



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



**PIRÓLISE RÁPIDA DE CASCA DE SOJA: DESENVOLVIMENTO DO REATOR DE
LEITO FLUIDIZADO, ANÁLISE DO BIO-ÓLEO PRODUZIDO E DO VAPOR
OBTIDO NA PIRÓLISE ANALÍTICA**

Tiago José Pires de Oliveira

Uberlândia – MG

2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



**PIRÓLISE RÁPIDA DE CASCA DE SOJA: DESENVOLVIMENTO DO REATOR DE
LEITO FLUIDIZADO, ANÁLISE DO BIO-ÓLEO PRODUZIDO E DO VAPOR
OBTIDO NA PIRÓLISE ANALÍTICA**

Tiago José Pires de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, na área de processos de separação e mistura.

Uberlândia – MG

2015

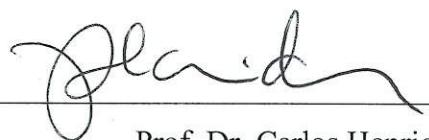
FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

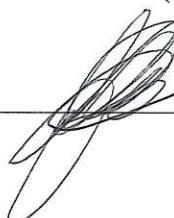
O48p	Oliveira, Tiago José Pires de, 1985- Pirólise rápida de casca de soja: Desenvolvimento do reator de leito fluidizado, análise do bio-óleo produzido e do vapor obtido na pirólise analítica/ Tiago José Pires de Oliveira. - Uberlândia, 2015. 181 f.: il. Orientador: Carlos Henrique Ataíde. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Inclui bibliografia. 1. Engenharia Química - Teses. 2. Pirólise – Teses. Casca de soja – Teses 3. Biomassa – Teses. I. Ataíde, Carlos Henrique. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.	CDU: 66
------	---	---------

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 18 DE SETEMBRO DE 2015.

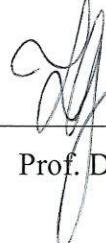
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
(Orientador - PPGEQ/FEQUI/UFU)



Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte
(PPGEQ/FEQUI/UFU)

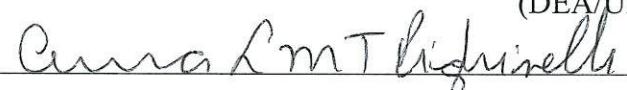


Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira
(PPGEQ/FEQUI/UFU)



Prof. Dr^a. Cássia Regina Cardoso

(DEA/UFTM)



Dr^a. Anna Leticia Montenegro Turtelli Pighinelli
(EMBRAPA/AGROENERGIA)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, aos meus pais, Antônio Eni de Oliveira (*in memorian*), que tenho certeza que mesmo distante continuou me protegendo e me abençoando, a minha mãe Silvia Maria Pires França de Oliveira, pelo seu amor incondicional, sintam-se como parte importante desta conquista.

Ao meu irmão Richard Pires de Oliveira pelo companheirismo e amizade.

A minha namorada Vanessa Teresinha Silva, pelo apoio, incentivo, paciência e carinho durante essa caminhada.

Agradeço de forma especial ao Orientador e amigo Carlos Henrique Ataíde pela paciência e ensinamentos que foram fundamentais no desenvolvimento deste trabalho

Agradeço aos amigos Curt Max, Isabele Cristina, Dyrney Araújo, Marina Seixas, José Alair, Wender Santana, Rodrigo Hipólito, Magno José, pelo apoio e cumplicidade.

Agradeço à Cássia Regina Cardoso, pela amizade, conselhos, ensinamentos e parcerias que renderam bons frutos nessa caminhada.

A Faculdade de Engenharia Química e ao Programa de Pós-Graduação pelo auxílio técnico que foi propiciado para a realização deste trabalho.

Aos Funcionários da FEQUI/UFU pela atenção e paciência.

E a CAPES, CEMIG e à FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Antônio Eni de Oliveira e
Silvia Maria Pires França de Oliveira,
ao meu irmão Richard e a minha namorada,
Vanessa que sempre me apoiaram
em minhas decisões e na busca de meus objetivos

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvii
Nomenclatura	xix
Resumo	xxi
Abstract.....	xxiii
1. Introdução	1
1.1 Objetivos.....	3
2. Revisão bibliográfica.....	5
2.1 Biomassa.....	5
2.1.1 Composição da biomassa.....	6
2.1.2 Casca de soja	11
2.2 Processos de conversão de biomassa.....	12
2.2.1 Combustão	12
2.2.2 Gaseificação.....	13
2.2.3 Pirólise	13
2.3 Pirólise rápida	14
2.3.1 Reatores para a pirólise rápida.....	15
2.3.1.1 Reator de leito fluidizado	15
2.3.1.2 Leito fluidizado circulante.....	16
2.3.1.3 Pirolisador de cone rotativo	16
2.3.1.4 Reator ablativo.....	18
2.3.1.5 Reator rosca sem fim	19

2.3.2 Rendimentos de bio-óleo em reatores de pirólise rápida.....	20
2.4 Pirólise analítica	22
2.5 Pirólise rápida de biomassa em reator de leito fluidizado	24
2.5.1 Fluidodinâmica do leito fluidizado.....	24
2.5.1.1 Influência das propriedades das partículas	24
2.5.1.2 Regimes de fluidização.....	26
2.5.1.3 <i>Slugging</i> e tendência de agregação das partículas	28
2.5.1.4 Qualidade da fluidização	29
2.5.1.5 Mistura e segregação de misturas binárias	30
2.5.1.6 Algumas correlações para a previsão da velocidade de mínima fluidização	31
2.5.2 Reatores de leito fluidizado aplicados à pirólise rápida	32
2.5.3 Reações secundárias em reatores de leito fluidizado	36
2.5.3.1 Mecanismos de reações na pirólise rápida	37
2.6 Bio-óleo	41
2.6.1 Características do bio-óleo	42
2.6.1.1 Teor de água no bio-óleo	44
2.6.1.2 Densidade do bio-óleo	44
2.6.1.3 Teor de sólidos	45
2.6.1.4 Teor de oxigênio.....	45
2.6.1.5 Poder calorífico.....	45
2.7 <i>Char</i>	46
2.7.1 Aplicações do <i>biochar</i>	47
2.7.2 Perspectivas para a aplicação do <i>biochar</i>	52
3. Materiais e métodos.....	53
3.1 Introdução	53
3.2 Caracterização das partículas.....	53
3.2.1 Casca de soja	53

3.2.2 Análise dinâmica de imagem.....	53
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura	56
3.2.4 Densidade aparente.....	57
3.2.5 Densidade real	58
3.2.6 Densidade <i>bulk</i>	58
3.2.7 Poder calorífico.....	59
3.2.8 Análise elementar	59
3.2.9 Análise imediata	60
3.3 Procedimento experimental	61
3.3.1 Análise termogravimétrica	61
3.3.2 Pirólise analítica	62
3.3.3 Unidade experimental.....	65
3.3.4 Rendimentos dos produtos gerados na pirólise rápida	70
3.3.5 Tempo de residência dos vapores no reator	71
3.4 Caracterização do bio-óleo	72
3.4.1 Identificações dos compostos via cromatografia gasosa e espectrômetro de massa (GC/MS)	72
3.4.2 Teor de água	73
4. Resultados e discussões	75
4.1 Caracterização física dos materiais.....	75
4.1.1 Análise dinâmica de imagem.....	75
4.1.2 Densidade real, aparente e <i>bulk</i>	78
4.1.3 Aspectos fluidodinâmicos em leitos fluidizados	78
4.2 Caracterização química dos materiais	79
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura	79
4.2.2 Análise elementar	81

4.2.3 Análise imediata	82
4.2.4 Composição química	82
4.2.5 Poder calorífico.....	83
4.3 Análises termogravimétricas	83
4.4 Análise dos vapores gerados na micropirólise da casca de soja.....	86
4.5 Análise dos vapores gerados na micropirólise da celulose, hemicelulose e lignina.....	90
4.5.1 Pirólise analítica da celulose	91
4.5.2 Pirólise analítica da hemicelulose (xilano).....	93
4.5.3 Pirólise analítica da lignina	94
4.6 Análise do bio-óleo gerado a partir da pirólise rápida em escala piloto.....	96
4.6.1 Cromatografia via GC/MS.....	96
4.6.2 Análise elementar dos produtos da pirólise rápida de casca de soja	100
4.6.3 Poder calorífico do bio-óleo	101
4.6.4 Teor de água no bio-óleo	102
4.7 Reações primárias e secundárias na pirólise de casca de soja.....	102
4.8 Estudo e melhoramento na unidade de pirólise rápida da Universidade Federal de Uberlândia-UFU	104
4.8.1 Sistema de alimentação	107
4.8.2 Sistema de condensação	109
4.9 Análise de rendimento do reator de leito fluidizado para a pirólise rápida de biomassa ..	113
4.10 Projeto e desenvolvimento de uma segunda unidade experimental de pirólise rápida ..	115
4.10.1 Análise do comportamento dos parâmetros operacionais durante um processo de pirólise rápida para a produção de bio-óleo.....	119
5. Conclusões e sugestões.....	127
5.1 Conclusões.....	127
5.1.1 Caracterização da casca de soja.....	127

5.1.2 Pirólise analítica	128
5.1.3 Pirólise rápida em reator de leito fluidizado.....	129
5.1.4 Reações secundárias	130
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	130
Referências bibliográficas	133
Apêndice A	143
Apêndice B	145
Apêndice C	159
Apêndice D	167
Apêndice E	175

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Matriz de consumo final de energia nos anos de 1970 e 2006 (Fonte: IEA, 2008).....	6
Figura 2.2: Principais compostos presentes na biomassa (DEMIRBAS, 2009).....	7
Figura 2.3 - Cadeia longa de celulose formada por ligações glicosídicas (BROWN, 2011)	7
Figura 2.4: Componentes presentes na hemicelulose (MOHAN et al., 2006).....	8
Figura 2.5: Constituintes da lignina (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006)	8
Figura 2.6: Compostos originários da decomposição da lignina na pirólise (KANAUJIA et al., 2014).....	9
Figura 2.7: Compostos originários da decomposição da celulose na pirólise (KANAUJIA et al., 2014).....	10
Figura 2.8: Compostos originários da decomposição da hemicelulose na pirólise (KANAUJIA et al., 2014)	10
Figura 2.9: Gaseificação de biomassa: energia, produção de hidrogênio, combustíveis e produtos químicos (BROWN, 2011)	13
Figura 2.10: Esquema adaptado de um reator de leito fluidizado (BRIDGWATER, 2012)....	16
Figura 2.11: Esquema adaptado de um reator de leito fluidizado circulante (BRIDGWATER, 2012).....	17
Figura 2.12: Esquema adaptado de um reator cone rotativo (BRIDGWATER, 2012).....	17
Figura 2.13: Esquema adaptado de um reator ablativo (BROWN e HOLMGREN, 2009)	19
Figura 2.14: Esquema de um reator de rosca sem fim (ISAHAK et al., 2012).....	19
Figura 2.15: Reator rosca sem fim para pirólise rápida (MAXIMINO, 2013).....	20
Figura 2.16: Regimes de fluidização, (SMOLDERS e BAEYENS, 2001).....	26
Figura 2.17: Classificação (GELDART e ABRAHAMSEN, 1978) para partículas de diferentes tamanhos e densidades.....	27
Figura 2.18: <i>Slugging</i> tipo A (parede) e tipo B, (YANG, 2003)	29
Figura 2.19: Reator de leito fluidizado desenvolvido por Boateng et al. (2007)	32
Figura 2.20: Reator de leito fluidizado desenvolvido por Zhang et al. (2011).....	33

Figura 2.21: Reator de leito fluidizado desenvolvido por Choi et al. (2012)	33
Figura 2.22: Configuração experimental da unidade de pirólise rápida - Representação esquemática do processo da unidade e desenho em corte transversal detalhado do reator (JAE et al., 2014).....	35
Figura 2.23: Cinética de decomposição da celulose (RANZI et al., 2008)	37
Figura 2.24: Cinética de decomposição da celulose com a presença de reações secundárias (ANCA-COUCE et al., 2014).....	37
Figura 2.25: Cinética de decomposição da hemicelulose (RANZI et al., 2008)	39
Figura 2.26: Cinética de decomposição da hemicelulose com a presença de reações secundárias (ANCA-COUCE et al., 2014).....	39
Figura 2.27: Cinética de decomposição da hemicelulose (RANZI et al., 2008)	40
Figura 2.28: Cinética de decomposição da lignina com a presença de reações secundárias (ANCA-COUCE et al., 2014).....	41
Figura 2.29: Mecanismo de interação do <i>biochar</i> com os contaminantes orgânicos (AHMAD et al., 2014)	50
Figura 2.30: Mecanismos de interação entre o <i>biochar</i> e os metais inorgânicos (AHMAD et al., 2014).....	51
Figura 3.1: Representações das medidas: D_{Fe} , D_{MA} , P_w , elipsoide com a mesma área do projeção de partículas (CARDOSO et al., 2013)	55
Figura 3.2: Esquema do capilar de quartzo contendo a amostra no micropiroliador, adaptado de Zhang et al., 2014)	63
Figura 3.3: Sistema de micropirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CARDOSO, 2012)	65
Figura 3.4: Unidade experimental: 1 – Alimentador; 2 – Leito fluidizado; 3 – Painel de instrumentação; 4 – Ciclone; 5 – Condensador (1º estágio), 6 – Bio-óleo aquoso, 7 – <i>cold-trap</i> , 8 – lavador de gás	66
Figura 3.5: Detalhes do dimensionamento do reator de leito fluidizado.....	67
Figura 3.6: Detalhes do dimensionamento do sistema de alimentação	68
Figura 3.7: Dimensões do ciclone utilizado na unidade de pirólise rápida	68
Figura 3.8: Detalhes do dimensionamento do condensador helicoidal.	69

Figura 3.9: Detalhes do dimensionamento do <i>cold-trap</i>	69
Figura 3.10: Condições operacionais aplicada no reator de leito fluidizado.....	72
Figura 4.1: Distribuição de diâmetros das partículas de areia (-600 +500 μm) e casca de soja (-1000 +500 μm) utilizada no reator de leito fluidizado.....	76
Figura 4.2: Distribuição de comprimento das partículas de areia (-600 +500 μm) e casca de soja (-1000 +500 μm) utilizada no reator de leito fluidizado.....	76
Figura 4.3: Distribuição de esfericidade das partículas de areia (-600 +500 μm) e casca de soja (-1000 +500 μm) utilizada no reator de leito fluidizado.....	77
Figura 4.4: Distribuição de razão de aspecto das partículas de areia (-600 +500 μm) e casca de soja (-1000 +500 μm) utilizada no reator de leito fluidizado.....	77
Figura 4.5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da casca de soja.....	80
Figura 4.6: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do <i>char</i> coletado no ciclone.....	80
Figura 4.7: Curvas TG e DTG para a casca de soja: 10, 15, 20 e 25 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	84
Figura 4.8: Curvas TG e DTG para os resíduos: a) formado no interior do reator - RR; b) coletado no ciclone – RC.....	85
Figura 4.9: Resíduos gerados no processo de pirólise rápida. a) RR; b) RC.	85
Figura 4.10: Cromatogramas da pirólise analítica da casca de soja à 450 $^{\circ}\text{C}$	86
Figura 4.11: Cromatogramas da pirólise analítica da casca de soja à 550 $^{\circ}\text{C}$	86
Figura 4.12: Cromatogramas da pirólise analítica da casca de soja à 650 $^{\circ}\text{C}$	87
Figura 4.13: Cromatogramas da pirólise analítica da casca de soja à 750 $^{\circ}\text{C}$	88
Figura 4.14: Principais compostos formados na pirólise analítica da casca de soja	90
Figura 4.15: Cromatograma dos vapores gerados na micropirólise da celulose à 550 $^{\circ}\text{C}$	91
Figura 4.16: Cromatograma dos vapores gerados na micropirólise da hemicelulose à 550°C	93
Figura 4.17: Cromatograma dos vapores gerados na micropirólise da lignina à 550 $^{\circ}\text{C}$	95
Figura 4.18: Cromatograma do bio-óleo da casca de soja (fase orgânica): Identificação dos picos e tempo de retenção	97
Figura 4.19: Cromatograma do bio-óleo da casca de soja (fase aquosa): Identificação dos picos e tempo de retenção	98
Figura 4.20: Bio-óleo de casca de soja produzido na planta piloto de pirólise rápida	101
Figura 4.21: Reator de pirólise rápida leito fluidizado.....	105

Figura 4.22: Sistema de alimentação de biomassa	106
Figura 4.23: Instalação do isolamento térmico.....	106
Figura 4.24: Finalização do reator de pirólise rápida	107
Figura 4.25: Sistema de alimentação em série no reator de leito fluidizado	108
Figura 4.26: Sistema inicial de condensação.....	109
Figura 4.27: Sistema de condensação atual na planta de pirólise rápida.....	110
Figura 4.28: <i>Cold trap</i> utilizado no sistema de condensação na unidade de pirólise rápida..	111
Figura 4.29: Unidade experimental: 1 – Alimentador; 2 – Leito fluidizado; 3 – Painel de instrumentação; 4 – Ciclone; 5 – Condensador helicoidal, 6 – Bio-óleo aquoso, 7 – <i>cold-trap</i> , 8 – lavador de gás	112
Figura 4.30: Lavador de utilizado na unidade de pirólise rápida: a) Lavador de gás; b) água de lavagem (após a operação); c) Bico atomizador e d) Recheio	112
Figura 4.31: Unidade experimental II: (1) sistema de alimentação; (2) leito fluidizado; (3) painel de instrumentação: controle de equipamentos e aquisição de dados; (5) condensador; (6) <i>cold-trap</i> ; (7) lavador de gás.....	115
Figura 4.32: Sistema de alimentação da unidade experimental II.....	116
Figura 4.33: Sistema de separação gás sólido da unidade experimental II	118
Figura 4.34: Reator de leito fluidizado: (1) sistema de alimentação; (2) leito fluidizado; (3) painel de instrumentação: controle de equipamentos e aquisição de dados; (5) condensador; (6) <i>cold-trap</i> ; (7) lavador de gás	119
Figura 4.35: Taxa de alimentação no reator de leito fluidizado	120
Figura 4.36: Velocidade de mínima fluidização da areia no leito	121
Figura 4.37: Sistema de aquecimento do reator de leito fluidizado	121
Figura 4.38: Cinética de aquecimento da unidade experimental II	122
Figura 4.39: Distribuição de pressão no reator.....	124
Figura 4.40: Obstrução da alimentação do <i>cold-trap</i> pelo congelamento do bio-óleo.....	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Produção mundial de soja (Fonte: USDA, setembro 2014)	11
Tabela 2.2: Rendimentos de bio-óleo em função da variedade de biomassa (ISAHAK et al., 2012).....	21
Tabela 2.3: Rendimentos de bio-óleo de sabugos e palha de milho (MULLEN et al., 2010)..	22
Tabela 2.4: Propriedades típicas de bio-óleo derivado da madeira (BRIDGWATER, 2012)..	42
Tabela 2.5: Características do bio-óleo (BRIDGWATER, 2012).....	42
Tabela 2.6: Características do <i>biochar</i> produzidos por diferentes biomassas (AHMAD et al., 2014).....	46
Tabela 4.1: Caracterização das amostras de areia e casca de soja: valores médios de diâmetro (d_{50}), comprimento (L_{50}), esfericidade (ϕ_{50}) e razão de aspecto (RA_{50})	78
Tabela 4.2: Materiais utilizados, abertura de peneira, densidades real e aparente, classificação Geldart e simbologia para a identificação dos materiais	78
Tabela 4.3: Resultados de analise elementar para a casca de soja	81
Tabela 4.4: Resultados de análise imediata para a casca de soja	82
Tabela 4.5: Composição química da casca de soja.....	83
Tabela 4.6: Principais componentes presentes nos vapores da pirólise analítica da casca de soja	89
Tabela 4.7: Principais componentes da pirólise analítica da celulose	92
Tabela 4.8: Principais componentes da pirólise analítica da hemicelulose	94
Tabela 4.9: Principais componentes da pirólise analítica da lignina.....	96
Tabela 4.10: Principais componentes presentes no bio-óleo de casca de soja (fase orgânica)	98
Tabela 4.11: principais componentes presentes no bio-óleo de casca de soja (fase aquosa)	99

Tabela 4.12: Análise elementar e poder calorífico dos produtos de pirólise rápida de casca de soja	100
Tabela 4.13: Valores estimados de poder calorífico para os produtos da pirólise rápida	101
Tabela 4.14: Teor de água no bio-óleo	102
Tabela 4.15: Rendimentos de bio-óleo na unidade de pirólise rápida em função das modificações propostas no reator	113

NOMENCLATURA

g - Aceleração da gravidade [m/s²]

H_{areia} - Altura de areia no leito [m]

H_{exp} - Altura do leito de areia expandido [m]

A - Área da circunferência de mesma área de projeção da partícula [m²]

ϕ - Esfericidade da partícula [-]

d_p - Diâmetro da partícula [m]

D_{Ma} - Diâmetro de Martin [m]

D_{Fe} - Diâmetro de Ferret [m]

Pw - Largura da partícula [m]

m_{sol} - Massa de sólidos no picnômetro [kg]

m_{p+a} - Massa do picnômetro com água [kg]

$m_{p+a+sol}$ - Massa do picnômetro com água e sólidos [kg]

$m_{bio-óleo}$ - Massa de bio-óleo coletado no reator [kg]

$m_{biomassa}$ - Massa de biomassa consumida no reator [kg]

m_{char} - Massa de *char* coletado nos ciclones + massa de *char* no reator [kg]

P - Perímetro da partícula [m]

AR - Razão de aspecto da partícula [-]

Q_{N_2} - Vazão de nitrogênio no leito [m³/s]

u_{mf} - Velocidade de mínima fluidização no leito [m/s]

μ_g - Viscosidade dinâmica do gás de fluidização [kg/ms]

V_{areia} - Volume de areia no leito [m³]

V_{exp} - Volume do leito expandido [m³]

V_{bulk} - Volume do leito empacotado de partículas [m³]

Símbolos Gregos

ρ - Densidade real das partículas [kg/m³]

ρ_{ap} - Densidade aparente das partículas [kg/m³]

ρ_{bulk} - Densidade *bulk* das partículas [kg/m³]

ρ_g - Densidade do gás de fluidização [kg/m³]

ρ_s - Densidade dos sólidos [kg/m³]

η - Rendimento de bio-óleo [%]

Resumo

Problemas ambientais e alterações climáticas decorrentes do aquecimento global ocasionados pelas emissões de dióxido de carbono, a redução gradativa dos combustíveis fósseis e a demanda crescente de energia, despertou um interesse pelo desenvolvimento de uma fonte segura de combustíveis; com isso o interesse por fontes renováveis e sustentáveis de energia é crescente. O objetivo principal do presente trabalho foi à concepção e o desenvolvimento de um reator de leito fluidizado para a pirólise rápida de biomassas lignocelulósicas. Neste trabalho são apresentados e discutidos conceitos de construção e projetos, além de testes experimentais conduzidos na unidade experimental visando a operação estável do reator de leito fluidizado. Os testes permitiram identificar os principais problemas, analisar as causas e propor soluções associadas à operação do reator. Estas experiências proporcionaram uma melhor compreensão sobre o processo de pirólise, desde o controle de parâmetros operacionais, projetos de equipamentos com considerável eficiência até a superação de alguns desafios importantes para a concepção de uma nova unidade mais elaborada. A segunda unidade encontra-se em fase de testes iniciais e ajustes de alguns parâmetros importantes para a obtenção de rendimentos maiores de bio-óleo e melhoria do sistema de condensação dos vapores. Os experimentos nos dois protótipos foram conduzidos a 550 °C, de modo a investigar a composição dos produtos obtidos no processo, porém apenas o bio-óleo do 1º protótipo foi analisado. Os objetivos específicos deste trabalho foram comparar a composição dos vapores gerados na pirólise analítica da casca de soja, utilizando um micropirolisador comercial, com a composição do bio-óleo produzido em uma unidade experimental, em um reator de leito fluidizado de pirólise rápida. Os testes experimentais de pirólise analítica foram realizados para a casca de soja a 450, 550, 650 e 750 °C. Os vapores pirolíticos apresentaram conteúdos mais expressivos de ácido acético, ácido carbônico, limoneno e hexadecano (450 °C); ácido acético, ciclohexano e tetradecano (550 °C); 1,3-pentadieno, limoneno, hexadecano, tetradecano e a oleonitrila (650°C); 1,3-pentadieno, tolueno, tetradecano e etanolial (750 °C). O rendimento de ácido acético diminuiu com o aumento da temperatura. Este fato é compreendido pela reação de formação do ácido acético, que é menos competitiva sob alta temperatura. Os principais componentes do bio-óleo foram analisados no GC/MS e, os resultados indicaram que esse bio-óleo pode ser usado como uma fonte alternativa de produtos químicos de valor agregado, pois é rico em compostos fenólicos, que são utilizados na síntese de resinas e na indústria farmacêutica. Considerando-se os produtos das reações de pirólise primários obtidos na pirólise analítica e o bio-óleo que envolve a condensação do vapor e tempos de permanência mais longos, uma investigação sobre a extensão das reações secundárias pode ser realizada. A pirólise rápida em reatores de leito fluidizados está sujeita a ocorrência de reações secundárias. Essas reações ocorrem principalmente devido a fatores importantes na operação destes reatores, como tempo de retenção dos vapores, pressão parcial, presença de minerais na biomassa e temperatura de reação. Diferentes gradientes de temperatura no reator de leito fluidizado pode também ter contribuído para a ocorrência de reações secundárias.

Palavra-chave: Pirólise, casca de soja e biomassa.

Abstract

Environmental problems and climate changes due to global heating have happened by the emission of carbon dioxide, the gradual decrease of fossil fuels and the energy increasing demand have generated some interest by the development of a fuel safe source; thus the interest by sustainable and renewable energy sources has been growing. The main purpose of this present project has been a fluidized bed reactor conception and development to the fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. In this project it has been presented and discussed the projects construction concepts, in addition to experimental tests conducted at the experimental unit aiming the fluidized bed reactor stable operation. The tests have enabled to identify the main problems, to analyze the causes and to propose solutions related to the reactor operation. These experiments have provided a better comprehension about the pyrolysis process, since the operational parameters control, equipment projects with considerable effectiveness until the overcoming of some important challenges to the conception of a new elaborated unit. The second unit has been in an initial tests phase and with some important parameters adjustments to the obtainment of bio-oil larger yield and improvement of the vapor condensing system. The experiments at the two prototypes have been conducted to 550 °C, to investigate the products composition obtained at the process, however only the bio-oil from the first prototype has been analyzed. The specific goals of this project have been to compare the composition of the vapor generated at the soybean hull analytic pyrolysis, using a commercial micropyrolyzer, with the bio-oil composition produced by an experimental unit in a fast pyrolysis fluidized bed reactor. The analytical pyrolysis experimental tests have been performed to the soybean hull at 450, 500, 650 and 750 °C. The pyrolytic vapors have presented more expressive contents of acetic acid, carbonic acid, limonene and hexadecane (450 °C); acetic acid, cyclohexane and tetradecane (550 °C); 1,3-pentadiene, limonene, hexadecane, tetradecane and oleanitrile (650 °C); 1,3-pentadiene, toluene, tetradecane and ethanedral (750 °C). The performance of acetic acid has decreased with the temperature increase. This fact is understood by the reaction of the acetic acid formation, which is less competitive under high temperature. The main bio-oil components have been analyzed at GC/MS and the results have indicated that this bio-oil may be used as an alternative source of chemical products with added value, because it is abounding in phenolic composts, which are used in the resin synthesis and in the pharmaceutical industry. Considering the products of prime pyrolysis reactions obtained at the analytical pyrolysis and the bio-oil which involves the vapor condensation and long length stays, an investigation about the extension of minor reactions may be held. The fast pyrolysis in bed reactors is subject to the occurrence of minor reactions. These reactions mainly occur due to important factors in the operation of these reactors, as the time of vapor retention, partial pressure, presence of minerals in the biomass and reaction temperature. Different temperature gradients in the fluidized bed reactor may also have contributed to the minor reactions events.

Keywords: Pyrolysis, soybean hulls and biomass

Capítulo 1

1. Introdução

Até finais do século XVIII e início do século XIX, o carvão mineral e a lenha foram as principais matérias-primas utilizadas pelo homem para a obtenção de energia e produtos químicos. Porém, por volta do ano de 1930, esta situação mudou devido ao desenvolvimento da indústria petroquímica. As crises de petróleo na década de 70 evidenciaram a forte dependência mundial deste produto fóssil. A partir destas crises, iniciaram-se grandes esforços, não só para desenvolver tecnologias de produção de energia a partir da biomassa, como também para a obtenção de outros subprodutos da indústria química e que até hoje são produzidos basicamente a partir do petróleo.

Com a redução gradativa dos combustíveis fósseis e a procura por um fornecimento seguro de combustíveis, despertou um enorme interesse por fontes renováveis e sustentáveis de energia. Uma das alternativas mais promissoras atualmente é o bio-óleo, que pode ser uma alternativa "verde" aos combustíveis atuais. O bio-óleo é obtido a partir de quase todos os tipos de materiais orgânicos, inclusive rejeitos agrícolas, florestais e urbanos.

Acredita-se que, tanto no Brasil como no resto do mundo, haverá refinarias processando biomassa. Especialistas acreditam que as biorrefinarias possam vir a se constituir numa indústria chave do século XXI, responsável até mesmo por uma nova revolução industrial, em virtude da importância das tecnologias que empregam e dos efeitos sobre o paradigma industrial. Muitos consideram a conversão desses materiais um dos maiores desafios dos próximos cinquenta anos, em que os líderes serão as empresas e economias que conseguirem desenvolver tecnologias alternativas à economia do petróleo (BRIDGWATER, 2008).

É crescente o uso da biomassa na matriz energética brasileira, cerca de 38% de toda a energia produzida são provenientes da biomassa, seja ela florestal ou gerada pela cana-de-açúcar. A tendência é que esse índice cresça cada vez mais, considerando que o Brasil possui uma grande quantidade de terras agricultáveis. A expansão da produção agrícola aumenta consideravelmente a disponibilidade de toda a matéria orgânica,

notadamente os subprodutos da agroindústria, que pode ser utilizada na produção de energia. Estimativas mais recentes mostram que há um potencial para uso de até 12 milhões de tonelada por ano de biomassa vinda do bagaço de cana, casca de soja, casca de arroz, fibras residuais de coco, milho, sorgo, café, algodão e fumo, além de restos de madeira etc.

Dentre os resíduos lignocelulósicos mais abundantes da agroindústria brasileira, destaca-se a casca de soja, uma vez que o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja. De acordo com a CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) a produção de soja na safra 2013/14 foi de 86,12 milhões de toneladas e até Setembro/2015 a produção de soja atingiu o valor de 96,24 milhões de toneladas, registrando um crescimento de 11,75 % referente à safra 2013/14.

A soja é um dos principais produtos utilizados na alimentação animal e humana. Além do farelo de soja, a casca de soja, é considerada um subproduto no processo de extração do óleo vegetal. A casca de soja é composta basicamente por fibras, característica que a torna um nutriente essencial para a alimentação dos animais. É um produto de excelente qualidade e baixo custo, e pode ser uma alternativa frente aos ingredientes tradicionais, reduzindo os custos para a cadeia produtora de proteínas animais.

Atualmente, a casca de soja é considerada um suplemento energético, pois seu fornecimento aos ruminantes permite um desempenho comparável ao do milho. Entretanto a inclusão da casca de soja em teores acima de 30% na ração animal, pode levar à concentração excessiva de ácidos graxos voláteis no rúmen com consequente diminuição do consumo de ração por parte dos animais. Devido a esses fatores, identifica-se um excedente de casca de soja nas indústrias de extração de óleo vegetal. O presente trabalho visa utilizar parte deste excedente na obtenção de bio-óleo através de processos termoquímicos, em especial a pirólise rápida.

A pirólise é uma forma de se converter a biomassa em energia e ocorre pela decomposição térmica direta dos componentes da biomassa, na ausência parcial ou total de oxigênio, visando à produção de gases, sólidos e líquidos (KLASS, 1998; BRIDGWATER, 2008). O principal produto resultante desse processo é o bio-óleo, um líquido que pode substituir qualquer outro óleo na geração de eletricidade ou aquecimento, além de ser utilizado para a produção de materiais químicos específicos (BRIDGWATER, 2008).

O reator químico é o elemento principal nos processos de conversão termoquímicos. É importante o conhecimento de aspectos relativos a cinética química, termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa no interior do reator, pois as características de qualidade dos produtos dependem de seus parâmetros de operação. No caso da pirólise, as diferentes condições operacionais do processo dão origem a diversos tipos de pirólise em que se pode maximizar um produto em detrimento dos outros.

A meta maior do projeto foi desenvolver a tecnologia de pirólise necessária para a conversão da biomassa oriunda notadamente da agroindústria (no caso específico a casca de soja), para produzir e em trabalhos futuros estudar procedimentos de estabilidade e *upgrading* do bio-óleo gerado. Os resultados decorrentes desse projeto contribuirão para o crescimento do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, geração de conhecimento e inovação tecnológica, além de contribuir para o avanço científico e também para a formação de recursos altamente qualificados.

1.1 Objetivos

O presente trabalho teve como objetivos principais:

- ◆ A concepção e o desenvolvimento de um reator pirolítico do tipo leito fluidizado para a pirólise rápida de biomassas lignocelulósicas;
- ◆ Analisar os principais problemas, causas e soluções associadas à operação do reator. Os experimentos foram conduzidos à 550 °C, de modo a investigar a composição dos produtos obtidos no processo;
- ◆ Realizar a pirólise analítica da casca de soja, pois é uma técnica analítica rápida e confiável que fornece informações preliminares úteis para o complexo processo de produção do bio-óleo.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- ◆ Caracterização físico-química da casca de soja e dos produtos gerados na pirólise rápida;
- ◆ Analisar a composição do bio-óleo obtido no processo de pirólise rápida;
- ◆ Comparar a composição dos vapores gerados na pirólise analítica da casca de soja, utilizando um micro pirolisador comercial, com a composição do bio-óleo produzido em uma unidade experimental, em um reator de leito fluidizado de pirólise rápida;

- ◆ Considerando-se os produtos das reações de pirólise primários obtidos na pirólise analítica e o bio-óleo que envolve a condensação do vapor e tempos de permanência mais longos, uma investigação sobre a extensão das reações secundárias que ocorrem principalmente em reatores de leito fluidizado foi realizada para uma melhor compreensão dos mecanismos de formação dos compostos no bio-óleo.

Capítulo 2

2. Revisão bibliográfica

2.1 Biomassa

Problemas ambientais e alterações climáticas decorrentes do aquecimento global ocasionados pelas emissões de dióxido de carbono, a redução gradativa dos combustíveis fósseis (fontes esgotáveis) e a demanda crescente de energia despertaram um interesse pelo desenvolvimento de uma fonte segura de combustíveis. Com isso o interesse por fontes renováveis e sustentáveis de energia é crescente. Hoje a biomassa é vista como a fonte de energia mais promissora para mitigar as emissões de gases do efeito estufa (KHAN et al., 2009).

A biomassa é quarta maior fonte de energia do mundo, precedida pelo carvão, gás natural, eletricidade e petróleo, como mostrado na Figura 2.1. A biomassa é uma matéria-prima atraente, devido a alguns fatores importantes. É um recurso renovável, podendo promover a redução do efeito estufa, reduzir a emissão de NOx e SOx, ocasionado por combustíveis fósseis, e tem um potencial econômico significativo. Portanto, a biomassa é uma fonte de energia altamente produtiva, renovável, de fácil transporte e armazenamento, que tem atraído a atenção mundial nos últimos tempos. Sendo considerada uma das principais alternativas para diversificação da matriz energética e a consequente dependência dos combustíveis fósseis.

No Brasil, em 2007, a biomassa, com participação de 31,1% na matriz energética, foi a segunda principal fonte de energia, superada apenas por petróleo e derivados. Ela ocupou a mesma posição entre as fontes de energia elétrica, ao responder por 3,7% da oferta. Só foi superada pela hidroeletricidade, que foi responsável pela produção de 77,4% da oferta total (ANEEL, 2008).

A utilização da biomassa para a produção de biocombustíveis de segunda geração e/ou produtos químicos de valor agregado é realizada utilizando tecnologias de conversão termoquímica, principalmente processos de pirólise, além de processos fermentativos para a produção de etanol de segunda geração. O processo pelo qual o material orgânico é decomposto em fragmentos mais simples, com o auxílio de aquecimento, em atmosfera não oxidante ou inerte é chamado de pirólise. O processo é

irreversível e realizado a temperaturas elevadas, em geral, superiores à 400 °C (AKALIN e KARAGÖZ, 2014). A biomassa lignocelulósica é considerada uma das principais fontes economicamente sustentáveis de carbono para a produção de combustíveis líquidos renováveis ou produtos químicos (HUBER et al., 2006).

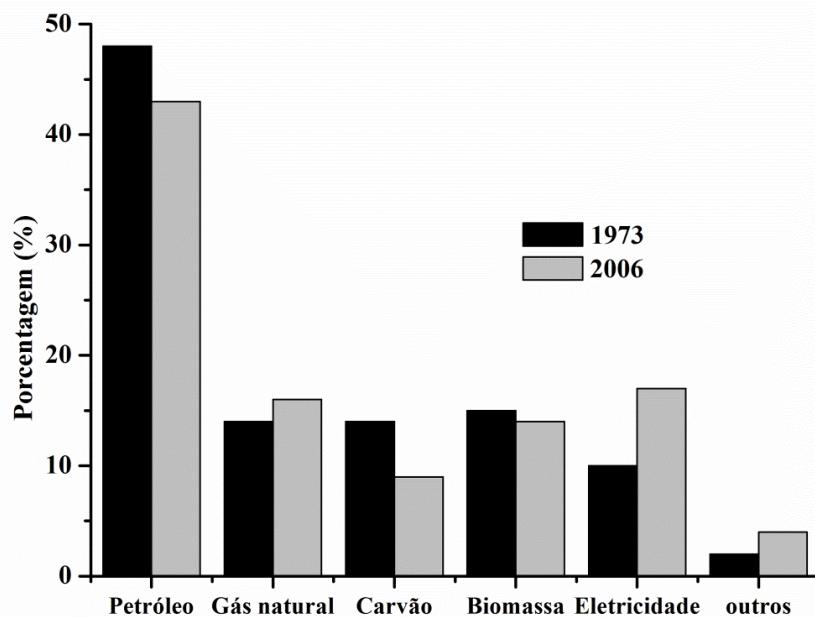


Figura 2.1: Matriz de consumo final de energia nos anos de 1970 e 2006 (ANEEL, 2008).

2.1.1 Composição da biomassa

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de extractivos (lipídeos, proteínas, açúcares simples, amido etc.) e cinzas. No entanto, a celulose é geralmente encontrada na natureza como lignocelulose, um compósito de fibras de celulose, de uma matriz de hemicelulose e lignina (BROWN, 2011). A concentração de cada tipo de composto varia dependendo da espécie, tipo de tecido da planta, fases de crescimento e as condições de crescimento (KHAN et al., 2009). A Figura 2.2 mostra os principais componentes presentes na biomassa.

A composição da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos de pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado devido à proporção dos componentes que os constituem.

A celulose, o principal componente presente na biomassa lignocelulósica (40-80 %), é um polímero de baixo peso molecular. É composta de fibras, insolúvel em água e

cristalina (MOHAN et al., 2006). A degradação majoritária ocorre entre 240 e 390 °C (VAMVUKA et al., 2003). De acordo com a Figura 2.3, a celulose é um polissacarídeo que consiste de uma cadeia longa de moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas (BROWN, 2011).

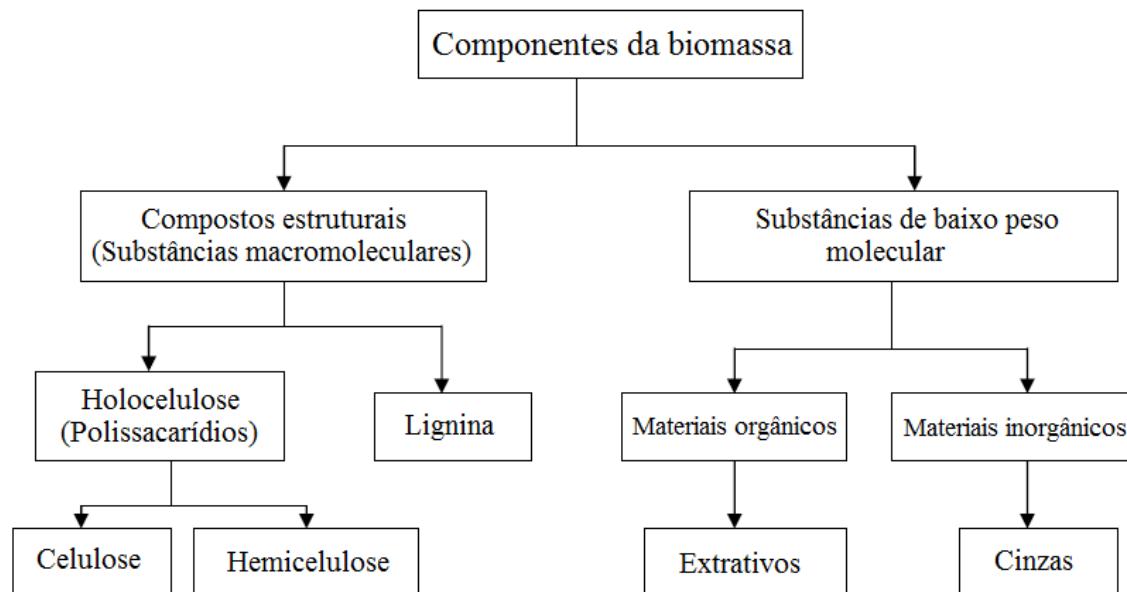


Figura 2.2: Principais compostos presentes na biomassa (DEMIRBAS, 2009).

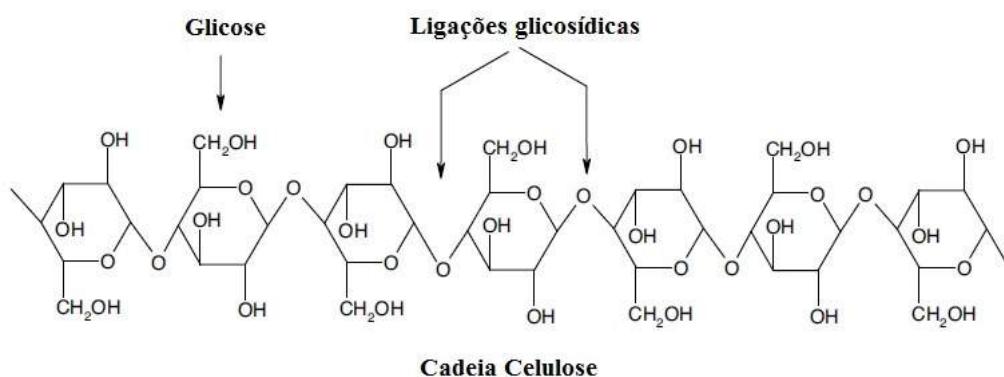


Figura 2.3 - Cadeia longa de celulose formada por ligações glicosídicas (BROWN, 2011).

A hemicelulose está presente na biomassa, com uma proporção variável de 15 – 40 %, é uma mistura de vários monossacarídeos polimerizados, como glicose, manose, galactose, xilose e arabinose, e ácido glucorônico, como mostra a Figura 2.4. Esse componente apresenta peso molecular mais baixo que o da celulose (MOHAN et al., 2006). A degradação majoritária da hemicelulose ocorre entre 160 e 360 °C (VAMVUKA et al., 2003).

A lignina, com uma proporção na biomassa em torno de 10 – 30 %, é uma macromolécula amorfa (sem ordenação espacial a longa distância, em termos atômicos).

A lignina é uma substância polifenólica constituída de unidades de fenil-propano substituídas com hidroxila ou radicais metóxi. Essas unidades de fenil-propano monoméricas exibem a estrutura do cumaril, coniferil (guaiacil) e sinapílico (siringil), como mostra a Figura 2.5.

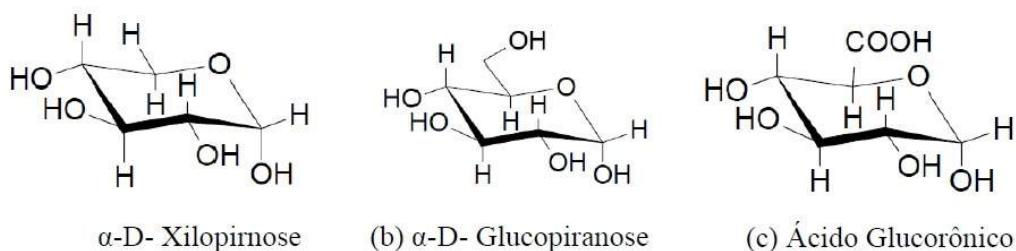


Figura 2.4: Componentes presentes na hemicelulose (MOHAN et al., 2006).

A lignina evita a aglomeração de componentes fibrosos, e age contra a destruição microbiana e fúngica das fibras celulósicas (MOHAN et al., 2006). A decomposição da lignina é gradual e ocorre entre 200 e 850 °C (VAMVUKA et al., 2003).

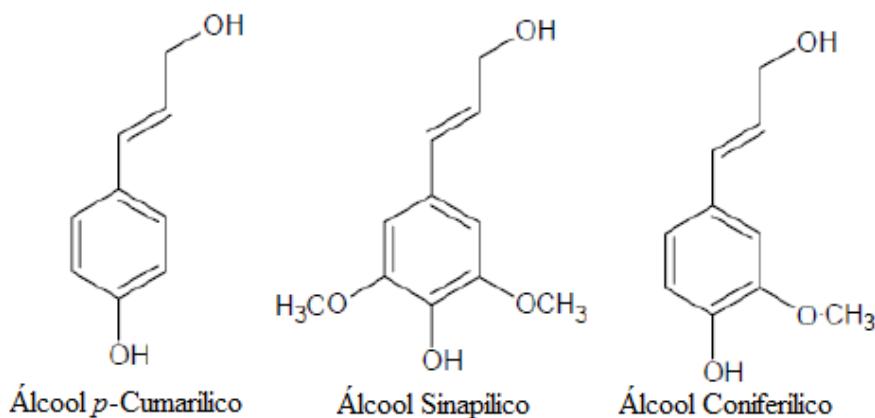


Figura 2.5: Constituintes da lignina (MOHAN et al., 2006).

Os minerais inorgânicos estão presentes na biomassa em pequenas quantidades, que no fim do processo de pirólise dão origem às cinzas (MOHAN et al., 2006).

Os extractivos presentes podem ser extraídos usando solventes polares (água, cloreto de metíleno, álcool) ou solventes apolares (hexano, tolueno). Exemplos de extractivos são: gorduras, ceras, alcalóides, proteínas, fenóis, açúcares simples, pectinas, amido, óleos essenciais. Esses extractivos funcionam como intermediários no metabolismo, como reserva de energia e defensores contra micróbios e ataque de insetos (MOHAN et al., 2006).

Os produtos da pirólise de biomassa são uma mistura complexa das reações pirolíticas individuais dos componentes orgânicos do material, e cada uma delas tem sua

cinética própria (CARDOSO e ATAÍDE, 2013). A pirólise rápida de biomassa promove o craqueamento térmico dessas biomoléculas em compostos orgânicos simples.

A degradação térmica da lignina em processos de pirólise é uma das principais fontes de fenóis presentes no bio-óleo (KANAUJIA et al., 2014). Uma grande quantidade de compostos originários da degradação térmica da lignina é apresentada na Figura 2.6.

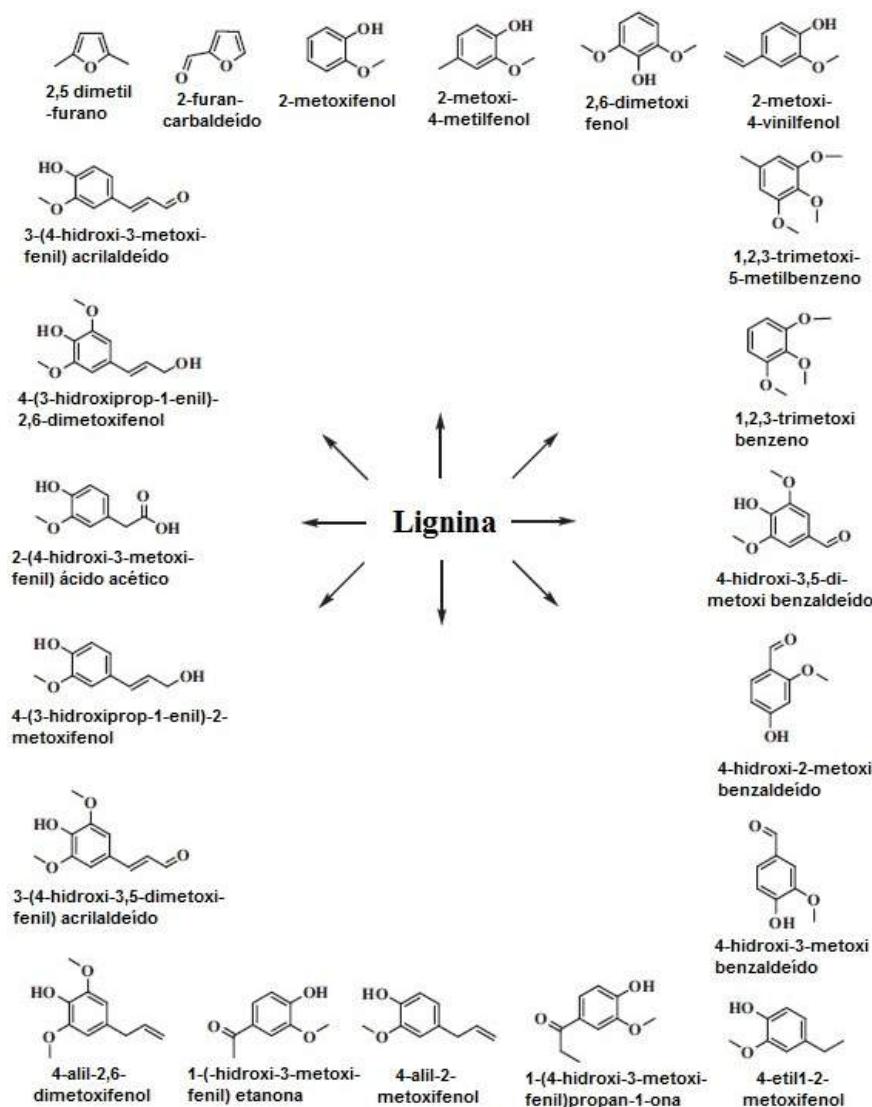


Figura 2.6: Compostos originários da decomposição da lignina na pirólise (KANAUJIA et al., 2014).

A degradação térmica da celulose por processos de pirólise fornece levoglucosan, furfural, furanos, aldeídos e cetonas, de acordo com a Figura 2.7. A hemicelulose decompõe-se em ácido acético, ácido fórmico, aldeídos, furanos e acetonas, de acordo com a Figura 2.8. Essa mistura complexa de compostos polares e

não polares dá uma aparência oleosa para o bio-óleo, juntamente com quantidades consideráveis de água (KANAUJIA et al., 2014).

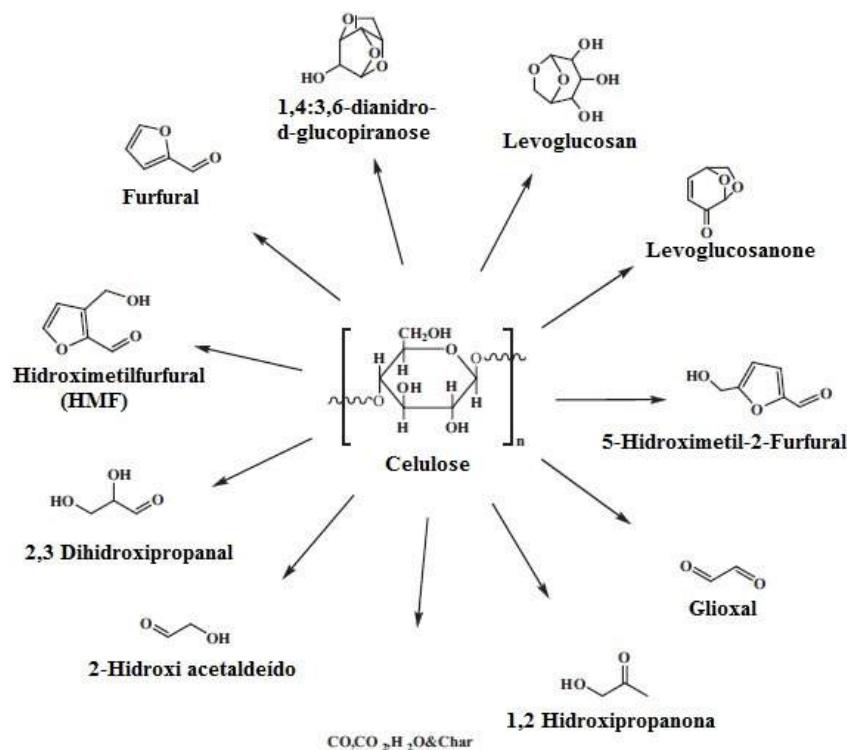


Figura 2.7: Compostos originários da decomposição da celulose na pirólise (KANAUJIA et al., 2014).

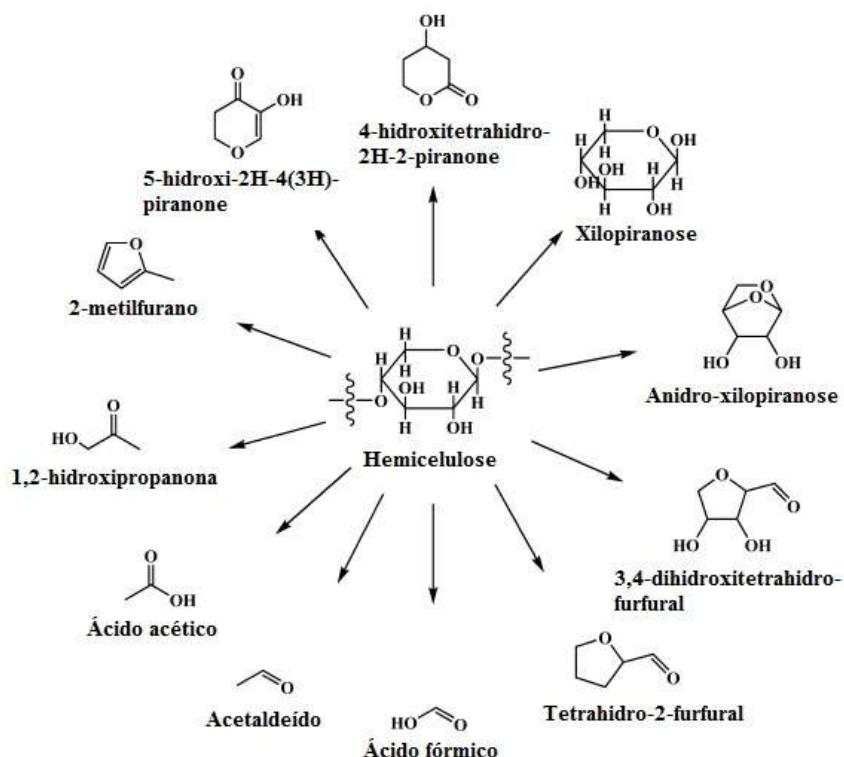


Figura 2.8: Compostos originários da decomposição da hemicelulose na pirólise (KANAUJIA et al., 2014).

2.1.2 Casca de soja

A casca de soja é um coproducto obtido previamente por separação durante o processo de extração do óleo do grão, é pesquisada como uma fonte alternativa de fibra, particularmente devido a resultados benéficos na saúde animal. A casca de soja corresponde à fina camada que recobre a semente, a qual é chamada pelos botânicos de tegumento, que é separada do grão previamente à extração do óleo (SCHERAIBER, 2014). A soja após ser transportada, é recebida na empresa de esmagamento, para limpeza e secagem. Nessa fase, a soja deve ter no máximo 12% de umidade, o que permitirá uma boa armazenagem. No processamento, o grão de soja é transportado através de rolos quebradores, produzindo a soja quebrada com casca, a qual é separada no separador de cascas. A casca é moída e tostada para posterior reincorporação ao farelo de soja, dependendo do tipo de coproducto a ser comercializado. A soja sem casca segue para o condicionador e, em seguida para a lamação. Na lamação, os grãos partidos passam por rolos e seguem para a expansão. Neste estágio, o material é pressionado com vapor para tornar-se esponjoso. O material segue para o resfriador e, em seguida, para o extrator de óleo (BELLAVER e SNIZEK JR, 1999).

De acordo com Zambom et al. (2001), a casca de soja constitui 2% (peso) do total do grão e, em virtude da alta produção de soja no Brasil, tem grande disponibilidade no mercado nacional. A inclusão da casca de soja em rações para a alimentação animal é economicamente viável e é a maior destinação desse resíduo. Estimativas do USDA (*United States Department of Agriculture*) indicam que a produção brasileira de grãos de soja deve atingir 94 milhões de toneladas (safra 2014/2015), registrando um crescimento de 8,7% referente à safra 2013/14. A Tabela 2.1 mostra os dados divulgados pelo USDA referente à produção mundial de soja.

Tabela 2.1: Produção mundial de soja em milhões de toneladas (Fonte: USDA, setembro 2014).

Países	2012/13	2013/14*	2014/15**
Estados Unidos	82,56	89,51	106,50
Brasil	82,00	86,70	94,00
Argentina	49,30	54,00	55,00
China	13,05	12,20	12,00
Total mundial	267,83	283,13	311,13

* Estimativa

** Projeções

2.2 Processos de conversão de biomassa

Os principais métodos de conversão termoquímica da biomassa são: combustão, gaseificação e pirólise. Todos esses métodos de conversão térmica podem ser considerados variações de um mesmo processo. O reator químico é o elemento principal nos processos químicos aplicados. Por isso, é importante o conhecimento de aspectos relativos à cinética química, termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa.

2.2.1 Combustão

Combustão é uma reação rápida de combustíveis na presença de oxigênio para a obtenção de energia térmica e gases de combustão, composto principalmente de dióxido de carbono e água.

A combustão acontece através de um conjunto de reações de radicais livres mediante as quais o carbono e o hidrogênio no combustível reagem com o oxigênio formando gás carbônico, água e liberando calor útil. O processo de combustão é um conjunto de reações exotérmicas, na qual a queima da biomassa é convertida em energia térmica.

A combustão depende das características físico-químicas da biomassa e consiste em um processo de oxidação rápida. Nesse processo, geralmente se usa ar em excesso para garantir a combustão completa. O excesso de ar é um dos principais parâmetros para uma alta eficiência na combustão. A combustão da biomassa depende de alguns fatores importantes como: a taxa mássica de biomassa, o fluxo de ar para combustão completa e temperatura de combustão (ABUELNUOR et al., 2014).

Combustão direta tem a vantagem de ser uma tecnologia comercialmente bem desenvolvida. A combustão é a base de grande parte da geração de energia elétrica em todo o mundo. No entanto, os processos de combustão possuem algumas desvantagens importantes: problemas com a queima de combustíveis com elevada umidade, aglomeração e incrustações de cinzas devido à presença de metais alcalinos na biomassa e dificuldade em fornecer uma quantidade suficiente de biomassa para as usinas de energia elétrica (BROWN, 2011).

2.2.2 Gaseificação

A gaseificação é o processo de termoconversão no qual a biomassa sólida se converte em um gás por meio da oxidação parcial a elevada temperatura.

A gaseificação pode ser utilizada para converter sólidos ou líquidos carbonáceos de baixo peso molecular em uma mistura gasosa. O elevado teor de material volátil presente na biomassa permite que a mesma possa ser gaseificada mais facilmente do que o carvão. A gaseificação da biomassa tem encontrado aplicação comercial, como as empresas PID Eng&Tech, HT Winkler e a KRW (BROWN, 2011). A Figura 2.9 mostra um esquema do processo de gaseificação de biomassa e os produtos obtidos neste processo.

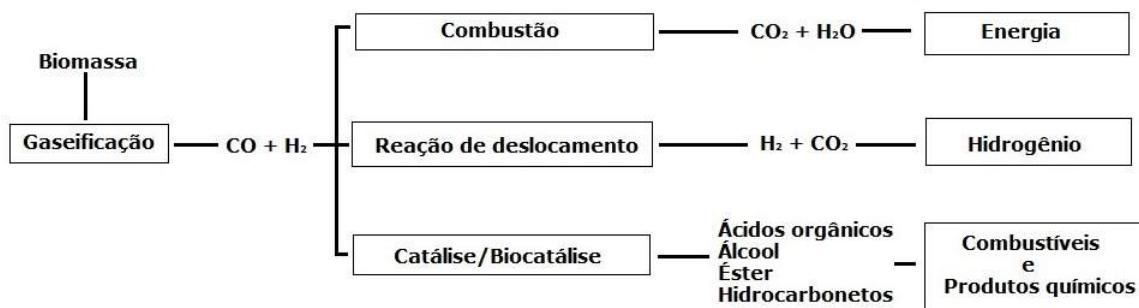


Figura 2.9: Gaseificação de biomassa: energia, produção de hidrogênio, combustíveis e produtos químicos (BROWN, 2011).

Com poucas exceções, a gaseificação em todas as suas formas declinou gradualmente ao longo do século XX, devido ao surgimento da iluminação elétrica, o desenvolvimento da indústria de gás natural e o desenvolvimento da indústria do petróleo. No século XXI, como o gás natural e o bio-óleo tornaram-se mais caros, a gaseificação de carvão e biomassa, tornou-se uma alternativa cada vez mais empregada. De acordo com Brown (2011), uma das características mais atraentes da gaseificação é a sua flexibilidade de aplicação, incluindo a geração térmica de energia, a produção de hidrogênio e a síntese de combustíveis e produtos químicos.

2.2.3 Pirólise

A pirólise é uma forma de converter biomassa em energia e ocorre pela decomposição térmica direta dos componentes da biomassa, na ausência parcial ou total de oxigênio, visando à produção de gases, sólidos e líquidos (BRIDGWATER, 2012). O carvão é o principal produto do processo tradicional de pirólise lenta, no qual a

biomassa, geralmente de madeira, é aquecida lentamente a temperatura entre 300 e 400 °C (VENDERBOSCH e PRINS, 2011). A distribuição dos produtos gerados na pirólise depende da composição da biomassa e da taxa e duração do aquecimento. Rendimentos líquidos elevados (72%) são possíveis para tempos de residência relativamente curtos, 0,5 – 2 s, temperaturas moderadas (400 – 600°C) e resfriamento rápido no fim do processo (BROWN, 2011).

O bio-óleo é um produto de interesse, visto que apresenta alto poder calorífico, pode ser facilmente transportado e armazenado, possui baixo teor de nitrogênio e enxofre, além de ser fonte de produtos químicos (APAYDIN-VAROL et al., 2007). O líquido orgânico (bio-óleo) é uma mistura de centenas de compostos orgânicos cujas propriedades físicas e químicas dependem da natureza e da composição da biomassa original, do método e das condições de produção (AZEEZ et al., 2010).

A decomposição térmica da biomassa resulta na produção de *char*, vapores e gases não condensáveis. É realizada por uma rápida convecção ou radiação de calor para a superfície da partícula da biomassa e na sequência a penetração de calor no interior da partícula se dá por condução. Sob as condições de pirólise rápida, o desenvolvimento da temperatura no interior da partícula e as cinéticas de reações dominam a taxa de decomposição e de distribuição do produto (VENDERBOSCH e PRINS, 2011).

2.3 Pirólise rápida

A biomassa pode ser convertida em bio-óleo através de um processo conhecido como pirólise rápida, no qual materiais orgânicos são aquecidos a aproximadamente 500 °C, na ausência de oxigênio. Esse processo resulta em um conjunto de pequenas espécies moleculares, as quais são relacionadas à composição da matéria-prima original. Na pirólise, os polímeros lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) são submetidos à clivagem térmica para produzir diferentes componentes químicos como, por exemplo: ácidos, álcoois, ésteres, aldeídos, fenóis, açúcares, aromáticos etc. Em poucos segundos, cerca de 70 % (peso) desses materiais vaporizam-se e após condensação tem-se o bio-óleo, um líquido negro. O processo também produz gás, que pode ser consumido no próprio processo de pirólise e um material orgânico sólido denominado *char*, com algumas aplicações, desde adubo, catalisadores a filtros industriais.

De acordo com Isahak et al. (2012) algumas características importantes como biomassa seca (menos de 10 % de umidade), partículas pequenas (menores que 3 mm), tempos curtos de residência (0,5 – 2 s), temperaturas moderadas (400 – 500 °C), resfriamento rápido no final do processo, fornecem os rendimentos típicos de bio-óleo, *char* e gases não condensáveis na proporção de 60 – 70 %, 12 – 15 % e 13 – 25 %, respectivamente.

2.3.1 Reatores para pirólise rápida

Existem várias configurações de reatores adotados no processo de pirólise rápida. Embora represente apenas cerca de 10 a 15 % do custo total de um sistema integrado, várias pesquisas têm-se concentrado em desenvolver e testar diferentes configurações de reatores em uma variedade de matérias-primas. Entretanto, a atenção está direcionada para controlar e melhorar a qualidade do líquido e melhorar os sistemas de coleta de líquidos (BRIDGWATER, 2012). Os reatores mais utilizados são: reator de leito fluidizado, leitos circulantes, reatores de cone rotativo, ablativo e rosca sem fim.

2.3.1.1 Reator de leito fluidizado

Os leitos fluidizados têm a vantagem de ser uma tecnologia com baixo custo de implantação, versátil, apresenta um bom controle da temperatura e uma eficiente transferência de calor. Reatores de leitos fluidizados são caracterizados por proporcionar altas taxas de transferência de calor em conjunto com uma temperatura do leito uniforme, sendo ambas as características necessárias para a pirólise rápida (BRIDGWATER, 2012). Geralmente, a temperatura de operação é de 500 a 550 °C no leito, resultando em rendimentos mais elevados de líquido para baixo tempo de residência ($\approx 0,5$ s).

No entanto, com reatores de dimensões maiores é possível operar a uma temperatura um pouco mais baixa e um tempo de residência mais elevado (ISAHAK et al., 2012). O reator de leito fluidizado apresenta bom desempenho com altos rendimentos líquidos, entre 70 e 75 %. É necessário um tamanho de partículas entre 2 e 3 mm, de modo a obter elevadas taxas de aquecimento. O uso de um sistema eficaz de separação de sólido é importante, pois o *char* atua como catalisador craqueando os vapores gerados na pirólise

(BRIDGWATER, 2012). A Figura 2.10 mostra uma configuração típica de um reator de leito fluidizado com o uso de precipitadores eletrostáticos para a condensação dos vapores.

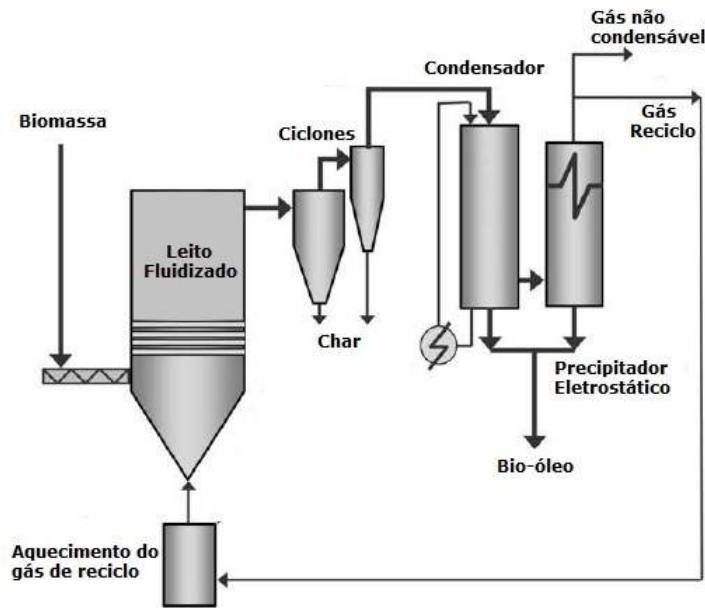


Figura 2.10: Esquema adaptado de um reator de leito fluidizado (BRIDGWATER, 2012).

2.3.1.2 Reator de leito fluidizado circulante

Os reatores de leitos fluidizados circulantes apresentam características parecidas com o reator de leito fluidizado, como altas taxas de transferência de calor e curtos tempos de residência dos vapores (ISAHAK et al., 2012), exceto que neste caso o tempo de residências do *char* é o mesmo que para os vapores e gases. Isso pode levar a uma maior presença de *char* no bio-óleo (BRIDGWATER, 2012). A escolha do tamanho da partícula de biomassa deve ser menor do que as utilizadas em reatores de leito fluidizado, geralmente a faixa de tamanho desejada é de 1 – 2 mm (ISAHAK et al., 2012). Uma vantagem dos reatores de leito fluidizado circulante é em relação à maior capacidade de processamento, porém a hidrodinâmica é mais complexa. A Figura 2.11 mostra um esquema de um reator de leito fluidizado circulante.

2.3.1.3 Pirolisador de cone rotativo

O reator de cone rotativo é um desenvolvimento relativamente recente e opera de forma eficaz como um reator de leito fluidizado na velocidade de transporte.

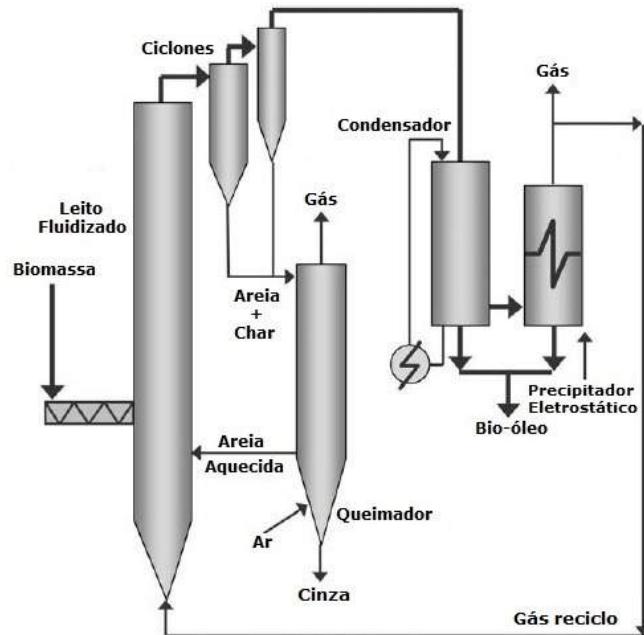


Figura 2.11: Esquema adaptado de um reator de leito fluidizado circulante (BRIDGWATER, 2012).

Entretanto, neste caso o transporte das partículas de biomassa e areia é realizado por forças centrífugas que atuam no cone rotativo e promovem o arraste destas partículas juntamente com os vapores gerados na decomposição, em vez de gás, como é o caso dos reatores de leito fluidizado (BRIDGWATER, 2012). A Figura 2.12 mostra a configuração de um reator cone rotativo.

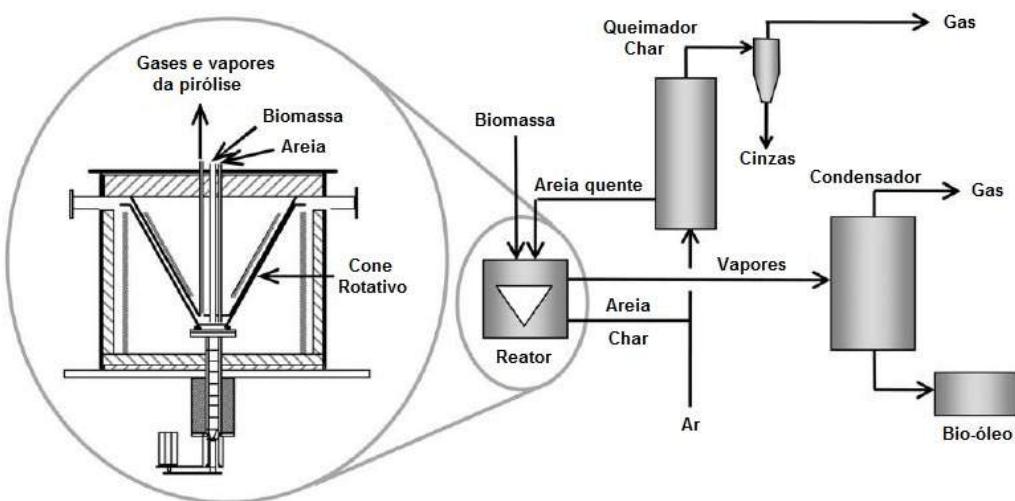


Figura 2.12: Esquema adaptado de um reator cone rotativo (BRIDGWATER, 2012).

De acordo com Bridgwater (2012), as principais características de um reator cone rotativo são: centrifugação (aproximadamente 10 Hz) que direciona a areia quente e a biomassa até um cone rotativo aquecido; vapores são condensados e tratados

convencionalmente; o *char* é queimado em um segundo reator de leito fluidizado com a finalidade de aquecer a areia, que após ser aquecida é retornada ao cone rotativo; a necessidade de um gás transportador é menor em comparação ao leito fluidizado, entretanto, o gás é necessário para a queima do *char* e transporte da areia. Apresenta uma operação complexa por possuir três equipamentos: o pirolisador cônico, o leito borbulhante para a queima do *char* e um leito para reciclo da areia; rendimentos líquidos entre 60 e 70% são obtidos no reator cone rotativo (BRIDGWATER, 2012).

2.3.1.4 Reator ablativo

A pirólise ablativa é um conceito diferente em comparação com os outros métodos de pirólise rápida. Nos outros métodos, a taxa de reação é limitada pela taxa de transferência de calor através das partículas de biomassa. No reator ablativo necessita-se de alta pressão das partículas na parede do reator que é pré-aquecida. Como a biomassa se movimenta em toda a parte do reator, forma-se um óleo residual, que age como lubrificante para a próxima carga de biomassa, o óleo formado evapora-se rapidamente formando vapores de pirólise, o processo de condensação desses vapores ocorre da mesma maneira como nos outros processos. A taxa de reação é fortemente influenciada pela pressão da biomassa sobre a superfície aquecida, pela velocidade relativa da madeira em relação à superfície de troca de calor e a temperatura da superfície do reator. (BRIDGWATER, 2012).

De acordo com Bridgwater (2012), na pirólise ablativa as taxas de reação não são limitadas pela transferência de calor através das partículas de biomassa, logo partículas maiores podem ser usadas e, em princípio, não existe limite superior para o tamanho das partículas que podem ser processadas. O processo é limitado pela taxa de fornecimento de calor à parede do reator. O *char* pode ser separado por ciclones e filtros de vapor quente, do mesmo modo que nos sistemas de leito fluidizado. A Figura 2.13 mostra um esquema de um reator ablativo.

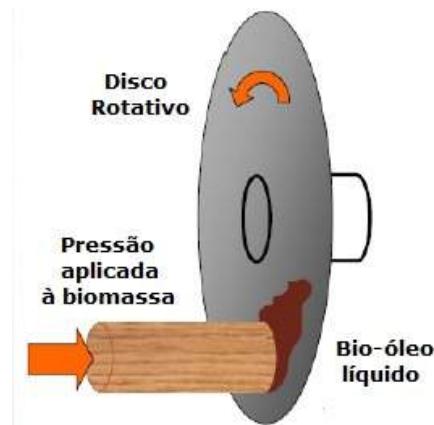


Figura 2.13: Esquema adaptado de um reator ablativo (BROWN e HOLMGREN, 2009).

2.3.1.5 Reator rosca sem fim

O reator de rosca sem fim tem se tornado uma tecnologia atraente devido ao seu potencial em relação à redução de custos operacionais associados à produção de bio-óleo. No interior do reator, a biomassa e areia quente são misturados na rosca sem fim. O princípio de funcionamento deste reator consiste em permitir a continua pirólise da biomassa que está em contato direto com a areia, responsável pela transferência de calor.

A areia é aquecida de forma independente antes de ser alimentada ao reator. De acordo com Isahak et al. (2012) em uma base gravimétrica, cálculos termodinâmicos sugerem uma taxa de alimentação de areia 20 vezes maior em relação a taxa de alimentação da biomassa. A Figura 2.14 destaca um reator de rosca sem fim com biomassa e areia sendo alimentados continuamente.

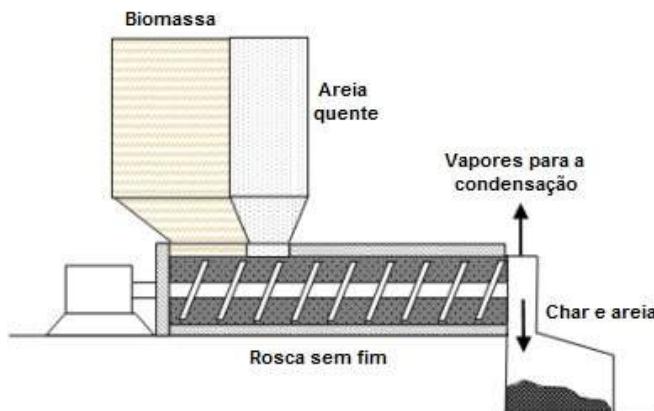


Figura 2.14: Esquema de um reator de rosca sem fim (ISAHAK et al., 2012).

Um reator de rosca sem fim para pirólise rápida de biomassa foi desenvolvido por Maximino (2013). A alimentação da biomassa no reator ocorre de forma contínua, e a temperatura de reação foi de 700°C. Figura 2.15 mostra um esquema de um reator rosca sem fim.

O corpo principal do reator é um tubo horizontal, no interior do tubo uma rosca sem fim concêntrica, junto ao comprimento do tubo. Uma resistência elétrica enrolada ao longo do tubo fornece o calor para a reação. A temperatura é controlada por meio de termopares ao longo do reator. A biomassa é alimentada na rosca sem fim até a zona de reação/aquecimento e os vapores são coletados na outra extremidade do tubo. O nitrogênio é utilizado como gás de arraste e também como inerte no interior do reator. Após a reação, o *char* é recolhido rapidamente e o bio-óleo é coletado, através de uma rápida condensação dos vapores quentes que ocorre em duas etapas. Os gases não condensáveis são eliminados por um sistema de exaustão.

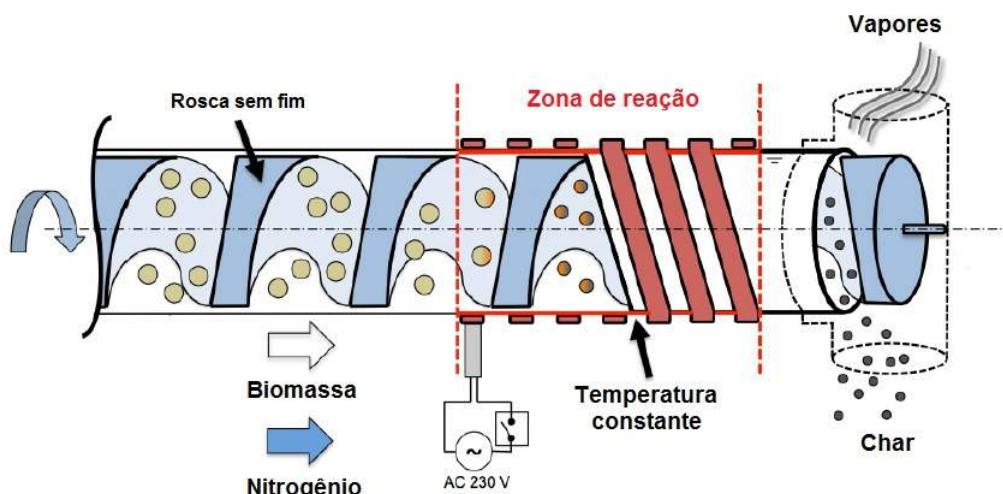


Figura 2.15: Reator rosca sem fim para pirólise rápida (MAXIMINO, 2013).

2.3.2 Rendimentos de bio-óleo em reatores de pirólise rápida

Os rendimentos típicos de bio-óleo em processos de pirólise estão relacionados diretamente ao tipo de biomassa, configuração do reator, temperatura de reação e o processo de pirólise (rápida ou lenta). A Tabela 2.2 mostra o tipo de biomassa utilizada nos processos de pirólise juntamente com o modelo de reatores adotados em vários trabalhos para a produção de bio-óleo.

Os cálculos de rendimentos em unidades de pirólise rápida apresentados por diversos pesquisadores geralmente são controversos. Mullen et al. (2010) mostraram alguns resultados de rendimentos de bio-óleo, como o condensado (quantidade de bio-

óleo coletado no condensador) e o corrigido (rendimento em função da análise elementar), em um reator de leito fluidizado. A Tabela 2.3 mostram os rendimentos de bio-óleo para as biomassas de palha de milho e sabugo de milho. Os resultados do condensado referem-se aos experimentos realizados no reator de pirólise rápida.

Tabela 2.2: Rendimentos de bio-óleo em função da variedade de biomassa (ISAHAK et al., 2012).

Biomassa	Reator	Temp. (°C)	Bio- óleo (%)	Pirólise	Referência
Bagaço de uva	Leito fixo	550	27,6	Rápida	DEMIRAL; AYAN, (2011)
Serragem de pinheiro	Tubular a vácuo	450	55,0	Rápida	ORTEGA et al., (2011)
Resíduo de madeira, urbano e rural	Leito fluidizado circulante	500	39,7	Rápida	CAO et al., (2011)
Planta vegetal, <i>Onopordum acanthium L.</i>	Leito fixo	550	27,3	Lenta	GERÇEL (2011)
Casca de batata	Leito fixo	550	24,8	Vapor	ÖNAL et al., (2011)
Serragem	Leito de jorro	500	75,0	Flash	AMUTIO et al., (2012)
Madeira de pinho	Rosca sem fim	450	50,0	Rápida	THANGALAZHY-GOPAKUMAR et al., (2010)
Serragem	Leito fluidizado	450	65,0	Rápida	HEO et al., (2010b)
Casca de arroz	Leito fluidizado	450	60,0	Rápida	HEO et al., (2010a)
Resíduo de cana de açúcar	Leito fixo	475	56,0	Rápida	ISLAM et al., (2010)
Sabugo e palha de milho	Leito fluidizado	650	61,6	Rápida	MULLEN et al., (2010)
<i>Laurus nobilis L.</i>	Leito fixo	500	21,9	Rápida	ERTAŞ et al., (2010)
Sabugo de milho	Leito fluidizado	550	56,8	Rápida	ZHANG et al., (2009)
Fibra de juta	Leito fluidizado	500	66,7	Rápida	ASADULLAH et al., (2008)
Polpa de damasco	Leito fixo	550	22,4	Rápida	ÖZBAY et al., (2008)
Serragem	Ciclone	650	74,0	Rápida	LÉDÉ et al., (2007)

De acordo com a Tabela 2.3 a somatória de rendimento obtido por Mullen et al. (2010) é de 74,50%. Restando 25,50% do balanço final a serem distribuídos nos produtos de pirólise rápida. Esse saldo restante segundo Mullen et al. (2010), que é

denominado de corrigido, foi estimado a partir do balanço elementar da biomassa, utilizando a análise da matéria-prima e dos produtos obtidos na pirólise rápida. Os resultados obtidos para o bio-óleo de sabugo de milho foram de 40,90% para o condensado e 61,00% o corrigido. Em relação ao bio-óleo de palha de milho o rendimento para o condensado foi de 58,20% e 61,70% de corrigido.

Tabela 2.3: Rendimentos de bio-óleo de sabugo e palha de milho (MULLEN et al., 2010).

	Espigas de milho		Palha de milho	
	Condensado	Corrigido	Condensado	Corrigido
Bio-óleo	40,90%	61,00%	58,20%	61,70%
Char	18,90%	18,90%	17,10%	17,00%
Gases	14,70%	20,30%	5,3%	21,90%

2.4 Pirólise analítica

A micropirólise é uma técnica analítica rápida e confiável que fornece informações preliminares úteis para desenvolvimento do complexo processo de produção de bio-óleo. O micropiroliador acoplado a um cromatógrafo gasoso e um espectrômetro de massas (Py-GC/MS) é amplamente empregado para se realizar uma avaliação eficiente dos vapores gerados na pirólise de biomassa.

Nesta técnica analítica, a biomassa é submetida a tratamento térmico e, em seguida, os voláteis e semi-voláteis são identificados com base nos espectros de massa por meio do GC/MS (AKALIN e KARAGÖZ, 2014). Portanto, a pirólise analítica de biomassa pode fornecer estimativas úteis sobre as condições de processo adequadas para o melhoramento das características do bio-óleo (LU et al., 2011).

A pirólise analítica tem sido utilizada de forma eficaz para o estudo da decomposição dos componentes da biomassa. Ela também dá informações importantes sobre o papel e os efeitos de catalisadores durante a decomposição da biomassa (AKALIN e KARAGÖZ, 2014).

São necessárias amostras de biomassa na ordem de microgramas (μg) para a análise no Py-GC/MS. Alguns pré-tratamentos da amostra de biomassa são necessários antes da análise no micropiroliador, tais como: a lavagem para a remoção de materiais inorgânicos presentes na biomassa e biomassas que têm umidade maior do que 10% em peso devem passar por um processo de secagem (AKALIN e KARAGÖZ, 2014).

Alguns estudos vêm sendo desenvolvidos na micropirólise, avaliando o efeito da temperatura de reação (LU et al., 2011; CARDOSO e ATAÍDE, 2013); e o efeito da adição de sais (CARDOSO e ATAÍDE, 2013). Em alguns casos os vapores gerados na pirólise analítica tem sido comparados com os resultados de o bio-óleo obtido pelo processo de pirólise rápida em reator de leito fluidizado (AZEEZ et al., 2010; BUTLER et al., 2013).

Lu et al. (2011) realizaram a pirólise rápida de celulose a temperaturas de 300 a 700°C com tempos de pirólise de 5, 10 e 30 s. Os principais compostos identificados foram anidros, furanos, aldeídos e cetonas. A concentração relativa de cada produto foi fortemente influenciada pela temperatura e tempo de residência.

Wang et al. (2012) realizaram a pirólise rápida de celulose, celobiose e glicose a 600 °C durante 10 s. Os produtos da pirólise a partir de celulose foram semelhantes aos de celobiose e glicose e produziram principalmente piranos, furanos, ácido acético, aldeídos, cetonas e dióxido de carbono. No entanto, os produtos da pirólise da celubiose e glicose continham uma maior quantidade de furanos e uma menor quantidade de piranos em comparação com a decomposição da celulose. O principal produto da pirólise de todas as matérias-primas testadas foi furfural.

Cardoso (2012) estudou o efeito da temperatura e de sais inorgânicos na pirólise analítica do resíduo de tabaco. As temperaturas aplicadas no estudo foi de 400, 500, 600 e 700°C, para o resíduo de tabaco puro, adicionado de 10 % de ZnCl₂ e 10 % de MgCl₂ à uma taxa de decomposição de 20 °C/ms. Vapores com conteúdos mais expressivos de ácido acético e furfural foram identificados para o resíduo adicionado de 10 % de MgCl₂; e de nicotina e 4-penten-1-ol para o resíduo puro; a pirólise de resíduo de tabaco adicionado de MgCl₂ gerou vapores com teores mais elevados de compostos oxigenados, cetonas e aldeídos; os conteúdos mais expressivos de hexadecano foram identificados para o resíduo adicionado de 10% de ZnCl₂. Cardoso (2012) conclui que a pirólise de resíduo de tabaco puro ou adicionado de 10% de MgCl₂ gerará bio-óleos como fonte de compostos, e a reação pirolítica do resíduo acrescido de 10 % de ZnCl₂ um bio-óleo com qualidade de ignição. O autor também estudou o efeito da concentração dos aditivos na reação pirolítica a 500 °C. As concentrações mássicas utilizadas nos experimentos foram de 5 e 20% de ZnCl₂ e MgCl₂ a uma taxa de decomposição de 20 °C/ms. Foram observadas reduções nos conteúdos de nicotina e compostos fenólicos com o incremento da concentração de ZnCl₂; o acréscimo da

concentração de $MgCl_2$ ocasionou redução nos teores de ácido acético, nicotina e compostos fenólicos, e incrementos nos teores de furfural; os teores de compostos oxigenados e ácidos carboxílicos foram reduzidos e os de cetonas e aldeídos foram incrementados com o aumento da concentração de $MgCl_2$.

2.5 Pirólise rápida de biomassa em reator de leito fluidizado

2.5.1 Fluidodinâmica do Leito Fluidizado

A escolha da tecnologia de leito fluidizado é devido a sua versatilidade, custos atrativos de implantação e por apresentar bom contato gás-sólido, altas taxas de transferência de calor e massa e alta taxa de recirculação de partículas. Os leitos fluidizados têm se tornado opções eficientes para a realização da pirólise rápida, pois favorecem os processos físico-químicos que ocorrem durante a pirólise.

Na pirólise rápida de biomassas em leito fluidizado borbulhante, o inerte, geralmente areia, é utilizado para garantir maior homogeneidade da mistura e elevados coeficientes de transferência de calor. Assim, umas das condições necessárias para a operação em leito fluidizado é a obtenção de uma mistura que mantenha uma boa homogeneidade entre a biomassa e a areia.

2.5.1.1 Regimes de Fluidização

A introdução de gás pela base em um leito contendo sólidos pode causar a fluidização das partículas e com aumento gradual da velocidade superficial do gás no leito (u_0) alguns regimes podem ser identificados, são eles: leito fixo, fluidização borbulhante, fluidização turbulenta, fluidização rápida e transporte pneumático (GRACE et al., 1997).

Quando um fluido escoa através de um leito de partículas a uma baixa vazão, o fluido apenas percola os espaços entre as partículas estacionadas, caracterizando como leito fixo de sólidos. A transição do leito fixo para leito fluidizado é delineada pela velocidade de mínima fluidização (u_{mf}), que é a menor velocidade na qual todas as partículas do leito estão suspensas pelo gás (LEVENSPIEL, 1991). Essa velocidade pode ser determinada obtendo-se o ponto em que a queda de pressão no leito diminui com o aumento da velocidade superficial do gás de entrada, após um aumento contínuo que ocorre enquanto o leito está fixo (GRACE et al., 1997).

Com um incremento na velocidade do gás acima da velocidade de mínima fluidização, o leito é chamado de borbulhante, sendo caracterizado por grandes instabilidades e formação de canais preferenciais, além da presença de bolhas, (LEVENSPIEL, 1991). Segundo Grace et al. (1997), o momento em que o leito se torna borbulhante é determinado pela velocidade mínima de bolha (u_{mb}), que é a menor velocidade em que as bolhas aparecem no leito. A velocidade mínima de bolha mostra-se dependente das propriedades das partículas, ela é maior que a velocidade de mínima fluidização para as partículas do grupo Geldart A e é igual à velocidade de mínima fluidização para as partículas dos grupos Geldart B e D. Um regime de fluidização livre de bolhas em uma velocidade entre u_{mf} e u_{mb} existe apenas para as partículas do grupo Geldart A. De acordo com Pallares e Johnsson (2006), na fluidização borbulhante a velocidade terminal dos sólidos não é vencida, não há arraste do leito e o estado estacionário é mantido.

Para se distinguir a fluidização borbulhante da turbulenta defini-se a velocidade de fluidização completa (u_{fc}) em que o desvio padrão da pressão chega a um valor máximo, essa velocidade é caracterizada pelo balanço dinâmico das colisões e das rupturas das bolhas, com o aumento da velocidade do gás a ruptura das bolhas se torna predominante (GRACE et al., 1997).

Os regimes turbulentos e de fluidização rápida utilizam altas velocidades superficiais de gás, nesses casos existem agitações mais intensas no leito e o movimento dos sólidos torna-se mais vigoroso (LEVENSPIEL, 1991).

A transição do regime turbulento para a fluidização rápida ocorre na velocidade de transporte (u_{tr}), em que um significativo número de partículas deixa o leito pelo topo da coluna. Quando se excede a velocidade de transporte, mudanças bruscas na queda de pressão com o aumento da vazão de sólidos desaparecem.

A transição da fluidização rápida para o transporte pneumático ocorre quando a fase densa na base do leito desaparece e todos os sólidos presentes podem ser arrastados pelo gás (GRACE et al., 1997). No caso em que há o arraste do leito, uma variável importante a ser determinada é o fluxo de arraste de sólidos. Esse fluxo é dependente das propriedades das partículas e das condições de escoamento do gás (LEVENSPIEL, 1991).

Para um leito com fluidização turbulenta ou rápida, as partículas próximas ao topo apresentam diâmetro médio e concentração bem menores do que as que estão na fase densa (PALLARES e JOHNSSON, 2006). A Figura 2.16 mostra as mudanças no comportamento dinâmico de um leito de sólidos com o incremento progressivo na velocidade do gás. Alguns autores mais rigorosos subdividem os leitos fluidizados borbulhantes em três diferentes modos de contato: regime suave de bolhas, regime rápido de bolhas e regime rápido de crescimento de bolhas. Essa multiplicidade de modalidades de contato gás-partícula é inerente à fluidização e a experimentação tem mostrado que a transição entre esses vários regimes não é nítida, aspecto que dificulta sobremaneira o desenvolvimento desse tipo de estudo.

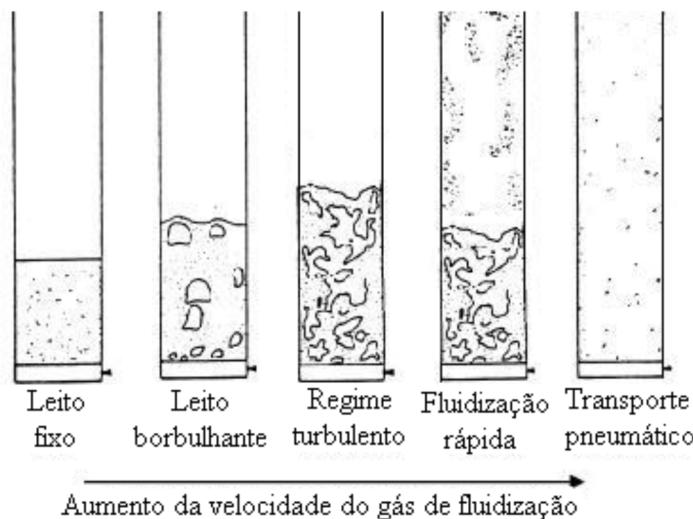


Figura 2.16: Regimes de fluidização, (SMOLDERS e BAEYENS, 2001).

2.5.1.2 Influência das propriedades das partículas

Observando cuidadosamente a fluidização de diversos tipos de partículas de vários tamanhos, Geldart e Abrahamsen (1978) identificaram quatro tipos de comportamento fluidodinâmico dos sólidos. A partir das observações experimentais a representação encontra-se na Figura 2.17.

As partículas sólidas são divididas em quatro grupos, segundo a classificação de Geldart e Abrahamsen (1978). Esses grupos apresentam comportamentos bastante distintos em relação à fluidização. São eles:

a) Grupo A - partículas com pequenos diâmetros médios e/ou baixas densidades aparentes ($< 1,4 \text{ g/cm}^3$). Esses sólidos fluidizam facilmente em baixas velocidades de gás e com o incremento do valor dessa variável, deve-se controlar a formação de bolhas.

Quando esses sólidos são fluidizados, o leito se expande consideravelmente após a velocidade de mínima fluidização e antes que as bolhas apareçam. Em velocidades do gás maiores que a mínima velocidade de bolha, o leito é chamado de borbulhante e se comporta da seguinte forma: as bolhas são mais rápidas que o restante do gás, as bolhas se rompem ou se juntam continuamente e vazões altas de sólidos só ocorrem quando poucas bolhas estão presentes.

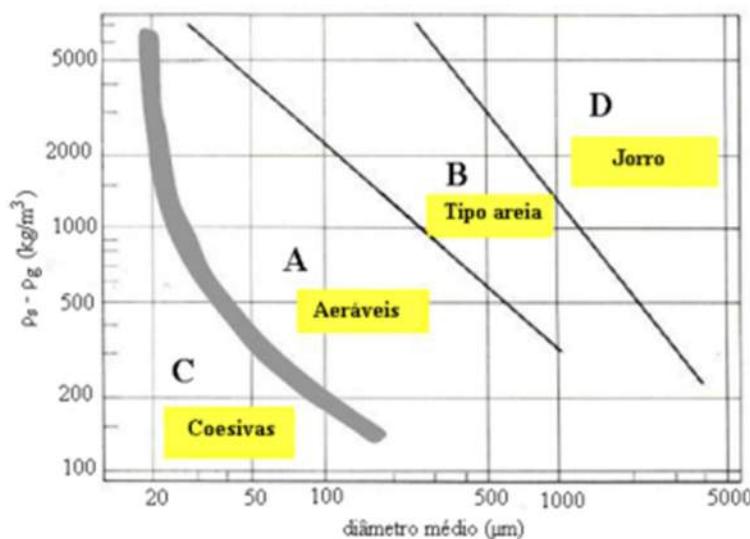


Figura 2.17: Classificação para partículas de diferentes tamanhos e densidades (GELDART e ABRAHAMSEN, 1978).

b) Grupo B - partículas com diâmetros médios entre 40 e 500 μm e densidades aparentes entre 1,4 e 4,0 g/cm^3 . Essas partículas fluidizam bem com vigorosa ação das bolhas e rápido crescimento das mesmas, que aparecem logo após a velocidade de mínima fluidização. Com altas velocidades de gás o leito apresenta: pequenas bolhas que crescem e se desfazem ao escoar pelo leito, velocidade das bolhas maior que a do gás e altas vazões de sólidos (LEVENSPIEL, 1991).

c) Grupo C - são partículas coesivas e bastante finas, geralmente a fluidização é difícil porque a força entre as partículas é maior que a exercida pelo gás. Uma forma de se processar essas partículas é usá-las em conjunto com partículas maiores, preferencialmente Geldart B (GELDART e ABRAHAMSEN, 1978). Exemplos desses sólidos são: pó facial e amido (LEVENSPIEL, 1991). As partículas do grupo C são de particular interesse para a área industrial, pois são usadas como catalisadores, na indústria cerâmica ou como pós-magnéticos. Alguns problemas podem acontecer durante a fluidização, como: formação de canais preferenciais e aglomeração das partículas ou a combinações dessas condições. Durante a fluidização desses sólidos, na

base do leito há a presença de grandes aglomerados e a formação de canais preferenciais, no meio as aglomerações se tornam menores e no topo do leito os tamanhos das aglomerações diminuem ainda mais, ocorre uma fase menos densa com presença inclusive de partículas não associadas. A passagem desses aglomerados repetidamente por um sistema circulante faz com que eles se tornem de tamanhos aproximadamente constantes, por isso a fluidização circulante mostra-se eficiente para processar essas partículas (LI et al., 1999).

d) Grupo D - partículas grandes e densas apresentam fluidização difícil, com grande “explosão” de bolhas e formação de canais preferenciais. Nos leitos fluidizados com essas partículas as bolhas se unem tornando-se grandes, as bolhas são mais lentas que o gás e a fase densa tem baixa porosidade (GELDART e ABRAHAMSEN, 1978). Um exemplo de sólido Geldart D é o café em forma de grãos a serem secos (LEVENSPIEL, 1991).

2.5.1.3 *Slugging* e tendência de agregação das partículas

Os sólidos classificados como B (Geldart) são partículas que apresentam uma forma de fluidização denominada do tipo areia. A fluidização desse tipo de partícula é mais difícil, pois ocorre a formação de canais preferenciais, aglomeração de partículas e formação de *slugging*.

O fenômeno de *slugging* em leitos fluidizados tem sido estudado e é descrito em detalhe por Hovmand e Davidson (1971). Um leito de *slugging* é caracterizado por apresentar seções transversais estreitas, dividindo a parte principal do leito em regiões alternadas de fase densa e leve (YANG, 2003). A passagem destes *slugs* produz grandes flutuações de pressões no interior do leito fluidizado. A ocorrência de *slugging* é geralmente acompanhada de uma deterioração da qualidade da fluidização e do contato gás-sólido no leito. O *slugging* geralmente ocorre em unidade de laboratório e escala de planta piloto. Existem basicamente dois tipos de *slugging* em leitos fluidizados. Tipo A consiste em *slugging* assimétricos, formato arredondado, no qual o fluxo de gás forma um *slugging* passando em uma região anular próxima a parede do leito, como mostra a Figura 2.18. Os *sluggings* tipo B ocupam completamente a seção transversal do leito. Para partículas mais coesivas esse tipo de *slugging* é mais predominante.

A origem da agregação das partículas está nos mecanismos de interações partícula-partícula e partícula-fluido, considerando as forças atrativas e repulsivas existentes entre as partículas. A força repulsiva é criada entre duas partículas alinhadas perpendicularmente à direção do escoamento e a força atrativa são criadas quando as partículas estão alinhadas paralelamente ao escoamento.

A força atrativa entre as partículas e a ocorrência de colisões não-elásticas faz com que exista uma tendência das partículas se unirem, isso caracteriza a união das partículas, o que é diferente da aglomeração, onde essas são unidas por forças de superfície. As forças atrativas não acontecem somente entre partículas individuais, mas também entre partículas já unidas (GRACE et al., 1997).

Existem métodos capazes de melhorar a qualidade da fluidização de partículas coesivas. A primeira forma é a modificação das características do conjunto de partículas, misturando-as a outras com diferentes tamanhos ou formas. A segunda é a ação de forças externas, como a vibração e campos magnéticos (WANG et al., 1998).

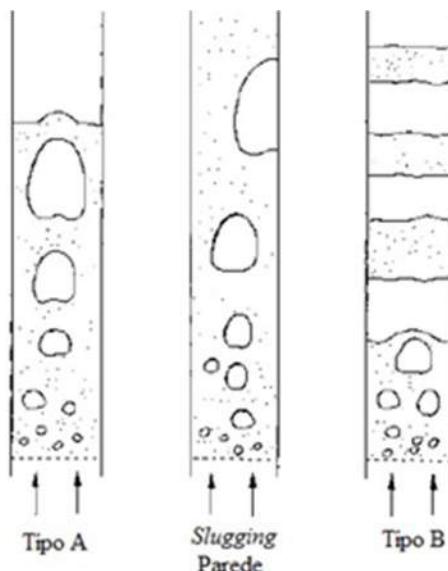


Figura 2.18: *Slugging* tipo A (parede) e tipo B (YANG, 2003).

2.5.1.4 Qualidade da fluidização

O estado de fluidização é a faixa de condições de operação capaz de manter a fluidização estável, podendo variar muito de acordo com o sistema gás-sólido considerado. Diversos fatores afetam a estabilidade do regime de fluidização. A primeira condição importante é o tamanho médio e a distribuição de tamanho dos sólidos. Em geral, partículas finas tendem a se agrupar e aglomerar, caso estas estejam úmidas ou apresentem facilidade de aglomeração, por isso são também chamadas de

partículas coesivas. Para esse tipo de partícula usualmente o leito precisa ser “agitado” para manter as condições de fluidização satisfatórias. Pode-se reduzir a possibilidade de aglomeração em leitos fluidizados, ou seja, aumentar o efeito de mistura das fases, de diversas formas: utilizando um agitador mecânico ou um sistema de vibração tomando-se o cuidado para não fragmentar as partículas, operando o leito com velocidades do gás relativamente altas (bem acima da velocidade mínima de fluidização). Partículas finas de ampla distribuição de tamanho podem ser fluidizadas em uma grande faixa de vazão de gás, permitindo flexibilizar as condições de operação podendo inclusive trabalhar com leitos profundos e de grandes diâmetros. Ao contrário, leitos de grande uniformidade de tamanho de sólidos, frequentemente fluidizam mal, com trepidações e formação de jorros e *slugging*, os quais podem causar sérios danos estruturais em leitos grandes. A qualidade da fluidização desses leitos pode muitas vezes ser melhorada pela adição de pequena quantidade de finos para atuarem como “lubrificante”. Além disso, grandes partículas fluidizam em uma estreita faixa de vazão de gás, portanto, leitos rasos devem ser usados.

Um segundo fator é a razão de densidade fluido/sólido. Normalmente, sistemas líquido-sólido fluidizam homogeneamente, ao passo que sistemas gás-sólido apresentam heterogeneidade. No entanto, como mencionado anteriormente, podem se comportar fora do padrão do regime em situações extremas, tais como nos contatos de partículas de baixa densidade em gás denso ou partículas de alta densidade em gases com densidade baixa.

Inúmeros outros fatores podem afetar a qualidade da fluidização, tais como a geometria do leito, sistema de distribuição do gás à entrada do leito, tipo de sólido usado; se as partículas apresentam características de permanecerem livremente suspensas no gás ou se são capazes de formarem aglomerados (LEVENSPIEL, 1991).

2.5.1.5 Mistura e segregação de misturas binárias

Segregação geralmente ocorre em leitos fluidizados em que se tem a presença de misturas binárias. Segregação é uma função das diferenças de densidades e tamanho das partículas e da velocidade de gás no leito (CHIBA et al., 1979). Componentes com densidades diferentes, porém de mesma faixa de tamanho terão uma maior taxa de segregação em relação a misturas com mesma densidade, mas de faixas de tamanhos diferentes (LEVENSPIEL, 1991). O componente com maior densidade é comumente

denominado de *jetsam*, pois tem uma tendência de aglomerar no fundo do leito, e os componentes mais leves, denominados *floatsam*, ocupam a parte superior do leito. Nos casos em que não há diferença de densidade entre os componentes, a partícula de maior tamanho é denominada de *jetsam* (CHIBA et al., 1979). A fluidodinâmica de leitos móveis operando com misturas binárias, é fortemente influenciadas pela diferença de propriedades das partículas, especialmente na densidade e tamanho. Diversos estudos foram realizados com base na classificação de misturas:

- segregação de misturas binárias por densidade: partículas possuem o mesmo tamanho, mas densidades diferentes.
- segregação de mistura por tamanho: partículas possuem a mesma densidade, mas tamanhos diferentes.
- segregação de mistura por tamanho e densidade: são misturas de partículas que possuem densidades e tamanhos diferentes.

2.5.1.6 Algumas correlações para a previsão da velocidade de mínima fluidização

A velocidade de mínima fluidização é uma variável importante na caracterização ou projeto de um leito fluidizado e pode ser influenciada por parâmetros geométricos da unidade e pelas características físicas das partículas (YANG, 2003).

Para a previsão da velocidade de mínima fluidização foram utilizadas algumas correlações clássicas mostradas a seguir:

- ◆ Correlação de Wen e Yu (1966) apud Levenspiel (1991)

$$u_{mf} = \frac{\mu_g}{\rho_g d_p} \left[33,7^2 + 0,0408 \left(\frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g^2} \right) \right]^{0,5} - 33,7 \quad (2.1)$$

- ◆ Correlação de Saxena e Vogel (1977):

$$u_{mf} = \frac{\mu_g}{\rho_g d_p} \left[25,3^2 + 0,0571 \left(\frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g^2} \right) \right]^{0,5} - 25,3 \quad (2.2)$$

Os valores adotados para a densidade e viscosidade do gás de fluidização (nitrogênio) utilizados na estimativa da velocidade de mínima fluidização são 0,000415 g/cm³ e 0,000356 g/cms (GREEN e PERRY, 2007).

2.5.2 Reatores de leito fluidizado aplicados à pirólise rápida

Os reatores de leitos fluidizados apresentam a vantagem de ser uma tecnologia bem conhecida, de simples construção e exploração, controle de temperatura e transferência de calor eficiente. A escolha da tecnologia de leito fluidizado se deve à sua versatilidade e aos custos atrativos de implantação (BRIDGWATER, 2012).

Boateng et al. (2007) desenvolveram um reator de pirólise rápida empregando leito fluidizado, com uma capacidade de processamento de 2,5 kg/h de biomassa, à 480°C (Figura 2.19). Os materiais utilizados nos experimentos foram biomassa e areia (inerte) com diâmetros inferiores a 0,5 mm. As proporções dos produtos obtidos no processo de pirólise rápida foram de 76,7% de bio-óleo, 13% de *char* e 11,3% de gases não condensáveis. O bio-óleo caracterizado era formado principalmente por compostos oligoméricos de alto peso molecular oriundos da decomposição da lignina.

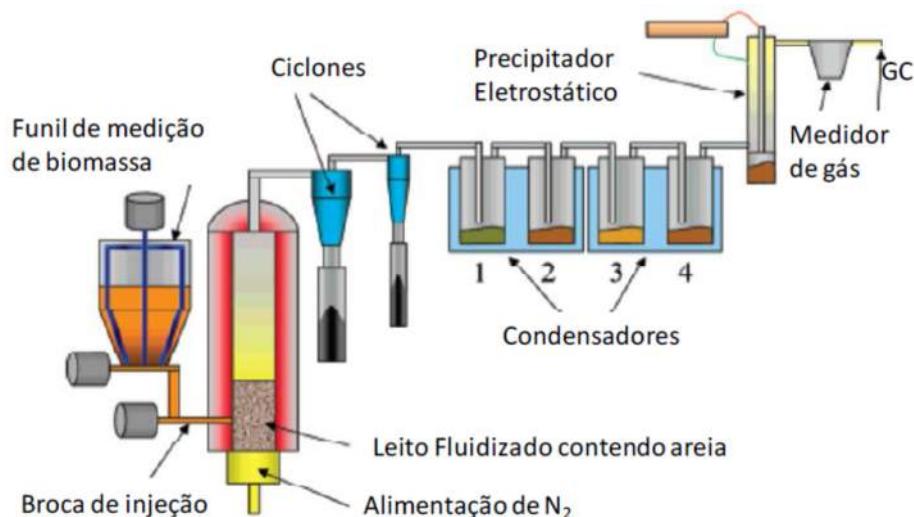


Figura 2.19: Reator de leito fluidizado desenvolvido por Boateng et al. (2007).

Zhang et al. (2011) estudaram pirólise rápida de biomassa em reator de leito fluidizado utilizando vários gases de fluidização, como N₂, CO₂, CO, CH₄ e H₂; como mostra a Figura 2.20. Os efeitos atmosféricos sobre a produção de produtos e composições das frações de bio-óleo foram investigados. Os resultados mostraram que a atmosfera de CO apresentou o menor rendimento da fase líquida (49,6%) em comparação com o maior índice obtido de 58,7% com o CH₄. Análises no GC/MS dos produtos líquidos mostraram que as atmosferas de CO e CO₂ produziram compostos com menor quantidade de metoxifenóis.

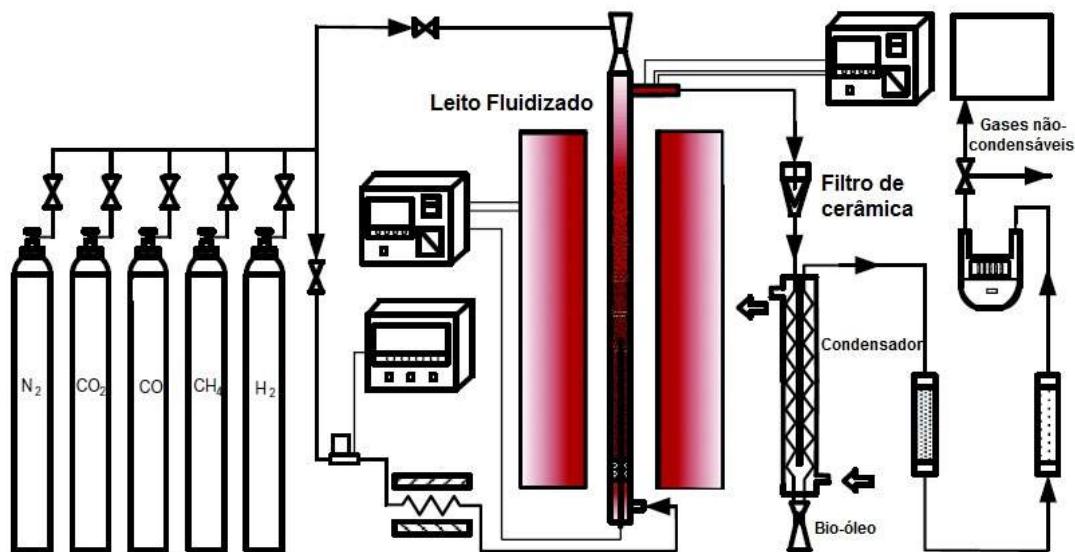


Figura 2.20: Reator de leito fluidizado desenvolvido por Zhang et al. (2011).

Choi et al. (2012) desenvolveram um reator de pirólise rápida de leito fluidizado com capacidade de 2 kg/h para o processamento de biomassa lignocelulósica para obtenção de bio-óleo, como pode ser visto na Figura 2.21.

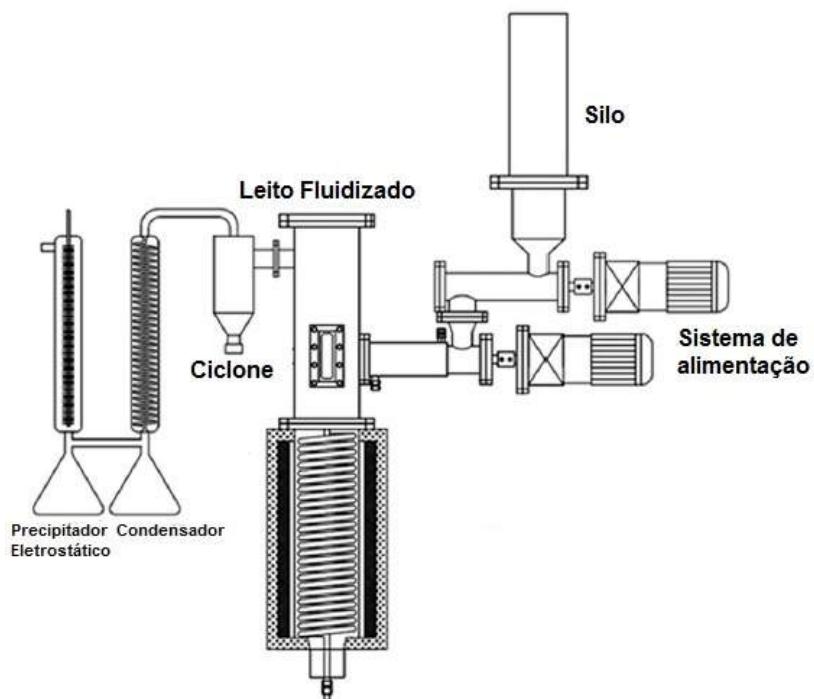


Figura 2.21: Reator de leito fluidizado desenvolvido por Choi et al. (2012).

No sistema de pirólise rápida, um precipitador eletrostático foi aplicado para condensação dos voláteis. Vários parâmetros experimentais foram considerados, principalmente para elucidar o efeito de condições de reação de pirólise em função do

rendimento do produto final, tais como bio-óleo, *char* e gases não condensáveis. Assim, a taxa de alimentação de biomassa, o tamanho das partículas de biomassa, a taxa de fluxo de nitrogênio, a temperatura de aquecimento e temperatura de condensação foram selecionadas para as condições experimentais. Com o aumento da taxa de alimentação da biomassa, o rendimento do bio-óleo aumentou de 54,6% para 57,8% e com o aumento do tamanho de partícula da biomassa, diminuiu de 56,9% para 51,3%. Com o aumento da taxa de fluxo de nitrogênio, o rendimento do bio-óleo em um primeiro momento teve um aumento de 53,9% para 54,8% e, em seguida, diminuiu para 50,6%. O rendimento de bio-óleo máximo foi de 57,0% a 500°C. À medida que a temperatura de condensação foi aumentada, o rendimento de bio-óleo diminui de 55,7% para 47,9%. A partir dos resultados, verificou-se que a condição de borbulhamento, o tempo de residência de vapor e a transferência de calor desempenham um papel importante na conversão térmica de biomassa e no seu produto final.

A pirólise rápida catalítica, que envolve a pirólise de biomassa na presença de um catalisador de zeólita, é uma tecnologia promissora para converter a biomassa diretamente em hidrocarbonetos aromáticos e olefinas. Entretanto um obstáculo importante na operação de reatores de pirólise catalítica corresponde à desativação do catalisador devido à formação de resíduos de carbono. Assim, na pirólise catalítica, é desejável a utilização de um forno de regeneração ao lado do leito fluidizado para permitir a operação de estado estacionário. Em tais configurações, uma fornalha de regeneração é necessária para a combustão do *char* e coque depositado nas partículas de catalisador promovendo a reativação do catalisador antes de ser devolvido ao reator (JAE et al., 2014).

Um esquema do reator de leito fluidizado para a pirólise rápida catalítica de serragem de pinho é mostrado na Figura 2.22. A unidade catalítica é composta por um reator de leito fluidizado, de aço inox 316 com 10,16 cm de diâmetro externo e 76,20 cm de altura. A parte superior do leito se expande para 15,24 cm de diâmetro, para impedir o arraste de partículas de catalisador na corrente de saída do gás. O catalisador foi fluidizado com nitrogênio e controlado por um controlador de fluxo de massa no intervalo de 3,2 a 11 L/min em condições padrão. O reator foi aquecido externamente por resistências elétricas em quatro zonas de aquecimento para minimizar o gradiente de temperatura ao longo do reator. Todas as regiões foram mantidas na temperatura de reação. As temperaturas no interior do reator foram medidas por termopares tipo K inseridos a uma profundidade de 1 cm no interior do reator.

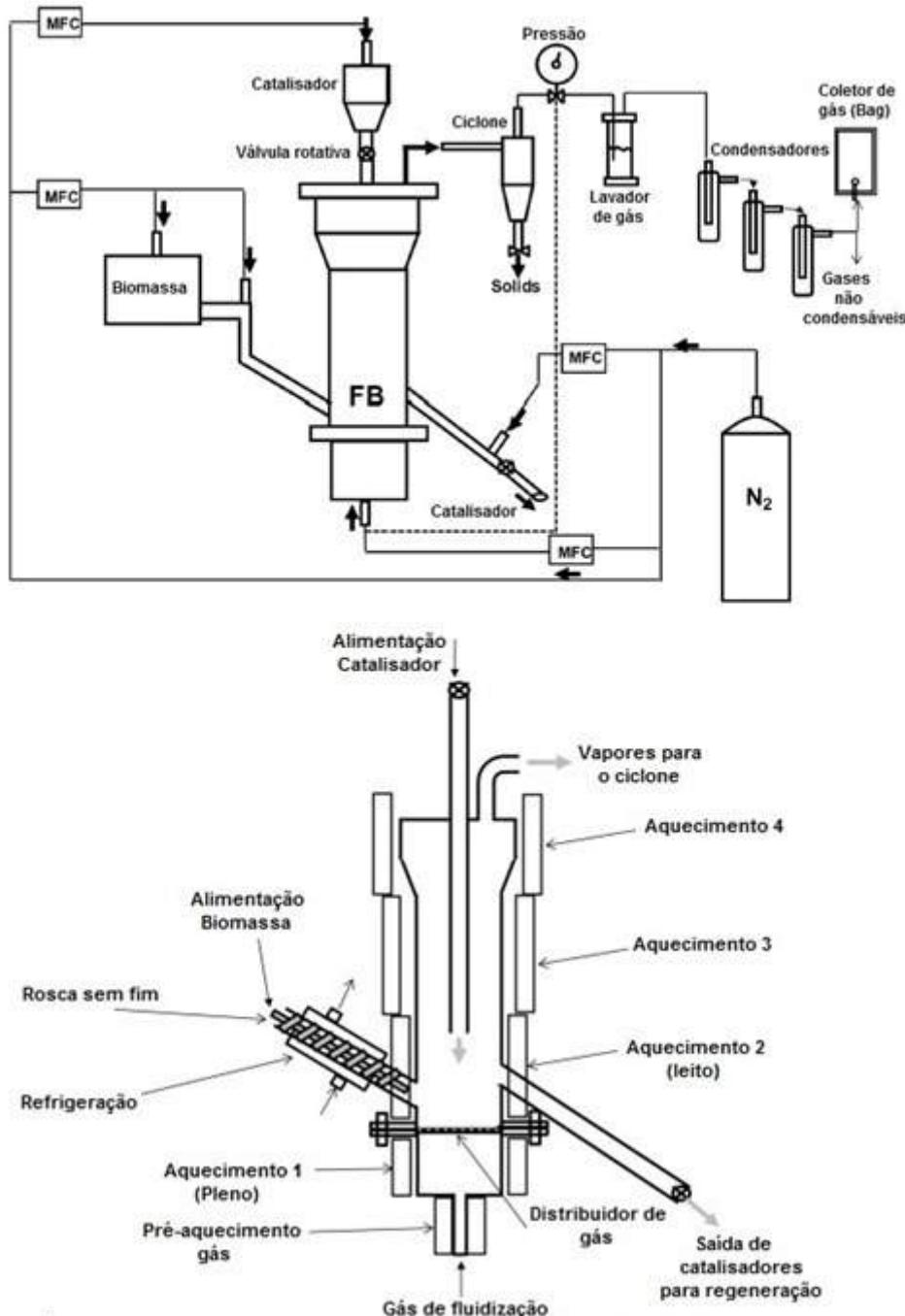


Figura 2.22: Configuração experimental da unidade de pirólise rápida - Representação esquemática do processo da unidade e desenho em corte transversal detalhado do reator (JAE et al., 2014).

A linha de alimentação do reator foi resfriada a 0 °C. O nitrogênio foi inserido no sistema de alimentação a uma taxa de 2 L/min com a finalidade de evitar a entrada de vapores no sistema de alimentação. O catalisador foi alimentado continuamente no topo do reator. A taxa de nitrogênio utilizada foi de 0,8 L/min com a finalidade de

garantir a alimentação do catalisador e impedir o fluxo de vapores do processo de pirólise rápida. Os vapores gerados no processo passaram através de um ciclone, onde os sólidos em suspensão foram removidos. Os sólidos coletados foram em sua maioria *char* e partículas finas de catalisadores. Após esta etapa, os vapores foram inseridos em um borbulhador de aço inoxidável preenchido com solvente (água/etanol). O sistema de condensação era composto por oito condensadores em série. Os dois primeiros foram mantidos à 0 °C em banho de gelo e água. Os seis condensadores restantes foram mantidos à -55 °C em banho de gelo seco e acetona. Cada condensador foi preenchido com 10 – 20 mL de etanol, que é um solvente de extração, funcionando como uma armadilha eficiente para espécies aromáticas. Os gases não condensáveis foram coletados em bags de 5 litros a cada 30 min.

De acordo com Jae et al. (2014) os rendimentos e a seletividade para compostos aromáticos e olefinas eram dependentes de parâmetros operacionais como: temperatura, velocidade espacial da biomassa e a relação catalisador/biomassa no reator. Além disso, a hidrodinâmica do reator pode influenciar nos rendimentos dos produtos. Por exemplo, a velocidade do gás de fluidização e a altura do leito de catalisador impactam no rendimento e na distribuição do produto. Para velocidade de gás de fluidização mais baixa, menor é o tamanho da bolha, melhor é a transferência de massa, devido ao aumento do tempo de residência, com isso aumentou os rendimentos de aromáticos em até 15,5 %.

2.5.3 Reações secundárias em reatores de leito fluidizado

Para descrever o processo de pirólise rápida em diferentes configurações de reatores, é necessário desenvolver o conhecimento sobre temas como fenômenos de transporte juntamente com reações químicas e a cinética destas reações na compreensão do produto final, que no caso da pirólise rápida constitui-se o bio-óleo.

No entanto, a pirólise de biomassa ocorre através de um conjunto muito complexo de reações competitivas e simultâneas (ANCA-COUCE et al., 2014). Durante a decomposição da biomassa, diversas ligações químicas são quebradas, o que resulta na liberação de compostos voláteis e em reações de rearranjo. Estas reações são consideradas como mecanismos primários. Em seguida, após a sua formação, alguns compostos voláteis são instáveis e podem se submeter a conversões adicionais denominadas de reações secundárias (COLLARD e BLIN, 2014).

2.5.3.1 Mecanismos de reações na pirólise rápida

a) Celulose

A compreensão do comportamento pirolítico da celulose é fundamental para conversões termoquímicas da biomassa (ISAHAK et al., 2012). De acordo com Ranzi et al. (2008), o mecanismo de pirólise rápida de celulose pode ser descrito pelo esquema representado na Figura 2.23. O esquema mostra que a celulose pode ser convertida em celulose ativa, sem perda de massa considerável através da reação R1 ou convertida em *char* e água através da reação R4. A reação R1 é sempre a reação predominante nesta competição, embora a proporção de R4 é maior a baixas temperaturas, devido a uma menor energia de ativação, aumentando o rendimento de água e *char* no produto final.

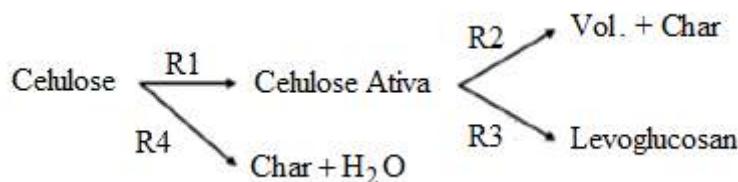


Figura 2.23: Cinética de decomposição da celulose (RANZI et al., 2008).

Quando a celulose ativa é formada, ela é quase que instantaneamente consumida em duas rotas. A primeira sendo uma reação de fragmentação (R2), produzindo compostos voláteis de baixo peso molecular como carbonilas, furanos e gases não condensáveis, juntamente com o *char*. Uma segunda etapa é a reação de transglicosilação (R3), produzindo apenas um açúcar, que é o levoglucosan (LGV). O esquema proposto por Ranzi et al. (2008) não leva em consideração a ocorrência de reações secundárias de carbonização e os materiais inorgânicos presentes na biomassa. A adaptação proposta por Anca-Couce et al. (2014) para a decomposição da celulose está representado esquematicamente na Figura 2.24. A pirólise da celulose é descrita como sendo apenas uma reação que representa a desvolatilização, além da inclusão de uma reação secundária de carbonização.

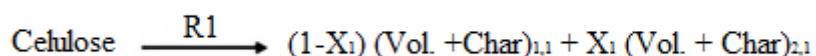


Figura 2.24: Cinética de decomposição da celulose com a presença de reações secundárias (ANCA-COUCE et al., 2014).

A cinética desta reação de desvolatilização consiste na formação inicial de uma celulose ativa (R1). Como a celulose ativa é instantaneamente consumida, esta reação gera os produtos da reação de fragmentação ($\text{Vol.} + \text{Char}$)_{1,1}, que são os produtos da reação R2 do esquema proposto por Ranzi et al. (2008) e a reação de carbonização que produz ($\text{Vol.} + \text{Char}$)_{2,1}. Neste caso não há a formação de levoglusan (LVG) proposto por (RANZI et al., 2008). De acordo com Anca-Couce et al. (2014) os novos produtos formados ($\text{Vol.} + \text{Char}$)_{2,1} são voláteis e *char* produzidos da reação R1. Esta reação R1 depende, em teoria, da temperatura de reação, tempo de residência e pressão parcial dos voláteis que são submetidos a reações de carbonização. Além disso a presença de materiais inorgânicos na biomassa é conhecida por catalisar significativamente estas reações de carbonização. Isahak et al. (2012) afirmam também que o levoglucosan pode atuar como um intermediário para a formação de outros produtos na pirólise da celulose, tais como hidroxiacetona, 5-hidroximetil-furfural e hidroxiacetaldeído. Portanto a adaptação proposta por Anca-Couce et al. (2014) adota um parâmetro ajustável “ X_1 ”. Este parâmetro representa a quantidade de reações secundárias de carbonização, ou seja, a quantidade de produtos primários da reação inicial de fragmentação, ($\text{Vol.} + \text{Char}$)_{1,1}, que ainda reagem para formar os produtos secundários ($\text{Vol.} + \text{Char}$)_{2,1}. Este parâmetro depende do tempo de residência e pressão parcial dos vapores, a presença de materiais inorgânicos na biomassa e da temperatura de reação. Na reação secundária de carbonização são produzidos em conjunto H_2O , CO_2 , H_2 e *char*.

b) Hemicelulose

O esquema de decomposição da hemicelulose é dividido em duas etapas de acordo com a Figura 2.25. A hemicelulose inicialmente decompõe-se, sem perda de massa, em dois tipos diferentes de hemicelulose ativa (HCA1 e HCA2). De acordo com Ranzi et al. (2008), a decomposição da hemicelulose ativa 1 (HCA1) assemelha-se à decomposição da celulose, sendo decomposta em uma reação de competição entre a formação de um açúcar (XYL em R7) e uma via de fragmentação (R6). Esta hemicelulose ativa (HCA1) é instantaneamente consumida. Enquanto que HCA2 é decomposta em um tempo maior, após a decomposição de HCA1.

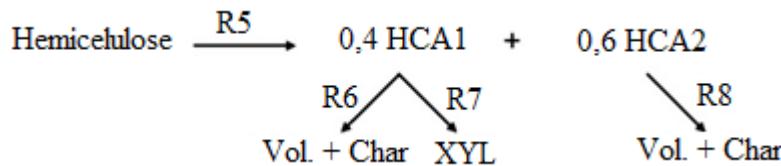


Figura 2.25: Cinética de decomposição da hemicelulose (RANZI et al., 2008).

De acordo com Anca-Couce et al. (2014) informações sobre pirólise de hemicelulose são escassas na literatura, mas devido às semelhanças com a celulose, a adaptação do mecanismo de reações secundárias é feito seguindo os mesmos princípios utilizados na adaptação do regime de celulose. De acordo com o esquema da Figura 2.26, a competição entre as reações R6 (fragmentação) e R7 (formação de açúcar) é eliminada e apenas a via de fragmentação é predominante.

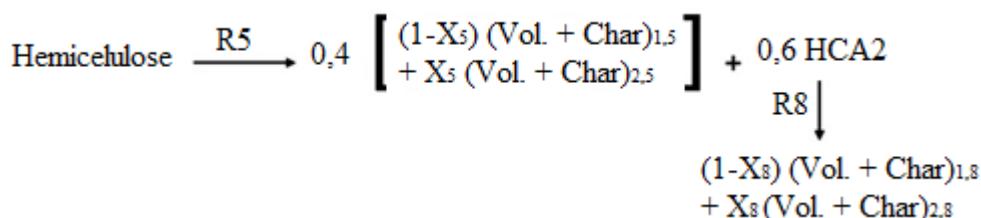


Figura 2.26: Cinética de decomposição da hemicelulose com a presença de reações secundárias (ANCA-COUCE et al., 2014).

Os voláteis primários e *char* produzidos na reação R5 são nomeados $[(Vol. + Char)^{1,5}]$ na Figura 2.26. Os produtos secundários da reação de carbonização $[(Vol. + Char)^{2,5}]$, produzidos a partir dos produtos da reação de fragmentação do esquema anterior, são considerados através do parâmetro 'X₅'. A decomposição de HCA2, através R8, devido à presença de reações secundárias também são consideradas pelo parâmetro "X₈".

c) Lignina

De acordo com Ranzi et al. (2008) o regime inicial da lignina consiste em três componentes diferentes: LIG-C, LIG-H e LIG-O, que são ligninas ricas em carbono, hidrogênio e oxigênio, respectivamente. A decomposição da lignina ocorre em várias etapas, que corresponde à uma ampla faixa de temperaturas de decomposição. De acordo com a Figura 2.27, a LIG-C decompõe-se na reação R9, dando LIG-CC como um produto intermediário sólido o qual reage posteriormente em R12.

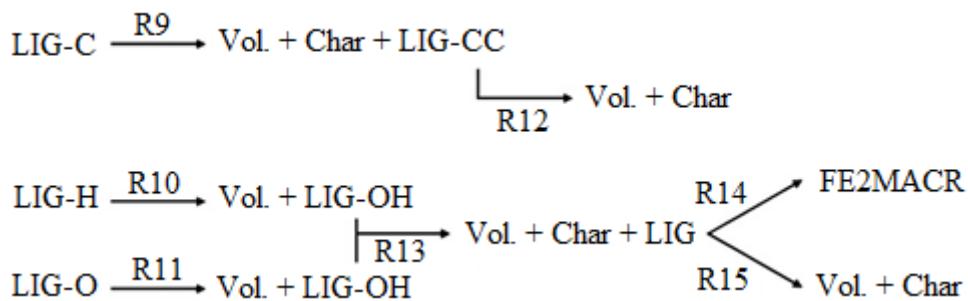


Figura 2.27: Cinética de decomposição da hemicelulose (RANZI et al., 2008).

A decomposição de ambas as LIG-H e LIG-O geram como produto LIG-OH, que se decompõe em R13. Um dos produtos de R13 é LIG. Seu esquema de decomposição se assemelha aos esquemas de celulose e hemicelulose, ou seja, ela reage quase que instantaneamente em uma reação de competição entre um fenólico (FE2MACR, R14) e uma via de fragmentação (R15).

De acordo com Anca-Couce et al. (2014) as modificações ocasionadas pela ocorrência de reações secundárias são feitas na decomposição de LIG-OH e LIG-CC, como mostra a Figura 2.28. O componente LIG lembra os componentes ativos nos esquemas anteriores. Mas, na modificação proposta por Anca-Couce et al. (2014), a produção de FE2MACR não é eliminada, como é feito com os açúcares. Este composto representa vários compostos fenólicos, os quais são produzidos em quantidades significativas na presença de sais minerais presentes na biomassa e nas reações secundárias de carbonização. As proporções de FE2MACR e os caminhos de fragmentação são mantidos os mesmos como no esquema original com uma interpolação polinomial que descreve a produção de FE2MACR de LIG como uma função da temperatura, Y_{13} ($Y_{13} = -3,68 \cdot 10^{-11} \cdot T^5 + 8,2619 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 - 6,890 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 2,6124 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 4,5911 \cdot T + 4,0398 \cdot 10^2$, T em °C). Os produtos das reações secundárias de carbonização, os quais são produzidos de ambos os produtos da reação de fragmentação e FE2MACR, são nomeados como $[(Vol. + Char)_{2,13}]$ no esquema modificado. As reações secundárias, também estão incluídas na reação R12 a partir de LIG-CC.

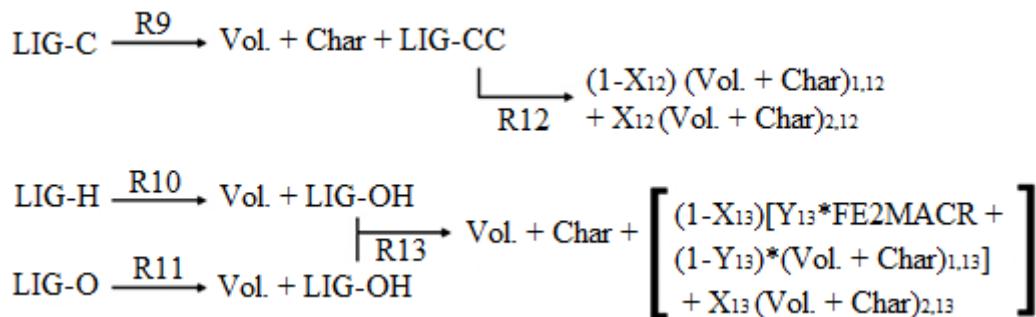


Figura 2.28: Cinética de decomposição da lignina com a presença de reações secundárias (ANCA-COUCE et al., 2014).

Tal como no caso da celulose, a eliminação de reações de R6, R7, R14 e R15 no esquema adaptado não afeta significativamente a evolução da perda de massa, apenas o rendimento de *char* na composição do produto final. No esquema original, o *char* não é apenas produzido em carbono puro, mas também de várias formas G{} como G{CO₂}, G{CO}, G{COH₂} e G{H₂} que reagem ainda a temperaturas mais elevadas produzindo CO₂, CO ou H₂.

2.6 Bio-óleo

No processo de pirólise rápida, o bio-óleo é o principal produto. De acordo com Bridgwater (2012) o bio-óleo possui uma coloração escura e a sua composição elementar se aproxima da biomassa. É composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos oxigenados e com uma proporção de água considerável, formada pelo teor de umidade original presente na biomassa e pela cinética de reação. Sólidos como o *char* também podem estar presentes no bio-óleo.

Bio-óleo pode ser considerado uma micro emulsão em que a fase contínua é uma solução aquosa de produtos originários da decomposição da holocelulose, que estabiliza a fase descontínua formada por macromoléculas de lignina pirolítica através de mecanismos, tais como ligação de hidrogênio. Acredita-se que o envelhecimento ou a instabilidade resultam de um colapso nesta emulsão. Em alguns aspectos, pode ser considerado análogo aos asfaltenos encontrados no petróleo (BRIDGWATER, 2012).

2.6.1 Características do bio-óleo

O bio-óleo de pirólise rápida apresenta um grande potencial e um enorme desafio por ser uma mistura complexa de compostos oxigenados, elevado teor de água que não são separados facilmente. A Tabela 2.4 mostra algumas propriedades importantes do bio-óleo. O bio-óleo possui certas características particulares que necessitam de algumas considerações para determinadas aplicações. Estas considerações estão resumidas na Tabela 2.5, com causas, efeitos e soluções.

Tabela 2.4: propriedades típicas de bio-óleo derivado da madeira (BRIDGWATER, 2012).

Propriedade física	Valores típicos
Teor de água	25%
pH	2,5
Peso específico	1,20
Analise elementar	
C	56%
H	6%
O	38%
N	0-0,1%
HHV	17 MJ/kg
Sólidos (<i>char</i>)	0,1%
Viscosidade (40 °C e 25% de água)	40-100mpas
Resíduo da destilação a vácuo	Até 50%

Tabela 2.5: Características do bio-óleo (BRIDGWATER, 2012).

Característica	Causa	Efeito
Acidez ou pH baixo	Ácidos orgânicos da degradação dos biopolímeros	Corrosão
Envelhecimento	Ocorrência de reações secundárias incluindo reações de polimerização	Aumento da viscosidade a partir das reações secundárias; potencial separação de fases
Metais alcalinos	Quase todos os metais alcalinos estão presentes no <i>char</i> , não é um grande problema; elevada presença de cinzas, separação incompleta de sólidos.	Erosão e corrosão; Incrustação; Danos a equipamentos
<i>Char</i>	Separação incompleta de <i>char</i> durante o processo	Envelhecimento do bio-óleo Sedimentação Inativação do catalisador Incrustação Contaminação por metais alcalino

Continuação Tabela 2.5

Cloro	Contaminantes presentes na biomassa	Contaminação do catalisador na etapa de melhoramento do bio-óleo
Nitrogênio	Contaminantes presentes na biomassa ricos em nitrogênio, tais como proteínas	Odor desagradável Contaminação do catalisador na etapa de melhoramento do bio-óleo Emissão de NO _x na combustão
Elevado teor de oxigênio	Composição da biomassa	Baixa estabilidade Baixo poder calorífico
Separação de fases ou não homogeneidade	Elevado teor de água Elevado teor de cinzas Baixa separação de char	Separação de fases Inconsistência no manuseio, armazenamento e processamento
Cheiro ou Odor	Aldeídos e outros compostos orgânicos voláteis, a partir da hemicelulose	Apesar de não ser tóxico, o cheiro é muitas vezes desagradável
Sólidos	Char Partículas do reator, como areia Partículas de contaminação da biomassa	Sedimentação
Enxofre	Contaminação da biomassa	Contaminação do catalisador na etapa de melhoramento do bio-óleo
Sensibilidade à temperatura	Reações incompletas	Decomposição irreversível do líquido em duas fases acima de 100 °C Aumento irreversível da viscosidade acima de 60 °C Potencial separação de fases acima de 60 °C
Viscosidade	Composição química do bio-óleo	Elevada e variável com o tempo Maior influência da temperatura em relação a hidrocarbonetos Alto custo de bombeamento
Teor de água	Reação da pirólise Teor de água na biomassa	Efeito complexo sobre a viscosidade e estabilidade: Elevado teor reduz o valor do aquecimento, a densidade, a estabilidade e aumenta o pH
Baixa razão de H/C	A biomassa tem baixa razão de H/C	Melhoramento para hidrocarbonetos é mais difícil
Corrosão	Fenólicos e aromáticos	Deterioração de juntas e vedações
Contaminação da biomassa	Problemas na colheita	Contaminantes presentes no solo que agem como catalisadores

2.6.1.1 Teor de água no bio-óleo

No que diz respeito à aplicação do bio-óleo na combustão, entre as características mais relevantes em sua composição está o seu elevado teor de água. De acordo com Bridgwater (2012) o bio-óleo contém quantidades variáveis de água, variando cerca de 15% (em peso), até um limite superior de cerca de 30 a 50% de água. Em relação a biomassa, tem-se uma especificação típica para a alimentação em um reator de pirólise de no máximo 10% de umidade em base seca.

Um elevado teor de água no bio-óleo contribui para a sua baixa densidade de energia, diminui a temperatura da chama adiabática e a temperatura de combustão, bem como diminui as taxas de reação de combustão devido à sua temperatura de vaporização e o calor específico na fase de vapor relativamente elevado. Além disso, o elevado teor de água causa dificuldades na ignição e aumenta o tempo de atraso da ignição, reduzindo a taxa de vaporização, que é uma questão essencial na utilização do bio-óleo em aplicações em motores de ignição por compressão (LEHTO et al., 2014).

Por outro lado, a adição de água reduz a viscosidade, o que é útil, e pode melhorar a estabilidade. Entretanto, reduz o poder calorífico, o que significa que mais bio-óleo será necessário para atender uma determinada função. O efeito da água é, por conseguinte, complexo e importante. É miscível com solventes polares tais como metanol, acetona, etc., mas totalmente imiscível em combustíveis derivados do petróleo (BRIDGWATER, 2012).

2.6.1.2 Densidade, viscosidade e envelhecimento do bio-óleo

A densidade do bio-óleo é muito alta, cerca de 1,2 kg/L, em comparação com o óleo combustível leve que possui densidade próxima a 0,85 kg/L. Isto significa que o bio-óleo tem cerca de 42% em base peso do teor energético do óleo combustível, mas 61% em base volumétrica. Isto tem implicações para a concepção e especificação de equipamentos, como bombas e atomizadores em caldeiras e motores. A viscosidade do bio-óleo tal como produzido pode variar desde valores baixos como $25\text{m}^2/\text{s}$ tanto para valores altos como $1000\text{m}^2/\text{s}$ (medido a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) ou mais, dependendo da matéria-prima e

do teor de água no bio-óleo (BRIDGWATER, 2012). O envelhecimento é um fenômeno bem conhecido, causado pela continuação das reações secundárias no líquido que se manifesta através de um aumento da viscosidade em relação ao tempo. As reações secundárias podem ser reduzidas ou controladas através da adição de álcoois, tais como etanol ou metanol.

2.6.1.3 Teor de sólidos

O teor de sólidos geralmente tem vários efeitos negativos sobre o bio-óleo. As partículas podem aglomerar-se durante o armazenamento e formar uma camada de lama na parte inferior do recipiente, bem como promover o envelhecimento do bio-óleo. Além disso, eles podem provocar corrosão em bombas, devido ao seu potencial de corrosão e entupimento (LEHTO et al., 2014).

2.6.1.4 Teor de oxigênio

O teor de oxigênio corresponde a 35 – 40 % no bio-óleo de pirólise rápida e ele está incorporado nos mais de 300 compostos que são identificados no bio-óleo. O elevado teor de oxigênio no bio-óleo aumenta sua imiscibilidade em combustíveis derivados de petróleo com elevado teor de hidrocarbonetos. O mais importante ainda é que a presença de oxigênio é responsável por contribuir com a instabilidade do bio-óleo (LEHTO et al., 2014).

2.6.1.5 Poder calorífico

O poder calorífico do bio-óleo é menor do que a metade que corresponde aos combustíveis derivados do petróleo (em base seca). Por exemplo, a gasolina tem um poder calorífico de 42,5 MJ/kg, o diesel 43,0 MJ/kg e o biodiesel de 37,2 MJ/kg. A consequência mais importante de um poder calorífico baixo diz respeito aos sistemas de combustão, que normalmente operam com combustíveis derivados do petróleo, sendo necessária uma taxa de fluxo mais elevada de bio-óleo para uma dada taxa de transferência de calor, com isso aumentando o consumo do combustível.

2.7 Char

O processo de pirólise rápida, envolvendo a degradação térmica da biomassa, possui como um dos principais produtos o *char*. O *char* é um resíduo sólido, que permanece após o desprendimento dos materiais voláteis liberados pela biomassa em processos conhecidos como carbonização ou pirólise. O *char* possui um histórico de aplicações, sendo utilizado como combustível sólido nas indústrias, catalisadores, adsorventes de contaminantes ou na remediação do solo. Quando aplicado ao solo recebe a denominação de *biochar*. A utilização do *char* é de fundamental importância na viabilidade econômica dos processos de pirólise rápida.

A Tabela 2.6 mostra de forma resumida os principais parâmetros importantes sobre a produção de *biochar* e suas características.

Tabela 2.6: Características do *biochar* produzidos por diferentes biomassas (AHMAD et al., 2014).

Biomassa	Temperatura Pirólise (°C)	Rendimento (%)	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	Área superficial (m ² /g)
Sabugo de milho	500	18,9	77,60	3,05	5,11	0,85	-
Palha de milho	450	15,0	33,20	1,40	8,60	0,81	12,0
	500	17,0	57,29	2,86	5,45	1,47	3,1
Serragem	450	-	72,00	3,50	24,41	0,08	-
	550	-	85,00	1,00	13,68	0,30	-
Soja	300	37,0	68,81	4,29	24,99	1,88	5,6
	700	21,6	81,98	1,27	15,45	1,30	420,3
Palha de soja	400	24,7	44,10	-	-	2,38	-
Casca de arroz	500	-	42,10	2,20	12,10	0,50	34,4
Casca de semente de algodão	350	36,8	77,00	4,53	15,70	1,90	4,7
	650	25,4	91,00	1,26	5,90	1,60	34,0
	800	24,2	90,00	0,60	7,00	1,90	322,0
Casca de amendoim	300	36,9	68,27	3,85	25,89	1,91	3,1
	700	21,9	83,76	1,75	13,34	1,14	448,2
Palha de trigo	400	34,0	65,70	4,05	-	1,05	4,8
	460	-	72,40	3,15	-	1,07	2,8
	525	-	74,40	2,83	-	1,04	14,2

Os rendimentos de *biochar* dependem muito do tipo de matéria-prima e das características que envolvem os processos de pirólise como: pirólise lenta ou rápida, temperatura de reação e taxa de aquecimento. Estes fatores são responsáveis por

promover alterações na estrutura morfológica e na área superficial do *biochar*. Em alguns casos o rendimento elevado de *biochar* está diretamente relacionado com a presença de materiais inorgânicos presentes na biomassa. Raveendran et al., (1995) relataram um elevado rendimento de *biochar* a partir da casca de arroz, casca de amendoim, coco e palha de trigo, que apresentaram em sua estrutura níveis mais elevados de K e Zn.

De acordo com Qian et al. (2015) recentemente o *biochar*, tem recebido atenção crescente para o seu uso em diversas aplicações. A aplicação mais comum do *biochar* é na correção do solo, atenuando as emissões de gases causadores do efeito estufa e melhorando a “saúde” do solo. Outras aplicações que incluem a sua utilização referem-se ao uso deste sólido como um precursor para a produção de catalisadores e adsorventes de contaminantes. Estas novas aplicações de alto valor ainda estão em sua fase inicial, e é necessária uma maior investigação e desenvolvimento para se chegar à comercialização deste produto.

2.7.1 Aplicações do *biochar*

A seguir tem-se um resumo das principais vantagens e desvantagens de cada aplicação do *biochar*:

a) Catálise

Em processos de catálise, o *biochar* pode ser aplicado na produção de biodiesel e na síntese de Fischer-Tropsch. Esta aplicação tem como vantagem a facilidade de reciclar metais suportados e também na utilização do *biochar* como co-catalisador de baixo custo. Tem como desvantagem uma baixa eficiência e baixa resistência a abrasão em comparação com catalisadores comerciais (QIAN et al., 2015).

Dehkhoda et al. (2010) estudaram a capacidade dos catalisadores à base de *char* para agir nas reações de transesterificação de óleos vegetais e na esterificação de ácidos graxos livres na produção de biodiesel. Dois catalisadores ácidos à base de *char* foram preparados por sulfonação com ácido sulfúrico concentrado e fumegante. O catalisador sulfonado com o ácido sulfúrico concentrado demonstrou uma conversão considerável nas reações de esterificação dos ácidos graxos livres, embora apresentando uma atividade de transesterificação limitada. Entretanto, utilizando o reagente de sulfonação mais forte, no caso o ácido sulfúrico fumegante, este resultou em uma

atividade muito mais elevada de transesterificação em comparação com o catalisador sulfonado com o ácido sulfúrico concentrado.

b) Correção do solo

As correções e melhorias acarretadas no solo pelo *biochar* ocorrem devido ao aumento no sequestro de carbono e atuando como um condicionador orgânico do solo. Este tipo de aplicação tem como principais vantagens: promover a estruturação do solo, ser um material de baixo custo e um recurso sustentável, promover a retenção de água e nutrientes, contribui na redução do consumo de fertilizantes, reduzir a emissão de gases do efeito estufa e as perdas de nutrientes. A desvantagem deste processo ocorre devido a uma possível presença de metais pesados no *biochar* e a contaminação do solo por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos gerados no processo de pirólise (QIAN et al., 2015).

Zhang et al. (2012) realizaram experimentos de campo por um período de 2 anos (2009 - 2010), referentes a aplicação de casca de arroz e *biochar* no solo. O objetivo foi investigar os efeitos do *biochar* na produção de arroz e nas emissões de gases do efeito estufa. Os experimentos de campo foram realizados com variações nas concentrações de *biochar* na ordem de 0, 10, 20 e 40 t/ha. As emissões de CO₂, CH₄ e N₂O foram monitoradas, com intervalos de 7 dias, ao longo de toda a cultura de arroz. Os resultados mostraram que a aplicação do *biochar* no solo, o pH, teor de carbono, nitrogênio total, bem como produção de arroz aumentaram, mas a densidade do solo diminuiu consideravelmente nos ciclos de crescimento do arroz. No entanto, a emissão de N₂O foi reduzida de forma significativa e a emissão de CO₂ mostrou-se inalterada ao longo dos dois ciclos, enquanto que a intensidade do efeito do *biochar* na emissão de CH₄ diminuiu no segundo ciclo.

c) Célula de combustível

Nesta aplicação o *biochar* é utilizado como um combustível na geração de energia elétrica em uma célula de combustível através de reações eletroquímicas. A principal vantagem desta aplicação é que o *biochar* é um combustível renovável em comparação com o carvão mineral. Entretanto, o elevado teor de cinzas e a baixa tensão e potência são as principais desvantagens na utilização do *char* para esta tecnologia (QIAN et al., 2015).

Ahn et al. (2013) estudaram a utilização do *char* em uma célula de carbono direto (DCFC). Esta aplicação apresenta muitas vantagens porque o DCFC é um sistema de alta eficiência e o *char* é um material que apresenta em sua estrutura carbono livre e regenerativo. Foram empregadas diversas técnicas analíticas para analisar as características dos combustíveis, os seus efeitos sobre o desempenho da célula, e as reações eletroquímicas entre os combustíveis e os eletrólitos no sistema.

As características morfológicas e de textura do *char* foram semelhantes as do carvão mineral utilizado como combustível para um sistema DCFC, apesar de o *char* apresentar um teor de carbono menor. Dois tipos diferentes de carvão mineral (betuminoso e sub-betuminoso) e *biochar* foram preparados para investigar a utilização de um material como alternativa em um sistema DCFC. Uma avaliação prática dos combustíveis utilizados no sistema DCFC foi realizada, e quando se utiliza o *char*, a densidade de potência máxima foi de 60-70% em relação ao valor correspondente para o carvão mineral sob as mesmas condições. O desempenho do *char* foi melhorado por agitação. Também foi discutida a possibilidade de sua aplicação prática.

d) Adsorvente de contaminantes

O *char* é utilizado para a adsorção de contaminantes orgânicos e metais pesados presentes no solo e na água. Possui como principais vantagens: baixo custo; é um recurso abundante e utilizado de forma sustentável; há a presença de compostos oxigenados na superfície do *biochar* que facilita a adsorção. A desvantagem deste processo deve-se à eficácia na remediação de contaminantes orgânicos e inorgânicos que ainda é incerta e à persistência na presença de metais pesados (QIAN et al., 2015).

Atualmente, o carvão ativado, o que é o carvão tratado com oxigênio para aumentar a microporosidade e a área superficial, é o adsorvente carbonáceo mais utilizado. O termo "ativado" é utilizado para descrever a área superficial do carvão que foi aumentada através de tratamento térmico ou químico. *Biochar* é muito semelhante ao carvão ativado no que diz respeito à elevada área superficial. Estas características semelhantes com o carvão ativado têm atraído a atenção de vários pesquisadores para o uso do *biochar* no tratamento de água e na descontaminação do solo. Além disso, o *biochar* contém uma fração não carbonizada que pode interagir com os contaminantes do solo. Essa fração refere-se ao teor de oxigênio presente no *biochar*, identificado através de grupos carbonilas, hidroxilas

e grupos funcionais de origem fenólica que formam ligações químicas com os contaminantes. Estas características multifuncionais do *biochar* mostram o seu potencial como um adsorvente muito eficaz na remoção dos contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no solo e na água. Os diferentes mecanismos propostos por Ahmad et al. (2014) que descrevem a forma de interação do *biochar* com contaminantes orgânicos encontram-se na Figura 2.29.

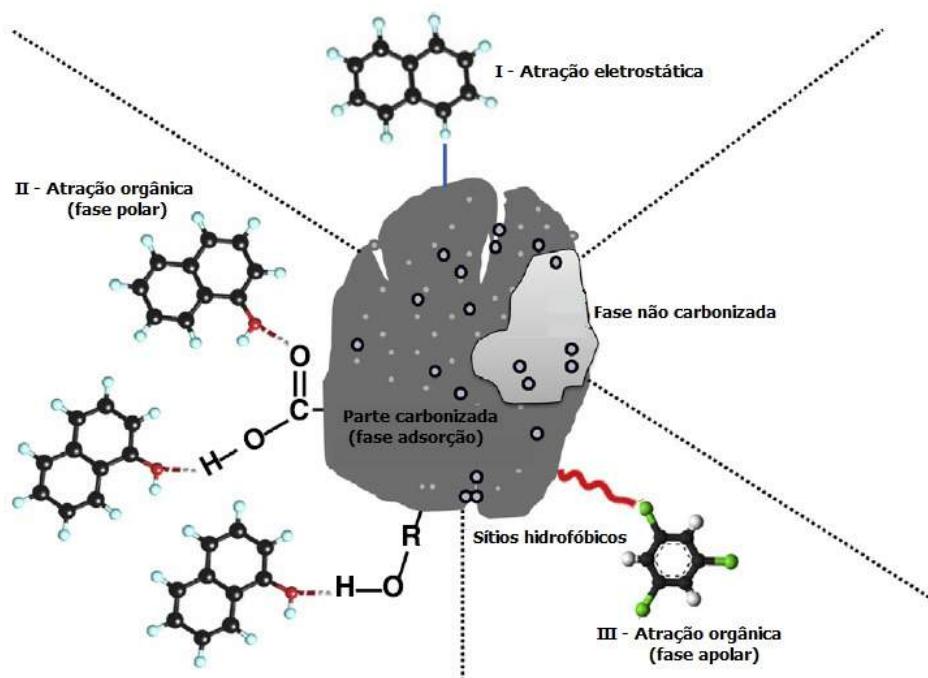


Figura 2.29: Mecanismo de interação do *biochar* com os contaminantes orgânicos (AHMAD et al., 2014).

Contaminantes inorgânicos, particularmente metais, se originam principalmente a partir de diversas fontes antropogênicas, tais como mineração, fundição, adubos, esterco animal, pesticidas, fábricas de baterias, águas residuais e lodo de esgoto. Ao contrário dos contaminantes orgânicos, os metais não são biodegradáveis e a sua disponibilidade no solo o torna altamente tóxico para os organismos vivos (AHMAD et al., 2014). Com isso, o biochar tem sido utilizado em diversas aplicações para adsorção de metais inorgânicos presentes no solo e água. Os autores propuserem alguns mecanismos de interações entre o biochar e os metais inorgânicos, que encontram-se de forma detalhada na Figura 2.30.

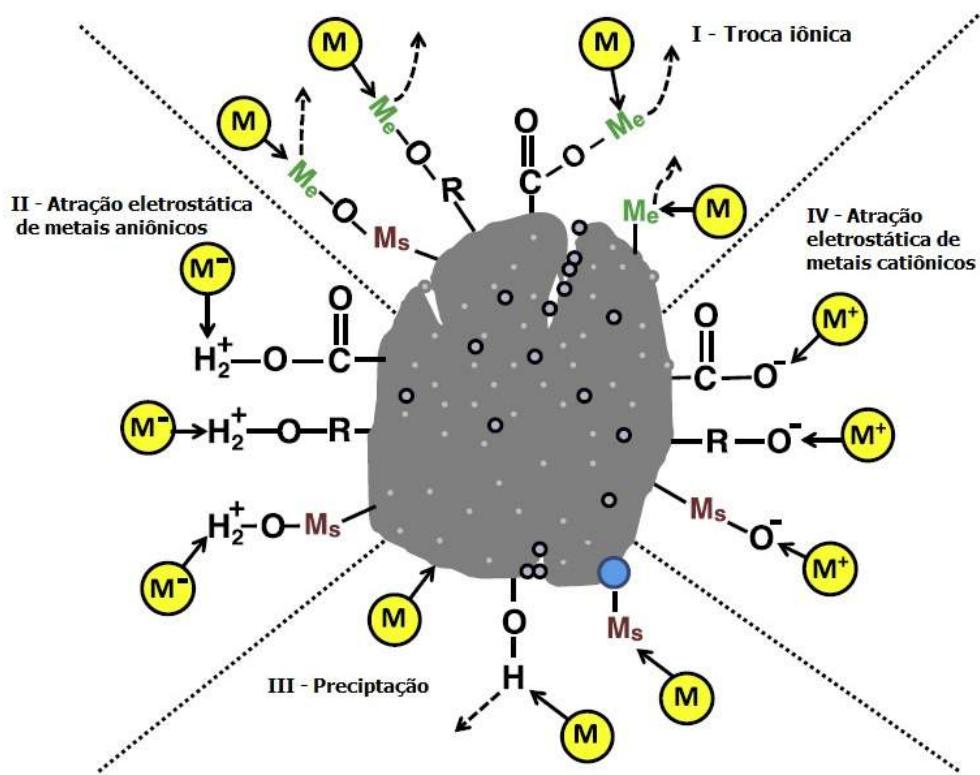


Figura 2.30: Mecanismos de interação entre o *biochar* e os metais inorgânicos (AHMAD et al., 2014).

Alguns trabalhos tem se destacado na utilização do *biochar* como adsorvente. Oleszczuk et al. (2012) determinaram a influência do *biochar* e carvão ativado sobre a concentração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PHA's) dissolvidos livremente nos lodos de esgoto. Dois tipos de *biochar* foram utilizados nos experimentos. Um *biochar* derivado da palha de milho obtido pelo processo de pirólise lenta à 600 °C. O outro *biochar* é derivado de resíduos gerados na fábrica de papel em um processo de pirólise lenta a 600 °C. Também foram utilizados dois tipos de carvão ativado, um a base de betume e o outro a base de casca de coco. A adição de *biochar* ou carvão ativado ocasionou uma diminuição significativa na concentração PHA's dissolvidos livremente. Dependendo da adição, a redução de PHA's variou de 56 a 95% para o carvão ativado e de 0 a 57% para o *biochar*. Eles concluíram que tanto o carvão ativado como o *biochar* são eficazes na redução das concentrações de PHA's. O *biochar* é um recurso valioso, no entanto, a sua utilização eficaz requer uma investigação mais aprofundada de sua estrutura e propriedades. Por isso, a investigação sobre a caracterização das propriedades do *biochar* e sua relação com as condições de reação

utilizadas para sua produção são fundamentais para a otimização das propriedades do *biochar* para a sua eficácia em qualquer aplicação.

2.7.2 Perspectivas para a aplicação do biochar

De acordo com Qian et al. (2015) o potencial para utilizar *biochar* para várias aplicações depende de suas propriedades. A morfologia da superfície, como a distribuição dos poros, área superficial e funcionalidade de superfície, são propriedades essenciais para que o *biochar* possa ser utilizado de forma eficaz como catalisadores e adsorventes. O teor de cinzas do *biochar*, tal como os metais alcalinos e alcalinos terrosos, também podem afetar o desempenho do catalisador. Para o *biochar* utilizado para a correção do solo, o conteúdo mineral e a área superficial do *biochar* podem desempenhar papel importante na melhoria da qualidade do solo. No entanto, as relações entre as propriedades do *biochar* e seus efeitos sobre a melhoria do desempenho em várias aplicações ainda não são bem compreendidos.

Capítulo 3

3. Materiais e métodos

Neste capítulo são descritos os procedimentos metodológicos adotados para a realização da caracterização das partículas de casca de soja e areia, pirólise analítica, pirólise rápida em um reator de leito fluidizado e análise do bio-óleo e *char* gerados no processo.

3.1 Introdução

As propriedades da biomassa, muitas vezes formam a base para a seleção da tecnologia de conversão mais adequada. Dependendo dessas propriedades, uma fonte de biomassa pode não ser adequada para os processos de conversão. As características das biomassas são influenciadas pela sua origem e pelo processamento pré-conversão. Portanto, algumas análises físicas como: análise granulométrica, análise de imagem para identificação de tamanho e forma; densidade real, *bulk* e aparente; e algumas análises químicas como: estimativa do poder calorífico, análise elementar, teor de umidade, extratíveis, voláteis e cinzas; teores de celulose, hemicelulose e lignina, foram realizadas para a caracterização da casca de soja.

3.2 Caracterização das partículas

3.2.1 Casca de soja

A casca de soja foi cedida pela empresa Cargill Agrícola S/A, unidade de Uberlândia-MG. A amostra foi triturada em um moinho de facas e em seguida peneirada e classificada.

3.2.2 Análise dinâmica de imagem

Imagens dinâmicas digitais foram empregadas para obter as distribuições de tamanho e forma das partículas presentes nas amostras de casca de soja, passante pela

peneira de 1000 μm e retida na de 500 μm , e areia, passante pela peneira de 600 μm e retida na peneira de 300 μm . O equipamento empregado nas análises foi o CAMSIZER®. As análises foram realizadas em triplicata para garantir a reproduzibilidade das análises. O *software* do equipamento permite armazenar e processar com rapidez uma grande quantidade de imagens de dimensões projetadas das partículas.

Para a realização das análises no *CAMSIZER®*, as partículas são alimentadas a partir de um funil; através da dosagem do alimentador, a amostra é transportada para a área de medição. A quantidade da amostra direcionada para a área de medição é definida pelos ajustes automáticos da altura do funil e pela amplitude de vibração do alimentador, ambos controlados pelo *software* do equipamento. As partículas caem na região de medição, entre uma fonte de luz e duas câmeras digitais “*full-frame*”. Uma câmera básica registra a distribuição para grandes áreas e uma câmera com *zoom* faz o mesmo para pequenas áreas. As imagens digitais são processadas em tempo real, com limites de medição linear entre 30 μm a 30 mm. A sensibilidade de medida do equipamento é de 0,1 μm e a taxa de aquisição de aproximadamente 60 imagens/s.

O diâmetro da partícula foi calculado de acordo com o diâmetro mínimo de Martin (D_{Mamin}). Para se obter a estimativa do diâmetro Martin (D_{Ma}), a partícula é dividida em duas áreas projetadas iguais e o comprimento da corda dividindo as áreas é o D_{Ma} , enquanto a menor medida de comprimento é o D_{Mamin} como é mostrado na Figura 3.1.

Os comprimentos das partículas foram medidos pelo diâmetro máximo de Feret (D_{Femax}). O diâmetro de Feret (D_{Fe}) é a distância entre duas tangentes colocadas perpendicularmente à direção de medição. O diâmetro médio de Feret para uma partícula convexa é o diâmetro do círculo com a mesma circunferência, que é representado na Figura 3.1, (ALLEN, 1997). A esfericidade ϕ das partículas compreende a relação entre a área da partícula e seu perímetro e é medida segundo a Eq. (3.1):

$$\phi = \frac{4\pi A}{P^2} \quad (3.1)$$

sendo P e A o perímetro e a área da circunferência de mesma área de projeção da partícula, respectivamente. Para uma esfera ideal ϕ é igual a 1,0; para outras partículas é

menor que 1,0 (ALLEN, 1997). A Figura 3.1 mostra a representação do elipsoide de mesma área projetada da partícula, utilizada para cálculo de A e P .

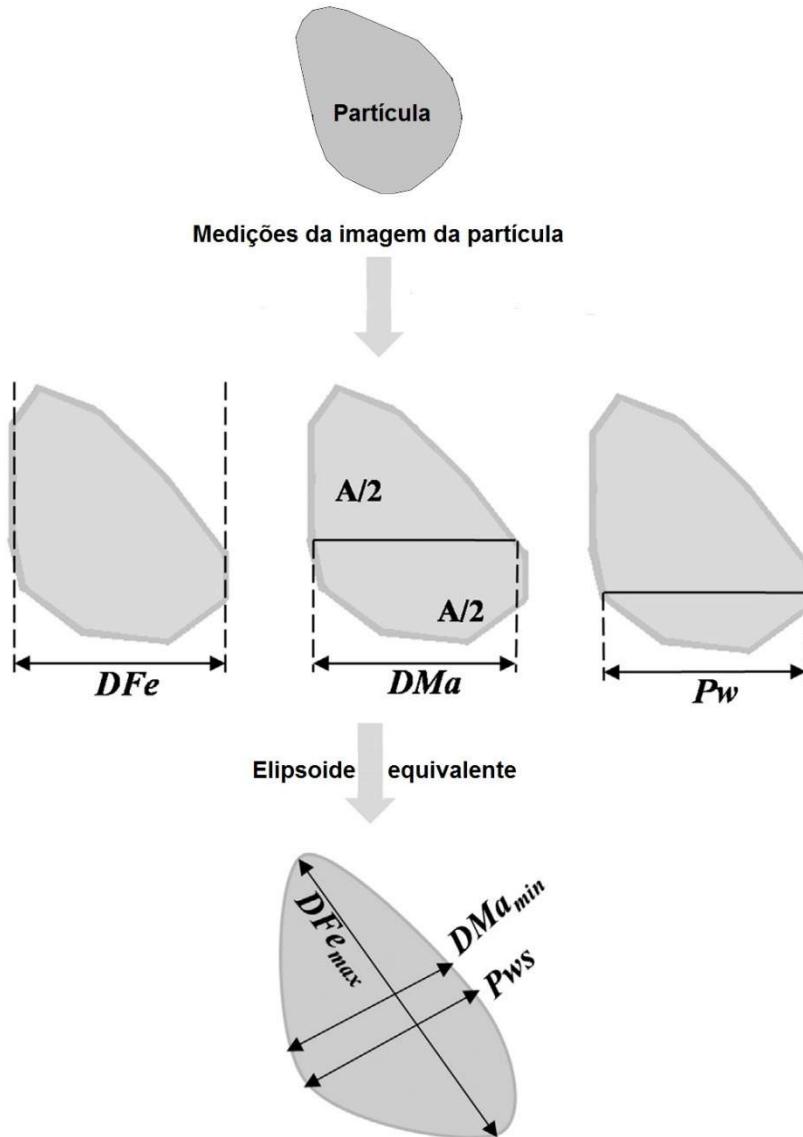


Figura 3.1: Representações das medidas: D_{Fe} , D_{Ma} , P_w , elipsoide com a mesma área do projeção de partículas (CARDOSO et al., 2013).

A razão de aspecto AR foi calculada de acordo com a Eq. (3.2), sendo $P_{ws_{min}}$ a largura da partícula, um valor similar ao diâmetro encontrado no peneiramento (ALLEN, 1997). O valor de $P_{ws_{min}}$ é determinado medindo-se a menor corda dentre as maiores cordas (P_w) que passam pela projeção da partícula na direção de medição, como mostra a Figura 3.1. Para uma esfera ideal o valor de AR é o menor possível; 1,00.

$$AR = \frac{D_{Fe_{max}}}{P_{ws_{min}}} \quad (3.2)$$

O *CAMSIZER* aplicado à caracterização de tamanho e de forma de partículas captura imagens dessas partículas em duas dimensões. Porém, partículas são objetos tridimensionais complexos, o que vale dizer que as imagens bidimensionais dessas partículas, dependem da direção de observação. Dessa forma, para descrever o tamanho e forma de partículas individuais, utilizando imagens de duas dimensões, algumas simplificações nos cálculos são empregadas. A resolução das imagens geradas é parte determinada pelo número e tamanho dos pixels no detector. A detecção de uma partícula ocorre quando ao menos metade de um pixel é coberta por sua projeção. Portanto, o detector não captura uma imagem perfeita da partícula, mas sim uma reconstituição da imagem empregando pixels quadrados. Assim, as medições realizadas utilizam a imagem reconstituída da mesma, como pode ser observado na Figura 3.1.

Como dito anteriormente, a área projetada da partícula é dependente da direção, assim diversas definições de tamanho e forma podem ser calculadas. Considerando que a técnica de análise de imagem emprega, usualmente, um grande número de observações e informações, pode-se ao final obter valores estatisticamente corretos e fisicamente confiáveis (CARDOSO et al., 2013).

Para se estimar valores de comprimento, diâmetro, razão de aspecto e circularidade para cada amostra analisada foram considerados 50% de volume para cada curva de distribuição. Assim, para cada amostra, 50% em volume das partículas possuem comprimentos menores que L_{50} , diâmetros menores que d_{50} , razões de aspecto menores que AR_{50} e circularidades menores que Rd_{50} . Foram avaliadas em cada análise entre 3600 e 90000 imagens, em cada imagem foram analisadas de 1 a 20 partículas, dependendo do tamanho das mesmas e da dispersão da amostra.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Para a realização das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da casca de soja, passante pela peneira de 1000 μm e retida na de 500 μm , e *char*, material não peneirado, utilizou-se o microscópio da Marca Carl Zeiss, Modelo: EVO MA 10. O microscópio eletrônico de varredura produz uma imagem tridimensional da superfície das amostras e a imagem é visualizada por meio de um computador acoplado ao microscópio. Os elétrons “varrem” a superfície externa do material. À medida que o feixe de elétrons vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são

os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia-MG, Faculdade de Engenharia Química.

3.2.4 Densidade aparente

As determinações das densidades aparentes das biomassas e areia foram feitas através da técnica de picnometria. Para a biomassa, o fluido utilizado foi o éter de petróleo ($\rho = 645 \text{ kg/m}^3$), e no caso da areia foi utilizada água como fluido. Inicialmente foi medida a massa do picnômetro vazio (m_p), após ter sido colocado em uma estufa à 105 °C e resfriado em um dessecador, em seguida colocou-se éter de petróleo, no caso da casca de soja, ou água, no caso da areia, até o menisco, a massa (m_{p+a}) e a temperatura foram medidas a fim de se identificar o volume do picnômetro (V_{p+a}). Após esses procedimentos, a água foi retirada do picnômetro e ele foi levado novamente à estufa para que ocorresse a secagem. Depois de esfriado no dessecador, adicionou-se uma fina camada de sólidos ao picnômetro e essa massa foi medida (m_{p+sol}). Foi adicionada uma quantidade de água suficiente para completar a metade do volume do picnômetro e então foi levado a uma manta aquecedora para que a agitação térmica expulsasse as bolhas. Em seguida a suspensão esfriou e os sólidos se decantaram. Após a decantação dos sólidos, completou-se o volume do picnômetro com éter/água e ele foi pesado ($m_{p+a+sol}$), a temperatura também foi medida. A massa de água adicionada foi obtida pela diferença entre a massa do picnômetro com água e sólidos e a massa do picnômetro com sólidos, conhecendo-se a temperatura, encontrou-se o volume de água adicionada, através da densidade da água (ρ_a). A diferença entre o volume total e o volume de água adicionado fornece o volume dos sólidos, e como a massa deles foi medida, determinou-se a densidade aparente dos sólidos (ρ_{ap}).

$$\rho_{ap} = \frac{\rho_a(m_{sol})}{m_{p+a} + m_{sol} + m_{p+a+sol}} \quad (3.3)$$

3.2.5 Densidade real

O picnômetro de gás determina o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido (WEBB e ORR, 1997). Normalmente utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor.

O picnômetro de Hélio é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos (por calibração prévia): a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão, ligadas por uma válvula (válvula de expansão). A massa volumétrica é automaticamente calculada pelo aparelho, através da relação entre a massa do sólido (introduzida como dado de entrada) e o volume da câmara.

As densidades reais das amostras de casca de soja, passante pela peneira de 1000 μm e retida na de 500 μm , e areia, passante pela peneira de 600 μm e retida na peneira de 300 μm , foram obtidas através do picnômetro de gás Hélio, da marca *Micromeritics*, modelo *AccuPyc* 1330, as amostras foram secadas numa estufa a uma temperatura de 105°C, por um período de 24 horas. Em seguida, essas amostras foram esfriadas em um dessecador e com isso foram realizadas as medidas das densidades.

3.2.6 Densidade *bulk*

A densidade *bulk* ou volumétrica é dada pela razão entre a massa e o volume do leito empacotado de partículas, dada por:

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{m}{V_{\text{bulk}}} \quad (3.4)$$

O método mais empregado na determinação da densidade *bulk* é a utilização de um recipiente graduado, preenchido com uma massa conhecida da amostra e nivelando-se a superfície para a medida da altura. Utilizando-se uma proveta de 100 mL, determinou-se a massa da amostra para o volume correspondente. Através da razão entre a massa de partículas e o volume da proveta foi possível determinar a densidade *bulk* ou volumétrica (Equação 3.4).

3.2.7 Poder calorífico

A principal propriedade a ser determinada para um combustível é o seu poder calorífico, pois este indica a energia disponível no material. A quantidade de calor liberado durante a combustão de uma unidade de massa ou volume de um combustível a temperatura ambiente é denominada poder calorífico e pode ser dividida em duas categorias: poder calorífico superior e poder calorífico inferior. Segundo a ABNT NBR 8633/84, o poder calorífico superior é a soma da energia liberada na forma de calor e a energia empregada para vaporizar a água presente no material. O poder calorífico inferior é a energia liberada na forma de calor (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1984).

Para a análise do poder calorífico superior, a casca de soja foi peneirada e o material analisado foi o passante pela peneira de 40 mesh e retido na abertura de 60 mesh. Em seguida, o material foi seco em estufa, à temperatura de 105 °C. As análises de poder calorífico superior foram realizadas em réplica, em um calorímetro da marca IKA, modelo C200, conforme a ABNT NBR 8633/84 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1984). A sensibilidade de medida da bomba calorimétrica utilizada é de 1 J/g.

As medidas de poder calorífico superior foram realizadas na Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências Florestais.

3.2.8 Análise elementar

Para realizar a análise elementar da biomassa, *char* e bio-óleo utilizou-se o equipamento *PerkinElmer precisanaly Series II CHNS/O*. A massa analisada foi de 2mg para cada amostra e três amostras foram analisadas, sendo o resultado final o valor médio entre elas. Por meio da análise elementar determinou-se o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e por diferença, o teor de oxigênio do material. A sensibilidade de medida do equipamento utilizado é de 0,01%.

A análise de cada amostra foi realizada separadamente. Os gases empregados foram o hélio para o arraste e oxigênio para a ignição. A temperatura do tubo de combustão, localizado no interior do equipamento, no momento do posicionamento da amostra no carrossel, foi de 1150 °C. Após a combustão, os gases foram transportados por arraste para o tubo de redução e foram separados por uma coluna de dessorção a

temperatura programada, as análises qualitativa e quantitativa foram realizadas por um detector de condutividade térmica. Os elementos foram quantificados em porcentagem. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia-MG, Instituto de Química.

3.2.9 Análise Imediata

O procedimento adotado para a determinação da análise imediata da casca de soja foi a ABNT NBR 8112 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1986). De acordo com a norma foram determinados os teores de umidade, cinza e materiais voláteis. Os ensaios foram realizados em triplicata, para garantir a reproduutibilidade dos mesmos. Para a determinação do teor de umidade pesou-se 500 g de casca de soja. A amostra foi colocada em uma estufa à 105 °C até que a massa da amostra ficasse constante. A amostra foi retirada da estufa e colocada no dessecador para resfriamento e foi pesada com a mesma precisão adotada anteriormente.

Em relação ao teor de cinzas; pesou-se 1,0 g de amostra de casca de soja, isenta de umidade e com granulometria inferior a 0,21 mm. A amostra foi colocada em um cadiño sem tampa em uma mufla previamente aquecida à 700 °C. A amostra foi retirada da estufa e colocada no dessecador para resfriamento e determinou-se a massa final.

Para a determinação do teor de materiais voláteis, pesou-se 1,0 g de amostra de casca de soja, isenta de umidade e com granulometria inferior a 0,21 e superior a 0,15 mm. A amostra foi colocada em um cadiño com tampa em uma mufla previamente aquecida a 900 °C. A amostra foi retirada da estufa e colocada no dessecador para resfriamento e determinou-se a massa final.

O teor de carbono fixo é medido de forma indireta, obtido pela soma dos teores de umidade, cinza e materiais voláteis. A soma percentual dos componentes presentes na biomassa é igual a 100%.

3.2.10 Composição Química

Para a realização das análises de conteúdos de hemicelulose, celulose, lignina e extractivos, a amostra de biomassa analisada era passante pela peneira de 40 mesh. O teor de extractivos foi estimado segundo a ABNT NBR 14853 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010a), realizando-se extração com etanol,

tolueno e diclorometano. As percentagens de celulose e hemicelulose foram estimadas segundo o procedimento descrito por Leplé et al. (2007) e a amostra (cerca de 200mg) inicialmente foi deslignificada, como exposto por Leplé et al. (2007). Logo após, foi lavada duas vezes com 50 mL de ácido acético glacial, seguido por uma lavagem com 50mL de acetona; após a primeira extração, todo o processo de deslignificação foi repetido e depois a amostra foi seca no forno a 500 °C. Uma pequena parcela de holocelulose (celulose+hemicelulose) foi testada pela análise de micro-Klason, para garantir que o teor de lignina fosse baixo. O teor de lignina insolúvel foi obtido através do procedimento adotado pela norma ABNT NBR 7989 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010b), utilizando-se ácido sulfúrico como solvente. As análises e réplicas foram realizadas no Departamento de Ciências Florestais-ESALQ/USP.

3.3 Procedimento experimental

3.3.1 Análises Termogravimétricas

As análises de termogravimetria para a casca de soja e char foram realizadas em um analisador termogravimétrico modelo TGA/DTG-60H, marca *Shimadzu*, sob o fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio gasoso (N₂), de elevada pureza (99,999), a uma taxa de 30mL/min.

Para as análises termogravimétricas da casca de soja e *char* utilizaram-se as partículas passantes pela peneira de 100 *mesh*, visando minimizar os problemas de transferência de calor. Aproximadamente 14 mg de amostras foram utilizadas nas análises.

Nas análises, o material foi aquecido a 100 °C, com taxa de aquecimento de 50 °C/min (a taxa máxima de operação do equipamento), e mantido a essa temperatura por 30 min, para eliminar a umidade. Após a secagem, o material foi aquecido a 900 °C para avaliação da degradação térmica. Quatro taxas de aquecimento foram utilizadas: 10, 15, 20 e 25 °C/min para a casca de soja; e uma taxa de 5 °C/min para o *char*. Diferentes taxas de aquecimento foram empregadas na tentativa de minimizar efeitos de transferência de calor e massa nos cálculos de parâmetros cinéticos.

Dados de peso, tempo e temperatura foram registrados usando o *software* do TGA, gerando dados de perda de massa (TG) e perda diferencial de massa (DTG). Os

dados referentes os primeiros 30 min de reação não foram processados, assim as variações de massa devido à perda de água não foram consideradas.

3.3.2 Pirólise analítica

Uma das técnicas comumente aplicadas a pirólise é a cromatografia gasosa. A cromatografia gasosa acoplada a um detector permite a identificação de vários compostos em uma mesma amostra e identifica concentrações em níveis de ppm e ppb.

A eluição é a técnica empregada na cromatografia gasosa, um fluxo gasoso contínuo passa pela coluna, formando uma mistura com a amostra vaporizada, na qual é arrastada. Uma vez que a amostra atinge a coluna cromatográfica, o processo de separação se inicia. Os componentes da amostra são separados e passam por um detector, que gera um sinal para um sistema de registro e tratamento de dados, os resultados são mostrados em um cromatograma. O tempo necessário para um componente injetado na coluna cromatográfica eluir é chamado de tempo de retenção. A separação baseia-se nos diferentes tempos de retenção dos componentes da mistura. Estes tempos de retenção são diferentes, porque a separação de cada componente entre as duas fases, móvel e estacionária, são diferentes.

O programa de temperatura da coluna é um parâmetro importante para a cromatografia gasosa, já que pode melhorar a separação e diminuir o tempo de análise. O programa consiste em começar a análise em temperaturas menores para que substâncias com baixos pontos de ebulição possam eluir gerando picos separados, no decorrer da análise a temperatura é incrementada visando diminuir a retenção de compostos com altos pontos de volatilização.

Dois tipos básicos de colunas são conhecidas: recheadas ou capilares. As recheadas são constituídas por vidro, aço inox ou cobre, com diâmetros internos de 1 a 4 mm, são recheadas com uma fase estacionária sólida ou líquida (dispersa em um suporte sólido). As colunas capilares são compostas de sílica fundida e possuem diâmetros entre 0,1 e 0,75 mm; apresentam fase estacionária (película) espalhada ou imobilizada na parede interna do capilar. Espectrômetros de massa são usados como detectores em cromatografia gasosa, pois oferecem uma capacidade de identificação de compostos com excelente sensibilidade. A análise por espectrometria de massa começa com um processo de ionização. Esta ionização ocorre na fonte de íons do massas, quando a amostra é introduzida em meio gasoso. A separação dos íons, com massas atômicas

diferentes, é realizada por um dispositivo chamado analisador de massas e o resultado é um espectro de massas.

a) Pirólise analítica da casca de soja

De acordo com Cardoso e Ataíde (2013) para minimizar problemas de transferência de calor e massa, reduzindo efeitos de gradiente de temperatura dentro da amostra, as partículas utilizadas na micropirólise devem ser finas e passantes por peneiras de 100 *mesh*. Portanto, a amostra de casca de soja foi triturada em um moinho de facas e em seguida peneirada.

A micropirólise rápida das amostras foi realizada no equipamento CDS 5200. O micropiroliador consiste de uma resistência de platina que pode ser aquecida até 1200 °C com taxa de aquecimento máxima de 20 °C/ms. Uma pequena quantidade (na ordem de μg) de casca de soja foi inserida em um capilar de quartzo, juntamente com lã de vidro (inerte), para impedir que a amostra se movimentasse e assim permanecesse no centro do capilar; a amostra foi posicionada na resistência de platina e levada ao micropiroliador, de acordo com a Figura 3.2. O gás inerte empregado na micropirólise foi hélio (pureza 99.999). A taxa de aquecimento utilizada nas análises foi de 20 °C/ms. As temperaturas de reação foram de 450, 550, 650 e 750 °C. Após atingir a temperatura final a resistência permaneceu aquecida por 10 s. As condições de pirólise adotadas, taxa de aquecimento e tempo de aquecimento da resistência foram escolhidas de acordo com literatura prévia (CHIANTORE et al., 2009; QIANG et al., 2009; LU et al., 2011; CARDOSO e ATAÍDE, 2013).

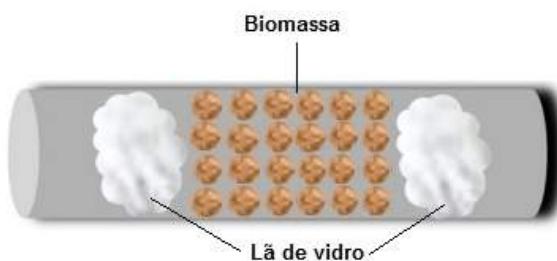


Figura 3.2: Esquema do capilar de quartzo contendo a amostra no micropiroliador, adaptado de Zhang et al., (2014).

A interface do pirolisador foi programada para permanecer à 75°C na condição de *standby* e ser aquecida à 300 °C no momento da pirólise; após o aquecimento à temperatura de 300 °C era mantida por 1 min. A linha de transferência pirolisador/GC e a válvula do pirolisador permaneceram à 280 °C. Para cada amostra, as análises foram realizadas em triplicata para garantir a reproduzibilidade dos resultados.

Os vapores gerados pela micropirólise da casca de soja foram analisados com o auxílio de um cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massas (GC/MS QP2010 Plus). A coluna capilar utilizada para as análises foi a Rx-1ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Gás hélio com elevado grau de pureza (99,999) foi utilizado como gás de arraste com fluxo na coluna de 1,56 mL/min. Durante as análises, a temperatura do injetor foi mantida à 300 °C, as temperaturas da interface e da fonte de ionização permaneceram em 250 °C. A razão de *split* empregada foi de 1:100. A programação de temperatura utilizada no forno do cromatógrafo foi a seguinte: temperatura inicial de 40 °C, com uma rampa até 80 °C a uma taxa de 5 °C/min; em seguida, uma rampa até 250 °C com taxa de 5 °C/min; por fim a temperatura de 250°C foi mantida durante 10 min. O processamento dos dados foi realizado com a biblioteca de compostos NIST versão 05 e apenas os compostos com índice de similaridade (IS) maior que 80% foram registrados. Assim, considerando os cromatogramas gerados (tréplicas), os valores médios das porcentagens de área de pico referentes a determinados compostos foram calculados, além dos valores de desvio padrão.

Para realizar a quantificação de compostos utilizando-se GC/MS, a calibração com padrões é necessária. No entanto, a área do pico cromatográfico de um composto é considerada linear com a sua quantidade e a porcentagem da área do pico linear com o seu conteúdo (LU et al., 2011). Assim, considerando os cromatogramas gerados (tréplicas), os valores médios das porcentagens de área de pico referentes a determinados compostos foram calculados, além dos valores de desvio padrão. A Figura 3.3 mostra sistema Py-CG/MS empregado nas análises de micropirólise.

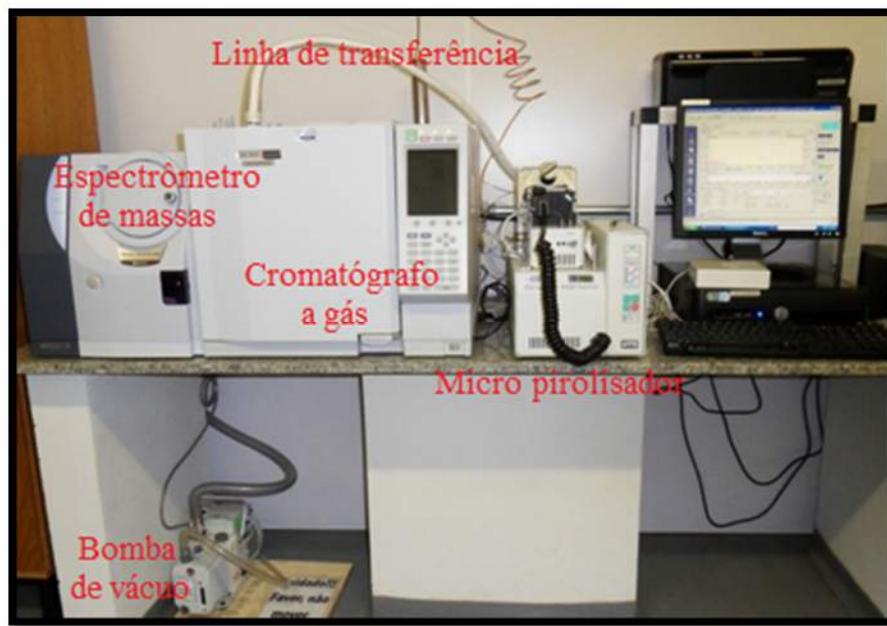


Figura 3.3: Sistema de micropirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CARDOSO, 2012).

b) Pirólise analítica dos padrões de celulose, hemicelulose e lignina

A metodologia aplicada na micropirólise analítica da celulose, hemicelulose e lignina, para a identificação dos vapores gerados foi similar à metodologia adotada na micropirólise da casca de soja descrita no item a. Algumas diferenças referem-se a faixa de temperatura, neste caso foram realizadas apenas à 550 °C. A coluna utilizada nas análises foi à coluna capilar Rtx-Wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). A programação de temperatura utilizada no forno do cromatógrafo foi a seguinte: temperatura inicial de 40 °C, aquecido até 240 °C, a uma taxa de 10 °C/min.

A celulose e a lignina utilizadas neste estudo foram adquiridas junto à Sigma-Aldrich. No caso da hemicelulose, a mesma não estava disponível comercialmente, logo foi adquirido xilano da Sigma-Aldrich, que é considerado um dos constituintes da hemicelulose e é amplamente utilizado na literatura para esta finalidade.

3.3.3 Unidade experimental

O reator utilizado nos experimentos foi uma planta piloto de pirólise rápida projetada na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia – MG, e que é mostrada esquematicamente na Figura 3.4. A unidade experimental é composta por um reator de aço inox, com paredes de 5 mm de espessura, 1 m de altura e 0,078 m diâmetro interno. No corpo do reator, junto a sua base, há uma placa

sinterizada de bronze, com 0,080 m de diâmetro e 3 mm de espessura, utilizada como distribuidor de gás. No corpo do reator estão instalados 4 (quatro) pontos de aquisição de temperatura (conexões 1/4" NPT fêmea), para o acoplamento de termopares do tipo K (*Chromel-Alumel*) para monitoramento da temperatura no interior do reator. Um desses termopares (T_2) é acoplado a um controlador de temperatura para ajuste do *set-point*. Detalhes do dimensionamento da unidade de pirólise rápida são apresentados na Figuras 3.5.

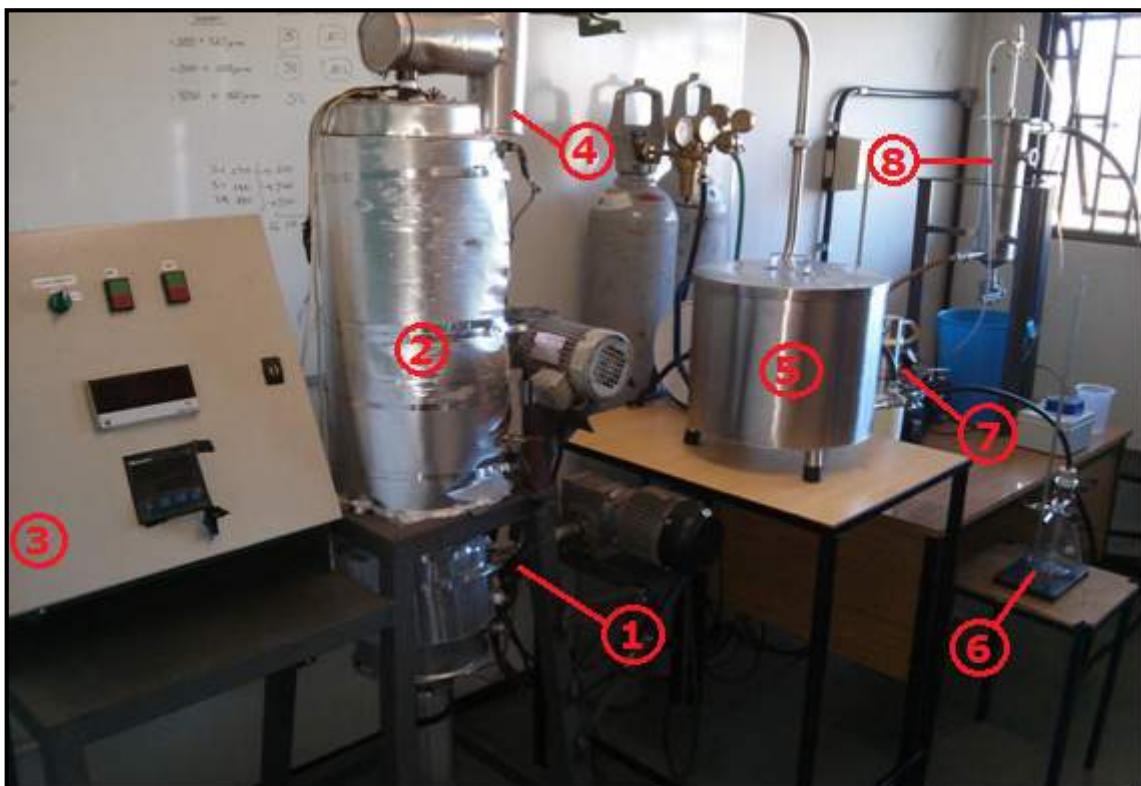


Figura 3.4: Unidade experimental: 1 – Alimentador; 2 – Leito fluidizado; 3 – Painel de instrumentação; 4 – Ciclone; 5 – Condensador (1º estágio), 6 – Bio-óleo aquoso, 7 – *cold-trap*, 8 – lavador de gás.

O sistema de alimentação do reator é formado por dois helicoides em série. O primeiro alimentador que é acoplado ao silo, onde a biomassa é armazenada, opera a baixa rotação, em torno de 200 rpm. Esse alimentador tem a função de controlar a taxa de alimentação da biomassa no interior do reator.

Um segundo alimentador, que é acoplado ao primeiro alimentador, tem a função de garantir a alimentação da biomassa no reator de leito fluidizado. Este alimentador opera a elevada rotação, em torno de 1800 rpm, esta rotação impede a degradação da biomassa no interior do alimentador e garante a alimentação da biomassa no leito

pressurizado. Detalhes do dimensionamento do sistema de alimentação são apresentados na Figura 3.6.

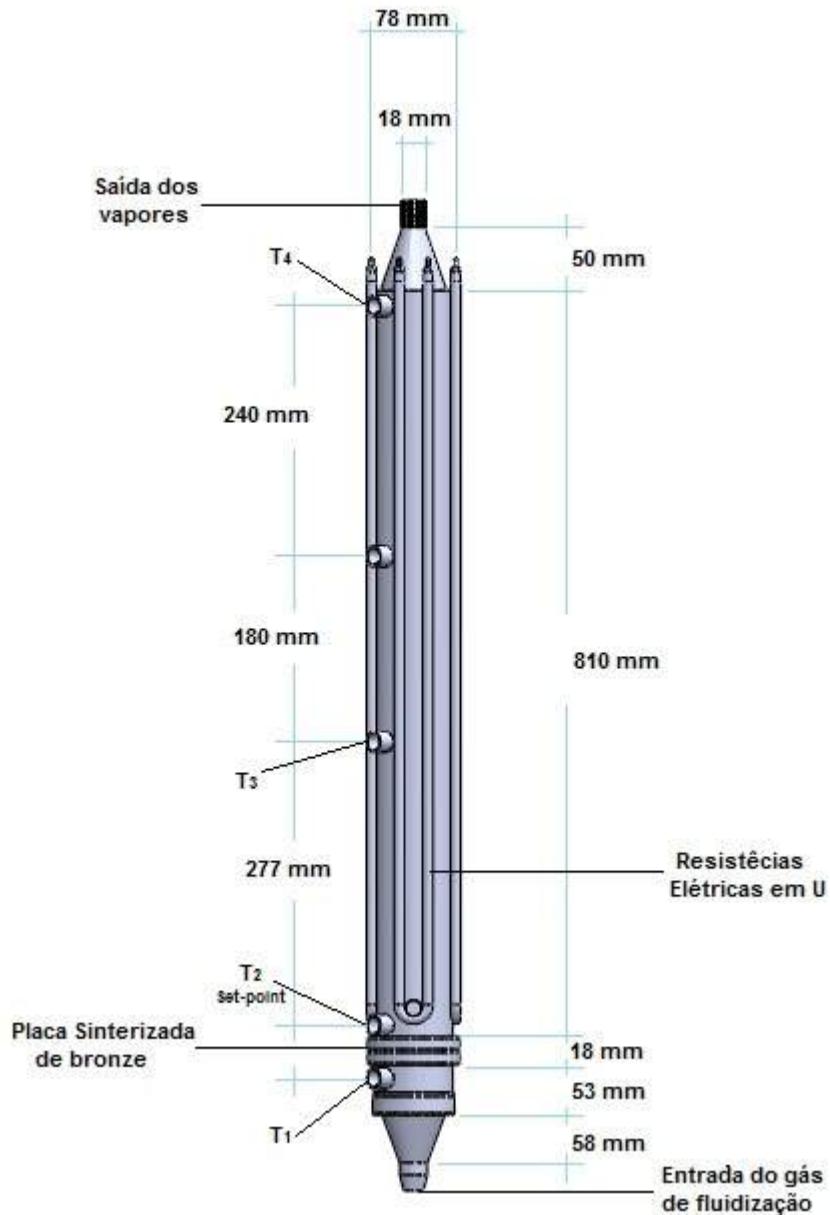


Figura 3.5: Detalhes do dimensionamento do reator de leito fluidizado.

Conectado ao topo do reator de leito fluidizado (por meio de tubulações de aço inox), tem-se um sistema de separação gás-sólido, constituído de um ciclone (*Stairmand*). A Figura 3.7 mostra em detalhes o ciclone utilizado na unidade de pirólise rápida. Na saída dos vapores do ciclone (*overflow*), tem-se um sistema de condensação.

O sistema de condensação é composto por duas etapas. A primeira, formada por um tanque de aço inox com uma capacidade de 30 L. Seu interior contém uma

serpentina de 1/4" de diâmetro interno com 9 espirais. A refrigeração dos vapores foi garantida com a utilização de gelo no interior do tanque.

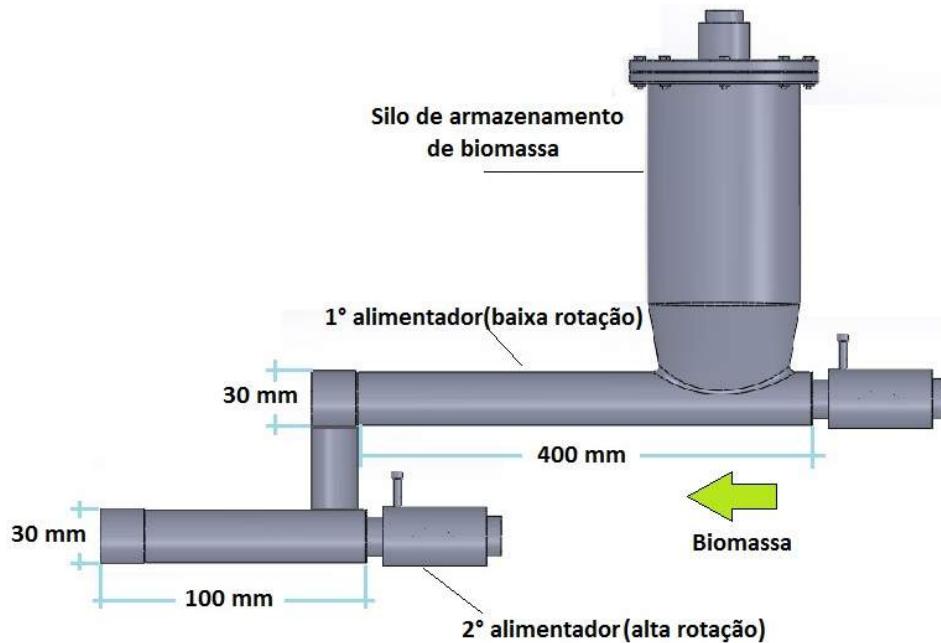


Figura 3.6: Detalhes do dimensionamento do sistema de alimentação.

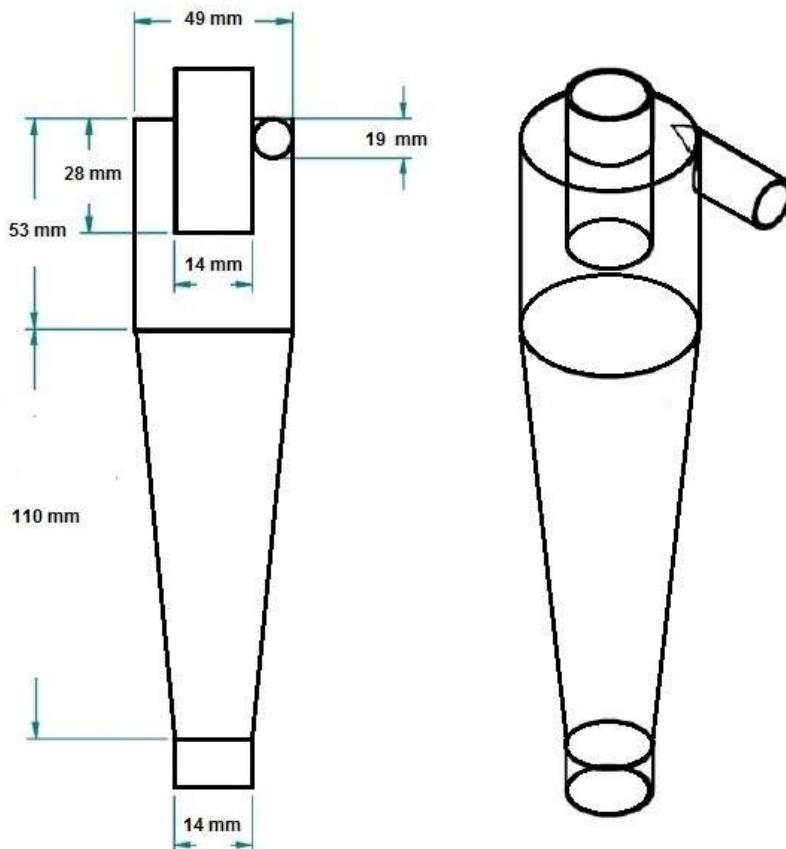


Figura 3.7: Dimensões do ciclone utilizado na unidade de pirólise rápida.

Detalhes do dimensionamento do condensador helicoidal são apresentados na Figura 3.8. Este tipo de sistema fez com que aumentasse a área de troca térmica entre os vapores de pirólise e o trocador de calor, melhorando a eficiência de condensação dos vapores. A segunda etapa do sistema de condensação é composta por um *cold-trap*, qual é revestido por gelo seco à -70 °C, de acordo com a Figura 3.9.



Figura 3.8: Detalhes do dimensionamento do condensador helicoidal.

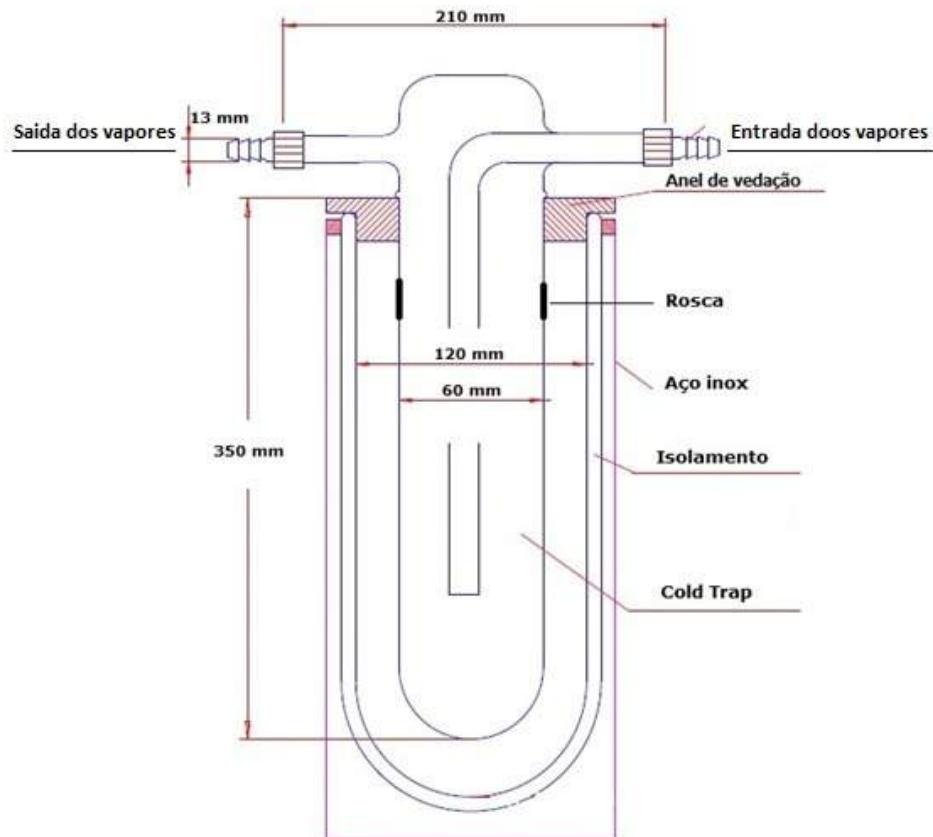


Figura 3.9: Detalhes do dimensionamento do *cold-trap*.

Os gases de alimentação do reator, que promovem a fluidização dos sólidos e o arraste dos vapores gerados na pirólise, são inicialmente pré-aquecidos a 200 °C, por meio de resistências elétricas flexíveis, com potência de 2000 W, voltagem de 220 V e 2 m de comprimento. O reator de leito fluidizado é aquecido por meio de resistências elétricas rígidas modulares na forma de U, que contornam a parede externa do reator, com potência de 2000 W (trifásica), operando a uma faixa de temperatura de 400 a 700 °C. O sistema de separação gás-sólido possui o mesmo sistema de pré-aquecimento dos gases na entrada do reator. Os ciclones são envoltos por resistências elétricas flexíveis, de modo a manter o aquecimento dos vapores, evitando a condensação dos mesmos no interior dos ciclones.

Procedimento experimental

Inicialmente o reator foi carregado com 800 g de material inerte (areia), com a finalidade de garantir homogeneidade da mistura e elevar o coeficiente de transferência de calor. Essas características são fundamentais para a cinética de decomposição térmica da biomassa. Em seguida o reator foi aquecido até atingir a temperatura *set-point* de 550 °C. A velocidade superficial do gás de fluidização (nitrogênio) no interior do reator foi de 0,22 m/s. Esta velocidade de fluidização encontra-se acima da velocidade de mínima fluidização, que foi determinada pelas equações (2.1) e (2.2), cujo valor obtido foi de 0,18 m/s. A biomassa passou por processo prévio de secagem, a uma temperatura de 80 °C, por um período de 24 h. Esta temperatura de secagem foi adotada para minimizar as perdas de materiais voláteis com baixo ponto de ebulição/vaporização. Em seguida, a biomassa foi alimentada ao reator a uma taxa de 4,0 kg/h. Os vapores gerados pela pirólise foram condensados por dois condensadores operados em série, a uma temperatura de -55 °C e 0 °C. Foram obtidas duas frações de bio-óleo, uma fase aquosa, extraída no primeiro condensador e uma fase orgânica extraída no segundo condensador.

3.3.4 Rendimento dos produtos gerados na pirólise rápida

Para os cálculos de rendimentos no processo de pirólise foi adotado um fator de correção. Este fator refere-se apenas a quantidade de materiais voláteis presentes na biomassa, ou seja, o quanto de bio-óleo é obtido em relação ao teor de materiais voláteis ($m_{biomassa} - m_{char}$). Os cálculos para os rendimentos de bio-óleo foram determinados de

acordo com Equação (3.5):

$$\eta_{bio-óleo}(\%) = \frac{m_{bio-óleo}}{m_{biomassa} - m_{char}} \quad (3.5)$$

3.3.5 Tempo de residência dos vapores no reator

Um dos parâmetros mais importantes a serem definidos no processo de pirólise rápida está relacionado com o tempo de residência dos vapores no interior do reator. O processo de pirólise rápida é caracterizado por curtos tempos de residência (0,5 – 2s). Esse parâmetro corresponde ao tempo percorrido pelos vapores a partir do momento que a biomassa entra no reator até a sua degradação e geração dos vapores. Algumas considerações foram adotadas para a determinação do tempo de residência, como: tempo de residência dos vapores foi considerado igual ao tempo de residência do N₂ (gás de fluidização); o leito ao ser fluidizado apresenta uma expansão de 20% em relação à altura de leito fixo; a porosidade para o leito fixo de areia foi adotada o valor de 0,4.

Dessa forma a altura do leito fluidizado foi obtida pelas equações 3.6 e 3.7, onde A_R é a área de seção transversal do reator; V_{areia} é o volume de leito fixo; H_{areia} é a altura da areia no interior do reator e H_{exp} é a altura expandida do leito quando fluidizado.

$$H_{areia} = \frac{V_{areia}}{0,6 \cdot A_R} \quad (3.6)$$

$$H_{exp} = 1,2 \cdot H_{areia} \quad (3.7)$$

Com a altura do leito expandido e a área da seção transversal tem-se o volume do leito expandido. A vazão de nitrogênio durante os experimentos foi de 0,001 m³/s. O tempo de residência dos vapores foi determinado de acordo com a equação 3.8:

$$T_{r,vapores} = \frac{V_{exp}}{Q_{N_2}} \quad (3.8)$$

O tempo de residência calculado para o reator de pirólise foi de 0,6 s. Esse parâmetro encontra-se na faixa aplicada para processos de pirólise rápida. As condições

operacionais e os parâmetros adotados nos testes experimentais para o reator são mostrados na Figura 3.10.

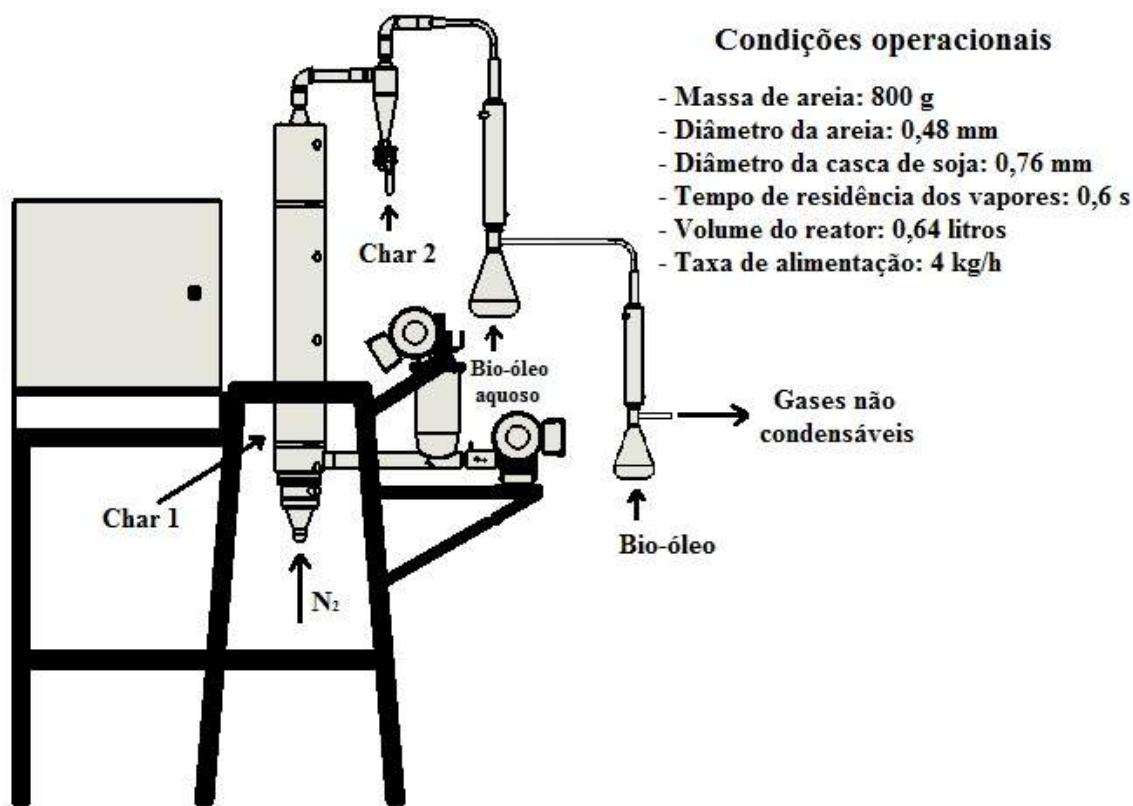


Figura 3.10: Condições operacionais aplicadas no reator no reator de leito fluidizado.

3.4 Caracterização do bio-óleo

3.4.1 Identificação dos compostos via cromatografia gasosa e espectrômetro de massas (GC/MS)

O bio-óleo obtido pelo processo de pirólise rápida foi analisado com o auxílio de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS QP2010 Plus). A coluna capilar utilizada para as análises do bio-óleo na fase aquosa foi a Rtx-Wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) e fase orgânica do bio-óleo foi a Rtx-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). Gás hélio com elevado grau de pureza (99,999) foi utilizado como gás de arraste com fluxo na coluna de 1,56 mL/min. Durante as análises, a temperatura do injetor foi mantida a 300 °C, as temperaturas da interface e da fonte de ionização permaneceram em 250 °C. A razão de *split* empregada foi de 1:10. A programação de temperatura utilizada no forno do cromatógrafo foi a seguinte: temperatura inicial de 40 °C, com uma rampa até 80 °C a uma taxa de 5 °C/min; em seguida, uma rampa até 250

°C com taxa de 5 °C/min; por fim a temperatura de 250°C foi mantida durante 10 min. O óleo pirolítico da fase aquosa foi dissolvido em metanol e a fase orgânica foi dissolvida em clorofórmio PA (Sigma, 99% de clorofórmio e 1% etanol como estabilizador). A identificação dos compostos foi realizada utilizando a biblioteca NIST05, com índice de similaridade superior a 80%. Também foram utilizados dados da literatura de trabalhos anteriores na identificação de alguns compostos.

3.4.2 Teor de água

Para determinar o teor de água presente no bio-óleo utilizou-se o equipamento Karl-Fischer Coulometer (Metrohm). O procedimento adotado para a determinação do teor de água consiste na adição de uma solução 100 mL (composta por 70% de hidranal colourmat AG e 30% de hidranal-clorofórmio). Esta solução ficou sob agitação, para garantir a homogeneidade, até que o desvio padrão da amostra estivesse abaixo de 10 µg/mL. Após a homogeneização da solução, foi injetada uma pequena amostra de bio-óleo no equipamento e determinou-se o teor de água presente no bio-óleo.

Capítulo 4

4. Resultados e discussões

4.1 Caracterização física dos materiais

4.1.1 Análise dinâmica de imagem

O comportamento fluidodinâmico de misturas, no caso específico biomassa e areia (inerte), é fortemente dependente das distribuições de tamanhos e formas das partículas que compõe a mistura binária. Em relação ao material inerte, é de fundamental importância a compreensão do efeito do diâmetro da partícula na relação mássica da mistura entre biomassa e inerte. A razão de diâmetro inerte/biomassa contribui de forma efetiva na segregação, quanto maior a razão mais acentuada é a segregação no leito, deteriorando a qualidade da fluidização (OLIVEIRA et al. 2013).

Outro fator importante que deve ser levado em consideração em processos de pirólise rápida é que o tamanho das partículas de biomassa tem uma forte influência sobre a velocidade de aquecimento, tornando-se um parâmetro considerável, controlando as taxas de secagem e a pirólise primária (ISAHAK et al., 2012). De fato, os rendimentos mais baixos de bio-óleo são obtidos quando partículas maiores de biomassa foram pirolisadas (CHOI et al. 2012).

As Figuras 4.1 e 4.2, mostram a distribuição de tamanho, diâmetro e comprimento das partículas. No caso da casca de soja, as amostras analisadas eram passantes pela peneira de 1000 μm e retida na de 500 μm . Em relação a areia, a amostra analisada era passante pela peneira de 600 μm e retida na de 300 μm . Enquanto que as Figuras 4.3 e 4.4 mostram as distribuições de forma, esfericidade e razão de aspecto, para as partículas estudadas.

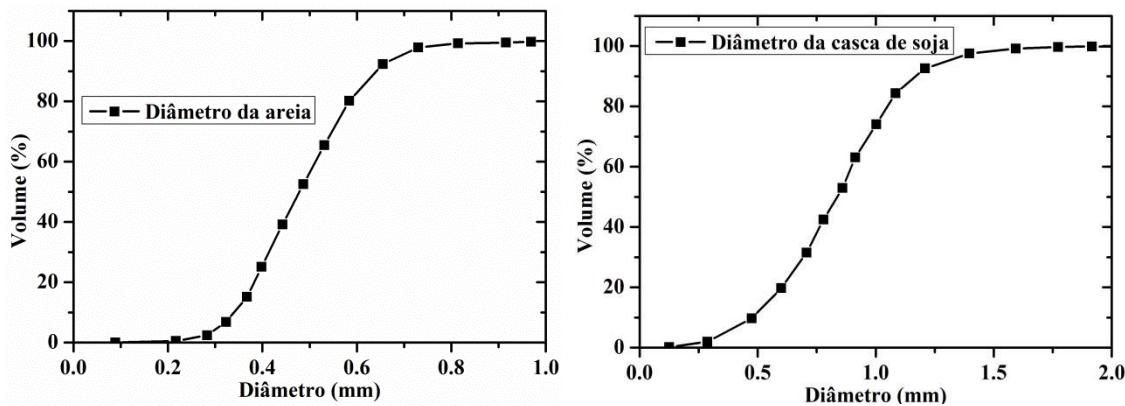


Figura 4.1: Distribuição de diâmetros das partículas de areia (-600 +300 µm) e casca de soja (-1000 +500 µm) utilizados no reator de leito fluidizado.

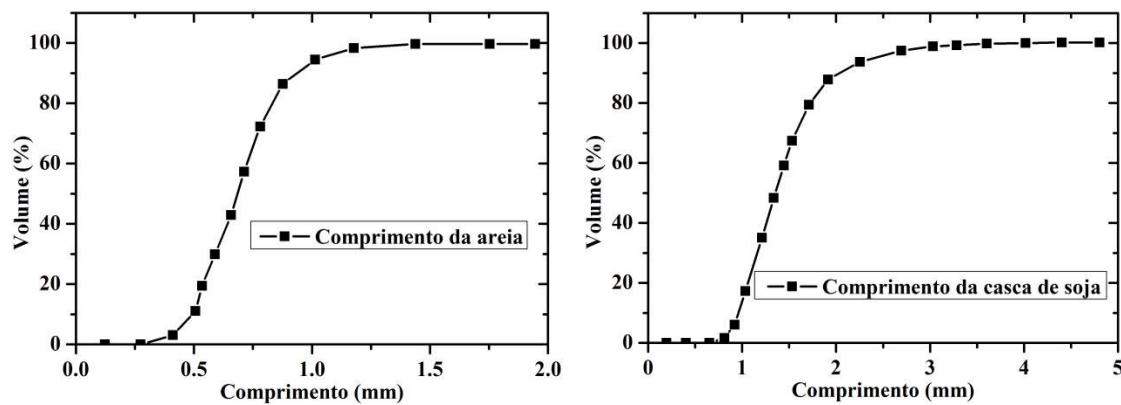


Figura 4.2: Distribuição de comprimento das partículas de areia (-600 +300 µm) e casca de soja (-1000 +500 µm) utilizados no reator de leito fluidizado.

A Figura 4.1 mostra os resultados de distribuição de diâmetro das partículas utilizadas nos experimentos de pirólise rápida no reator de leito fluidizado. A areia (-600 + 300 µm) apresentou um diâmetro (d_{50}) de 0,48 mm. Enquanto que a casca de soja apresentou um diâmetro (d_{50}) de 0,76 mm. Os resultados para a distribuição de diâmetro das amostras apresentaram-se dentro da faixa de peneiramento.

A Figura 4.2 mostra os resultados de distribuição de comprimento das partículas de areia e biomassa. Os valores para o comprimento (L_{50}) da areia e casca de soja foram 0,70 mm e 1,40 mm, respectivamente. Esses resultados mostram a irregularidade das partículas. Quanto maior o comprimento das partículas, maior será a irregularidade da mesma. A casca de soja, como era previsto, apresentou um comprimento maior em relação à areia, mostrando a irregularidade presente na maioria das biomassas.

Em relação à forma das partículas estudadas, a Figura 4.3 mostra os resultados de distribuição de esfericidade das amostras de areia e casca de soja. O valor para a esfericidade (ϕ_{50}) da areia foi de 0,83. Enquanto que o valor médio para a casca de soja

foi de 0,69. A Figura 4.4 mostra os resultados de distribuição de razão de aspecto para as partículas. Os valores médios de razão de aspecto (AR_{50}) para a areia e casca de soja foram, 0,68 e 0,58; respectivamente. Os resultados mostram a irregularidade da casca de soja em relação à areia. Quanto mais próximo de 1, menor é a irregularidade das partículas. De acordo com Cardoso et al. (2013), uma vez que a consideração de partículas como esféricas não é adequada para materiais de forma irregular como a biomassa, informações a respeito dos valores de razão de aspecto e esfericidade mais precisas, como no caso dos determinados por análise de imagem, podem garantir melhores resultados na simulação de processos com misturas binárias (biomassa/areia) em reatores de pirólise. A Tabela 4.1 apresenta os valores de diâmetro, comprimento, circularidade e razão de aspecto para as amostras de biomassa e areia analisadas. Os tamanhos das partículas de biomassa e inerte utilizados no reator de leito fluidizado foram escolhidos de acordo com pesquisas desenvolvidas anteriormente por Oliveira et al., (2013), no qual foram estudados aspectos fluidodinâmicos para diversas faixas e tipos de biomassa e inerte.

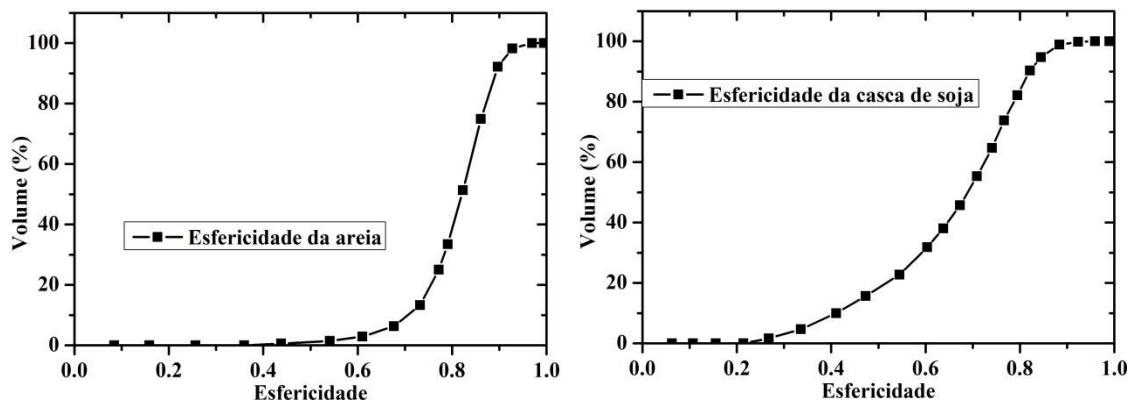


Figura 4.3: Distribuição de esfericidade das partículas de areia (-600 +300 μm) e casca de soja (-1000 +500 μm) utilizados no reator de leito fluidizado.

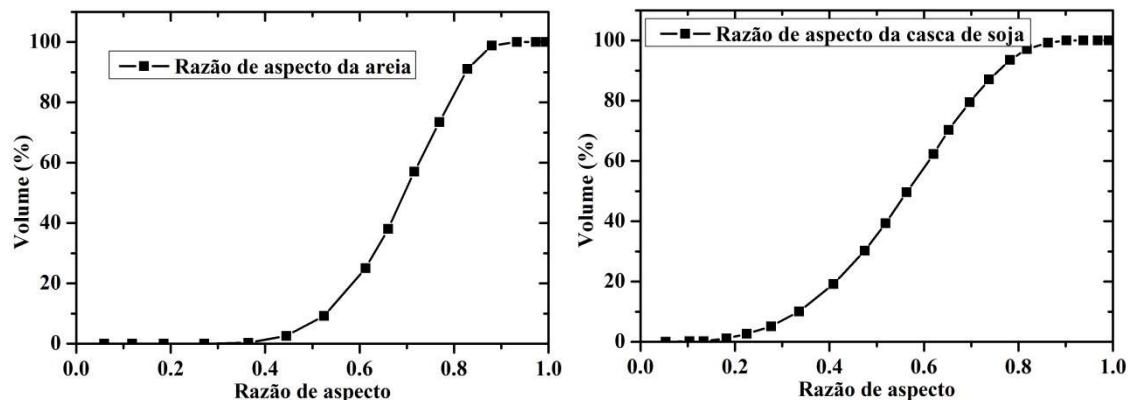


Figura 4.4: Distribuição de razão de aspecto das partículas de areia (-600 +300 μm) e casca de soja (-1000 +500 μm) utilizadas no reator de leito fluidizado.

Tabela 4.1: Caracterização das amostras de areia e casca de soja: valores de diâmetro (d_{50}), comprimento (L_{50}), esfericidade (ϕ_{50}) e razão de aspecto (AR_{50})

Amostra	d_{50} [mm]	L_{50} [mm]	ϕ_{50} [-]	AR_{50} [-]	L_{\max} [mm]	d_{\max} [mm]
Areia	0,48	0,70	0,83	0,68	1,55	0,75
Casca de soja	0,76	1,40	0,69	0,58	3,50	1,50

4.1.2 Densidades real, aparente e *bulk*

A obtenção dos valores de densidade das partículas é de fundamental importância para a compreensão do comportamento fluidodinâmico da mistura binária de biomassa e areia. A densidade é um parâmetro importante e está diretamente relacionada à ocorrência de segregação no leito, fato que influencia na qualidade da fluidização. Os resultados de densidade real, aparente e *bulk* das partículas de areia são apresentados na Tabela 4.2. As análises foram realizadas em triplicata para cada amostra. Os resultados médios e desvios padrão são apresentados para os valores de densidade real, aparente e *bulk*.

Tabela 4.2: Materiais utilizados, abertura de peneira ($d_{\#}$), densidades real (ρ), aparente (ρ_{ap}) e densidade bulk (ρ_{bulk}), classificação Geldart e simbologia para a identificação dos materiais.

Materiais	$d_{\#}$ [μm]	ρ [kg/m ³]	ρ_{ap} [kg/m ³]	ρ_{bulk} [kg/m ³]	Geld.	Symbol.
Casca de soja	-1000 +500	1432,0	1051,0	196,4	B	SH
Areia	-600 +300	2610,0	2695,5	1491,5	B	S

σ (desvio padrão da densidade real): 0,0020 (casca de soja) e 0,0030 (areia);

σ_{ap} (desvio padrão da densidade aparente): 0,02 (casca de soja) e 0,01 (areia);

σ_{bulk} (desvio padrão da densidade *bulk*): 0,03 (casca de soja) e 0,02 (areia).

4.1.3 Aspectos fluidodinâmicos em leitos fluidizados

A segregação geralmente ocorre em leitos fluidizados em que se têm a presença de misturas binárias. A fluidodinâmica de leitos móveis operando com misturas binárias é fortemente influenciada pela diferença de propriedades das partículas, especialmente na densidade e tamanho.

De acordo com Oliveira et al., (2013) quanto maior a razão entre o diâmetro do inerte e da biomassa, mais acentuado é o efeito de segregação durante a fluidização. A Tabela 4.1 mostra que para a mistura de areia e casca de soja, o efeito da razão de diâmetro entre inerte e biomassa é de $(d_{50})_{\text{areia}}/(d_{50})_{\text{biomassa}} = 0,63$. Esta razão é próxima do observado por Oliveira et al., (2013), para uma mistura de casca de soja e areia

que apresentou uma razão de diâmetro entre inerte e biomassa de $(d_{50})_{\text{areia}}/(d_{50})_{\text{biomassa}} = 0,54$, no qual o efeito da segregação foi menos incisivo.

Outro fator importante que contribui para a ocorrência de segregação no leito está relacionado com a diferença de densidade entre as partículas presentes na mistura. Geralmente, o componente mais denso migra para a base do leito, e consequente o menos denso, que no caso a biomassa, tende a ocupar a parte superior do leito. No presente trabalho, a razão entre a densidade do inerte e biomassa variou de 2,56. Um problema importante está relacionado com uma diferença significativa na forma da biomassa e da areia, o que também é reconhecida como um fator crítico que afeta o comportamento de mistura e separação (ESCUDIÉ et al., 2006). De modo geral, prever o comportamento dinâmico da mistura binária de biomassa e areia é complexo, e se faz necessário desenvolver estudos relacionados com a intenção de fornecer um princípio abrangente ou fundamental sobre o comportamento da biomassa na segregação (ZHANG et al., 2009).

4.2 Caracterização química dos materiais

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura da casca de soja são mostrados na Figura 4.5. Com a microscopia eletrônica de varredura identifica-se a formação da microestrutura da casca de soja. Na amostra de casca de soja, observa-se a presença de uma morfologia heterogênea, com regiões de baixa porosidade (compacta) e outras de textura fibrosa. A região de baixa porosidade (destacado pela seta vermelha) pode dificultar o desprendimento dos materiais voláteis durante o processo de pirólise rápida, enquanto a região de textura fibrosa (destacado pela seta amarela) pode facilitar a volatilização dos materiais que compõem a biomassa, que podem ser condensados e com isso obter o bio-óleo através do processo de pirólise rápida.

A Figura 4.6 mostra a análise de microscopia eletrônica de varredura do *char*, oriundo da decomposição da casca de soja, coletado pelo ciclone no processo de pirólise rápida. De acordo com a Figura 4.6 observa-se que o *char* apresentou uma morfologia heterogênea, em alguns casos uma estrutura firme e intacta (identificado pela seta vermelha). Este fato deve a sua natureza rígida e fibrosa, que corresponde à fina camada que recobre a semente.

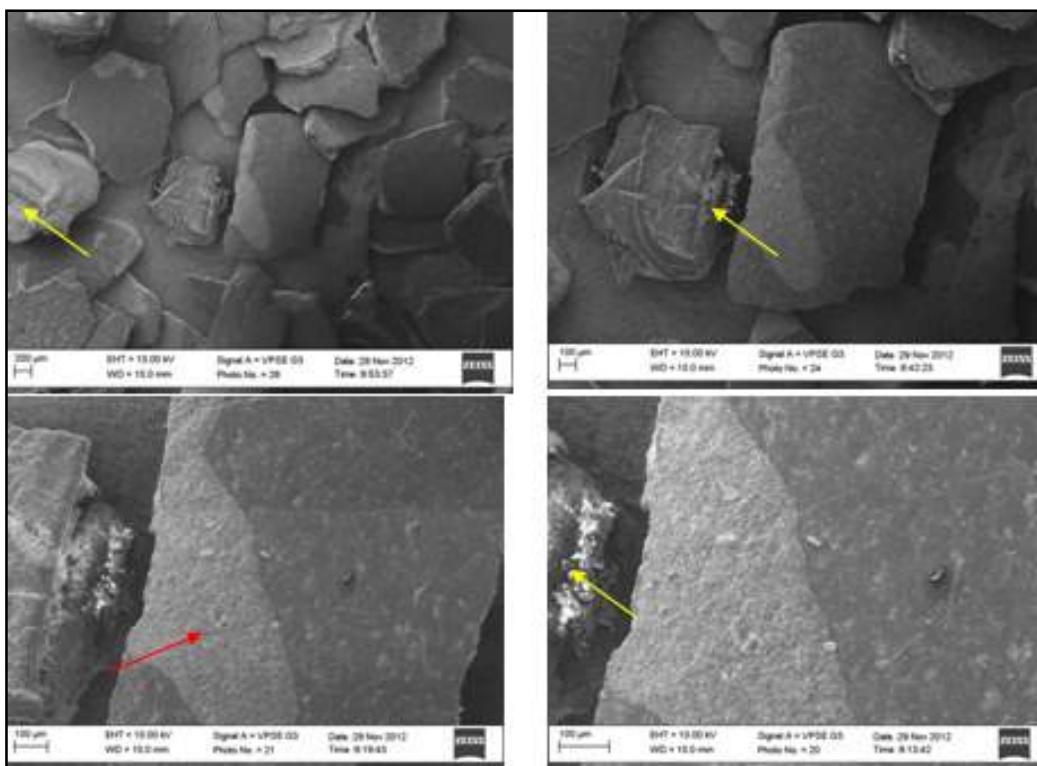


Figura 4.5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da casca de soja.

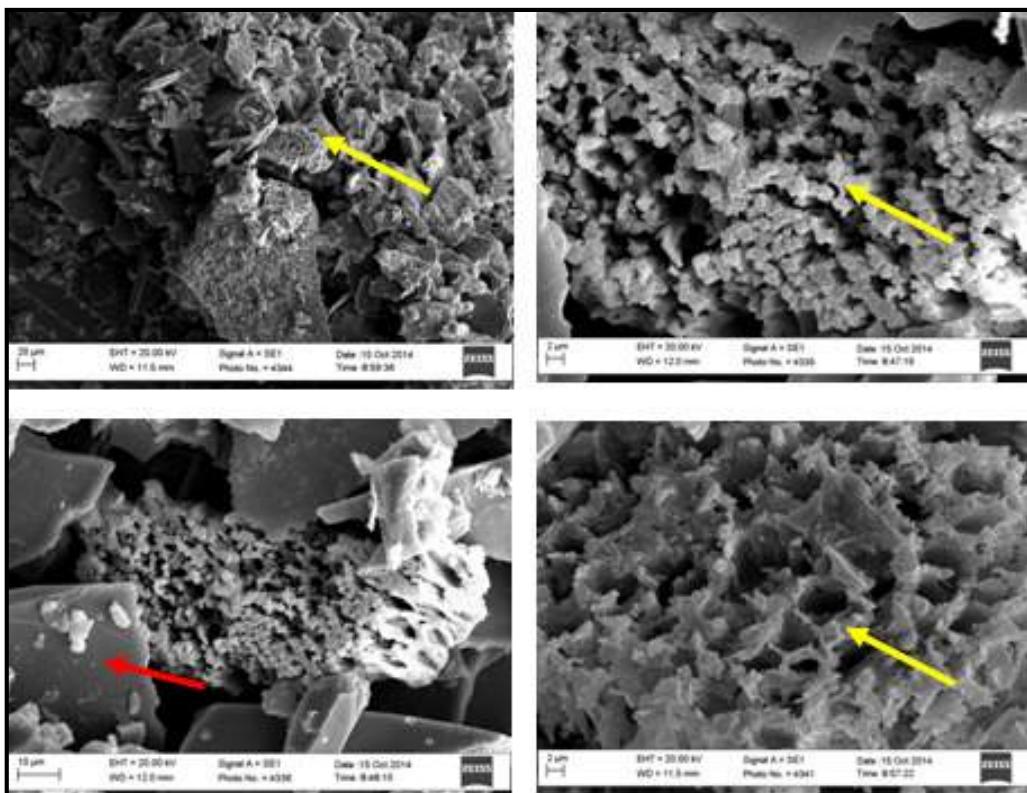


Figura 4.6: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do *char* coletado no ciclone.

Entretanto, observa-se que com a temperatura de 550 °C do processo de pirólise rápida, a estrutura da biomassa sofreu várias rupturas, pela ação do craqueamento térmico, formando uma estrutura porosa (identificado pela seta amarela) devido ao desprendimento dos materiais voláteis presentes na biomassa. Este comportamento também foi observado por Azargohar et al. (2014), que estudaram as alterações físico-químicas da biomassa de palha de trigo, serragem e cama de frango para as temperaturas de reação de 450 a 550 °C no processo de pirólise rápida. Os autores observaram que à 550 °C, o char apresentou uma estrutura mais fragmentada, devido à elevada temperatura de reação.

4.2.2 Análise elementar

A análise elementar fornece as frações mássicas de alguns elementos químicos presentes na biomassa. Os resultados de análise elementar para a casca de soja são apresentados na Tabela 4.3. Os resultados mostram que a casca de soja apresenta como principal componente o oxigênio. De acordo com Bridgwater (2012), o elevado teor de oxigênio presente no bio-óleo está relacionado diretamente com a composição química da biomassa. Destaca-se também o baixo teor de enxofre presente na biomassa, logo a emissão de SO₂ na atmosfera é baixo durante a queima deste material. A casca de soja apresenta os teores de C, H, N, O e S dentro dos valores medianos, comparado a outras biomassas, como a casca de arroz (YANG et al., 2014), resíduo de tabaco (CARDOSO e ATAÍDE, 2013) e serragem (ALVAREZ et al., 2015). Os valores comparativos das biomassas citadas encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados de análise elementar para a casca de soja.

Elemento	Casca de soja	Casca de arroz	Resíduo de tabaco	Serragem
C (%)	39,27	43,24	40,91	49,00
H (%)	5,76	5,58	6,38	6,00
N (%)	1,96	1,33	2,49	-
O (%)	52,95	49,64	49,96	44,4
S (%)	0,06	0,21	0,26	-

4.2.3 Análise imediata

Os resultados de análise imediata para a casca de soja são apresentados na Tabela 4.4. Os resultados encontrados são comuns para a maioria das biomassas lignocelulósicas, destacando o elevado teor de materiais voláteis (79,02%), uma característica importante para a utilização da biomassa em processos de conversão térmica. A casca de soja apresenta um alto teor de carbono fixo, comparado a outras biomassas, como a casca de arroz (YANG et al., 2014), resíduo de tabaco (CARDOSO e ATAÍDE, 2013); e valores aproximados ao do bagaço de cana (MONTOYA et al., 2015). Os valores comparativos das biomassas citadas encontram-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Resultados de análise imediata para a casca de soja.

Análise imediata	Casca de soja	Casca de arroz	Resíduo de tabaco	Bagaço de cana
Teor de umidade	7,75	8,50	16,20	5,25
Materiais voláteis	79,02	83,80	65,40	82,55
Cinzas	5,21	6,10	17,00	3,90
Carbono Fixo	7,37	1,60	1,40	8,30

4.2.4 Composição química

Os teores de holocelulose (celulose e hemicelulose), lignina e extrativos presentes na biomassa são apresentados na Tabela 4.5. Os extrativos totais representam a somatória do material que foi removido em extrações sucessivas com álcool, álcool + tolueno e água quente; os extrativos apresentavam um aspecto oleoso e odor característico de óleo de soja. É possível que nos extrativos também tenham alguns carboidratos solúveis como glicose, frutose e sacarose. O teor de lignina total pode ser considerado bastante baixo (lignina solúvel + insolúvel) em comparação com o resíduo de tabaco e bagaço de cana. O teor de holocelulose foi obtido pela diferença. A casca de soja apresenta um alto teor de holocelulose e um baixo teor de extrativos e lignina, comparado a outras biomassas, como o resíduo de tabaco (CARDOSO e ATAÍDE, 2013) e teores similares comparado a casca de arroz (YANG et al., 2014) e bagaço de cana (MONTOYA et al., 2015). Os valores comparativos das biomassas citadas encontram-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Composição química da casca de soja.

Análise química	Casca de soja	Resíduo de tabaco	Casca de arroz	Bagaço de cana
Extrativos (%)	15,27	36,30	-	-
Lignina (%)	5,05	20,37	12,66	21,76
Holocelulose (%)	79,68	43,33	68,45	76,54

4.2.5 Poder calorífico

O poder calorífico é definido como a quantidade de energia liberada pela combustão completa de um combustível. O poder calorífico superior da casca de soja analisado é de $17,73 \pm 0,10$ MJ/kg.

A casca de soja apresenta poder calorífico superior a valores aproximados comparando-se a outras biomassas. A casca de arroz apresenta poder calorífico superior de 17,21 MJ/kg (YANG et al., 2014), resíduo de algodão 16,90 MJ/kg (VAMVUKA et al., 2003), casca de girassol de 21,02 MJ/kg (CARDOZO et al., 2014) e sorgo sacarino de 18,57 MJ/kg (YIN et al., 2013).

4.3 Análises Termogravimétricas

Os parâmetros operacionais da conversão termoquímica e o comportamento da decomposição térmica de várias biomassas apresentam efeito sobre as composições do bio-óleo e a sua taxa de produção. No presente trabalho foi avaliado apenas a degradação térmica da casca de soja, sem detalhar o estudo cinético de decomposição por meio de modelos isoconvencionais e pelo modelo de reações paralelas. O estudo destes modelos foi realizado por Santana Junior (2013), como dissertação de mestrado no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia – MG. A termogravimetria é uma técnica para analisar o comportamento da decomposição térmica, bem como a cinética das reações químicas complexas de conversão termoquímica de várias biomassas (YANG et al., 2014).

As curvas de perdas de massa ou TG (visualizadas na escala da esquerda) e derivada de perda massa ou DTG (visualizadas na escala da direita) para a casca de soja em diferentes taxas de aquecimento são mostradas nas Figuras 4.7. Observa-se o efeito da taxa de aquecimento na decomposição térmica da casca de soja. A taxa de aquecimento modifica as posições da curva TG e DTG, além disso, um aumento na amplitude do pico DTG, indica um acréscimo da taxa de degradação máxima. Com

aumento da taxa de aquecimento, a decomposição passa a ocorrer em temperaturas mais altas, esse fato é reportado na literatura para outras biomassas, de acordo com Damartzis et al. (2011); Ounas et al. (2011); Slopiecka et al., (2012).

Como mostrado nas Figuras 4.7, a maioria das amostras começam a perder massa em torno de 200 °C, independente da taxa de aquecimento. Entre 200 e 350 °C ocorre uma perda significativa de massa, este intervalo de temperatura corresponde à decomposição térmica de celulose e hemicelulose. Enquanto que a degradação térmica da lignina ocorre de forma suave e por uma longa faixa de temperatura, correspondente ao intervalo de 200 a 850 °C. Yang et al., (2014), estudaram a degradação térmica de alguns resíduos, como serragem, resíduo de café e casca de arroz. Os resultados de degradação térmica para os componentes presentes nas biomassas com as respectivas temperaturas foram: extrativos ($T < 217$ °C), hemicelulose ($217 < T < 377$ °C), celulose e lignina ($377 < T < 507$ °C) e lignina ($T > 507$ °C). A casca de soja apresentou um comportamento similar ao observado pelos autores.

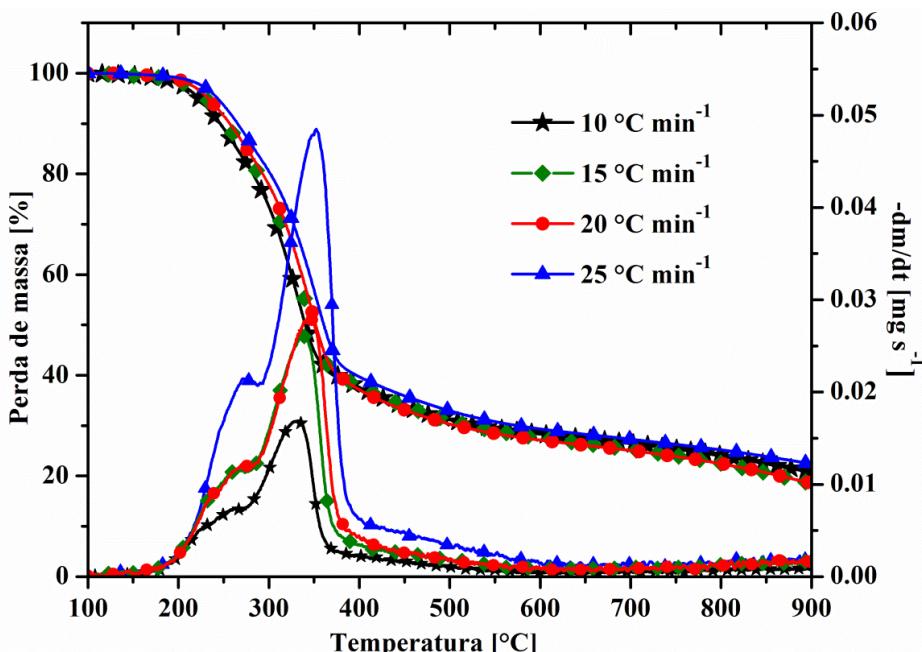


Figura 4.7: Curvas TG e DTG para a casca de soja: 10, 15, 20 e 25 °C min⁻¹.

Os resíduos gerados na decomposição da biomassa no reator de pirólise rápida também foram analisados por termogravimetria. As curvas de perdas de massa e derivada de perda massa são mostradas na Figura 4.8. O resíduo formado no interior do reator (RR) é composto basicamente por areia, *char* e coque. Em relação ao resíduo RR, observou-se a formação de coque, ocasionado pela impregnação de materiais voláteis, oriundos da decomposição incompleta da biomassa. Esse fato é observado na Figura

4.8a, com a presença de um pico DTG e a perda de massa correspondente a 36% de material. Em caso de reatores catalíticos, essa formação de coque promove a desativação dos catalisadores (JAE et al., 2014), prejudicando o processo catalítico de pirólise rápida. No resíduo coletado no ciclone (RC), composto por finos de areia elutriados pelo gás de fluidização e coque, a impregnação de materiais voláteis ocorreu de forma menos acentuada, fato que pode ser observado pelo pequeno pico de DTG e baixa perda de massa (Figura 4.8). A Figura 4.9 ilustra os resíduos formados no interior do reator de leito fluidizado (RR) e o coletado pelo ciclone no topo do reator (RC).

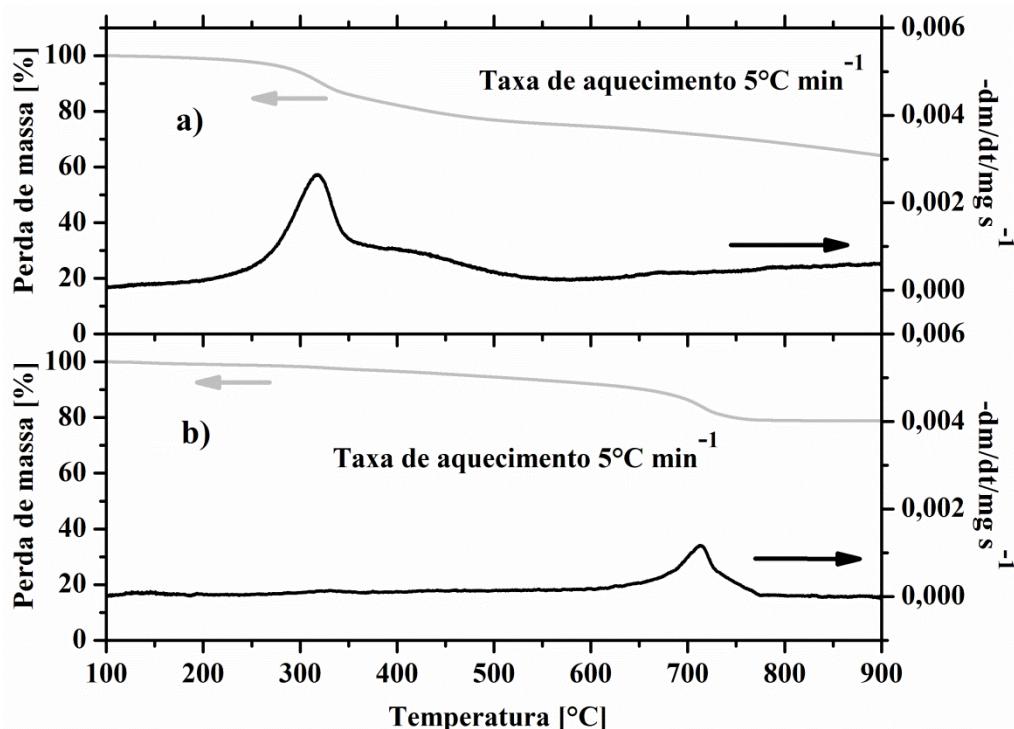


Figura 4.8: Curvas TG e DTG para os resíduos: a) formado no interior do reator - RR; b) coletado no ciclone - RC.

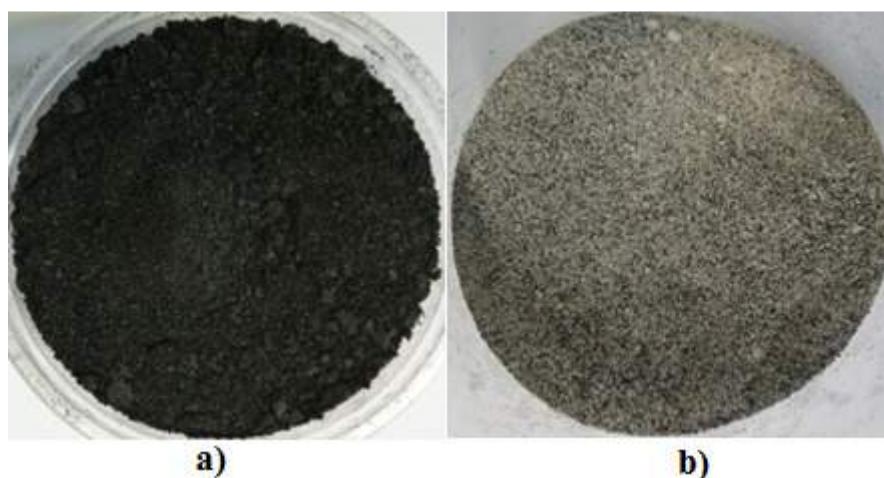


Figura 4.9: Resíduos gerados no processo de pirólise rápida. a) RR; b) RC.

4.4 Análise dos vapores gerados na micropirólise da casca de soja

Os cromatogramas referentes à pirólise analítica da casca de soja a 450, 550, 650 e 750 °C são apresentados nas Figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 e em maiores detalhes na Tabela 4.6 (APÊNDICE B). Foram identificados em cada temperatura os principais compostos (maiores picos de área) formados pela reação pirolítica. O número de compostos variou com a variação da temperatura.

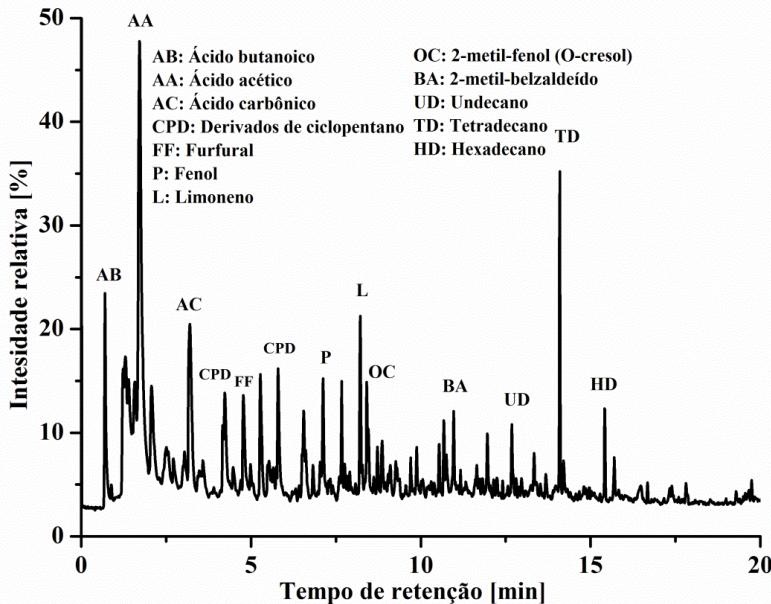


Figura 4.10: Cromatogramas da pirólise analítica de casca de soja à 450 °C.

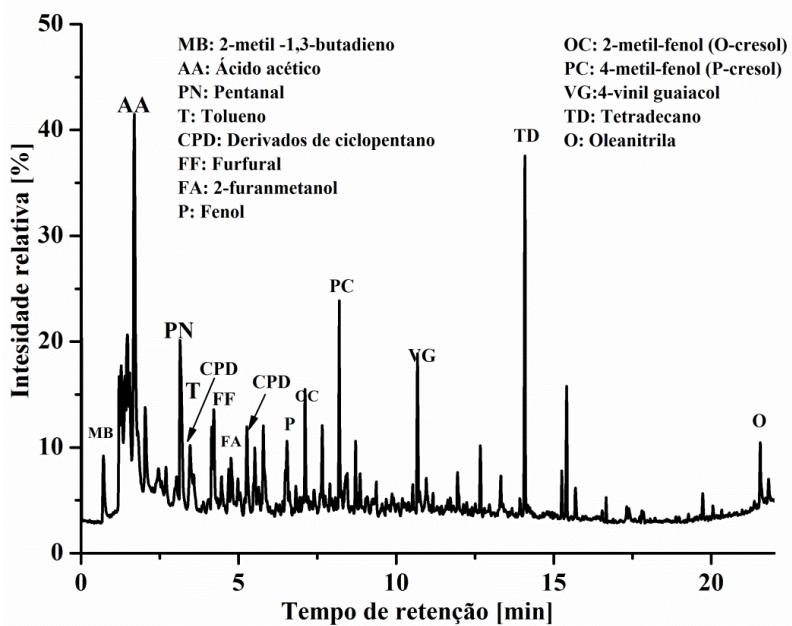


Figura 4.11: Cromatogramas da pirólise analítica da casca de soja à 550 °C.

A Figura 4.10 mostra o cromatograma para a temperatura de pirólise de 450 °C. à 450 °C, os principais compostos identificados nos vapores de pirólise analítica da casca de soja foram: ácido acético, ácido carbônico, limoneno e tetradecano. De acordo com a Figura 4.11, à 550 °C, o ácido acético continua sendo o composto de maior porcentagem de pico de área, porém se verifica a presença de hidrocarbonetos de cadeia longa como o hexadecano, undecano e tetradecano.

A Figura 4.12 mostra o cromatograma para a temperatura de pirólise à 650 °C. A 650 °C ocorreu à formação de hidrocarbonetos insaturados, como 1,3-pentadieno, limoneno e hidrocarbonetos de cadeia longa como hexadecano, tetradecano e a oleonitrila. O pico referente ao ácido acético é menos expressivo comparado a temperaturas de 450 e 550 °C.

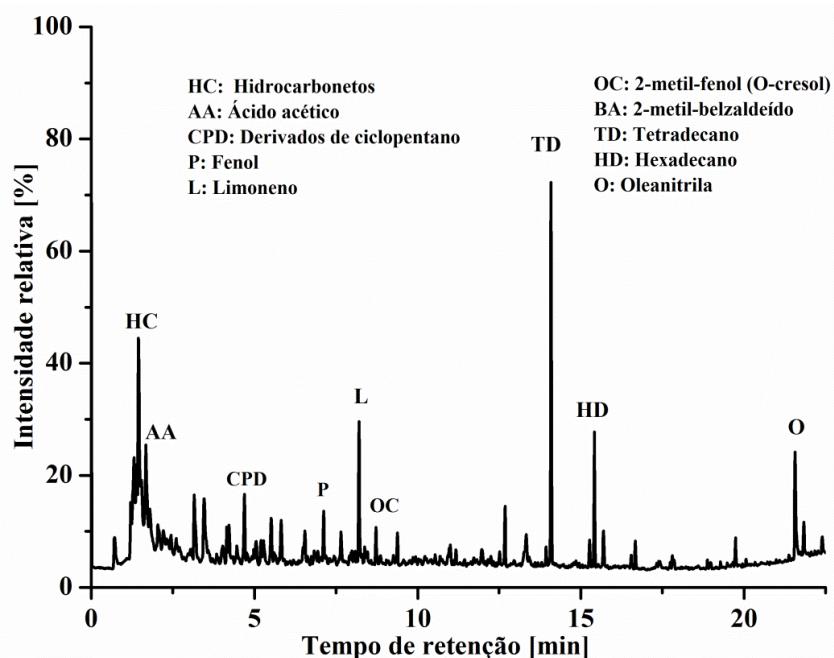


Figura 4.12: Cromatogramas da pirólise analítica da casca de soja à 650 °C.

A Figura 4.13 que mostra o cromatograma a uma temperatura de 750 °C. Observa-se também a presença de hidrocarbonetos (1,3-pentadieno, tolueno, tetradeano) e aldeído (etanodial) como os principais componentes gerados na micropirólise. O ácido acético aparece de forma menos expressiva em relação a 450 e 550 °C, porém em maior proporção comparado a 650 °C.

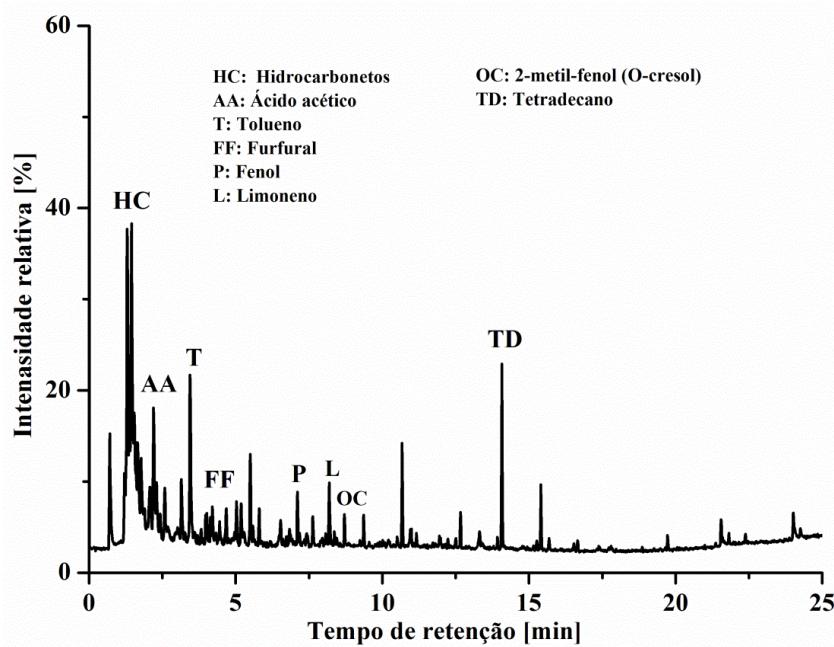


Figura 4.13: Cromatogramas da pirólise analítica de casca de soja à 750 °C.

Em relação aos complexos produtos pirolíticos formados na micropirólise da casca de soja, os estudos dos mesmos se concentraram em 8 (oito) compostos típicos e importantes identificados na micropirólise. Os efeitos da temperatura da pirólise em função da porcentagem do pico de área de cada composto são apresentados na Figura 4.14. A ocorrência de pirólise a altas temperaturas é favorável, devido à diminuição na formação de ácido acético, contribuindo para uma diminuição da acidez do bio-óleo. Produtos ácidos, especialmente o ácido acético, são comumente detectados em bio-óleo a partir da pirólise da hemicelulose. O rendimento de ácido acético diminui com o aumento da temperatura. Este fato é compreendido pela reação de formação do ácido acético, que é menos competitiva sob alta temperatura (SHEN et al., 2010).

Azeez et al., (2011) investigaram a pirólise analítica de biomassas (quatro tipos de madeiras e espiga de milho) a temperaturas entre 400 e 700°C; observaram, para algumas biomassas, uma tendência de redução do teor de ácido acético com o incremento gradual da temperatura.

Compostos fenólicos foram gerados apenas para temperaturas acima de 550 °C, porém de forma pouco significativa. Em todas as faixas de temperaturas, observa-se a presença de alguns traços de compostos importantes, característicos de processos de pirólise, como furfural, 2-furano-metanol, 2(5H) furanona, benzenos e toluenos.

A Tabela 4.6: Principais componentes presentes nos vapores da pirólise analítica da casca de soja.

RT [min]	Componentes	Área [%]				Fórmula	PM
		450 °C	550 °C	650 °C	750 °C		
0,71	Tetrahidrofurano-D8	2,88	3,17	2,68	1,79	C ₄ D ₈ O	48
1,22	Etil álcool	2,85	2,62	2,22	2,29	C ₂ H ₆ O	46
1,29	Etanodial	4,30	4,41	6,45	10,63	C ₂ H ₂ O ₂	58
1,38	2-Propenal	-	-	-	4,78	C ₃ H ₄ O	56
1,38	2,2-Dimetil-3-hidroxipropionaldeído	-	-	3,95	-	C ₅ H ₁₀ O ₂	102
1,40	3-Hexanamina	4,32	3,59	-	-	C ₆ H ₁₅ N	101
1,44	(Z) 1,3-Pentadieno	-	6,25	9,90	11,19	C ₅ H ₈	68
1,54	3-methoxy-propanal	-	3,48	-	5,42	C ₄ H ₈ O ₂	88
1,58	4-cloro-ácido butanóico	4,31	-	-	-	C ₄ H ₇ ClO ₂	122
1,61	Ciclopenteno	-	-	-	1,60	C ₅ H ₈	68
1,71	Ácido acético	17,73	12,85	6,82	4,74	C ₂ H ₄ O ₂	60
2,07	Alil mercaptano	3,68	1,99	-	3,72	C ₃ H ₆ S	74
2,20	Benzeno	-	-	2,41	5,00	C ₆ H ₆	78
2,50	Etil ester ácido fórmico	1,12	-	2,91	-	C ₆ H ₆ O ₂	74
3,15	2-metil-heptanal	-	4,89	2,83	2,31	C ₈ H ₁₆ O	128
3,20	Etil 2-propenil ester ácido carbônico	5,61	-	-	-	C ₆ H ₁₀ O ₃	130
3,45	Tolueno	-	2,51	3,23	5,69	C ₇ H ₈	92
4,23	Furfural	2,45	1,95	1,05	1,03	C ₅ H ₄ O ₂	96
4,17	2-Ciclopantanona	-	-	1,56	-	C ₅ H ₆ O	82
4,78	2-Furanometanol	2,10	1,17	-	-	C ₅ H ₆ O ₂	98
5,28	2(5H)-Furanona	2,80	-	-	-	C ₄ H ₄ O ₂	84
5,51	2-metil-2-ciclopantanona	-	1,50	-	-	C ₆ H ₈ O	96
5,79	5-metil-2(3H)-Furanona	1,90	1,57	-	-	C ₅ H ₆ O ₂	98
7,11	Fenol	1,64	1,95	1,35	1,43	C ₆ H ₆ O	94
8,19	1-metil-4-(1-metiletenil)ciclohexano	-	2,79	-	-	C ₁₀ H ₁₆	136
8,20	Limoneno	3,16	3,54	3,83	1,62	C ₁₀ H ₁₆	136
8,41	1-Hexenol	1,60	-	-	-	C ₆ H ₁₂ O	100
8,71	3-metil-fenol	-	1,39	1,45	1,18	C ₇ H ₈ O	108
12,67	Dodecano	1,39	-	-	-	C ₁₂ H ₂₆	170
14,08	Tetradecano	5,06	-	8,58	2,90	C ₁₄ H ₃₀	198
15,41	Tetradecano	1,64	1,44	-	-	C ₁₄ H ₃₀	198
21,55	Oleanitrila	1,5	1,58	3,60	-	C ₁₈ H ₃₃ N	263
24,26	Tetradecanamida	2,54	-	-	-	C ₁₄ H ₂₉ NO	227

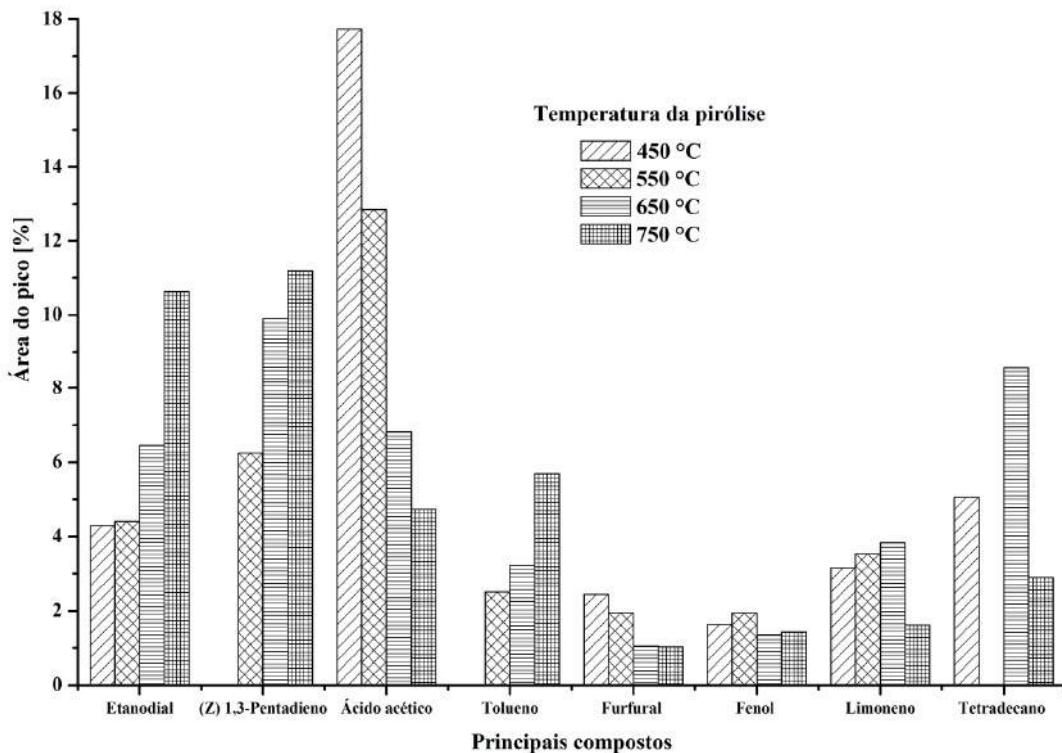


Figura 4.14: Principais compostos formados na pirólise analítica da casca de soja.

4.5 Análise dos vapores gerados na micropirólise da celulose, hemicelulose e lignina

Dada à complexidade da conversão da biomassa em processos de pirólise rápida e a diversidade dos produtos obtidos, torna-se mais conveniente estudar de forma separada a conversão térmica de cada componente. Com isso foi realizada a micropirólise dos principais componentes presentes nas biomassas lignocelulósicas como, celulose, hemicelulose e lignina.

Esta análise é essencial para compreender as características e os mecanismos de formação dos produtos durante a pirólise rápida da biomassa, que podem fornecer as informações básicas para a obtenção de um bio-óleo de alta qualidade.

A celulose e a lignina utilizadas neste estudo foram adquiridas junto à Sigma-Aldrich. No caso da hemicelulose, a mesma não estava disponível comercialmente, logo foi adquirido xilano da Sigma-Aldrich, que é considerado um dos constituintes da hemicelulose e é amplamente utilizado na literatura para esta finalidade.

4.5.1 Pirólise analítica da celulose

O cromatograma referente à pirólise analítica da celulose à 550 °C é apresentado na Figura 4.15 e em maiores detalhes na Tabela 4.7 (APÊNDICE C). Os principais compostos identificados na pirólise analítica da celulose foram: furfural (8,94%), 1,2-ciclopentanodiona (6,41%), 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopentan-1-ona (3,01%) e 2(5H)-furanona (2,68%).

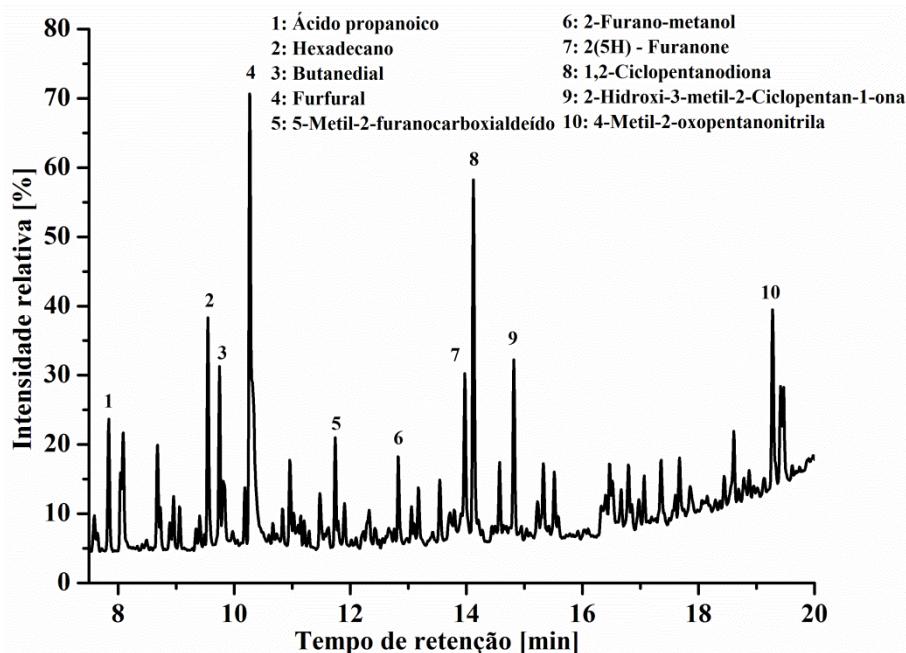


Figura 4.15: Cromatograma dos vapores gerados na micropirólise da celulose à 550 °C.

Geralmente a decomposição da celulose fornece como principais componentes piranos (levoglucosan e levoglucosanona); furanos; CH₄; CO₂; H₂ e *char*. Os resultados da pirólise analítica apresentaram elevados rendimentos de furanos, como pode ser observado na Tabela 4.7. Rendimentos mais elevados de furanos em relação aos piranos também foram observados por Sanders et al. (2003). Este fato é atribuído a uma melhor estabilidade do anel de furano em comparação com o anel de pirano. O furfural foi o composto furano com maior rendimento identificado nas análises de micropirólise.

Em relação aos piranos, como levoglucosan e levoglucosanona, estes foram craqueados em anidro açúcares, tais como 2,3-Anidro-d-manosan e 1,4:3,6-Dianidro- α -d-glucopiranose. De acordo com Lu et al. (2011), à medida que a temperatura de reação da pirólise é aumentada, o levoglucosan é craqueado de forma mais intensa. O 1,4:3,6-Dianidro- α -d-glucopiranose é um produto típico da pirólise da celulose, que é formado através da combinação das reações intramoleculares de transglicosilação para formar 1,4-

anidrido e das reações de eterificação para formar 3,6-anidrido (SHAFIZADEH et al., 1978). O 2,3-Anidro-d-manosan é identificado como um produto importante do craqueamento do levoglucosan durante a pirólise analítica (LU et al., 2011). Portanto, o 2,3-Anidro-d-manosan detectado nas análises resultou da conversão secundária do levoglucosan.

Tabela 4.7: Principais componentes da pirólise analítica da celulose.

RT [min.]	Componente	Área [%]	Fórmula	PM
6,63	2-metil-furano	1,10	C ₅ H ₆ O	82
7,84	Ácido propanóico	2,22	C ₃ H ₆ O ₂	70
8,04	Tridecano	1,44	C ₁₃ H ₂₈	184
8,09	2-amino-1,3-propanodiol	1,79	C ₃ H ₈ O ₂	76
8,68	2-ciclopentan-1-ona	1,79	C ₅ H ₆ O	82
9,55	Hexadecano	3,85	C ₁₆ H ₃₄	226
9,75	Butanodial	2,77	C ₄ H ₆ O ₂	86
9,81	3-furaldeído	1,60	C ₅ H ₄ O ₂	96
10,27	Furfural	8,94	C ₅ H ₄ O ₂	96
11,75	5-metil-2-furanocarboxialdeído	1,71	C ₆ H ₆ O ₂	110
11,90	2-Cyclopentrno-1,4-diona	1,06	C ₅ H ₄ O ₂	96
12,83	2-furanometanol	1,45	C ₅ H ₆ O ₂	98
13,18	6-metil-3(2H)-piridazinona	1,11	C ₄ H ₄ N ₂ O	96
13,98	2(5H)-furanona	2,68	C ₄ H ₄ O ₂	84
14,13	1,2-ciclopentanodiona	6,41	C ₅ H ₈ O	84
14,57	2-ciclohexan-1-ol	1,17	C ₆ H ₁₀ O	98
14,82	2-hidroxi-3-metil-2-ciclopentan-1-ona	3,01	C ₆ H ₈ O ₂	112
15,52	4-metil-5H-furan-2-ona	0,91	C ₅ H ₆ O ₂	98
16,80	Fenol	0,84	C ₆ H ₆ O	94
19,28	4-metil-2-oxopentanonitrila	3,46	C ₆ H ₉ NO	111
19,42	2,6-dimetoxi-fenol (S, Siringol)	1,89	C ₈ H ₁₀ O	122
19,47	2,3-Anidro-d-manosan	1,56	C ₆ H ₁₀ O ₅	162
20,66	1,4:3,6-Dianidro- α -d-glucopiranose	2,19	C ₆ H ₈ O ₄	144

A decomposição da celulose envolve duas fases distintas, designadas de reações primárias e secundárias (PATWARDHAN et al., 2011). A reação primária envolve a ruptura inicial das ligações glicosídicas, que é seguida por uma série de reações complexas, incluindo a desidratação, condensação, despolimerização etc., onde formam uma celulose ativa com um baixo grau de polimerização (DEMIRBAS, 2007). Quando a celulose ativa é formada, ela é quase que instantaneamente consumida em duas rotas. A primeira sendo uma reação de fragmentação, produzindo compostos voláteis de baixo peso molecular como carbonilas, furanos e gases permanentes, juntamente com o *char*. Uma segunda etapa sendo uma reação de transglicosilação, produzindo apenas um açúcar, que é o levoglucosan (LVG).

4.5.2 Pirólise analítica da hemicelulose (Xilano)

O cromatograma referente à pirólise analítica da hemicelulose à 550 °C é apresentado na Figura 4.16 e em maiores detalhes na Tabela 4.8 (APÊNDICE C). Os principais compostos identificados na pirólise analítica da hemicelulose foram: furfural (15,24%), tetradecano (8,08%), ácido acético (7,25%), limoneno (4,28%), 1-hidroxi-2-butanona (3,96%) e ácido propanóico (2,95%).

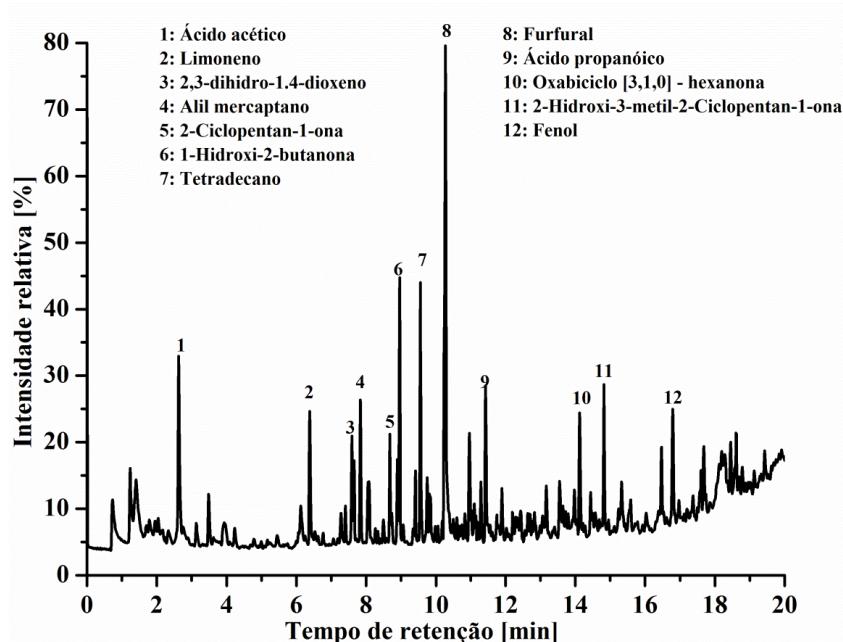


Figura 4.16: Cromatograma dos vapores gerados na micropirólise da hemicelulose à 550 °C.

A decomposição da hemicelulose é similar à da celulose, em comum apresentam como principais componentes a formação de furanos, tais como o furfural. O rendimento de furfural é aumentado à medida que há um incremento na temperatura de pirólise.

De acordo com Collard e Blin (2014), a decomposição da hemicelulose ocorre pela despolimerização das unidades de β -d-glucopiranose, β -d-manopiranose e α -d-galactopiranose, em um mecanismo semelhante à despolimerização da celulose em levoglucosan. Os anéis de piranos formados na despolimerização podem ser convertidos em anéis de furanos, que são mais estáveis em relação aos piranos, o que explica os elevados teores de furfural presentes na micropirólise. Ainda de acordo com Collard e Blin (2014), a despolimerização das cadeias de β -d-xilanopiranose da hemicelulose pode levar à formação de 1,4-anidro- β -d-xilanopiranose. Entretanto, este composto é relativamente instável e raramente é detectado na pirólise da hemicelulose. No que diz

respeito aos anéis de furanos, foi detectado apenas o furfural, com rendimentos significativos a partir da hemicelulose.

Tabela 4.8: Principais componentes da pirólise analítica da hemicelulose.

RT [min.]	Componente	Área [%]	Fórmula	PM
1,23	Ácido acético	1,99	C ₂ H ₄ O ₂	60
2,63	Ácido acético	4,01	C ₂ H ₄ O ₂	60
3,49	Ácido acético	1,25	C ₂ H ₄ O ₂	60
6,38	Limoneno	4,28	C ₁₀ H ₁₆	136
7,59	2,3-Dihidro-1,4-dioxeno	1,63	C ₄ H ₆ O ₂	86
7,65	2,3-Dihidro-1,4-dioxeno	1,61	C ₄ H ₆ O ₂	86
7,84	Alil mercaptano	2,31	C ₃ H ₆ S	74
8,05	Hexadecano	3,69	C ₁₆ H ₃₄	226
8,68	2-Ciclopentan-1-ona	2,38	C ₅ H ₆ O	82
8,89	2-Metil-2-Ciclopentan-1-ona	1,90	C ₆ H ₈ O	96
8,96	1-Hidroxi-2-butanona	3,96	C ₄ H ₈ O ₂	88
9,55	Tetradecano	8,08	C ₁₄ H ₃₀	198
9,81	Furfural	1,47	C ₅ H ₄ O ₂	96
10,27	Furfural	13,77	C ₅ H ₄ O ₂	96
10,97	Hexadecano	3,05	C ₁₆ H ₃₄	226
11,10	Benzaldeído	1,31	C ₇ H ₆ O	106
11,44	Ácido propanoico	2,95	C ₃ H ₆ O ₂	70
11,74	5-metil-2-furancarboxialdeído	0,95	C ₆ H ₆ O ₃	126
12,34	2- (2-etoxietoxi)-Etanol	2,84	C ₆ H ₁₄ O ₃	134
14,13	2-Metil-2-Ciclopentanona	2,52	C ₆ H ₈ O ₂	112
14,82	2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopentan-1-ona	2,58	C ₆ H ₈ O ₂	112
16,80	Fenol	2,47	C ₆ H ₆ O	94

Outro composto importante formado na pirólise analítica da hemicelulose é o ácido acético. Na pirólise é o principal composto responsável pela acidez do bio-óleo. Produtos ácidos, especialmente o ácido acético e ácido fórmico, são comumente detectados em bio-óleo a partir da pirólise da hemicelulose. O rendimento de ácido acético diminui com o aumento da temperatura. Este fato é compreendido pela reação de formação do ácido acético, que é menos competitiva sob alta temperatura (SHEN et al., 2010).

4.5.3 Pirólise analítica da lignina

O cromatograma referente à pirólise analítica da lignina à 550 °C é apresentado na Figura 4.17 e em maiores detalhes na Tabela 4.9 (APÊNDICE C). Os principais compostos identificados na pirólise analítica da lignina foram basicamente de origem fenólica: 2-metoxi-fenol (Guaiacol), 2-metoxi-vinilfenol (Vinil-guaiacol) e 2-metoxi-4-(1-propenil)-fenol (Eugenol).

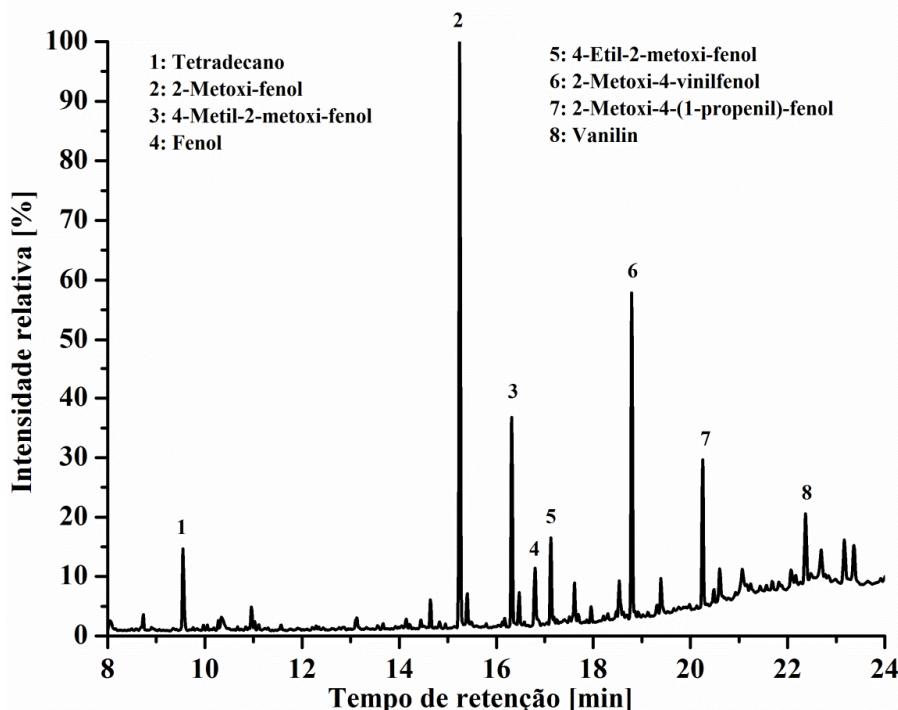


Figura 4.17: Cromatograma dos vapores gerados na micropirólise da lignina à 550 °C.

Geralmente a decomposição da lignina fornece como principais componentes a formação de compostos de origem fenólica. A decomposição da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura compreendendo várias etapas. Nas análises de micropirólise, os compostos do tipo guaiacol e siringol são os produtos dominantes na pirólise da lignina à baixa temperatura. Enquanto que a quantidade de compostos do tipo fenol, catecol e hidrocarbonetos aromáticos, são aumentados com o incremento na temperatura da pirólise (ZHAO et al., 2014).

Em geral, alguns estudos mostram que a decomposição química da lignina começa pela quebra das ligações fracas presentes na estrutura da lignina, que com as quebras destas ligações liberam os aromáticos como guaiacil (4-hidroxi-3-metoxifenil) e siringil (3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil), dependendo da fonte da lignina. Lignina resinosa possui apenas guaiacil, enquanto que a lignina de madeira possuem ambos os aromáticos (KAWAMOTO et al., 2007). Devido a essas diferenças de padrão na substituição dos anéis aromáticos, ligninas resinosas e de madeira formam diferentes tipos de produtos em processos de pirólise (ASMADI et al., 2011). A pirólise, neste caso, provoca o craqueamento térmico dessas biomoléculas em compostos orgânicos mais simples.

A decomposição da lignina, por pirólise, produz metoxifenóis dos quais se destacam os monolignóis (guaiacol e siringol). A degradação térmica da lignina é considerada uma das principais fontes de fenóis presentes nos bio-óleos (KANAUJIA et

al., 2014).

Tabela 4.9: Principais componentes da pirólise analítica da lignina.

RT [min.]	Componente	Área [%]	Fórmula	PM
8,71	Tetradecano	1,58	C ₁₄ H ₃₀	198
9,53	Tetradecano	3,07	C ₁₄ H ₃₀	198
10,60	Pentadecano	1,56	C ₁₅ H ₃₂	212
14,44	1- (2-butoxietoxi)-Etanol	2,48	C ₈ H ₁₈ O ₃	162
15,25	2-Metoxi-fenol	21,26	C ₇ H ₈ O ₂	124
15,40	2-Metoxi-6-metil-fenol	1,39	C ₈ H ₁₀ O ₂	138
16,32	2-Metoxi-4-metil-fenol	7,75	C ₈ H ₁₀ O ₂	138
16,80	Fenol	2,71	C ₆ H ₆ O	94
17,13	4-Etil-2-metoxi-fenol	3,31	C ₉ H ₁₂ O ₂	152
18,80	2-Metoxi-4-vinilfenol	10,84	C ₉ H ₁₀ O ₂	150
19,40	2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	1,39	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164
20,25	2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	5,07	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164
22,36	Vanilin	2,93	C ₈ H ₈ O ₃	152
22,69	2-Metoxi-4-propil-fenol	1,62	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164

4.6 Análises do bio-óleo gerado a partir da pirólise rápida em escala piloto

4.6.1 Cromatografia via GC/MS

O bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida de casca de soja coletado no 1° e 2° condensador foi analisado no GC/MS. Os rendimentos médios dos produtos obtidos por pirólise rápida da casca de soja foram: 45% de bio-óleo, 33% de *char* e 22% de gases não condensáveis. Os resultados das análises de cromatografia gasosa e espectrometria de massas do bio-óleo da casca de soja são apresentados nas Figuras 4.18 e 4.19 e de forma detalhada nas Tabelas 4.10 e 4.11 (*APÊNDICE D*) para a fase orgânica e aquosa do bio-óleo, respectivamente.

O bio-óleo de casca de soja mostrou-se uma mistura complexa constituída por uma grande variedade de compostos orgânicos (identificados mais de 60 compostos no bio-óleo). Os principais compostos presentes no bio-óleo, com elevadas porcentagens de picos cromatográficos incluem, na fase orgânica, compostos fenólicos (fenol, 2-metil-fenol e 4-metil-fenol), acetonas (2-metil-2-ciclopentanona) e hidrocarbonetos (azuleno, tetradecano e heptadecano) e na fase aquosa, compostos fenólicos (fenol, 4-metil-fenol), piranos (piridina, pirrole) e ácido acético.

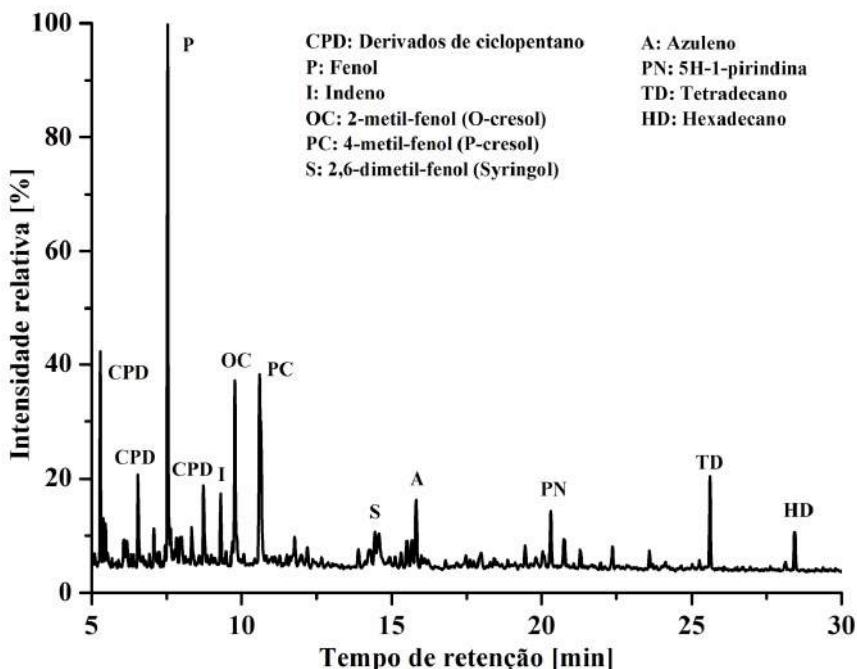


Figura 4.18: Cromatograma do bio-óleo da casca de soja (fase orgânica): Identificação dos picos e tempo de retenção.

Na fase orgânica, os três principais compostos identificados no bio-óleo de casca de soja foram: fenol (14,88%), 2-metil-fenol (7,59%) e 4-metil-fenol (12,55%). Estes compostos fenólicos, formados no bio-óleo, podem ser utilizados na indústria química para a síntese de resina e medicamentos (EFFENDI et al., 2008) e aromatizantes na indústria alimentícia (MCGRATH et al., 2009).

Atualmente o custo do fenol e a disponibilidade do mesmo estão ligados diretamente ao preço do petróleo, pois é a principal fonte de obtenção de fenóis que são utilizadas pelas indústrias. Produtos industriais que utilizam fenol, tais como resinas de fenol-formaldeído ou fenólicos são relativamente caros (BU et al., 2012). Têm sido feitas tentativas para substituir o fenol derivado do petróleo, por resinas fenólicas oriundas de materiais lignocelulósicos (PAKDEL et al., 1997; EFFENDI et al., 2008). Os compostos fenólicos podem ser separados do bio-óleo por técnicas como a destilação a vapor (GUO et al., 2010), separação por membranas de osmose reversa (SAGEHASHI et al., 2007) e extração por solvente (FELE ŽILNIK; JAZBINŠEK, 2012).

Tabela 4.10: Principais componentes presentes no bio-óleo de casca de soja (fase orgânica).

RT [min.]	Componente	Área [%]	Fórmula	PM
5,29	2-metil-2-Ciclopantanona	5,45	C ₆ H ₈ O	96
5,39	o-Xileno	1,14	C ₈ H ₁₀	106
5,46	1-(2-furanil)-etanona	1,07	C ₆ H ₆ O ₂	110
6,08	3,4-dimetil-piridina	1,16	C ₇ H ₉ N	107
6,55	3-metil-2-Ciclopantanona	3,26	C ₆ H ₈ O	96
7,53	Fenol	14,88	C ₆ H ₆ O	94
7,95	1-etenil-3-metil-benzeno	1,17	C ₉ H ₁₀	118
8,34	2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopantanona	1,72	C ₆ H ₈ O ₂	112
8,73	2,3-dimetil-2-Ciclopantanona	3,19	C ₇ H ₁₀ O	110
9,30	Indeno	2,59	C ₉ H ₈	116
9,77	2-metil-fenol	7,59	C ₇ H ₈ O	108
10,60	4-metil-fenol	12,55	C ₇ H ₈ O	108
11,77	4-metil-benzenometanol	1,42	C ₈ H ₁₀ O	122
14,26	1-metil-1,2-propadienil-benzeno	1,27	C ₁₀ H ₁₀	130
14,44	2,3-dimetil-fenol	1,64	C ₈ H ₁₀ O	122
14,57	2,6-dimetil-fenol	2,14	C ₈ H ₁₀ O	122
15,51	3-etyl-fenol	1,33	C ₈ H ₁₀ O	122
15,67	2,3-dimetil-fenol	1,61	C ₈ H ₁₀ O	122
15,81	Azuleno	3,33	C ₁₀ H ₈	128
20,30	5H-1-Pirindina	2,26	C ₈ H ₇ N	117
25,61	Tetradecano	3,11	C ₁₄ H ₃₀	198
28,43	2,6,10,14-tetrametil-heptadecano	1,32	C ₂₁ H ₄₄	296

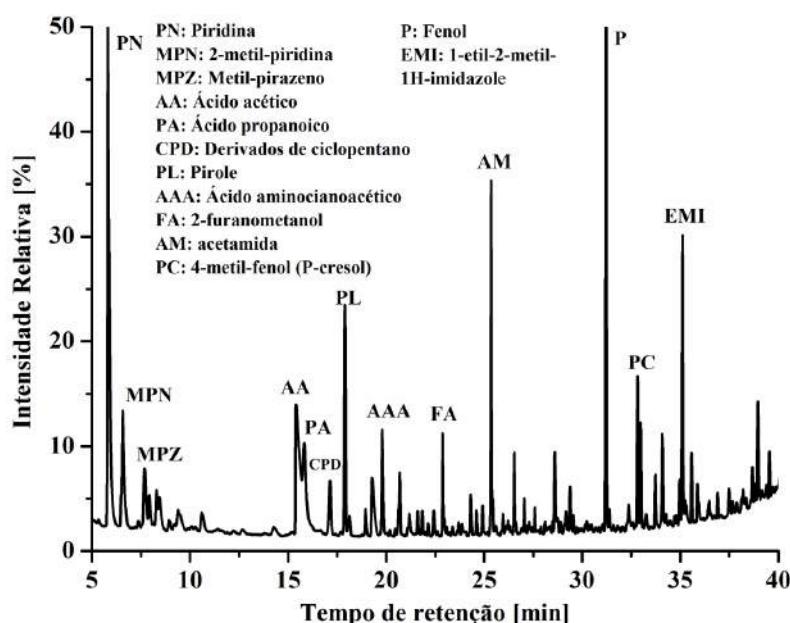


Figura 4.19: Cromatograma do bio-óleo da casca de soja (fase aquosa): Identificação dos picos e tempo de retenção.

Tabela 4.11: Principais componentes presentes no bio-óleo de casca de soja (fase aquosa).

RT [min]	Componente	Area [%]	Formula	PM
5,81	Piridina	17,06	C ₅ H ₅ N	79
6,56	2-metil-piridina	4,05	C ₆ H ₇ N	93
7,69	Metil-pirazina	2,00	C ₅ H ₆ N ₂	94
15,40	Ácido acético	9,12	C ₂ H ₄ O ₂	60
15,83	Etenil Ester-Ácido-2-Propenoico	4,53	C ₅ H ₆ O ₂	98
17,89	Pirrole	5,14	C ₄ H ₅ N	67
19,80	Ácido aminocianoacético	2,36	C ₃ H ₄ N ₂ O ₂	100
22,89	2-furanometanol	1,38	C ₅ H ₆ O ₂	98
25,35	Acetamida	5,73	C ₂ H ₅ NO	59
31,21	Fenol	16,94	C ₆ H ₆ O	94
32,82	4-metil-fenol	2,44	C ₇ H ₈ O	108
32,98	3-metil-fenol	1,81	C ₇ H ₈ O	108
35,11	1-etyl-2-metil-1H-Imidazole	5,18	C ₆ H ₁₀ N ₂	110

A elevada presença de álcoois no bio-óleo é originária da degradação térmica da lignina. A pirólise provoca o craqueamento térmico dessas biomoléculas que compõem a lignina em compostos orgânicos simples. A decomposição da lignina, por pirólise, produz uma grande quantidade de metoxifenóis dos quais se destacam os monolignóis (guaiacol e siringol).

Na fase aquosa, destaca-se alguns dos principais compostos identificados no bio-óleo de casca de soja, tais como: piranos, como a piridina (17,06%) e pirrole (5,14%), fenol (16,94%), ácido acético (9,12%) e acetamida (5,73%). A presença de ácidos no bio-óleo é originária da degradação térmica da hemicelulose (KANAUJIA et al., 2014). O ácido é um produto final de reações pirolíticas com remoção do grupo acetil da hemicelulose (MOHAN et al., 2006).

De acordo Lu et al. (2011), à medida que a temperatura de reação da pirólise é aumentada, o levoglucosan é craqueado de forma mais intensa. Isto provavelmente explica o fato da não identificação do levoglucosan no bio-óleo, pois o mesmo pode ter sido convertido em piranos (piridina e pirrole) e ácido acético. Tempos de residência muito curto dos vapores e altas taxas de aquecimento (pirólise rápida) favorecem a formação de levoglucosan a partir da celulose (BANKS et al., 2014). Levoglucosan é formado por reações de despolimerização e sua posterior decomposição pirolítica produz pequenas quantidades de ácidos e furanos, tais como: ácido acético, ácido propiônico, furfural e 2 ou 3-furaldeído (THANGALAZHY-GOPAKUMAR et al., 2011). Os bio-óleos são altamente instáveis e corrosivos devido à elevada acidez e alto teor de oxigênio. Entretanto, no processo utilizado com duas correntes de extração de bio-óleo, ocorreu a separação da fração ácida. Isto é de fundamental importância, pois com a separação das

correntes obteve-se um bio-óleo com baixo teor de acidez na segunda corrente.

4.6.2 Análise elementar dos produtos da pirólise rápida de casca de soja

Os resultados de análise elementar do bio-óleo (fase orgânica e aquosa), juntamente com as análises do *char*, coletado no interior do reator (C_1) e no ciclone (C_2) são mostrados na Tabela 4.12. A Tabela 4.12 mostra que a fase orgânica do bio-óleo é rica em carbono; enquanto que a fase aquosa constituída por elevados teores de água, mostra-se rica em oxigênio. O bio-óleo da casca de soja apresenta um teor de carbono superior, comparado a outros bio-óleos, como o produzido a partir da pirólise do rizoma da mandioca: 53,09 % (PATTIYA, 2011); e teor aproximado ao bio-óleo obtido pela pirólise de casca de arroz: 65,45 % (PÜTÜN et al., 2004).

As análises dos resíduos mostram que o *char* C_1 é constituído principalmente de areia, *char* e coque, devido ao teor de carbono (35,87%). Enquanto que o *char* C_2 é constituído apenas por finos de areia e coque, elutriados durante a operação de fluidização, apresentando baixo teor de carbono (39,06%), comparado a outros *char* obtido pela pirólise de serragem: 82,7 % (ALVAREZ et al., 2015); e palha de soja a 300 °C: 68,81% e 700 °C: 81,98 % (AHMAD et al., 2012). O baixo teor de carbono (C) identificado na composição do *char* indica a ocorrência de uma decomposição incompleta da biomassa, o que gerou uma baixa pureza de *char* devido à presença de lignina não degradada e compostos, tais como, CO₂, CO e H₂O. O mesmo comportamento foi observado por Anca-Couce et al. (2014).

O bio-óleo produzido no processo de pirólise rápida no leito fluidizado apresentou uma coloração escura, constituído por uma fase orgânica, e uma fase aquosa, como mostrado na Figura 4.20.

Tabela 4.12: Análise elementar dos produtos de pirólise rápida de casca de soja.

Amostra	%C	%H	%N	%S	%O
Bio-óleo – fase orgânica	64,66	6,68	5,80	1,17	21,69
Bio-óleo – fase aquosa	13,31	2,15	3,01	0,42	81,11
<i>Char</i> – C_1	35,87	2,66	1,29	0,49	-
<i>Char</i> - C_2	39,06	0,68	0,12	0,29	-



Figura 4.20: Bio-óleo de casca de soja produzido na planta piloto de pirólise rápida.

4.6.3 Poder calorífico do bio-óleo

O poder calorífico superior (HHV), foi calculado a partir de uma correlação desenvolvida por Sheng e Azevedo (2005), mostrada a seguir:

$$\text{HHV (MJ/kg)} = -1,3675 + 0,3137C + 0,7009H + 0,0318O$$

O poder calorífico inferior (LHV) foi calculado a partir do HHV e do teor de hidrogênio através da seguinte equação (PATTIYA e SUTTIBAK, 2012):

$$\text{LHV (MJ/kg)} = \text{HHV} - 2,442 \times 8,936 (H/100)$$

Os valores de poder calorífico do bio-óleo (fase orgânica e aquosa), juntamente com as análises do *char* C₁ e C₂, estimados pelas correlações são mostrados na Tabela 4.13. O poder calorífico do bio-óleo da casca de soja, calculado pelas correções citadas acima, apresenta valores de poder calorífico superior e inferior similares a outros bio-óleos, como o produzido a partir da pirólise do rizoma da mandioca: 23,10 MJ/kg (HHV) e 21,51 MJ/kg (LHV) (PATTIYA, 2011). Em relação ao *char*, o poder calorífico estimado pela correlação ficou abaixo comparado a outros *char*, como o obtido pela pirólise de serragem: 30,14 MJ/kg (HHV) (ALVAREZ et al., 2015); derivado do bagaço de sorgo sacarino: 23,11 MJ/kg (HHV) e 22,51 MJ/kg (LHV) (YIN et al., 2013).

Tabela 4.13: Valores estimados de poder calorífico para os produtos da pirólise rápida.

Amostra	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)
Bio-óleo – fase orgânica	24,28	22,83
Bio-óleo – fase aquosa	6,89	6,42
<i>Char</i> – C ₁	11,74	11,16
<i>Char</i> - C ₂	11,36	11,21

4.6.4 Teor de água no bio-óleo

Os resultados de teor de água do bio-óleo são mostrados na Tabela 4.14 e *Apêndice E*. Como esperado para os resultados de teor de água, o bio-óleo aquoso apresentou um elevado teor de água em torno de 76,57%. Em relação ao bio-óleo orgânico, a presença de água foi de 1,31%. O bio-óleo da casca de soja apresenta um teor de água diferente de outros bio-óleos, comparando com o bio-óleo derivado da pirólise de sorgo sacarino, cujo teor de água variou de 56,29 a 6,08 % (YIN et al., 2013). Nesse estudo desenvolvido por Yin et al. (2013), utilizaram seis condensadores, no qual o bio-óleo apresentou uma variação de 56,29 a 6,08 %, no primeiro e último, respectivamente. O teor de água reduz a viscosidade e melhora a estabilidade do bio-óleo, o que é útil; porém reduz valor de aquecimento, ou seja, o poder calorífico do bio-óleo, o que significa que mais líquido é necessário para atender uma determinada função.

Tabela 4.14: Teor de água no bio-óleo.

Amostra	Teor de água (%)
Bio-óleo fase aquosa	76,56 ± 0,29
Bio-óleo fase orgânica	1,31 ± 0,025

4.7 Reações primárias e secundárias na pirólise de casca de soja

O bio-óleo produzido neste estudo é uma mistura complexa de compostos e os componentes de identificação dependem do solvente utilizado e das condições de análise, como também da coluna de cromatografia gasosa empregada. Uma caracterização completa da composição do bio-óleo é difícil de ser encontrada, devido às dificuldades de caracterização dos diversos produtos de pirólise, sendo necessárias diferentes técnicas de identificação (ANCA-COUCE et al., 2014). Os bio-óleos são formados por compostos com diferentes polaridades e volatilidades e a identificação de compostos orgânicos polares é limitada devido à baixa solubilidade desses compostos em solventes orgânicos (KANAUJIA et al., 2014). Uma razão que explica a ausência de compostos como ácido acético e aldeídos no bio-óleo (fase orgânica) e baixo teor na fase aquosa, e presentes no vapor da pirólise analítica, podem estar relacionadas com a baixa solubilidade destes compostos em clorofórmio. Para a identificação de alguns compostos, outros tipos de solventes com diferentes níveis de polaridade podem ser utilizados, incluindo o metanol e a água (PILON; LAVOIE, 2013). O ácido acético foi identificado na fase aquosa do bio-óleo, usando metanol como solvente.

As reações secundárias são comumente encontradas nos processos de pirólise em reatores de leito fluidizado, onde se têm elevados tempos de residência. Estes elevados tempos são suficientes para que os voláteis a altas temperaturas sejam mais reativos juntamente com os metais inorgânicos inicialmente presentes na biomassa. A baixa presença de compostos originários da decomposição da celulose no bio-óleo, como grupos carbonilas, furanos, piranos e açúcares como levoglusan é um indicativo de ocorrência de reações secundárias. O levoglucosan pode ser um intermediário na produção de outros produtos de pirólise de celulose, como a hidroxiacetona, 5-hidroximetil-furfural e hidroxiacetaldeído (ISAHAK et al., 2012). A baixa estabilidade térmica dos açúcares e o elevado teor de cinzas no *char* podem ser os responsáveis pelo baixo rendimento destes compostos no bio-óleo (ALVAREZ et al., 2014). De acordo com Anca-Couce et al. (2014), a pirólise da celulose é descrita como sendo uma reação de fragmentação e uma reação secundária de carbonização, produzindo produtos secundários como voláteis, *char* e gases não condensáveis. A quantidade de produtos primários, da reação de fragmentação, que ainda reagem para formar produtos secundários da reação de carbonização, depende das variáveis de reação como tempo de retenção, pressão parcial dos vapores, presença de minerais na biomassa e a temperatura de reação. A pirólise da hemicelulose tem o mesmo princípio de decomposição da celulose. No caso da micropirólise, onde o efeito de reações secundárias é menos expressivo, tem-se como principal produto o ácido acético (12,85%), produto da reação de fragmentação da hemicelulose. No caso do reator de leito fluidizado, verificou-se a presença de ácido acético apenas na fase aquosa do bio-óleo. Porém, o ácido acético não foi o composto majoritário presente no bio-óleo. Possivelmente parte dos voláteis originários da reação de fragmentação reagiu, formando produtos secundários da reação de carbonização. A decomposição da lignina também é semelhante à da celulose e hemicelulose, porém ocorre em várias etapas. De acordo com Faravelli et al. (2010), a elevada presença de compostos fenólicos no bio-óleo, deve-se principalmente à presença de sais minerais na biomassa e reações secundárias de carbonização.

Outras diferenças que podem ser atribuídas entre a composição dos vapores de micropirólise e o bio-óleo às diferentes taxas de aquecimento que ocorrem na planta piloto e no micropirolysisador. A influência da diferença de taxa de aquecimento pode ser comprovada na Figura 4.7. Observa-se o efeito da taxa de aquecimento na decomposição térmica da casca de soja. A taxa de aquecimento modifica as posições da curva TG e DTG. O calor de reação tem uma influência significativa nas rotas de conversão térmica,

e compreender o efeito do calor da reação é importante na modelagem de processos termoquímicos (GOMEZ et al., 2009). Além disso, as condições de reações na planta piloto possuem fatores de difícil controle, tendo como consequência a ocorrência de reações secundárias no interior do reator e diferentes tempos de residência. As ocorrências de reações secundárias e o aumento no tempo de residência foram observadas por Butler et al. (2013), ao compararem as diferenças entre os vapores gerados na micropirólise e o bio-óleo produzido por pirólise rápida em um reator de leito fluidizado. Concluiu-se que determinados compostos são mais propensos a reações secundárias (oligomerização ou fracionamento) e sensíveis à presença de metais alcalinos. Outra possível razão para as diferenças observadas é a efetiva condensação dos vapores, que ocorre na planta piloto de pirólise rápida. Mudanças no sistema de condensação têm sido propostas, de forma a melhorar a eficiência de condensação dos vapores gerados na planta piloto.

4.8 Estudo e melhoramento na Unidade de Pirólise Rápida da Universidade Federal de Uberlândia – UFU

A planta de pirólise rápida desenvolvida na Faculdade de Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia - MG foi implementada para a obtenção de bio-óleo através da decomposição térmica de biomassas lignocelulósicas. O projeto de construção da unidade ocorreu em várias etapas de desenvolvimento e ajustes para o melhoramento do processo. A escolha do reator de leito fluidizado deve-se ao fato de ser uma tecnologia bem conhecida, de simples construção e operação, baixo custo, além de apresentar elevados coeficientes de troca térmica. Estes parâmetros são fundamentais na elaboração de um reator aplicado ao processo de pirólise rápida. A Figura 4.21 mostra o reator em sua fase inicial de construção. A Figura 4.22 mostra o sistema de alimentação, formado por um silo de armazenamento e um alimentador de rosca sem fim (helicoide) acoplado ao reator.

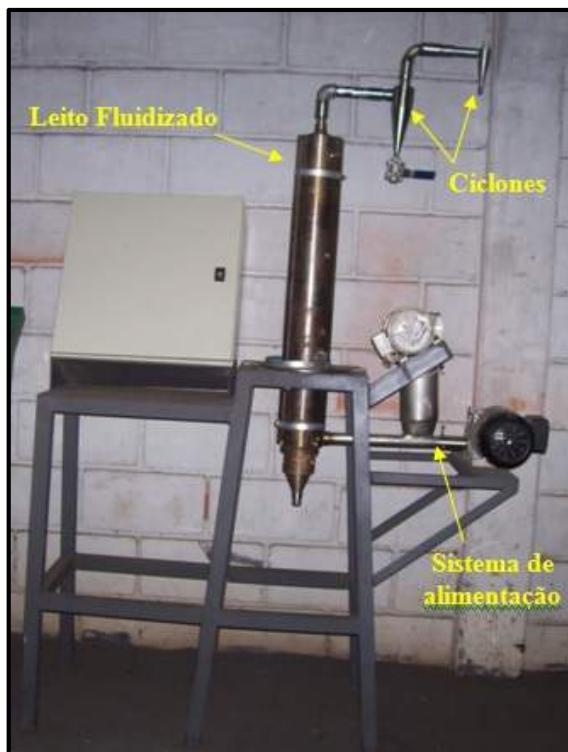


Figura 4.21: Reator de pirólise rápida de leito fluidizado.

Após a etapa de construção da parte física do reator de leito fluidizado, foi realizada a instalação do isolamento térmico, constituído por lã de rocha fosfática, com 10 cm de espessura. O isolamento térmico, neste caso, tem a finalidade de dificultar a dissipação de calor, que é gerado pelo sistema de resistências elétricas, evitando a ocorrência de diferentes gradientes de temperatura no interior do reator. A Figura 4.23 mostra a etapa de instalação do isolamento térmico na unidade de pirólise rápida. Com a conclusão de todas as etapas de construção, instalação e acabamento da unidade a Figura 4.24 mostra o reator finalizado juntamente com o sistema de condensação para o *startup* das operações. Nesta etapa foram feitos testes iniciais de cada componente pertencente ao reator, de forma a garantir a funcionalidade de cada dispositivo de acordo com o projeto. Consiste em colocar todos os equipamentos já instalados, como controladores, inversores de frequência, transdutor de velocidade, motores elétricos, de forma sistêmica. Durante esta etapa, iniciam-se alguns testes operacionais do sistema, em que são ajustados os *set-points* dos instrumentos e os parâmetros de processos de alguns equipamentos. Testes iniciais foram realizados para a obtenção do bio-óleo no processo de pirólise rápida à 550 °C. Durante estes testes, como era previsto, vários problemas foram detectados na unidade de pirólise rápida. Foram propostas diversas modificações no intuito de minimizar os problemas ocorridos e otimizar o processo. Estes testes foram fundamentais

para a identificação dos problemas e solucioná-los de modo a garantir a operação estável do reator em regime de pirólise rápida e possibilitar um maior rendimento possível de bio-óleo. Alguns dos principais problemas encontrados durante os testes foram: travamento do helicóide e vazamento de vapores no sistema de alimentação; controle de temperatura no sistema de aquecimento; elevada perda de carga no sistema; perdas de vapores ocasionados pela ineficiência do sistema de condensação.



Figura 4.22: Sistema de alimentação de biomassa.



Figura 4.23: Instalação do isolamento térmico.

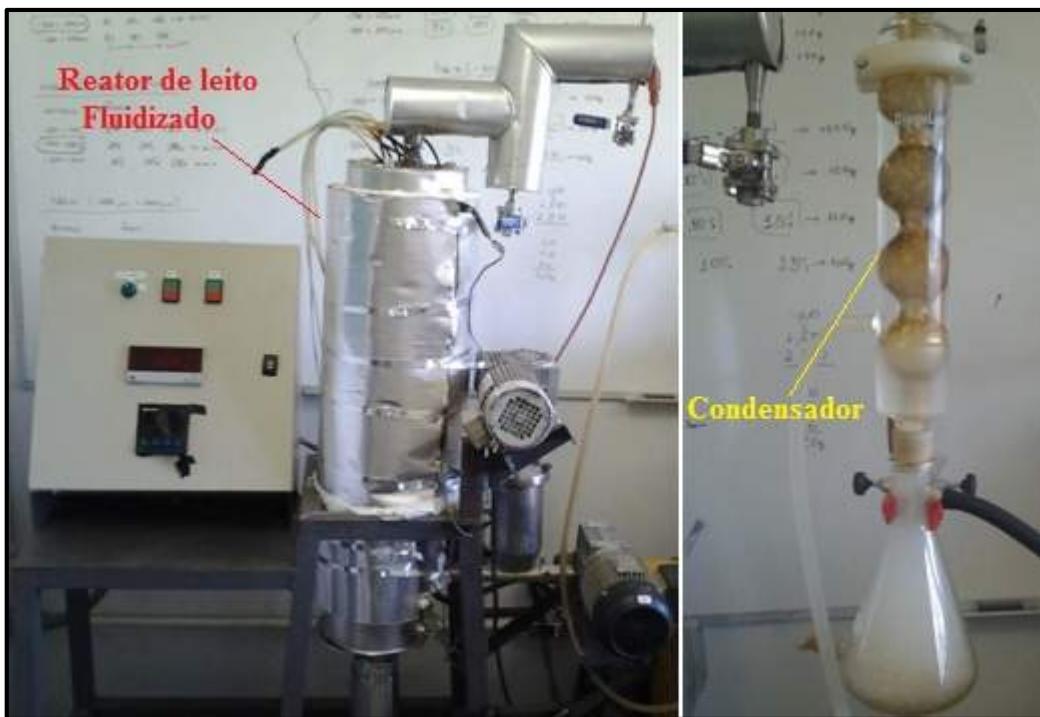


Figura 4.24: Finalização do reator de pirólise rápida.

A seguir, de forma detalhada, tem-se uma discussão sobre as possíveis causas e as soluções encontradas para o melhoramento e otimização do processo de pirólise rápida.

4.8.1 Sistema de alimentação

Dentre os principais problemas encontrados nos sistemas de alimentação em reatores de pirólise rápida destacam-se o travamento da rosca sem fim durante a alimentação da biomassa e vazamentos dos vapores produzidos durante a decomposição da biomassa provocada pela elevada pressão interna no reator.

Os travamentos apresentados na rosca têm como possíveis causas, o início da queima da biomassa no interior da rosca, uma vez que a rosca é aquecida por condução em contato com a parede do reator. Este aquecimento provoca a decomposição dos materiais voláteis presentes na biomassa, que com o decorrer do tempo, forma no interior da rosca uma espécie de *pellets* de biomassa pegajosos, ocasionando o travamento da rosca. Outro motivo importante é a elevada pressão interna no reator, gerada pela formação dos vapores da decomposição e pelo gás de fluidização, dificultando a alimentação da biomassa no interior do reator. As soluções encontradas foram inicialmente preencher toda a rosca com a biomassa e posteriormente aplicar uma elevada rotação. Estas medidas evitaram a queima/decomposição da biomassa no interior da rosca e garantiu a alimentação da biomassa no leito pressurizado. Entretanto este sistema

apresentou-se ineficiente, uma vez que a alimentação da biomassa era intermitente, prejudicando a decomposição da mesma.

Atualmente o sistema de alimentação do reator é composto por dois alimentadores de rosca sem fim, instalados em série. O primeiro alimentador, que é acoplado ao silo (onde a biomassa é armazenada), opera a baixa rotação, em torno de 200 rpm. Esse alimentador tem como finalidade controlar a taxa de alimentação da biomassa no interior do reator. Um segundo alimentador, que é acoplado ao primeiro alimentador, tem a função de garantir a alimentação da biomassa no reator de leito fluidizado. Este alimentador trabalha a alta rotação, em torno de 1200 rpm. Esta elevada rotação aplicada ao sistema tem como principal objetivo impedir a queima/decomposição da biomassa na rosca e garantir a sua alimentação no leito pressurizado. A Figura 4.25 mostra a melhor configuração adotada para o sistema de alimentação em série de biomassa no interior do reator.



Figura 4.25: Sistema de alimentação em série no reator de leito fluidizado.

Em relação aos vazamentos de gases produzidos na pirólise no alimentador tem-se como possíveis causas a queda de pressão presente no leito, devido às etapas subsequentes do processo de pirólise como ciclones e o sistema de condensação. A solução encontrada foi a introdução de nitrogênio no alimentador. O nitrogênio tem a função de equilibrar a pressão no interior da rosca com a pressão do leito, impedindo que os vapores da pirólise saiam pelo alimentador; garantir a alimentação da biomassa no interior do reator. Outra solução encontrada foi a remoção de um dos ciclones presentes

inicialmente no reator. Isso fez com que a queda de pressão fosse reduzida, melhorando de forma significativa o sistema de alimentação.

4.8.2 Sistema de condensação

A obtenção do bio-óleo é realizada nesta etapa através de um rápido resfriamento dos vapores. A condensação dos vapores gerados na pirólise pode ser considerada uma das etapas mais importantes no processo de pirólise rápida, uma vez que está diretamente relacionada ao rendimento e a qualidade do bio-óleo. O sistema de condensação da unidade de pirólise rápida passou por diversas modificações e configurações.

Inicialmente o sistema de condensação era composto por uma única etapa, formada por um condensador casca-tubo comercial de vidro e um banho termostático, sendo a água utilizada como fluido de refrigeração, como mostra a Figura 4.26. Esta configuração inicial mostrou-se ineficiente, devido a algumas características do tipo do condensador casca-tubo utilizado nos experimentos como a área de troca térmica baixa, não conseguindo resfriar os vapores do processo de forma rápida e eficiente.



Figura 4.26: Sistema inicial de condensação.

Outro fator que contribuiu para a ineficiência dos condensadores está relacionado à deposição de bio-óleo na parede do tubo. O depósito de materiais na superfície de um trocador de calor aumenta a resistência à transferência de energia, diminuindo a eficiência de troca térmica com o fluido refrigerante. De acordo com o observado na Figura 4.26, o bio-óleo condensado apresentou uma fase predominantemente aquosa, com baixo teor de compostos orgânicos. A característica aquosa deste bio-óleo está relacionada diretamente com a perda de vapores orgânicos causada pela ineficiência do sistema de condensação.

Durante os testes experimentais foram propostas diversas configurações de

condensadores, na busca por maiores rendimentos de bio-óleo. Com as experiências adquiridas durante os testes experimentais e trabalhos reportados na literatura, desenvolveu-se um sistema de condensação que promovesse um resfriamento dos vapores de forma rápida e eficiente, aumentando assim o rendimento de bio-óleo. A configuração do sistema de condensação utilizado atualmente nos experimentos está apresentado na Figura 4.27. Este sistema é composto por duas etapas. A primeira etapa é formada por um tanque de aço inox com uma capacidade de 30 L. Em seu interior há uma serpentina de 1/4' de diâmetro interno e 9 espirais. A refrigeração dos vapores foi garantida com a utilização de gelo no interior do tanque. Este tipo de sistema aumentou de forma considerável a área de troca térmica entre os vapores gerados na pirólise e o fluido refrigerante no trocador de calor, resultando em um aumento da eficiência de condensação e uma diminuição na perda dos vapores orgânicos condensáveis.



Figura 4.27: Sistema de condensação atual na planta de pirólise rápida.

Na sequência, a segunda etapa do sistema de condensação é formada por um *cold-trap*, revestido por gelo seco à -70 °C, de acordo com a Figura 4.28. O *cold-trap* ou armadilha fria é um dispositivo que condensa a maioria dos vapores, exceto os gases não condensáveis. Este tipo de sistema aumentou os rendimentos de bio-óleo na unidade de

pirólise rápida.

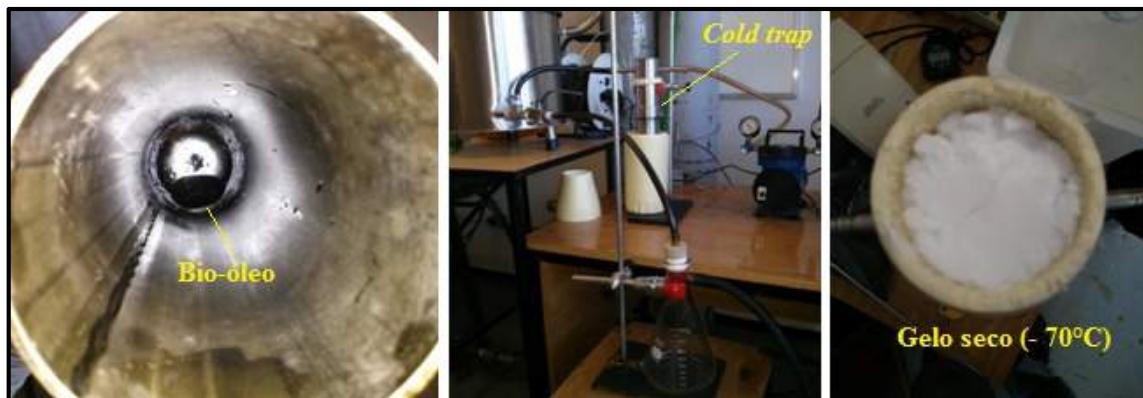


Figura 4.28: *Cold-trap* utilizado no sistema de condensação na unidade de pirólise rápida.

O bio-óleo extraído no primeiro estágio de condensação apresentou uma característica aquosa. Enquanto que o bio-óleo coletado no *cold-trap* é formado por uma fase orgânica com elevada viscosidade.

Ao longo de todo o desenvolvimento da unidade de pirólise rápida, com diversas modificações e configurações, experiências e observações adquiridas durante os experimentos e pesquisas realizadas em trabalhos reportados na literatura, resultaram na representação atual do reator de pirólise rápida, como pode ser observado na Figura 4.29. O reator atualmente é composto por dois alimentadores em série (1), o primeiro alimentador operando a baixa rotação, com a finalidade de controlar a taxa de alimentação de biomassa e um segundo alimentador operando a alta rotação, para garantir a alimentação da biomassa no reator de leito fluidizado pressurizado. Leito fluidizado (2). Um painel de instrumentação (3), onde estão todos os controles do processo, como taxa de alimentação e temperatura de *setpoint* do reator. Na parte superior do reator, temos um ciclone (4), sistema de separação sólido-fluido. O sistema de condensação, que é formado por 2 estágios. O primeiro estágio é composto por um tanque de condensação (5), no qual o bio-óleo condensado nesta etapa é extraído em um kitassato (6). O segundo estágio é formado pelo *cold-trap* (7). Após a etapa de condensação, temos um lavador de gás com recheio (8), com a finalidade de promover a limpeza do gás gerado no processo de pirólise rápida. A Figura 4.30, mostra em detalhes o lavador de gás utilizado na unidade de pirólise rápida.

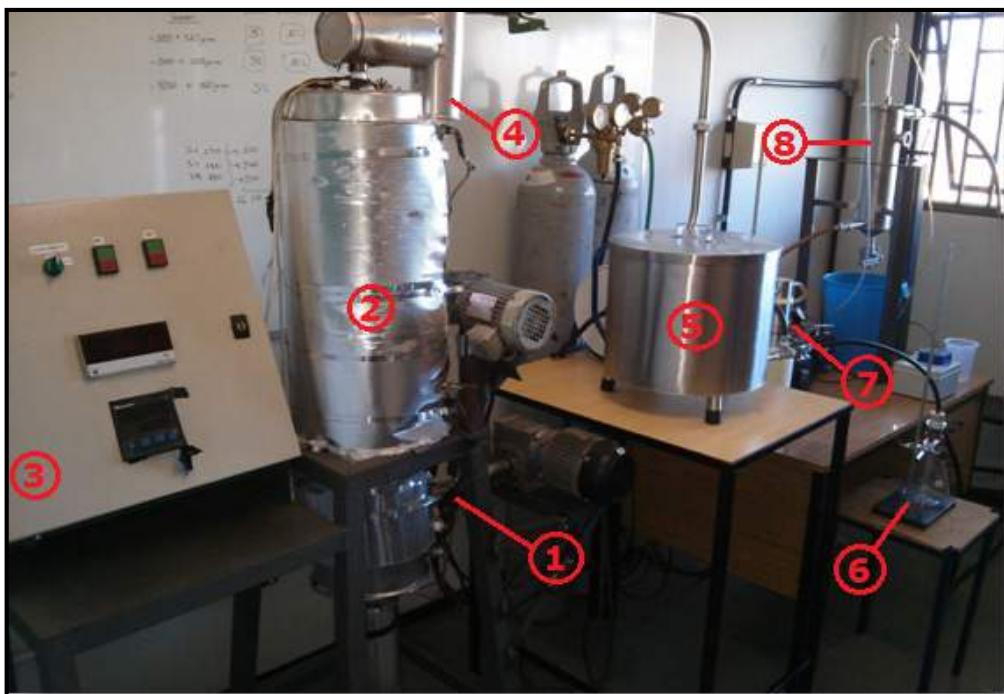


Figura 4.29: Unidade experimental: 1 – Alimentador; 2 – Leito fluidizado; 3 – Painel de instrumentação; 4 – Ciclone; 5 – Condensador helicoidal, 6 – Bio-óleo aquoso, 7 – *cold-trap*, 8 – lavador de gás.

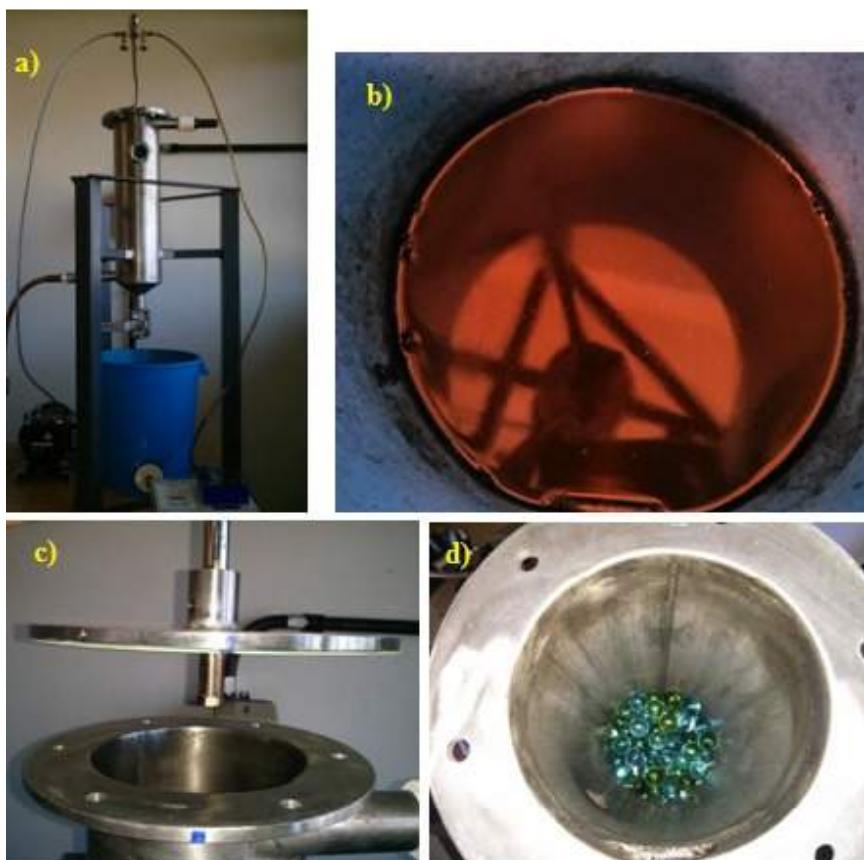


Figura 4.30: Lavador de gás utilizado na unidade de pirólise rápida: a) Lavador de gás; b) água de lavagem (após a operação); c) Bico atomizador e d) Recheio.

4.9 Análise de rendimento do reator de leito fluidizado para pirólise rápida de biomassa

As análises de rendimento dos produtos gerados no reator de leito fluidizado de pirólise rápida foram realizadas. As quantidades de bio-óleo, *char* e gases não condensáveis foram quantificadas. A quantidade de gases não condensáveis foi obtida pela diferença dos produtos.

O rendimento de bio-óleo é contabilizado em relação ao que foi coletado nos condensadores. O bio-óleo residual incrustado nos condensadores não foi considerado nos cálculos. Devido à sua elevada viscosidade, uma porção de bio-óleo permanece incrustada nos condensadores após o processo de pirólise.

O rendimento de *char* obtido é contabilizado pelo o que é coletado no ciclone mais o formado no interior do reator, que não foi arrastado pelo gás de fluidização. O *char* residual, no interior do reator, é calculado pela diferença entre a massa total no interior do reator (areia + *char*) após os testes de pirólise e a massa inicial de areia inserida no reator.

A Tabela 4.15 mostra os rendimentos de bio-óleo de casca de soja. Os rendimentos calculados foram determinados em função das modificações propostas na unidade de pirólise rápida.

Tabela 4.15: Rendimentos de bio-óleo na unidade de pirólise rápida em função das modificações propostas no reator.

Alterações no reator de pirólise rápida			
	Inicial	Sistema de condensação	Alimentação em série
$m_{biomassa}(g)$	1190,00	1808,78	892,90
$m_{bio-óleo}(g)$	158,80	454,74	268,80
$m_{char}(g)$	165,50	434,72	295,20
$m_{gases}(g)$	865,70	889,46	328,90
Rendimento (%)			
Bio-óleo	13,35	15,50*	25,14
Char	13,90	13,90*	24,03
Gases	72,75	70,60*	50,83
			33,10*
			32,87*
			30,10
			33,06
			36,84
			44,97*
			21,97*

*Rendimento corrigido

De acordo com a Tabela 4.15, as modificações propostas na unidade foram satisfatórias em função dos rendimentos de bio-óleo obtidos. Desde a configuração inicial do reator, onde foram utilizados condensadores casca-tubo para a obtenção do bio-óleo,

esses condensadores se mostraram ineficientes em função da pequena área de troca térmica. A ineficiência também foi potencializada pelo curto tempo de residência dos vapores na pirólise rápida. Em função do tempo de residência dos vapores os mesmos devem ser resfriados de forma rápida e eficiente. Os rendimentos para esta configuração foram baixos, em torno de 13,35% para o condensado e 15,50% o corrigido.

Em função deste baixo rendimento, foram propostas mudanças no sistema de condensação, e a configuração utilizada nos experimentos foi a apresentada na Figura 4.22 e 4.23, com a introdução de um condensador helicoidal e o *cold-trap*, respectivamente. Estas modificações proporcionaram um aumento importante nos rendimentos de bio-óleo, em torno de 25,14% para o condensado e 33,10% o corrigido.

A modificação proposta no sistema de alimentação teve como objetivo melhorar a degradação térmica e o coeficiente de transferência de calor da biomassa e consequentemente o aumento de rendimento do bio-óleo. Neste caso houve uma melhora nos rendimentos de bio-óleo obtendo cerca de 30,10% para o condensado e 44,97% o corrigido.

Os resultados apresentados na unidade anterior permitiram identificar os principais problemas relativos à operação do reator, assim como analisar as possíveis causas e as soluções colocadas em prática. Os principais problemas relativos a estabilidade do reator foram os vazamentos de gases no sistema de alimentação; dificuldade de alimentar biomassa em leitos pressurizados e na condensação dos vapores.

Em concordância com os fatos apresentados, o desenvolvimento de uma segunda unidade de pirólise rápida ocorreu em função das experiências e conhecimentos adquiridos na unidade anterior. Estes conhecimentos proporcionaram uma melhor compreensão sobre o processo de pirólise, desde o controle de parâmetros operacionais, projetos de equipamentos com considerável eficiência até a superação de alguns desafios importantes para a concepção de uma nova unidade mais elaborada. A segunda unidade encontra-se em fase de testes iniciais e ajustes de alguns parâmetros importantes para a obtenção de rendimentos maiores de bio-óleo e melhoria do sistema de condensação dos vapores.

4.10 Projeto e desenvolvimento de uma segunda unidade experimental de pirólise rápida

A unidade experimental é composta por um reator de aço inox 304, com 5 mm de espessura; 1,20 m de altura; 7,80 cm diâmetro interno na parte inferior e uma expansão de 12,70 cm na parte superior do leito; como mostra a Figura 4.31. As velocidades do gás de fluidização na entrada do leito foram medidas através de um transdutor de velocidade (1), com sinal de saída de voltagem (1 – 5 V). O sistema de alimentação (2) é composto por dois alimentadores iguais do tipo helicoidal em série.

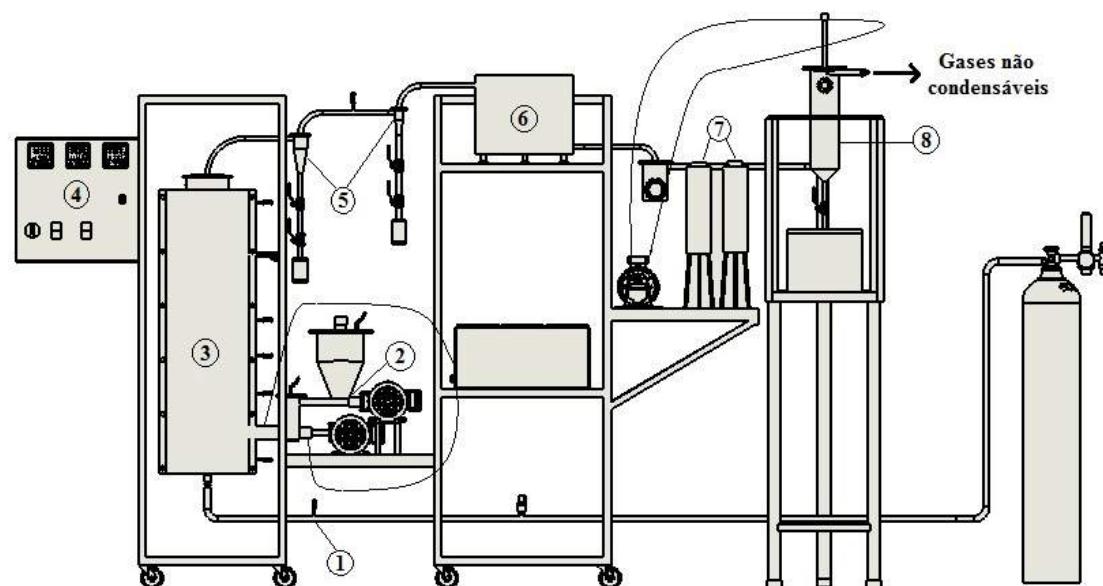


Figura 4.31: Unidade experimental II de pirólise rápida - 1 – Transdutor de velocidade; 2 - Alimentador; 3 – Leito fluidizado; 4 – Painel de instrumentação; 5 – Ciclone; 6 – Condensador (1º estágio), 7 – cold-trap, 8 – lavador de gás.

No primeiro estágio, conectado ao silo de armazenamento da biomassa, tem-se uma rosca sem fim comercial de aço inox, com 40 cm de comprimento, com diâmetro interno de 1,8 cm, acoplada a um motor de indução trifásico, $\frac{1}{2}$ CV, 1700 rpm e 220 V, para o controle da taxa de alimentação. No segundo estágio, que recebe toda a carga de biomassa oriunda do primeiro estágio, tem-se uma rosca sem fim, com as mesmas características, porém com a finalidade de promover/facilitar a entrada de biomassa no interior do reator, vinculada a um motor de indução trifásico, 1 CV, 3470 rpm e 220 V. O 2º estagio funciona a rotações maiores com a intenção de romper com gradiente de pressão existente no interior do reator originado pela introdução de gases de fluidização junto à base do mesmo. Para a biomassa que será pirolisada, há um silo de aço inox

conectado ao 1º estagio de alimentação, com 30 cm de altura e 15 cm de diâmetro interno, onde é armazenada e descarregada no 1º estágio de alimentação. A taxa máxima de alimentação do reator é de 1 kg/h. a Figura 4.32 mostra o sistema de alimentação em detalhes.

No corpo do reator (3), junto a sua base, tem-se uma placa de orifício, empregada como um distribuidor de gás e uma tela com abertura de 100 μm , para a sustentação dos sólidos no interior do reator. No corpo do reator foram instalados 5 (cinco) pontos de aquisição de temperatura, com termopares do tipo K duplo (*Chromel-Alumel*) para monitoramento da temperatura no interior do reator. Os termopares foram inseridos a uma profundidade de 1 cm no interior do reator. Três destes termopares foram conectados a três controladores de temperatura (NOVUS, modelo N300) para ajustes do *set-point*. Para o monitoramento da pressão dos vapores no interior do leito foi instalado um transdutor de pressão relativa (FESTO, modelo SPTW-P6R-G14-VD-M12) para faixa de 0 a 6 bar e sinal de saída de 0,1 a 10 V.



Figura 4.32: Sistema de alimentação da unidade experimental II

O painel de instrumentação (4) é composto por 3 controladores de temperatura da NOVUS (modelo N3000). O reator foi aquecido externamente por resistências elétricas em 3 (três) regiões de aquecimento para minimizar o gradiente de temperatura ao longo do reator. Foram utilizadas 6 (seis) resistências elétricas tipo “coleira”, com uma potência de 1900 W (cada) e 220 V, que contornam a parede externa do reator, operando a uma faixa de temperatura de 400 a 600 °C. Cada região é condicionada na mesma temperatura de reação. Cada temperatura de determinada região é controlada de forma independente. É utilizado no sistema uma placa de aquisição de dados da *National Instruments*, A/D (análogo-digital) modelo USB 6251 Series DAQ 16 *analog inputs* (16-bit). A referida

placa converte os sinais de voltagem para a forma digital; os sinais digitais são processados e analisados em um computador com o auxílio do *software LabVIEW for Windows*. Os termopares são conectados junto a placa e a mesma possui uma função não linear para a conversão dos sinais de temperatura, com o valor de referência de 25°C. O transdutor de pressão possui um sinal de saída de corrente com range de 0,1 – 10V. O painel frontal e o diagrama de blocos utilizados para a aquisição de dados de velocidade, temperatura e pressão estão apresentados no *APÊNDICE A*. Conectado ao topo do reator de leito fluidizado (por meio de tubulações de aço inox), tem-se um sistema de separação gás-sólido (5), constituído de 2 (dois) ciclones (*Stairmand*) em série de diferentes tamanhos. O primeiro de maior dimensão característica tem como finalidade a remoção dos sólidos maiores ou mais grosseiros presentes nos vapores gerados pelo processo de pirólise rápida. Os sólidos maiores elutriados foram coletados no *underflow* do primeiro estágio e os vapores (com os sólidos mais finos não coletados) que saem do *overflow* desse estágio são direcionados a um segundo ciclone. Esse segundo estágio de separação, com dimensão característica menor, terá como objetivo a remoção dos sólidos mais finos presentes nos vapores. Os ciclones possuem como dimensões o diâmetro $d_{C1} = 50$ mm, para o 1°, e $d_{C2} = 25$ mm, para o 2°. Todas as conexões foram confeccionadas em aço inox 304. Nos dutos de saídas de sólidos separados nos ciclones (duto de *underflow*), tem-se duas válvulas de esfera que permitem a retirada dos mesmos, sem alterar a pressão de operação do leito fluidizado. A Figura 4.33 mostra em detalhes o sistema de separação gás-sólido.

O sistema de condensação é o mesmo que foi utilizado na unidade experimental 1, sendo composto por duas etapas. A primeira (6), formada por um tanque de aço inox com uma capacidade de 30 Litros. Na parte interna contém uma serpentina de 1/4" de diâmetro interno com 9 espirais. A refrigeração dos vapores foi garantida com a utilização de água no interior do tanque. A segunda etapa (7) do sistema de condensação é composta por dois cold-trap, revestidos por nitrogênio líquido a -120 °C. Após o sistema de condensação, foi instalado um lavador de gás (8) para a remoção dos vapores que não foram condensados, mas que ainda estão presentes nos vapores gerados no processo de pirólise. Para a coleta do bio-óleo juntamente com a água de lavagem, tem-se um tanque de armazenamento com uma capacidade aproximada de 18 Litros.

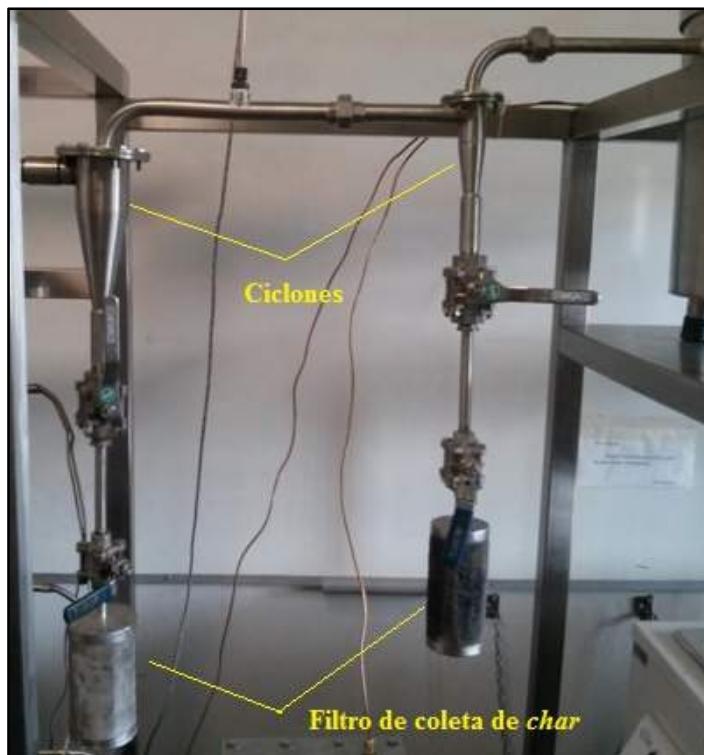


Figura 4.33: Sistema de separação gás-sólido da unidade experimental II.

Na aquisição dos dados de pressão e temperatura foi usado o *Software LabVIEW*, devido à facilidade e sua eficiência de operação, fatores que reduzem o tempo de desenvolvimento dos trabalhos. Esse *Software* é flexível e desempenha uma linguagem de programação robusta, sem grandes complexidades. No corpo do reator foram instalados 6 pontos de aquisição de temperatura, 1 ponto de aquisição de pressão e 1 ponto de aquisição de velocidade do gás de fluidização. Esses sinais foram enviados para a uma placa de aquisição de dados da *National Instruments*. Os sinais digitais foram processados e analisados em um computador com o auxílio do *Software LabVIEW*.

Um esquema real do reator de leito fluidizado para a pirólise rápida de biomassas lignocelulósicas é mostrado na Figura 4.34.



Figura 4.34: Reator de leito fluidizado: (1) sistema de alimentação; (2) leito fluidizado; (3) painel de instrumentação: controle de equipamentos e aquisição de dados; (4) ciclones; (5) condensador; (6) cold-trap; (7) lavador de gás.

4.10.1 Procedimento experimental

Primeiramente o reator foi carregado com 1500 g de areia. Foram adotadas duas faixas de temperatura de reação. Inicialmente os testes foram realizados a 550 °C e posteriormente à 500 °C. A velocidade de mínima fluidização adotada nos testes foi de 0,22 m/s. Esta velocidade de fluidização encontra-se acima da velocidade de mínima fluidização, que foi determinada pelas equações (2.1) e (2.2), cujo valor obtido foi de 0,18 m/s e pelo valor obtido através do método convencional de queda de pressão no leito em função da velocidade superficial do gás. A velocidade de mínima fluidização foi determinada pela intersecção da linha de leito fixo com a linha horizontal, representada pela queda de pressão constante, caracterizada pela presença de um leito totalmente fluidizado.

4.10.2 Análise do comportamento dos parâmetros operacionais durante um processo de pirólise rápida para a produção de bio-óleo

Taxa de alimentação

A taxa de alimentação no reator é uma função linear da rotação do motor aplicada ao helicóide do sistema de alimentação. A taxa foi determinada variando apenas a rotação do motor que controla a alimentação, ou seja, variando apenas a rotação do 1º estágio da alimentação. Variou-se também a rotação do 2º estágio, que opera a alta rotação, porém o mesmo não apresentou modificações significativas na taxa de alimentação.

Com a variação da rotação do motor de 250, 500, 750 e 1000 rpm, estipulou-se um tempo determinado de 5 min. Após o tempo de 5 min, amostras de casca de soja foram coletadas em um bêquer e com isso determinou-se a massa da biomassa coletada. A taxa de alimentação para as rotações especificadas encontra-se na Figura 4.35.

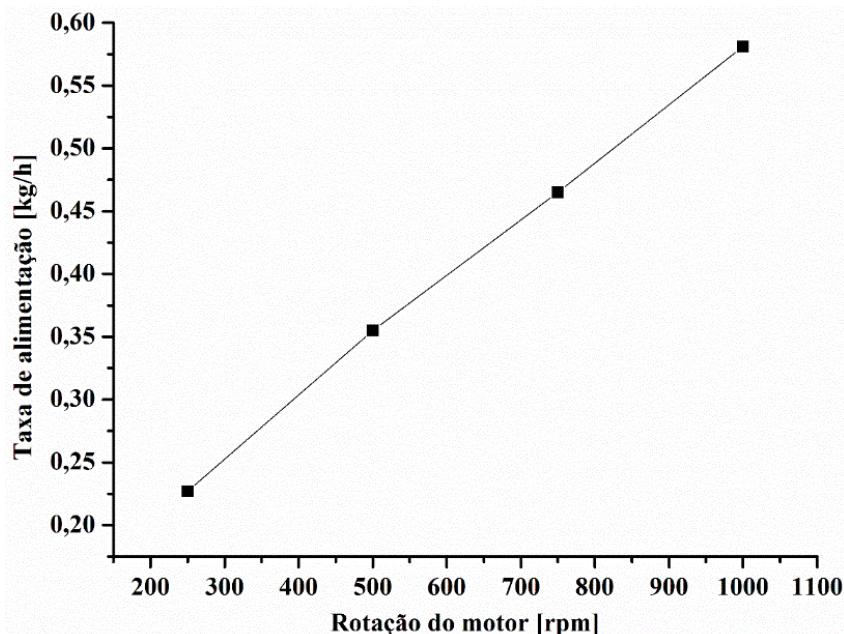


Figura 4.35: Taxa de alimentação no reator de leito fluidizado.

Velocidade de mínima fluidização

A velocidade de mínima fluidização (u_{mf}) da areia utilizada neste trabalho foi inferida pelo método convencional de queda de pressão no leito em função da velocidade superficial do gás. Neste método a u_{mf} foi determinada na fluidização do leito, a partir do diagrama queda de pressão *versus* velocidade do gás de fluidização, pela intersecção da linha do leito fixo com a linha horizontal correspondente ao peso da carga de leito pela área da seção transversal da coluna, caracterizada pela presença de um leito totalmente fluidizado. A região de fluidização completa apresenta um patamar constante de queda de pressão, característica de partículas que possuem boa fluidização. A velocidade de mínima fluidização encontrada para a areia foi de 0,095 m/s, como mostra a Figura 4.36.

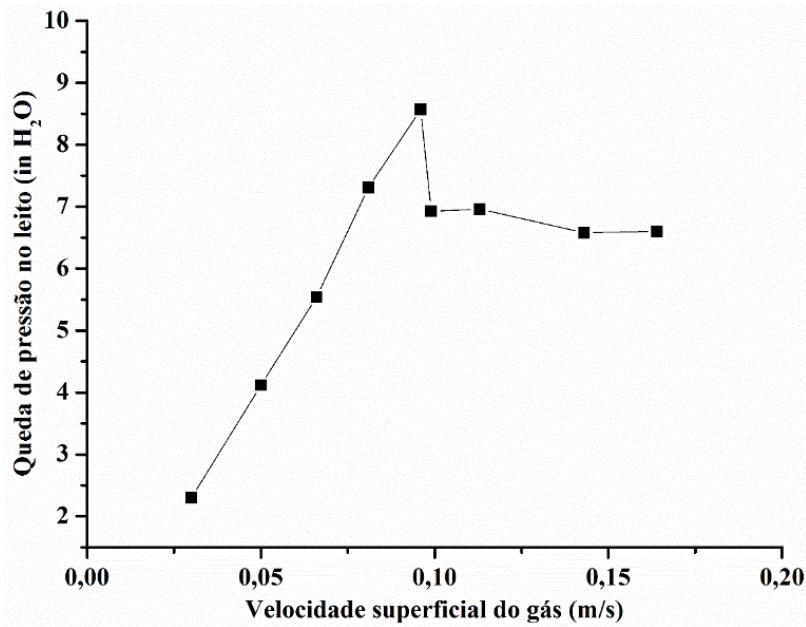


Figura 4.36: Velocidade de mínima fluidização da areia no leito.

Sistema de aquecimento

O reator foi aquecido externamente por resistências elétricas em três zonas de aquecimento com o intuito de minimizar o gradiente de temperatura ao longo do reator, como mostrado na Figura 4.37.

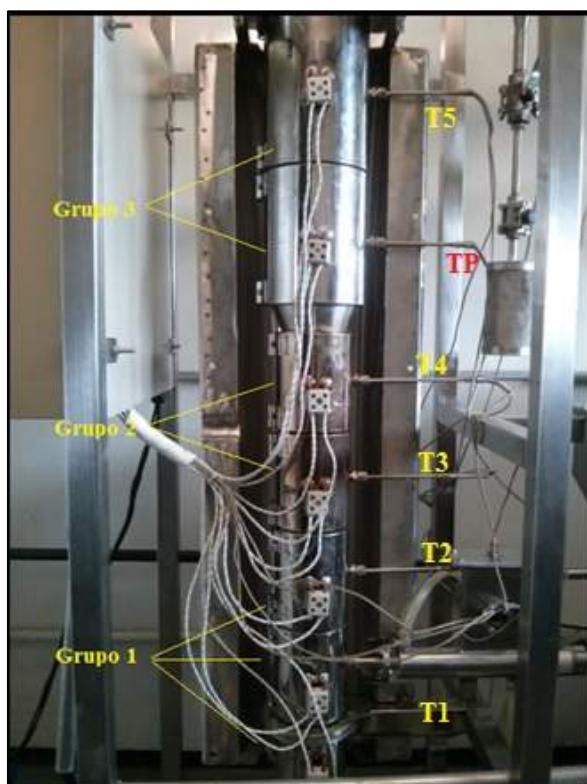


Figura 4.37: Sistema de aquecimento do reator de leito fluidizado.

A Figura 4.38 mostra a cinética de aquecimento do reator, sendo T1 a temperatura do reator abaixo da placa de orifício e T2 é a temperatura do leito de areia. Ambas são controladas pelo mesmo controlador e corresponde à primeira zona de aquecimento, sendo T2 a temperatura de *set-point*. T3 e T4 são as temperaturas das resistências localizadas acima do leito de areia. Ambas são controladas pelo mesmo controlador e o *set-point* de referência é a temperatura T4. As temperaturas T3 e T4 correspondem à segunda zona de aquecimento. A temperatura T5 é a temperatura localizada no topo do reator, onde se encontra a expansão do reator, formando a terceira zona de aquecimento. T6 corresponde à temperatura dos vapores, localizada entre os dois ciclones. A primeira e a segunda zona de aquecimento possuem cinéticas de aquecimento similares, atingindo a temperatura de reação em um tempo de 500 s. A terceira zona de aquecimento localizada na expansão do leito apresenta uma cinética de aquecimento mais lenta, atingindo a temperatura de reação em torno de 1000 s. A diferença na cinética de aquecimento deve-se provavelmente ao aumento da área da seção, devido à expansão no leito. O início da operação do processo de pirólise rápida ocorreu em um tempo de 3000 s, onde se tem um aumento da temperatura T6.

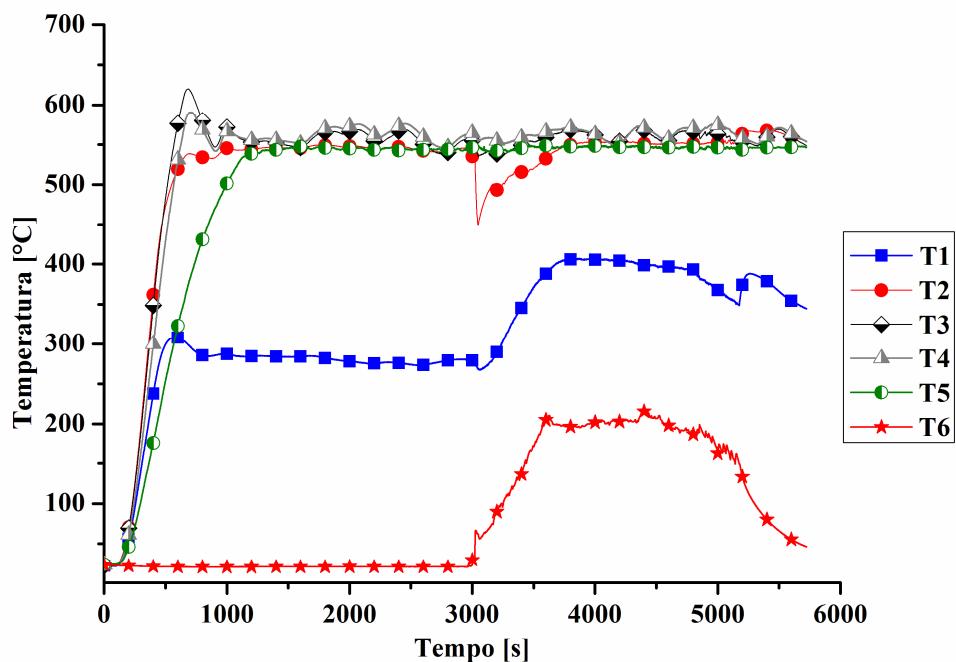


Figura 4.38: Cinética de aquecimento da segunda unidade experimental.

Todas as regiões foram mantidas na temperatura de reação, como mostrado na Figura 4.38. Isso mostra a eficiência do sistema de aquecimento, minimizando a

ocorrência do gradiente de temperatura, apresentando um comportamento constante ao longo do tempo, com oscilações em torno de $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

Os vapores gerados no processo passaram através de ciclones, onde os sólidos em suspensão foram removidos. Os sólidos coletados foram em sua maioria *char* e partículas finas de areia. Após esta etapa, os vapores foram inseridos em um condensador de aço inoxidável com uma serpentina com gelo como fluido refrigerante. O sistema de condensação é composto por um *cold-trap* em série. O primeiro condensador foi mantido a 0°C em banho de gelo. O segundo condensador (*cold-trap*) foi mantido a -120°C em banho de nitrogênio líquido. Na sequência tem-se um lavador de gás para a remoção de frações de compostos voláteis que não foram condensados na etapa anterior. Os gases não condensáveis foram liberados para atmosfera.

Comportamento da pressão no reator

A distribuição de pressão ao longo do processo de pirólise no reator de leito fluidizado é mostrado na Figura 4.39. Durante a operação, a pressão apresentou flutuações variando de 3 a 12 in H_2O . Essas flutuações foram ocasionadas pela pressurização do leito devido ao acúmulo de vapores no interior do reator. A despressurização do leito foi influenciada pela abertura das válvulas do ciclone provocando uma diminuição da pressão. A despressurização ocorria sempre que a pressão no interior do reator aumentava.

Entretanto com o decorrer da operação, para um tempo de 4800 s, verificou-se um aumento significativo na pressão. Mesmo com as tentativas de despressurização do leito, a pressão continuava elevada, em torno de 45 in H_2O . Devido a este fato, o teste foi interrompido por volta de 5200 s e todo o sistema de condensação do reator foi desmontado. Constatou-se que uma das linhas de alimentação do *cold-trap* estava obstruída pelo acúmulo de bio-óleo que foi congelado devido à baixa temperatura de condensação promovida pelo nitrogênio líquido ($T = -120^{\circ}\text{C}$). A Figura 4.40 mostra a obstrução da alimentação do *cold-trap* pelo congelamento do bio-óleo.

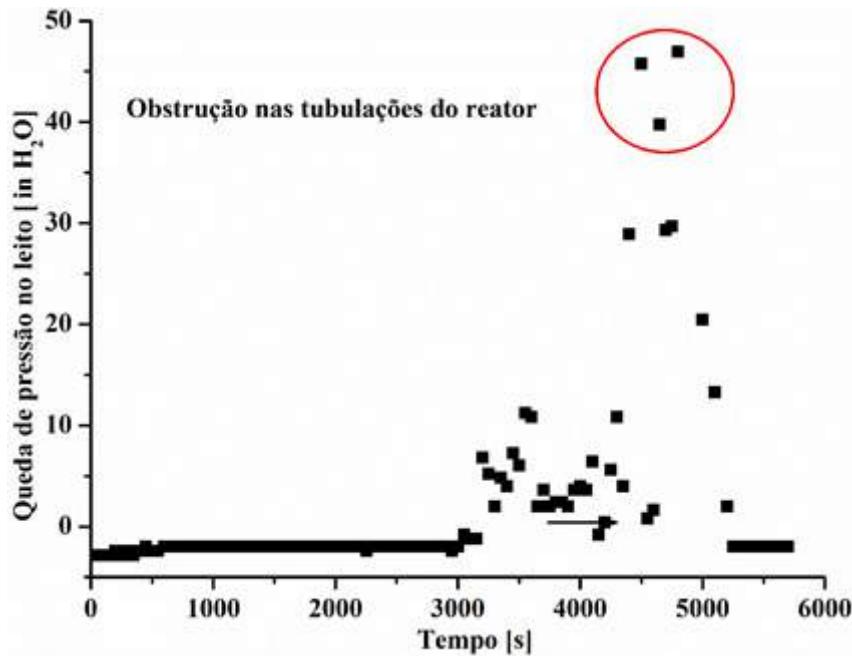


Figura 4.39: Distribuição de pressão no reator.



Figura 4.40: Obstrução da alimentação do *cold-trap* pelo congelamento do bio-óleo.

Lembrando que esta segunda unidade encontra-se em fase de testes iniciais e ajustes de alguns parâmetros importantes para a obtenção de rendimentos maiores de bio-óleo e melhoria do sistema de condensação dos vapores tem sido propostas. Cabe enfatizar que a parte mais elaborada e complexa na montagem desse reator é exatamente o item de serviços de terceiros. Trata-se de itens e peças sob medida que não são, usualmente, encontrados comercialmente. As etapas de construção do reator envolvem a usinagem, fresagem mecânica de diversas peças e componentes em aço inox (reator, silo, alimentadores helicoidais, ciclones, condensadores etc). Serviço especializado eletro-eletrônico para as instalações elétricas; montagem de todos os componentes, testes

iniciais e correções de eventuais problemas encontrados. A meta maior do projeto foi desenvolver a tecnologia e as metodologias necessárias para a conversão da biomassa oriunda, notadamente da agroindústria (casca de soja, bagaço de sorgo, lignina industrial, resíduo de tabaco, etc), para produção de bio-óleo. Os resultados decorrentes desse projeto contribuirão para o crescimento do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, geração de conhecimento e inovação tecnológica, além de contribuir para o avanço científico e também para a formação de recursos altamente qualificados.

Capítulo 5

5. Conclusões e sugestões

5.1 Conclusões

5.1.1 Caracterização da casca de soja

Em relação ao estudo da estrutura morfológica da casca de soja a mesma mostrou-se uma estrutura firme e intacta. Este fato deve a sua natureza fibrosa e rígida, que corresponde à fina camada que recobre a semente. Entretanto, observa-se que com a temperatura de 550 °C do processo de pirólise rápida, a estrutura da biomassa sofreu várias rupturas, pela ação do craqueamento térmico, formando uma estrutura porosa devido ao desprendimento dos materiais voláteis presentes na biomassa. Devido à elevada temperatura de reação da pirólise, o *char* apresentou uma estrutura mais fragmentada.

Em relação as análises físico-químicas dos materiais estudados, os mesmos encontram-se dentro da faixa esperada para as diversas análises de biomassas lignocelulósicas aplicadas a processos de pirólise.

Em relação ao tamanho e forma das partículas estudadas, o comportamento fluidodinâmico está ligado diretamente à forma da mesma, uma vez que, partículas que possuem formas irregulares mais acentuadas, apresentam um comportamento diferente que certamente prejudicará a qualidade da fluidização. Em relação ao tamanho das partículas um dos principais problemas identificados é a ocorrência de segregação. A segregação geralmente ocorre em leitos fluidizados em que se tem a presença de misturas binárias. A fluidodinâmica de leitos móveis operando com misturas binárias é fortemente influenciada pela diferença de propriedades das partículas, especialmente na densidade e tamanho. Em relação ao inerte, é de fundamental importância a compreensão do efeito do diâmetro da partícula na relação mássica da mistura entre biomassa e inerte. A razão de diâmetro inerte/biomassa contribui de forma efetiva na segregação, quanto maior a razão mais acentuada é a segregação no leito, deteriorando a qualidade da fluidização. Outro fator importante que contribui para a ocorrência de segregação no leito está relacionado

com a diferença de densidade entre as partículas presente na mistura. Geralmente, o componente mais denso migra para a base do leito, e consequente o menos denso, que no caso a biomassa (irregulares) tende a ocupar a parte superior do leito. Quanto maior a razão entre o diâmetro do inerte e da biomassa, mais acentuado é o efeito de segregação durante a fluidização. Para a mistura de areia e casca de soja, o efeito da razão de diâmetro entre inerte e biomassa é de $(d_{50})_{\text{areia}}/(d_{50})_{\text{biomassa}} = 0,63$, no qual o efeito da segregação foi menos incisivo. Em relação ao efeito da densidade na segregação, a relação entre a densidade do inerte e biomassa variou de 2,56. De modo geral, prever o comportamento dinâmico da mistura binária de biomassa e areia é complexo, entretanto é fundamental na melhoria da qualidade da fluidização e na obtenção de elevados rendimentos de bio-óleo.

5.1.2 Pirólise analítica

Os vapores gerados na micropirólise da casca de soja foram estudados empregando a técnica de pirólise analítica, variando a temperatura de reação de 450 a 750 °C. Os vapores pirolíticos apresentaram conteúdos mais expressivos de ácido acético, ácido carbônico, limoneno e hexadecano (450 °C); ácido acético, ciclohexano e tetradecano (550 °C); 1,3-pentadieno, limoneno, hexadecano, tetradecano e a oleonitrila (650°C); 1,3-pentadieno, tolueno, tetradecano e etanodial (750 °C).

O rendimento de ácido acético diminui com o aumento da temperatura. Este fato é compreendido pela reação de formação do ácido acético, que é menos competitiva sob alta temperatura.

Compostos fenólicos foram gerados apenas para temperaturas acima de 550 °C, porém de forma menos significativa. Em todas as faixas de temperaturas observa-se a presença de alguns traços de compostos importantes, característicos de processos de pirólise, como furfural, 2-furano-metanol, 2(5H) furanone, benzenos e toluenos.

Com relação à qualidade do bio-óleo como uma fonte alternativa de combustível, a ocorrência de pirólise a altas temperaturas é favorável, devido à diminuição na formação de ácido acético, contribuindo para uma diminuição da acidez do bio-óleo.

Em relação à pirólise analítica dos principais componentes tais como, celulose, hemicelulose e lignina, presentes nas biomassas lignocelulosicas é essencial para a compreensão das características e dos mecanismos de formação dos produtos durante a pirólise rápida da biomassa, que podem fornecer as informações básicas para o processo de pirólise para a obtenção de um bio-óleo de melhor qualidade. A degradação térmica da celulose fornece conteúdos mais expressivos de furfural, levoglucosan e derivados de

ciclopentano. A decomposição da hemicelulose é similar à celulose e apresenta como principais compostos furfural, tetradecano, ácido acético, limoneno e derivados de ciclopentano. Os principais compostos identificados na pirólise analítica da lignina foram basicamente de origem fenólica: 2-metoxi-fenol (Guaiacol), 2-metoxi-vinilfenol (Vinilguaiacol) e 2-metoxi-4-(1-propenil)-fenol (Eugenol). A degradação térmica da lignina é considerada uma das principais fontes de fenóis presentes nos bio-óleos.

5.1.3 Pirólise rápida em reator de leito fluidizado

Neste presente trabalho, o bio-óleo produzido, a partir da casca de soja, na planta piloto de pirólise rápida projetada e instalada na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia - MG foi caracterizado.

Os principais componentes do bio-óleo foram analisados no GC/MS e, os resultados indicaram que esse bio-óleo pode ser usado como uma fonte alternativa de produtos químicos de valor agregado, pois é rico em compostos fenólicos, utilizados na síntese de resinas e na indústria farmacêutica.

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos e os componentes de identificação depende do solvente utilizado e das condições de análise, como também da coluna de cromatografia gasosa empregada. Pesquisas devem ser realizadas com a utilização de solventes com diferentes níveis de polaridade, de modo a verificar a presença de ácidos, aldeídos e hidrocarbonetos aromáticos presentes no vapor gerado na micropirólise. Foram observadas diferenças entre o vapor gerado na micropirólise de casca de soja e os compostos gerados na unidade piloto com reator de leito fluidizado. Tais diferenças podem ser atribuídas principalmente à solubilidade dos compostos no solvente (clorofórmio) utilizado nas análises de cromatografia gasosa, ocorrência de reações secundárias no interior do reator de leito fluidizado e à efetiva condensação dos vapores, que ocorre na planta piloto de pirólise rápida.

5.1.4 Reações secundárias

A pirólise rápida em reatores de leito fluidizados está sujeita a ocorrência de reações secundárias. Essas reações ocorrem principalmente devido a fatores importantes na operação destes reatores, como tempo de retenção dos vapores, pressão parcial,

presença de minerais na biomassa e temperatura de reação. Diferentes gradientes de temperatura no reator de leito fluidizado pode também ter contribuído para a ocorrência de reações secundárias. Outras diferenças na composição do vapor e bio-óleo produzido na pirólise analítica pode ser atribuída às diferentes taxas de aquecimento que ocorrem na planta piloto e no micropiroliador. Essas reações secundárias em pirólise analítica podem ser negligenciáveis. Quando essas situações de formação de produtos secundários ficam evidentes a comparação entre os experimentos de pirólise analítica e pirólise rápida em reator de leito fluidizado torna-se difícil devido à formação de diferentes compostos durante os processos de pirólise rápida.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A seguir são apresentadas algumas sugestões para a continuidade do estudo sobre a pirólise analítica e no desenvolvimento da unidade pirólise rápida no reator de leito fluidizado:

- Investigar a pirólise analítica da casca de soja pura realizando a pesagem prévia da amostra, para se avaliar a quantidade de produtos gerados e o rendimento obtido para cada componente com uso de padrões no GC/MS em uma análise quantitativa;
- realizar a micropirólise da casca de soja a elevada pressão a fim de avaliar o efeito da pressão nos vapores juntamente com a variação na temperatura na distribuição dos produtos pirolítico;
- realizar a micropirólise da casca de soja por meio de um leito fixo de catalisadores (saís inorgânicos, zeólitas e óxido de nióbio) em função da temperatura de reação, verificando as alterações nos vapores pirolítico;
- promover a pirólise rápida de casca de soja na unidade de leito fluidizado com a adição de catalisadores (saís inorgânicos, zeólitas e nióbio) à biomassa, ou realizar a construção de um leito fixo de catalisadores pelo qual passam os vapores na intenção de melhorar a qualidade do bio-óleo;
- realizar a pirólise rápida da casca de soja na unidade de leito fluidizado avaliando as condições operacionais tais como, temperatura de reação e condensação dos vapores, pressão, velocidade do gás de fluidização, tamanho da partícula de biomassa e do inerte, diferentes atmosferas inertes (metano, hidrogênio, gás carbono, etc.);
- determinar análises físico-químicas do bio-óleo obtido no reator de leito fluidizado, como o teor de acidez, reologia, poder calorífico, estabilidade, teor de sólidos

propondo o melhoramento da qualidade do bio-óleo;

- estudar as características físico-químicas do *char*, que é um produto gerado no processo de pirólise rápida, com grande potencial de utilização, principalmente na adsorção de contaminantes, melhoramento de solos, fonte de energia (elevado poder calorífico) etc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABUELNUOR, A. A. A.; WAHID, M. A.; HOSSEINI, S. E.; SAAT, A.; SAQR, K. M.; SAIT, H. H.; OSMAN, M. Characteristics of biomass in flameless combustion: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 33, p. 363–370, 2014.
- AHMAD, M.; LEE, S. S.; DOU, X.; MOHAN, D.; SUNG, J.-K.; YANG, J. E.; OK, Y. S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, v. 118, p. 536–544, 2012.
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, v. 99, p. 19–33, 2014.
- ahn, S. Y.; EOM, S. Y.; RHIE, Y. H.; SUNG, Y. M.; MOON, C. E.; CHOI, G. M.; KIM, D. J. Utilization of wood biomass char in a direct carbon fuel cell (DCFC) system. *Applied Energy*, v. 105, p. 207–216, 2013.
- AKALIN, M. K.; KARAGÖZ, S. Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 61, p. 11–16, 2014.
- ALLEN, T. *Particle size measurement*. vol. 1, vol. 1, London: Chapman & Hall, 1997.
- ALVAREZ, J.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Fast co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, v. 159, p. 810–818, 2015.
- ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, v. 128, p. 162–169, 2014.
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; ELORDI, G.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Biomass valorization to energy and value added chemicals 6th European Meeting on Chemical Industry and Environment*, v. 59, p. 23–31, 2012.
- ANCA-COUCE, A.; BERGER, A.; ZOBEL, N. How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. *Fuel*, v. 123, p. 230–240, 2014.
- ANCA-COUCE, A.; MEHRABIAN, R.; SCHARLER, R.; OBERNBERGER, I. Kinetic scheme of biomass pyrolysis considering secondary charring reactions. *Energy Conversion and Management*, v. 87, p. 687–696, 2014.

- APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, E.; PÜTÜN, A. E. Slow pyrolysis of pistachio shell. *Fuel*, v. 86, p. 1892–1899, 2007.
- ASADULLAH, M.; ANISUR RAHMAN, M.; MOHSIN ALI, M.; ABDUL MOTIN, M.; BORHANUS SULTAN, M.; ROBIUL ALAM, M.; SAHEDUR RAHMAN, M. Jute stick pyrolysis for bio-oil production in fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 44–50, 2008.
- ASMADI, M.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Thermal reactivities of catechols/pyrogallols and cresols/xylenols as lignin pyrolysis intermediates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, p. 76–87, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico - método de ensaio*. 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Madeira - Determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona*. 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Pasta celulósica e madeira -Determinação de lignina insolúvel em ácido*. 2010
- AZARGOHAR, R.; NANDA, S.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. K.; SUTARTO, R. Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis biochars derived from Canadian waste biomass. *Fuel*, v. 125, p. 90–100, 2014.
- AZEEZ, A. M.; MEIER, D.; ODERMATT, J. Temperature dependence of fast pyrolysis volatile products from European and African biomasses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 90, p. 81–92, 2011.
- AZEEZ, A. M.; MEIER, D.; ODERMATT, J.; WILLNER, T. Fast Pyrolysis of African and European Lignocellulosic Biomasses Using Py-GC/MS and Fluidized Bed Reactor. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 2078–2085, 2010.
- BANKS, S. W.; NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A. V. Fast pyrolysis processing of surfactant washed Miscanthus. *Fuel Processing Technology*, v. 128, p. 94–103, 2014.
- BELLAVER, C.; SNIZEK JR, P. N. Processamento da soja e suas implicações na alimentação de suínos e aves. In: Anais. Congresso brasileiro de soja. 1999.
- BOATENG, A. A.; DAUGAARD, D. E.; GOLDBERG, N. M.; HICKS, K. B. Bench-Scale Fluidized-Bed Pyrolysis of Switchgrass for Bio-Oil Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 1891–1897, 2007.
- BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica. *Atlas de Energia Elétrica do Brasil*, 3^a Edição, 2008, 236p.
- BRIDGWATER, A. Progress in thermochemical biomass conversion. John Wiley & Sons, 2008.

- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, v. 38, p. 68–94, 2012.
- BROWN, R. C. Introduction to Thermochemical Processing of Biomass into Fuels, Chemicals, and Power. In: *Thermochemical Processing of Biomass*. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- BROWN, R. C.; HOLMGREN, J. Fast pyrolysis and bio-oil upgrading. *Gas*, v. 13, p. 25, 2009.
- BU, Q.; LEI, H.; REN, S.; WANG, L.; ZHANG, Q.; TANG, J.; RUAN, R. Production of phenols and biofuels by catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 108, p. 274–279, mar. 2012.
- BUTLER, E.; DEVLIN, G.; MEIER, D.; MCDONNELL, K. Fluidised bed pyrolysis of lignocellulosic biomasses and comparison of bio-oil and micropyrolyser pyrolysate by GC/MS-FID. *Pyrolysis* 2012, v. 103, p. 96–101, 2013.
- CAO, J.-P.; XIAO, X.-B.; ZHANG, S.-Y.; ZHAO, X.-Y.; SATO, K.; OGAWA, Y.; WEI, X.-Y.; TAKARADA, T. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 2009–2015, 2011.
- CARDOSO, C. R. Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia química. Tese de doutorado. Uberlândia-MG, 2012
- CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Analytical pyrolysis of tobacco residue: Effect of temperature and inorganic additives. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 99, p. 49–57, 2013.
- CARDOSO, C. R.; OLIVEIRA, T. J. P.; SANTANA JUNIOR, J. A.; ATAÍDE, C. H. Physical characterization of sweet sorghum bagasse, tobacco residue, soy hull and fiber sorghum bagasse particles: Density, particle size and shape distributions. *Powder Technology*, v. 245, p. 105–114, 2013.
- CARDOZO, E.; ERLICH, C.; ALEJO, L.; FRANSSON, T. H. Combustion of agricultural residues: An experimental study for small-scale applications. *Fuel*, v. 115, p. 778–787, 2014.
- CHIANTORE, O.; RIEDO, C.; SCALARONE, D. Gas chromatography–mass spectrometric analysis of products from on-line pyrolysis/silylation of plant gums used as binding media. Special Issue on Art and Cultural Heritage, v. 284, p. 35–41, 2009.
- CHIBA, S.; CHIBA, T.; NIENOW, A. W.; KOBAYASHI, H. The minimum fluidisation velocity, bed expansion and pressure-drop profile of binary particle mixtures. *Powder Technology*, v. 22, p. 255–269, 1979.
- CHOI, H. S.; CHOI, Y. S.; PARK, H. C. Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions. *International Symposium on Low Carbon and Renewable Energy Technology*, v. 42, p. 131–135, 2012.

- COLLARD, F.-X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 38, p. 594–608, 2014.
- DAMARTZIS, T.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; ZABANIOTOU, A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology*, v. 102, p. 6230–6238, 2011.
- DEHKHODA, A. M.; WEST, A. H.; ELLIS, N. Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General*, v. 382, p. 197–204, 2010.
- DEMIRAL, İ.; AYAN, E. A. Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 3946–3951, 2011.
- DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, v. 88, p. 591–597, 2007.
- EFFENDI, A.; GERHAUSER, H.; BRIDGWATER, A. V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, p. 2092–2116, 2008.
- ERTAŞ, M.; HAKKI ALMA, M. Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 88, p. 22–29, 2010.
- ESCUDIÉ, R.; EPSTEIN, N.; GRACE, J. R.; BI, H. T. Effect of particle shape on liquid-fluidized beds of binary (and ternary) solids mixtures: segregation vs. mixing. *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 1528–1539, 2006.
- FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A.; MIGLIAVACCA, G.; RANZI, E. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, p. 290–301, 2010.
- FATIH DEMIRBAS, M. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Bio-fuels in Asia*, v. 86, p. 151–161, 2009.
- FELE ŽILNIK, L.; JAZBINŠEK, A. Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil. *Separation and Purification Technology*, v. 86, p. 157–170, 2012.
- GELDART, D.; ABRAHAMSEN, A. R. Homogeneous fluidization of fine powders using various gases and pressures. *Powder Technology*, v. 19, p. 133–136, 1978.
- GERÇEL, H. F. Bio-oil production from *Onopordum acanthium* L. by slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, p. 233–238, 2011.
- GOMEZ, C.; VELO, E.; BARONTINI, F.; COZZANI, V. Influence of Secondary Reactions on the Heat of Pyrolysis of Biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 10222–10233, 2009.

- GRACE, J. R.; AVIDAN, A. A.; KNOWLTON, T. M. Circulating fluidized beds. 1997.
- GREEN, D.; PERRY, R. Perry's chemical engineers' handbook, eighth edition. McGraw-Hill Education, 2007.
- GUO, Z.; WANG, S.; GU, Y.; XU, G.; LI, X.; LUO, Z. Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation. *Separation and Purification Technology*, v. 76, p. 52–57, 2010.
- HEO, H. S.; PARK, H. J.; DONG, J.-I.; PARK, S. H.; KIM, S.; SUH, D. J.; SUH, Y.-W.; KIM, S.-S.; PARK, Y.-K. Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 16, p. 27–31, 2010a.
- HEO, H. S.; PARK, H. J.; PARK, Y.-K.; RYU, C.; SUH, D. J.; SUH, Y.-W.; YIM, J.-H.; KIM, S.-S. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. *Supplement Issue on Recent Developments of Biomass Conversion Technologies*, v. 101, p. 91–96, 2010b.
- HOVMAND, S.; DAVIDSON, J. Pilot plant and laboratory scale fluidized reactors at high gas velocities; the relevance of slug flow. *Fluidization*, v. 193, 1971.
- HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, v. 106, p. 4044–4098, 2006.
- ISAHAK, W. N. R. W.; HISHAM, M. W. M.; YARMO, M. A.; YUN HIN, T. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 5910–5923, 2012.
- ISLAM, M. R.; PARVEEN, M.; HANIU, H. Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 4162–4168, 2010.
- JAE, J.; COOLMAN, R.; MOUNTZIARIS, T. J.; HUBER, G. W. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass in a process development unit with continual catalyst addition and removal. *Chemical Engineering Science*, v. 108, p. 33–46, 2014.
- KANAUJIA, P. K.; SHARMA, Y. K.; GARG, M. O.; TRIPATHI, D.; SINGH, R. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 105, p. 55–74, 2014.
- KAWAMOTO, H.; HORIGOSHI, S.; SAKA, S. Pyrolysis Reactions of Various Lignin Model Dimers. *Journal of Wood Science*, v. 53, p. 168–174, 2007.
- KHAN, A. A.; DE JONG, W.; JANSENS, P. J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 21–50, 2009.
- KLASS, D. L. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. Academic press, 1998.

- LÉDÉ, J.; BROUST, F.; NDIAYE, F.-T.; FERRER, M. Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor. *Fuel*, v. 86, p. 1800–1810, 2007.
- LEHTO, J.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; KYTÖ, M.; CHIARAMONTI, D. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Applied Energy*, v. 116, p. 178–190, 2014.
- LEPLÉ, J.-C.; DAUWE, R.; MORREEL, K.; STORME, V.; LAPIERRE, C.; POLLET, B.; NAUMANN, A.; KANG, K.-Y.; KIM, H.; RUEL, K.; LEFÈBRE, A.; JOSELEAU, J.-P.; GRIMA-PETTENATI, J.; DE RYCKE, R.; ANDERSSON-GUNNERÅS, S.; ERBAN, A.; FEHRLE, I.; PETIT-CONIL, M.; KOPKA, J.; POLLE, A.; MESSENS, E.; SUNDBERG, B.; MANSFIELD, S. D.; RALPH, J.; PILATE, G.; BOERJAN, W. Downregulation of Cinnamoyl-Coenzyme A Reductase in Poplar: Multiple-Level Phenotyping Reveals Effects on Cell Wall Polymer Metabolism and Structure. *The Plant Cell Online*, v. 19, p. 3669–3691, 2007.
- LEVENSPIEL, O. *Fluidization engineering*. Butterworth-Heinemann, 1991.
- LI, H.; HONG, R.; WANG, Z. Fluidizing ultrafine powders with circulating fluidized bed. *Chemical engineering science*, v. 54, p. 5609–5615, 1999.
- LU, Q.; YANG, X.; DONG, C.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; ZHU, X. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, p. 430–438, 2011.
- MAXIMINO, R. *Pyrolysis of biomass residues in a screw reactor*. 2013.
- MCGRATH, T. E.; BROWN, A. P.; MERUVA, N. K.; CHAN, W. G. Phenolic compound formation from the low temperature pyrolysis of tobacco. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 84, p. 170–178, 2009.
- MOHAN, D.; PITTMAN, Charles U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 848–889, 2006.
- MONTOYA, J. I.; VALDÉS, C.; CHEJNE, F.; GÓMEZ, C. A.; BLANCO, A.; MARRUGO, G.; OSORIO, J.; CASTILLO, E.; ARISTÓBULO, J.; ACERO, J. Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 112, p. 379–387, 2015.
- MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; GOLDBERG, N. M.; LIMA, I. M.; LAIRD, D. A.; HICKS, K. B. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, p. 67–74, 2010.
- OLESZCZUK, P.; HALE, S. E.; LEHMANN, J.; CORNELISSEN, G. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. *Bioresource Technology*, v. 111, p. 84–91, 2012.
- OLIVEIRA, T. J. P.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Bubbling fluidization of biomass and sand binary mixtures: Minimum fluidization velocity and particle segregation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 72, p. 113–121, 2013.

- ÖNAL, E. P.; UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E. Steam pyrolysis of an industrial waste for bio-oil production. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 879–885, 2011.
- ORTEGA, J. V.; RENEHAN, A. M.; LIBERATORE, M. W.; HERRING, A. M. Physical and chemical characteristics of aging pyrolysis oils produced from hardwood and softwood feedstocks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 91, p. 190–198, 2011.
- OUNAS, A.; ABOULKAS, A.; EL HARFI, K.; BACAOUI, A.; YAACOUBI, A. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 11234–11238, 2011.
- ÖZBAY, N.; APAYDIN-VAROL, E.; BURCU UZUN, B.; EREN PÜTÜN, A. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Energy*, v. 33, p. 1233–1240, 2008.
- PAKDEL, H.; ROY, C.; AMEN-CHEN, C.; ROY, C. Phenolic compounds from vacuum pyrolysis of wood wastes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 75, p. 121–126, 1997.
- PALLARES, D.; JOHNSSON, F. Macroscopic modelling of fluid dynamics in large-scale circulating fluidized beds. *Progress in energy and combustion science*, v. 32, p. 539–569, 2006.
- PATTIYA, A. Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 1959–1967, 2011.
- PATTIYA, A.; SUTTIBAK, S. Production of bio-oil via fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidised-bed reactor with a hot vapour filtration unit. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 95, p. 227–235, 2012.
- PATWARDHAN, P. R.; DALLUGE, D. L.; SHANKS, B. H.; BROWN, R. C. Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 5265–5269, 2011.
- PILON, G.; LAVOIE, J.-M. Pyrolysis of switchgrass (*Panicum virgatum L.*) at low temperatures in N₂ and CO₂ environments; a study on chemical composition of chars extracts and bio-oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 101, p. 122–131, 2013.
- PÜTÜN, A. E.; APAYDIN, E.; PÜTÜN, E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*, v. 29, p. 2171–2180, 2004.
- QIANG, L.; WEN-ZHI, L.; DONG, Z.; XI-FENG, Z. Analytical pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry (Py–GC/MS) of sawdust with Al/SBA-15 catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 84, p. 131–138, 2009.
- QIAN, K.; KUMAR, A.; ZHANG, H.; BELLMER, D.; HUHNKE, R. Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 1055–1064, 2015.

- RANZI, E.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A.; MIGLIAVACCA, G.; PIERUCCI, S.; SOMMARIVA, S. Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 4292–4300, 2008..
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*, v. 74, p. 1812–1822, 1995.
- SAGEHASHI, M.; NOMURA, T.; SHISHIDO, H.; SAKODA, A. Separation of phenols and furfural by pervaporation and reverse osmosis membranes from biomass – superheated steam pyrolysis-derived aqueous solution. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2018–2026, 2007.
- SANDERS, E. B.; GOLDSMITH, A. I.; SEEMAN, J. I. A model that distinguishes the pyrolysis of d-glucose, d-fructose, and sucrose from that of cellulose. Application to the understanding of cigarette smoke formation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 66, p. 29–50, 2003.
- SANTANA JUNIOR, J. A. Decomposição térmica da casca de soja pura e misturada com NaCl, MgCl₂ e ZnCl₂. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química. Dissertação de mestrado. Uberlândia, 2013
- SCHERAIBER, M. Perfis bioquímicos sanguíneos e parâmetros de avaliação corporal em cães alimentados com dieta fibrosa. 2014.
- SHAFIZADEH, F.; FURNEAUX, R. H.; STEVENSON, T. T.; COCHRAN, T. G. Acid-catalyzed pyrolytic synthesis and decomposition of 1,4:3,6-dianhydro- α -d-glucopyranose. *Carbohydrate Research*, v. 61, p. 519–528, 1978.
- SHEN, D. K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG–FTIR and Py–GC–FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 87, p. 199–206, 2010.
- SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*, v. 28, p. 499–507, 2005.
- SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Energy Solutions for a Sustainable World - Proceedings of the Third International Conference on Applied Energy*, v. 97, p. 491–497, 2012.
- SMOLDERS, K.; BAEYENS, J. Gas fluidized beds operating at high velocities: a critical review of occurring regimes. *Powder technology*, v. 119, p. 269–291, 2001.
- THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; ADHIKARI, S.; GUPTA, R. B.; FERNANDO, S. D. Influence of Pyrolysis Operating Conditions on Bio-Oil Components: A Microscale Study in a Pyroprobe. *Energy & Fuels*, v. 25, p. 1191–1199, 2011.
- THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; ADHIKARI, S.; RAVINDRAN, H.; GUPTA, R. B.; FASINA, O.; TU, M.; FERNANDO, S. D. Physicochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 8389–8395, 2010.

- VAMVUKA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite☆. The 4th UK Meeting on Coal Research and its Applications, v. 82, p. 1949–1960, 2003.
- VENDERBOSCH, R. H.; PRINS, W. Fast Pyrolysis. In: Thermochemical Processing of Biomass. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. p. 124–156.
- WANG, S.; GUO, X.; LIANG, T.; ZHOU, Y.; LUO, Z. Mechanism research on cellulose pyrolysis by Py-GC/MS and subsequent density functional theory studies. *Bioresource Technology*, v. 104, p. 722–728, 2012.
- WANG, Z.; KWAUK, M.; LI, H. Fluidization of fine particles. *Chemical Engineering Science*, v. 53, p. 377–395, 1998.
- WEBB, P.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. USA: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- WEN, C.; YU, Y. A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. *AIChE Journal*, v. 12, p. 610–612, 1966.
- YANG, S. I.; WU, M. S.; WU, C. Y. Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. *Energy*, v. 66, p. 162–171, 2014.
- YANG, W. Handbook of fluidization and fluid-particle systems. CRC Press, 2003.
- YIN, R.; LIU, R.; MEI, Y.; FEI, W.; SUN, X. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. *Fuel*, v. 112, p. 96–104, 2013.
- ZAMBOM, M. A.; DOS SANTOS, G. T.; MODESTO, E. C.; ALCALDE, C. R.; GONÇALVES, G. D.; DA SILVA, D. C.; DA SILVA, K. T.; FAUSTINO, J. O. Valor nutricional da casca do grão de soja, farelo de soja, milho moído e farelo de trigo para bovinos. *Acta Scientiarum Maringá*, v. 23, p. 937 – 943, 2001.
- ZHANG, A.; BIAN, R.; PAN, G.; CUI, L.; HUSSAIN, Q.; LI, L.; ZHENG, J.; ZHENG, J.; ZHANG, X.; HAN, X.; YU, X. Effects of biochar amendment on soil quality, crop yield and greenhouse gas emission in a Chinese rice paddy: A field study of 2 consecutive rice growing cycles. *Field Crops Research*, v. 127, p. 153–160, 2012.
- ZHANG, H.; XIAO, R.; HUANG, H.; XIAO, G. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 1428–1434, 2009.
- ZHANG, H.; XIAO, R.; WANG, D.; HE, G.; SHAO, S.; ZHANG, J.; ZHONG, Z. Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 4258–4264, 2011.
- ZHANG, M.; RESENDE, F. L. P.; MOUTSOGLOU, A. Catalytic fast pyrolysis of aspen lignin via Py-GC/MS. *Fuel*, v. 116, p. 358–369, 2014.

ZHANG, Y.; JIN, B.; ZHONG, W. Experimental investigation on mixing and segregation behavior of biomass particle in fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 48, p. 745–754, 2009.

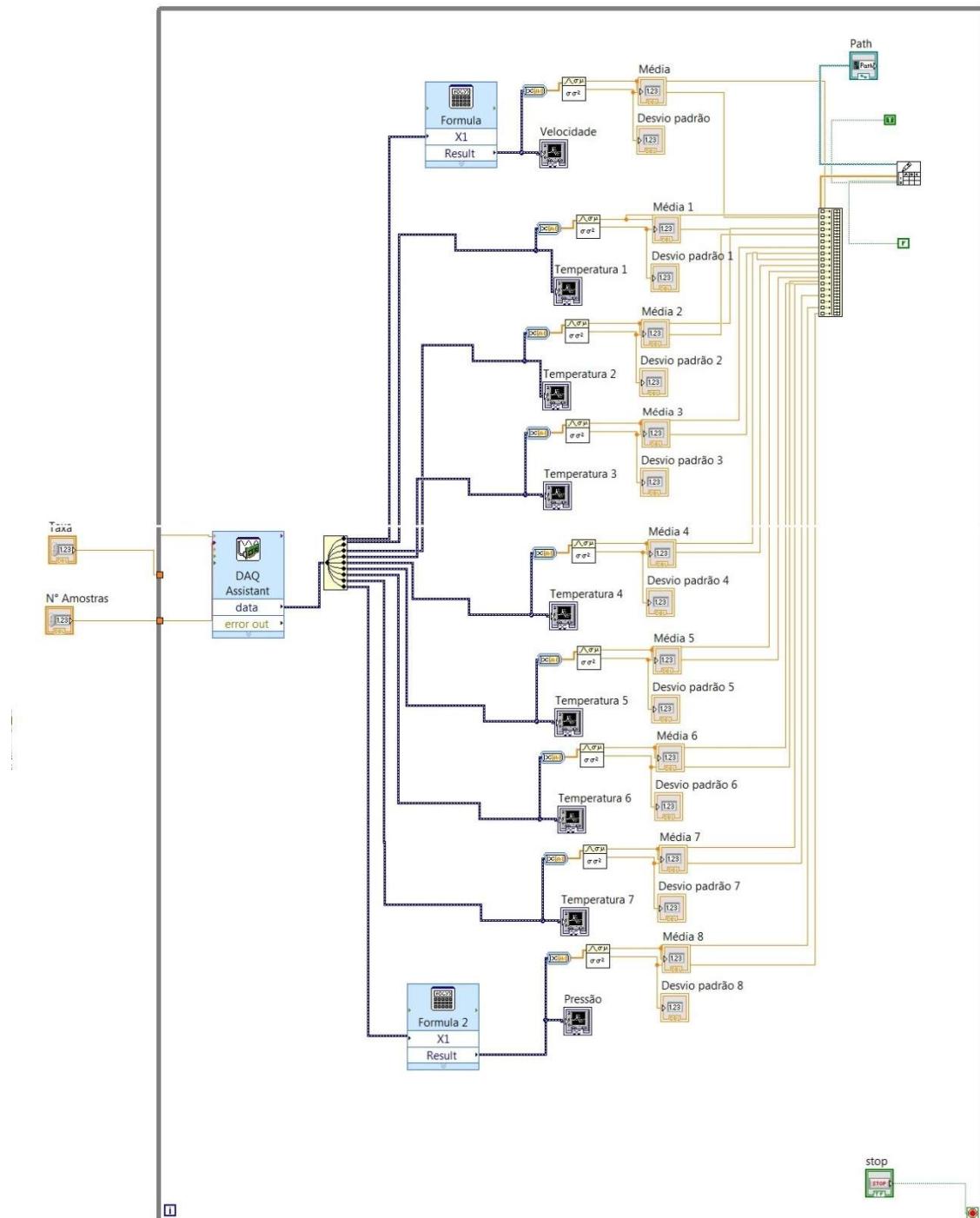
ZHAO, J.; XIUWEN, W.; HU, J.; LIU, Q.; SHEN, D.; XIAO, R. Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS. *Polymer Degradation and Stability*, v. 108, p. 133–138, 2014.

Apêndice A

O Apêndice B mostra o painel frontal e o diagrama de blocos utilizados no *Software LabVIEW* para aquisição de dados de velocidade, pressão e temperatura no reator de pirólise rápida.



Painel frontal do *software LabVIEW* para aquisição de dados de velocidade, pressão e temperatura.



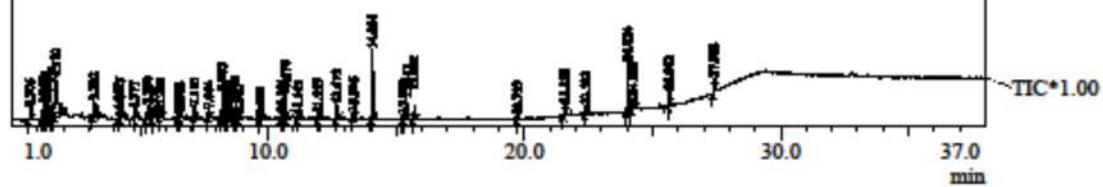
Diagramas de blocos do *Software LabVIEW* para aquisição de dados de velocidade, pressão e temperatura.

Apêndice B

Cromatogramas: Pirólise analítica da casca de soja

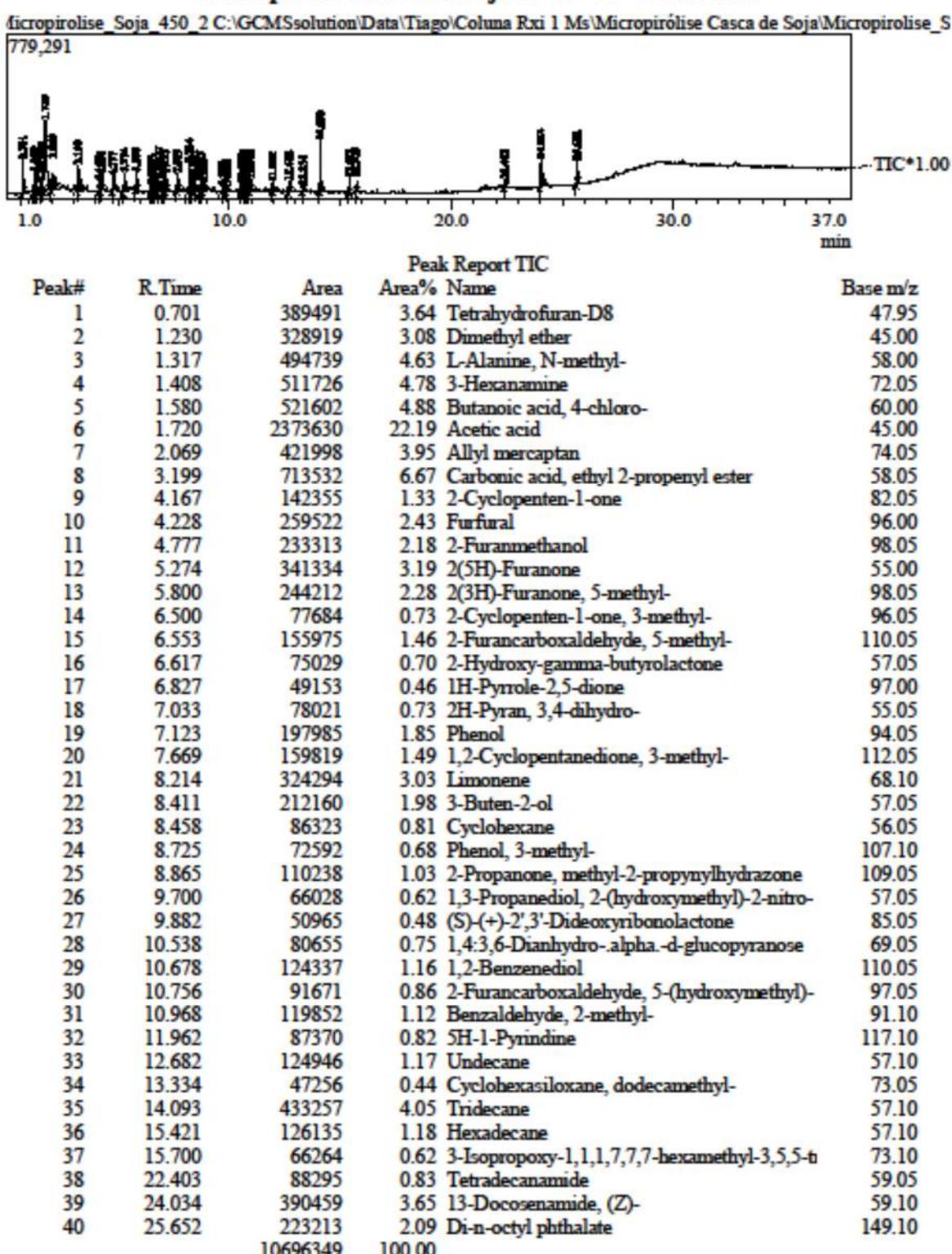
Micropirólise casca de soja à 450 °C - Análise I

micropirolyse_Soja_450_1 C:\GCMSsolution\Data\Tiago\Coluna Rx1 1 Ms\Micropirólise Casca de Soja\Micropirolyse_S
777,796



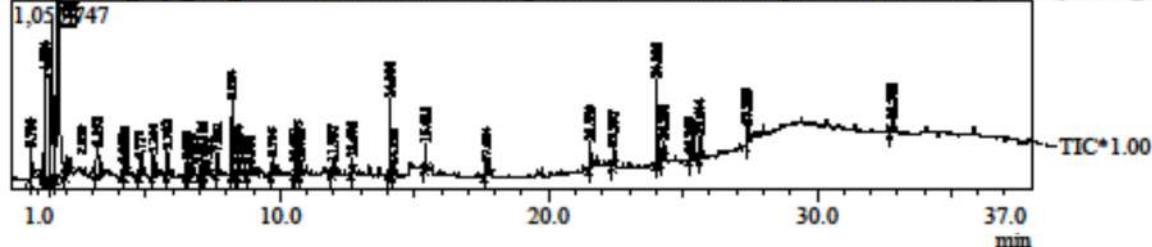
Peak Report TIC				
Peak#	R. Time	Area	Area% Name	Base m/z
1	0.706	159778	2.31 Phosphine, methyl-	47.95
2	1.217	215079	3.11 Dimethyl ether	45.00
3	1.296	325288	4.70 Ethanodial	58.00
4	1.394	317767	4.59 3-Hexanamine	72.00
5	1.572	320559	4.63 Ethanone, 1-(5-methylfur-2-yl)-, thiosemicar	60.05
6	1.710	1133144	16.37 Acetic acid	45.00
7	3.202	364825	5.27 Carbonic acid, ethyl 2-propenyl ester	58.05
8	4.167	70835	1.02 2-Cyclopenten-1-one	82.05
9	4.227	184564	2.67 Furfural	96.00
10	4.777	138875	2.01 2-Furamethanol	98.00
11	5.280	199835	2.89 2(5H)-Furanone	55.00
12	5.532	65843	0.95 3-Heptyne	67.05
13	5.798	110726	1.60 2(3H)-Furanone, 5-methyl-	98.05
14	6.500	36434	0.53 1,2-Pentadiene, 4,4-dimethyl-	57.05
15	6.552	62324	0.90 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	110.05
16	7.116	90600	1.31 Phenol	94.05
17	7.664	66574	0.96 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	112.05
18	8.205	259534	3.75 Limonene	68.05
19	8.410	107204	1.55 1-Hexen-3-ol	57.05
20	8.458	40755	0.59 2H-Pyran-3(4H)-one, dihydro-6-methyl-	56.05
21	8.718	38273	0.55 Phenol, 2-methyl-	108.05
22	8.860	46528	0.67 2-Propanone, methyl-2-propynylhydrazone	109.05
23	9.686	29374	0.42 1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-	57.05
24	10.531	43171	0.62 1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	69.05
25	10.678	172951	2.50 Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
26	11.165	29218	0.42 Tridecane	57.10
27	11.955	46344	0.67 5H-1-Pyridine	117.05
28	12.673	114521	1.65 Dodecane	57.10
29	13.326	48893	0.71 Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
30	14.084	469564	6.78 Tetradecane	57.10
31	15.260	48365	0.70 Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	191.10
32	15.413	159713	2.31 Tetradecane	57.10
33	15.692	87407	1.26 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7-hexamethyl-3,5,5-t	73.05
34	19.733	29597	0.43 Z-10-Tetradecen-1-ol acetate	100.10
35	21.558	106770	1.54 Oleanitrile	55.10
36	22.392	70573	1.02 Tetradecanamide	59.05
37	24.024	670600	9.69 13-Docosenamide, (Z)-	59.05
38	24.265	180987	2.61 Tetradecanamide	59.05
39	25.642	121731	1.76 Di-n-octyl phthalate	149.05
40	27.382	138944	2.01 13-Docosenamide, (Z)-	59.05
		6924067	100.00	

Micropirólise casca de soja à 450 °C - Análise II



Micropirólise casca de soja à 450 °C - Análise III

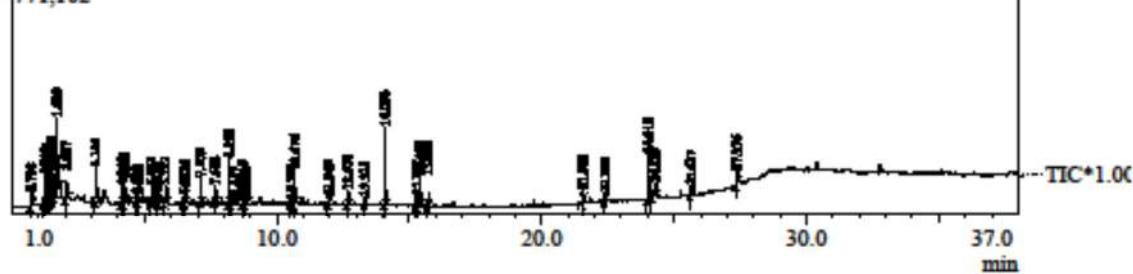
micropirolyse Soja_450_4 C:\GCMSsolution\Dat\Tiago\Coluna Rx1 1 Ms\Micropirólise Casca de Soja\Micropirolyse_S



Peak Report TIC				
Peak#	R. Time	Area	Area% Name	Base m/z
1	0.710	428769	1.57 Tetrahydrofuran-D8	47.95
2	1.224	1344356	4.94 2-Propenoyl chloride	54.70
3	1.392	667319	2.45	69.90
4	1.520	4840551	17.78 Carbon disulfide	75.90
5	1.730	6735243	24.74 Ethanol, 2-methoxy-, acetate	58.05
6	2.059	739194	2.71 Allyl mercaptan	74.00
7	3.192	1025986	3.77 Carbonic acid, ethyl 2-propenyl ester	57.00
8	4.150	221233	0.81 2-Cyclopenten-1-one	82.00
9	4.220	383953	1.41 Furfural	96.00
10	4.771	348012	1.28 2-Furanmethanol	98.00
11	5.264	502564	1.85 2(5H)-Furanone	55.00
12	5.792	455825	1.67 2(3H)-Furanone, 5-methyl-	98.00
13	6.543	243318	0.89 1-Piperidinecarbonitrile	110.00
14	6.608	173914	0.64 2-Hydroxy-gamma-butyrolactone	57.00
15	7.017	226815	0.83 2H-Pyran, 3,4-dihydro-	55.05
16	7.116	344328	1.26 Phenol	94.05
17	7.322	141096	0.52 Carbamic chloride, diethyl-	55.95
18	7.662	271260	1.00 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	112.05
19	8.204	1015506	3.73 Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	68.05
20	8.404	364161	1.34 1,5-Hexadien-3-ol	57.05
21	8.450	144662	0.53 Cyclohexane	56.00
22	8.856	198907	0.73 2-Propanone, methyl-2-propynylhydrazone	109.00
23	9.716	255604	0.94 2,5-Monomethylene-1-rhamnitol	57.00
24	10.531	143074	0.53 1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	69.05
25	10.675	235563	0.87 1,2-Benzenediol	110.05
26	10.751	181124	0.67 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	97.05
27	11.957	154033	0.57 5H-1-Pyridine	117.05
28	12.675	143002	0.53 Tridecane	57.10
29	14.086	827418	3.04 Hexadecane	57.10
30	14.216	168907	0.62 1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levogl	60.00
31	15.415	262974	0.97 Hexadecane	57.10
32	17.684	622743	2.29 Benzoic acid, 2,4-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, tr	73.05
33	21.559	331545	1.22 Oleanitrile	55.10
34	22.397	248933	0.91 Tetradeceanamide	59.05
35	24.026	1546472	5.68 13-Docosenamide, (Z)-	59.05
36	24.268	316320	1.16 Tetradeceanamide	59.05
37	25.259	154416	0.57 Oleanitrile	55.05
38	25.644	263829	0.97 Di-n-octyl phthalate	149.05
39	27.385	270798	0.99 13-Docosenamide, (Z)-	59.05
40	32.788	283884	1.04 .beta.-Sitosterol	57.10
		27227611	100.00	

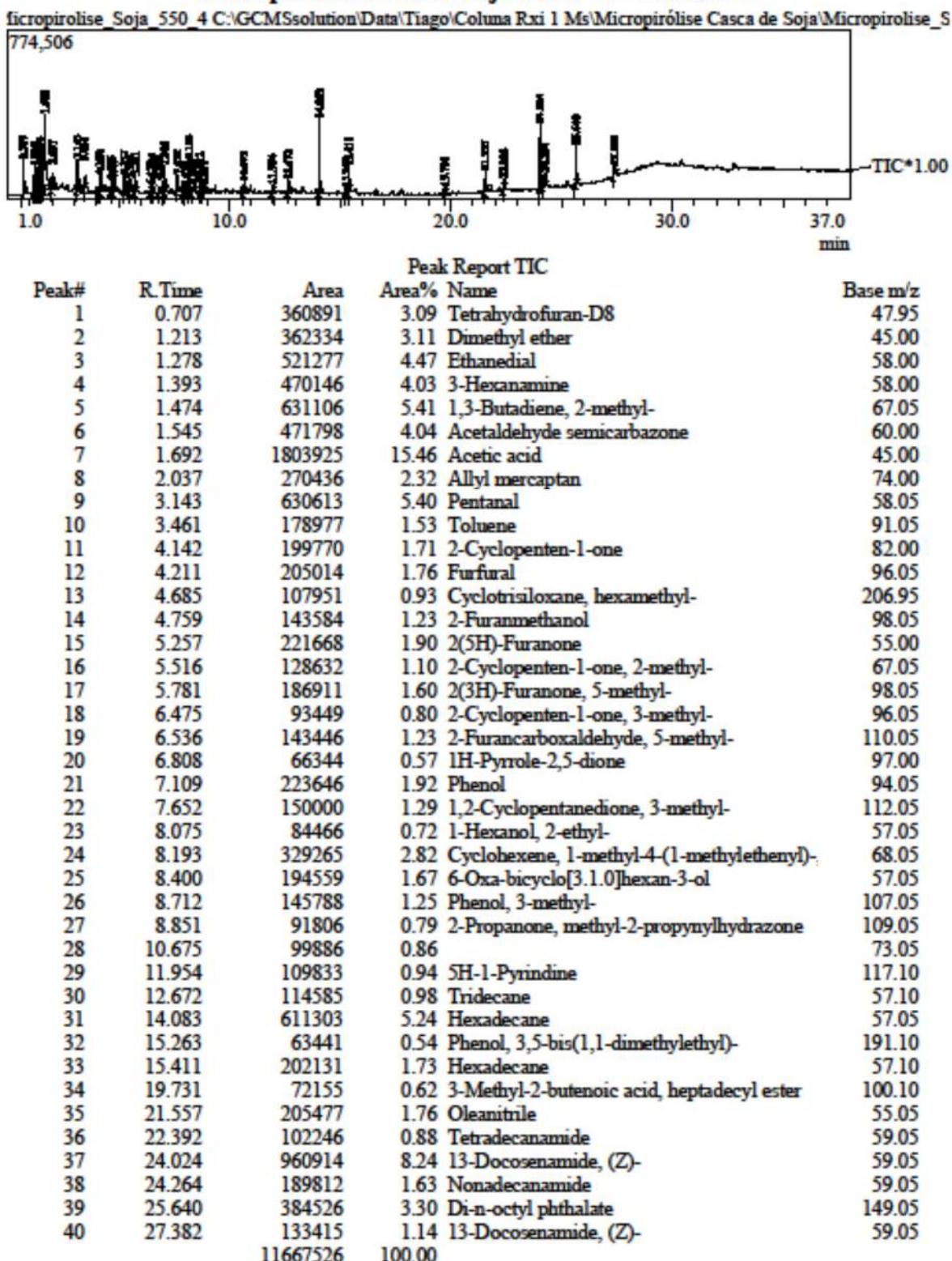
Micropirólise casca de soja à 550 °C - Análise I

Micropirólise Soja 550_3 C:\GCMSsolution\Data\Tiago\Coluna Rxi 1 Ms\Micropirólise Casca de Soja\Micropirolyse_S771,102



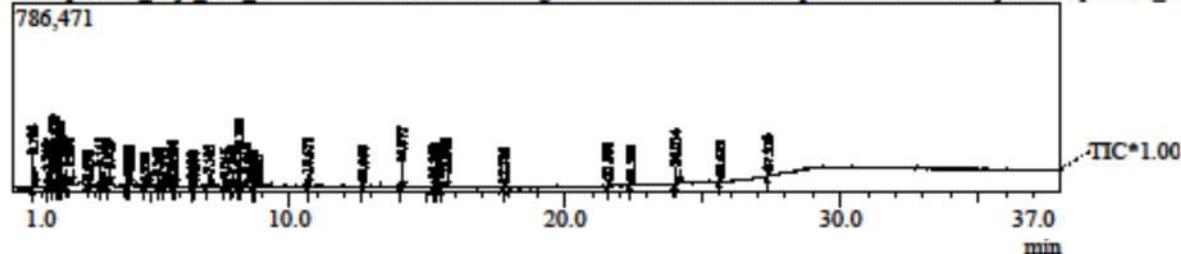
Peak#	R. Time	Area	Peak Report TIC		Base m/z
			Area%	Name	
1	0.708	144469	1.91	Phosphine, methyl-	45.00
2	1.211	262757	3.47	Ethyl alcohol	45.00
3	1.274	410582	5.42	Ethanodial	58.00
4	1.391	304897	4.02	2-Butanamine, 2-methyl-	58.05
5	1.469	437699	5.77	1,3-Pentadiene, (Z)-	67.05
6	1.544	193588	2.55	Propanal, 3-methoxy-	60.00
7	1.689	902733	11.91	Acetic acid	45.00
8	2.037	182142	2.40	Propanoic acid	74.05
9	3.144	501143	6.61	Pentanal	58.05
10	4.144	155276	2.05	2-Cyclopenten-1-one	82.00
11	4.212	180545	2.38	Furfural	96.00
12	4.685	44583	0.59	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	206.95
13	4.758	88030	1.16	2-Furanmethanol	98.05
14	5.261	180719	2.38	2(5H)-Furanone	55.00
15	5.467	40617	0.54	p-Benzoquinone	54.00
16	5.516	101837	1.34	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	67.05
17	5.782	177091	2.34	2(3H)-Furanone, 5-methyl-	98.05
18	6.483	83563	1.10	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	96.10
19	6.536	96483	1.27	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	110.05
20	7.109	155866	2.06	Phenol	94.05
21	7.652	105169	1.39	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	112.10
22	8.193	320512	4.23	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	68.05
23	8.447	172810	2.28	4-Piperidinemethanamine	56.05
24	8.710	106926	1.41	Phenol, 2-methyl-	107.05
25	8.855	64858	0.86	Mequinol	109.05
26	10.524	36847	0.49	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	69.05
27	10.676	217674	2.87	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
28	11.949	41013	0.54	5H-1-Pyridine	117.10
29	12.670	99501	1.31	Tridecane	57.10
30	13.321	45652	0.60	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.05
31	14.080	477614	6.30	Hexadecane	57.10
32	15.257	72922	0.96	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	191.10
33	15.408	177810	2.35	Hexadecane	57.10
34	15.689	41980	0.55	3-Isopropoxy-1,1,1,7,7-hexamethyl-3,5,5-ti	73.05
35	21.553	79571	1.05	Oleanitrile	55.10
36	22.388	60674	0.80	Tetradecanamide	59.05
37	24.018	510847	6.74	13-Docosenamide, (Z)-	59.10
38	24.259	115307	1.52	Tetradecanamide	59.05
39	25.637	64795	0.85	Di-n-octyl phthalate	149.05
40	27.376	122197	1.61	13-Docosenamide, (Z)-	59.05
		7579299	100.00		

Micropirólise casca de soja à 550 °C - Análise II



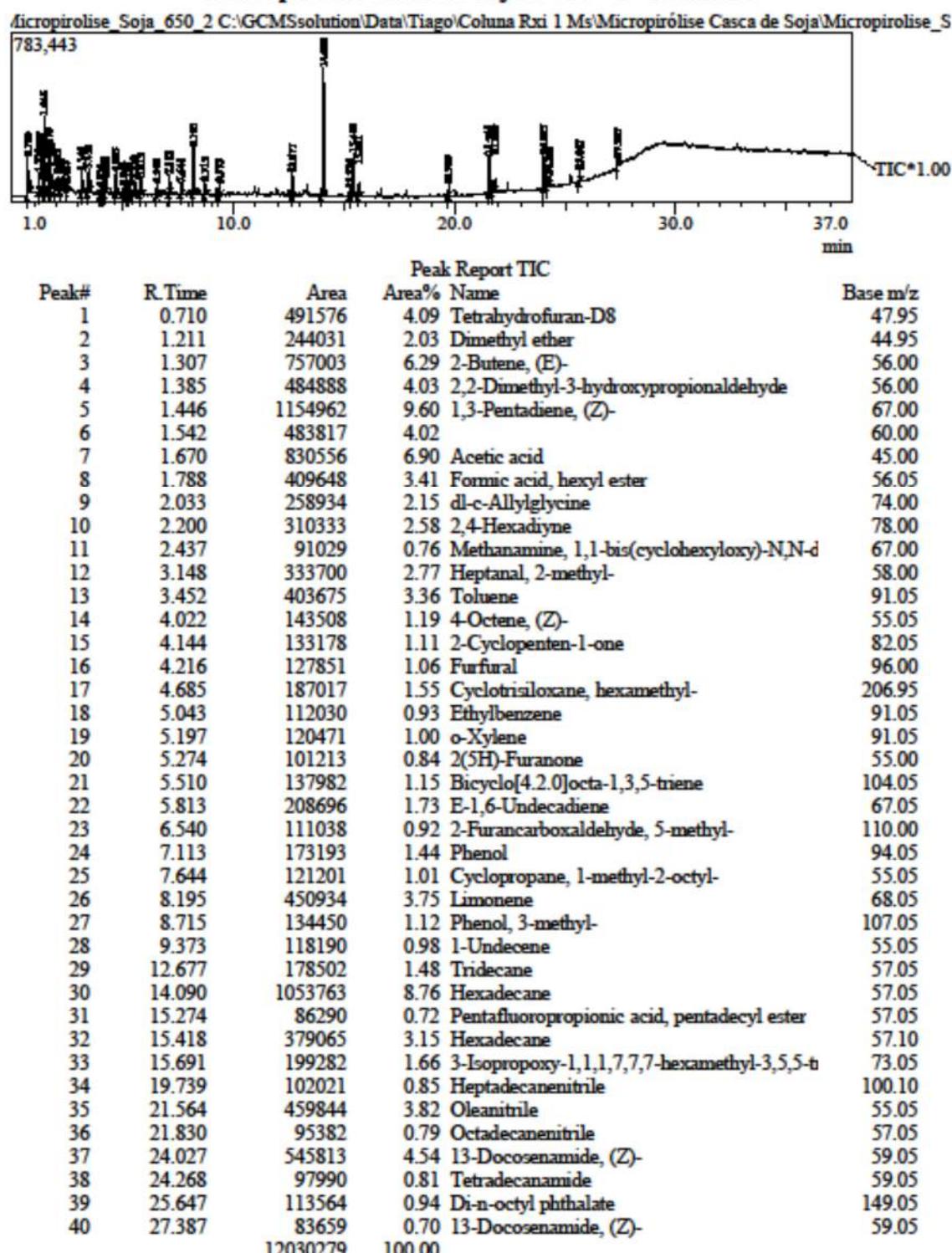
Micropirólise casca de soja à 550 °C - Análise III

Micropirolyse Soja 550_5 C:\GCMSsolution\Data\Tiago\Coluna Rxi 1 Ms\Micropirólise Casca de Soja\Micropirolyse_S
786,471



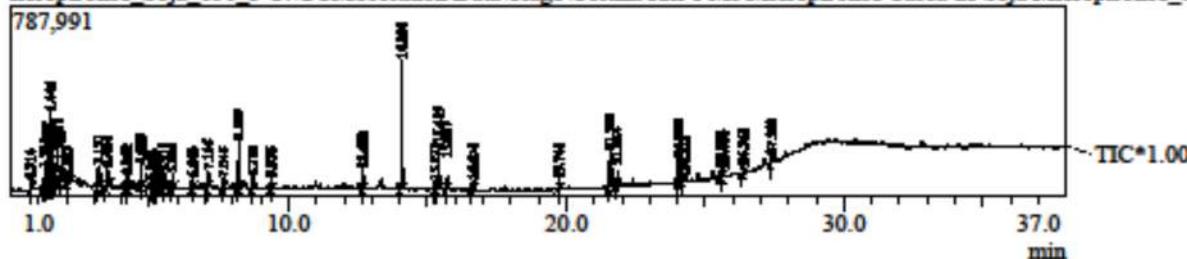
Peak Report TIC					
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name	Base m/z
1	0.702	330926	5.75	Tetrahydrofuran-D8	47.95
2	1.211	171959	2.99	Dimethyl ether	45.00
3	1.277	331639	5.76	Ethanodial	58.00
4	1.390	245832	4.27	3-Hexanamine	58.05
5	1.450	593306	10.31	1,3-Butadiene, 2-methyl-	67.05
6	1.542	247405	4.30	Acetaldehyde semicarbazone	60.00
7	1.682	651548	11.32	Acetic acid	45.00
8	1.808	190377	3.31	Furan, 3-methyl-	82.05
9	2.037	117510	2.04	Thiirane, methyl-	74.05
10	2.698	29862	0.52	2-Ethylacrolein	84.00
11	3.145	320631	5.57	Pentanal	58.05
12	3.459	80430	1.40	Toluene	91.05
13	4.144	89464	1.55	2-Cyclopenten-1-one	82.05
14	4.209	124520	2.16	Furfural	96.05
15	4.758	46846	0.81	2-Furanmethanol	98.00
16	5.262	113404	1.97	2(5H)-Furanone	55.00
17	5.512	125181	2.17	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	104.05
18	5.781	72486	1.26	2(3H)-Furanone, 5-methyl-	98.05
19	5.817	37287	0.65	Cyclooctene	67.05
20	6.483	50281	0.87	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	96.05
21	6.535	71132	1.24	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	110.05
22	7.105	104314	1.81	Phenol	94.05
23	7.648	52067	0.90	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	112.05
24	7.942	33124	0.58	1,5-Heptadiene, 2,5-dimethyl-3-methylene-	91.05
25	8.186	329561	5.73	Limonene	68.05
26	8.446	83170	1.45	4-Piperidinemethanamine	56.05
27	8.708	64556	1.12	Phenol, 2-methyl-	107.05
28	8.851	38286	0.67	2-Propanone, methyl-2-propynylhydrazone	109.05
29	10.671	103590	1.80	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
30	12.666	31682	0.55	Tridecane	57.05
31	14.077	179437	3.12	Tetradecane	57.10
32	15.253	67998	1.18	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	191.15
33	15.405	70770	1.23	Hexadecane	57.10
34	15.685	97259	1.69	3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-t	73.05
35	17.785	30177	0.52	2-(2',4',4',6',6',8',8'-Heptamethyltetrasiloxan-	73.05
36	21.550	68684	1.19	Oleanitrile	55.05
37	22.382	30799	0.54	Tetradecanamide	59.05
38	24.014	248540	4.32	13-Docosenamide, (Z)-	59.05
39	25.633	35144	0.61	Di-n-octyl phthalate	149.05
40	27.370	44302	0.77	13-Docosenamide, (Z)-	59.05
		5755486	100.00		

Micropirólise casca de soja à 650 °C - Análise I



Micropirólise casca de soja à 650 °C - Análise II

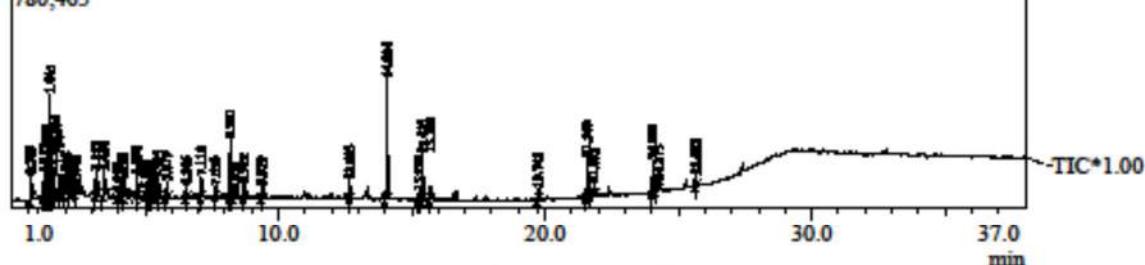
micropirolyse_Soja_650_3 C:\GCMSsolution\Data\Tiago\Coluna Rxi 1 Ms\Micropirólise Casca de Soja\Micropirolyse_S



Peak#	R.Time	Peak Report TIC			
		Area	Area%	Name	Base m/z
1	0.714	149053	1.67	Ammonium oxalate	45.00
2	1.211	209542	2.35	Ethyl alcohol	45.00
3	1.307	636062	7.12	1,3-Butadiene	56.05
4	1.386	393703	4.41	2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionaldehyde	56.00
5	1.446	951298	10.65	1,3-Butadiene, 2-methyl-	67.05
6	1.542	356721	3.99		60.00
7	1.671	584614	6.54	Acetic acid	45.00
8	1.789	168072	1.88	Formic acid, hexyl ester	56.05
9	2.033	97732	1.09	Ethyl aminomethylformimidate	74.00
10	3.151	292825	3.28	Heptanal, 2-methyl-	58.05
11	3.454	315190	3.53	Toluene	91.05
12	4.149	117892	1.32	2-Cyclopenten-1-one	82.00
13	4.218	106736	1.19	Furfural	96.00
14	4.689	160763	1.80	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	207.00
15	5.047	73474	0.82	Ethylbenzene	91.05
16	5.200	90859	1.02	p-Xylene	91.05
17	5.275	104034	1.16	2(5H)-Furanone	55.00
18	5.511	149803	1.68	Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene	104.05
19	5.816	144964	1.62	E-1,6-Undecadiene	67.05
20	6.543	79627	0.89	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	110.05
21	7.116	131156	1.47	Phenol	94.05
22	7.648	97116	1.09	Cyclooctane	55.05
23	8.199	382145	4.28	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	68.05
24	8.718	110862	1.24	Phenol, 3-methyl-	107.05
25	9.376	73168	0.82	1-Undecene	55.05
26	12.680	146086	1.64	Tridecane	57.10
27	14.091	947919	10.61	Hexadecane	57.10
28	15.271	87917	0.98	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	191.10
29	15.419	352992	3.95	Hexadecane	57.10
30	15.697	112934	1.26	3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-t	73.05
31	16.674	65885	0.74	Hexadecane	57.10
32	19.741	75349	0.84	Hexadecanenitrile	57.10
33	21.566	347210	3.89	Oleanitrile	55.05
34	21.834	82291	0.92	Octadecanenitrile	57.10
35	24.029	376246	4.21	13-Docosenamide, (Z)-	59.05
36	24.272	66859	0.75	Tetradecanamide	59.05
37	25.571	76007	0.85	Heneicosane	57.10
38	25.650	76076	0.85	Di-n-octyl phthalate	149.05
39	26.363	70289	0.79	Octacosane	57.10
40	27.388	71113	0.80	13-Docosenamide, (Z)-	59.05
		8932584	100.00		

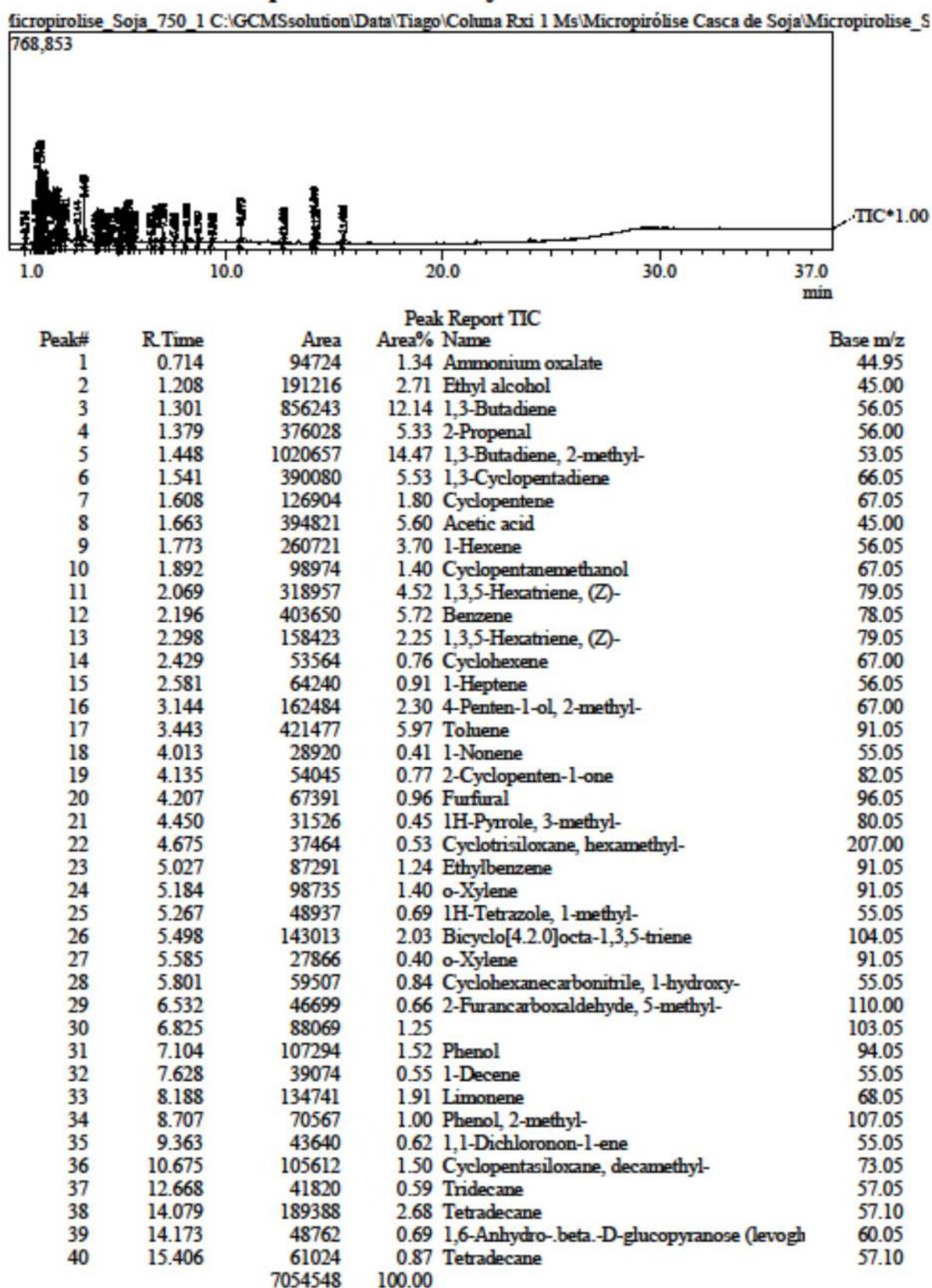
Micropirólise casca de soja à 650 °C - Análise III

micropirolyse_Soja_650_4 C:\GCMSsolution\Data\Tiago\Coluna Rx1 1 Ms\Micropirólise Casca de Soja\Micropirolyse_S



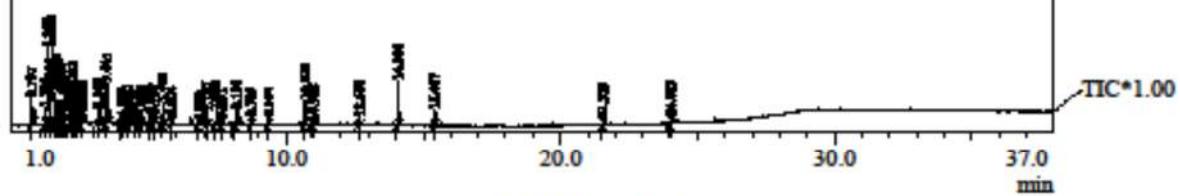
Peak#	R. Time	Area	Peak Report TIC		Base m/z
			Area%	Name	
1	0.709	270943	2.72	Phosphine, methyl-	47.95
2	1.212	215394	2.16	Ethyl alcohol	45.00
3	1.309	698015	7.00	2-Butene, (E)-	56.05
4	1.389	405670	4.07	2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionaldehyde	56.00
5	1.445	1103726	11.07	1,3-Pentadiene, (E)-	67.05
6	1.550	390398	3.91	1-Penten-3-yne	60.00
7	1.674	809246	8.11	Acetic acid	45.00
8	1.794	388520	3.90	Formic acid, hexyl ester	56.05
9	2.042	279126	2.80	dl-c-Allylglycine	74.05
10	2.200	247698	2.48	2,4-Hexadiyne	78.05
11	2.440	92995	0.93	Methanamine, 1,1-bis(cyclohexyloxy)-N,N-d	74.05
12	3.153	290646	2.91	Heptanal, 2-methyl-	58.05
13	3.458	330951	3.32	Toluene	91.05
14	3.992	111158	1.11	Heptane, 3-methylene-	55.05
15	4.151	118625	1.19	2-Cyclopenten-1-one	82.05
16	4.221	107127	1.07	Furfural	96.00
17	4.690	142126	1.43	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	207.00
18	5.050	70851	0.71	Ethylbenzene	91.05
19	5.203	88225	0.88	o-Xylene	91.05
20	5.275	104539	1.05	2(5H)-Furanone	55.00
21	5.515	158396	1.59	Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene	104.10
22	5.819	148174	1.49	E-1,6-Undecadiene	55.05
23	6.546	89847	0.90	1-Piperidinecarbonitrile	110.05
24	7.118	134799	1.35	Phenol	94.05
25	7.650	83284	0.84	1-Decene	55.05
26	8.201	408257	4.09	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-,	68.05
27	8.379	64461	0.65	Phenol, 2-methyl-	108.05
28	8.722	108025	1.08	Phenol, 2-methyl-	107.05
29	9.379	74712	0.75	Hexanoic acid, 9-decen-1-yl ester	55.10
30	12.683	110848	1.11	Tridecane	57.10
31	14.094	775596	7.78	Hexadecane	57.10
32	15.278	71834	0.72	Silane, trichlorodocosyl-	191.15
33	15.423	289363	2.90	Hexadecane	57.10
34	15.700	101851	1.02	3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tr	73.05
35	19.743	76354	0.77	Hexadecanenitrile	100.10
36	21.569	366123	3.67	Oleanitrile	55.10
37	21.835	78112	0.78	Octadecanenitrile	57.10
38	24.033	400416	4.02	13-Docosenamide, (Z)-	59.05
39	24.275	87886	0.88	Tetradecanamide	59.05
40	25.652	78250	0.78	Di-n-octyl phthalate	149.10
		9972567	100.00		

Micropirólise casca de soja à 750 °C - Análise I



Micropirólise casca de soja à 750 °C - Análise II

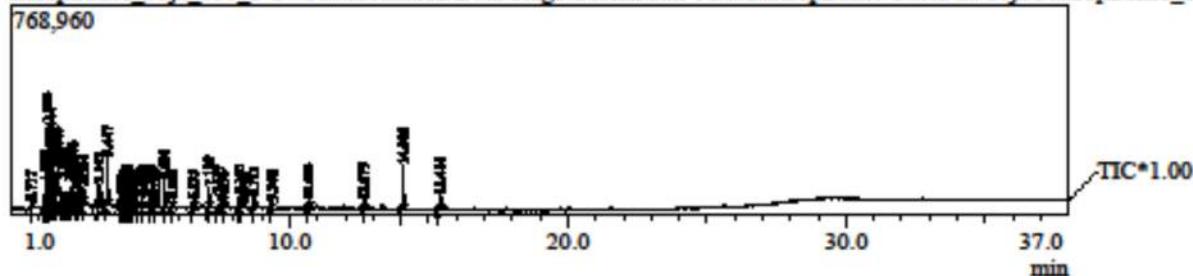
Micropirólise Soja_750_2 C:\GCMSsolution\Data\Tiago\Coluna Rx1 1 Ms\Micropirólise Casca de Soja\Micropirolise_S
768,797



Peak Report TIC					
Peak#	R. Time	Area	Area%	Name	Base m/z
1	0.707	279620	3.87	Phosphine, methyl-	47.95
2	1.210	163395	2.26	Ethyl alcohol	45.00
3	1.302	885641	12.27	1,3-Butadiene	56.05
4	1.380	346174	4.79	1,3-Propanediol, 2,2-dimethyl-	56.00
5	1.448	990273	13.72	1,2-Dimethyl cyclopropene	53.05
6	1.544	374323	5.18	1,3-Cyclopentadiene	66.00
7	1.608	131433	1.82	Cyclopentene	67.05
8	1.662	314503	4.36	1-Butanol, 3-methyl-	55.00
9	1.773	283881	3.93	1-Hexene	56.05
10	1.900	104828	1.45	Furan, tetrahydro-	72.05
11	2.078	284429	3.94	1,3-Cyclohexadiene	79.05
12	2.202	394013	5.46	Benzene	78.05
13	2.301	169775	2.35	1,3,5-Hexatriene, (Z)-	79.05
14	2.428	64077	0.89	Cyclohexene	67.05
15	2.583	83465	1.16	1-Heptene	56.05
16	3.148	138977	1.93	4-Penten-1-ol, 2-methyl-	67.00
17	3.445	397129	5.50	Toluene	91.05
18	4.013	101573	1.41	1-Octene	55.05
19	4.141	51000	0.71	2-Cyclopenten-1-one	82.05
20	4.210	57830	0.80	Furfural	96.05
21	4.452	29748	0.41	1H-Pyrrole, 3-methyl-	80.05
22	4.680	53100	0.74	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	206.95
23	5.030	70923	0.98	Ethylbenzene	91.05
24	5.186	66578	0.92	o-Xylene	91.05
25	5.499	160376	2.22	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	104.05
26	5.804	61464	0.85	1-Nonanol	55.05
27	6.833	77147	1.07	Tricyclo[3.1.0.0(2,4)]hex-3-ene-3-carbonitril	103.05
28	7.107	83903	1.16	Phenol	94.05
29	7.408	28686	0.40	Benzene, 2-propenyl-	117.10
30	7.631	42142	0.58	1-Decene	55.05
31	8.191	120790	1.67	Limonene	68.05
32	8.709	53328	0.74	Phenol, 2-methyl-	107.05
33	9.364	46224	0.64	3-Undecene, (E)-	55.05
34	10.676	164372	2.28	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.05
35	10.988	43389	0.60	1-Dodecene	55.05
36	12.668	51039	0.71	Dodecane	57.10
37	14.080	285803	3.96	Tetradecane	57.10
38	15.407	95623	1.32	Hexadecane	57.10
39	21.553	33139	0.46	Oleanitrile	55.10
40	24.013	35392	0.49	13-Docosenamide, (Z)-	59.05
		7219505	100.00		

Micropirólise casca de soja à 750 °C - Análise III

Micropiroliose Soja 750_3 C:\GCMSSolution\Data\Tiago\Coluna Rx1 1 Ms\Micropirólise Casca de Soja\Micropiroliose_S
768,960

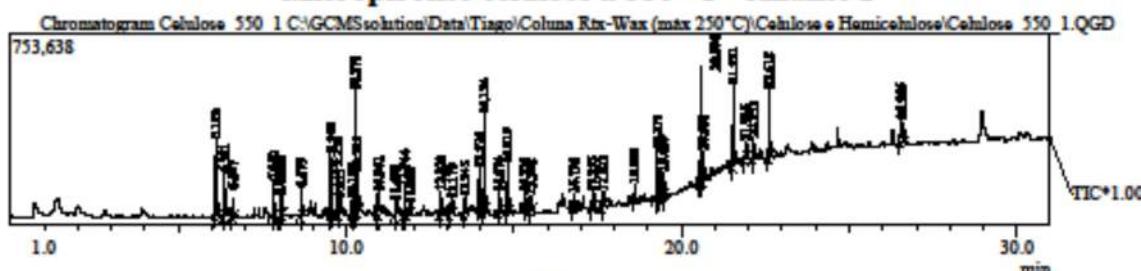


Peak#	R. Time	Area	Peak Report TIC		Base m/z
			Area%	Name	
1	0.717	76296	0.88	Phosphine, methyl-	45.00
2	1.209	253742	2.94	Ethyl alcohol	45.00
3	1.303	1073018	12.43	1,3-Butadiene	56.05
4	1.381	552400	6.40	2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionaldehyde	56.05
5	1.444	902321	10.45	1,3-Butadiene, 2-methyl-	53.05
6	1.543	678027	7.85	1,3-Cyclopentadiene	66.05
7	1.665	529713	6.13	Acetic acid	45.00
8	1.777	281056	3.25	1-Hexene	56.05
9	1.883	107077	1.24	Fluorodichloromethane	67.05
10	2.081	348814	4.04	1,3,5-Hexatriene, (Z)-	79.05
11	2.203	461733	5.35	Benzene	78.05
12	2.302	180219	2.09	1,3,5-Hexatriene, (Z)-	79.05
13	2.432	78794	0.91	Cyclohexene	67.05
14	2.584	65700	0.76	1-Heptene	56.05
15	3.143	228706	2.65	Heptanal, 2-methyl-	58.05
16	3.447	529621	6.13	Toluene	91.10
17	3.975	48942	0.57		91.10
18	4.017	54343	0.63	1-Octene	55.05
19	4.134	117080	1.36	2-Cyclopenten-1-one	82.05
20	4.211	102776	1.19	Furfural	96.05
21	4.333	42077	0.49	Pentanenitrile, 4-methyl-	55.05
22	4.452	99116	1.15	1H-Pyrrole, 3-methyl-	80.05
23	4.682	113778	1.32	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	207.05
24	4.750	88036	1.02	2-Furanmethanol	98.10
25	5.033	119373	1.38	Ethylbenzene	91.10
26	5.191	70422	0.82	o-Xylene	91.10
27	5.501	234084	2.71	Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene	104.10
28	5.806	64435	0.75	1-Nonanol	55.10
29	6.535	63606	0.74	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	110.10
30	7.109	139586	1.62	Phenol	94.10
31	7.417	37659	0.44	Benzene, 2-propenyl-	117.10
32	7.636	58241	0.67	1-Decene	55.10
33	8.195	135106	1.56	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	68.10
34	8.370	40432	0.47	Phenol, 2-methyl-	108.10
35	8.713	94548	1.09	Phenol, 2-methyl-	107.10
36	9.368	47766	0.55	3-Dodecene, (E)-	55.10
37	10.683	55133	0.64	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.10
38	12.675	52571	0.61	Dodecane	57.10
39	14.086	295673	3.42	Tetradecane	57.10
40	15.414	112696	1.31	Tetradecane	57.10
		8634716	100.00		

Apêndice C

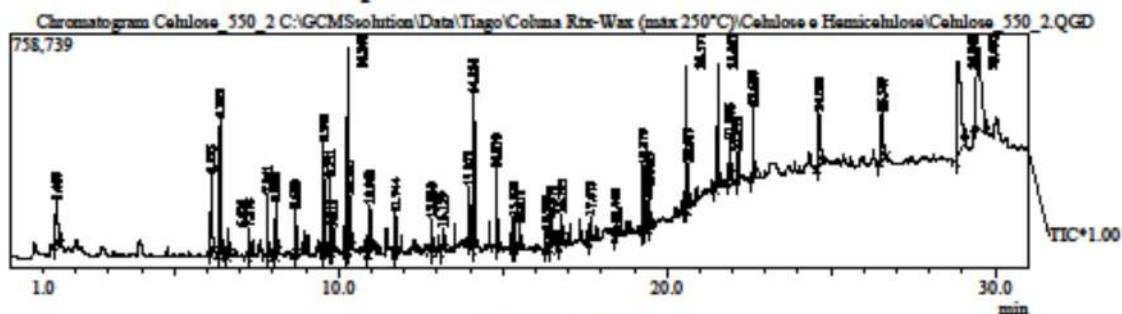
Cromatogramas: Pirólise analítica da celulose, hemicelulose e lignina

Micropirólise celulose à 550 °C - Análise I



Peak#	R. Time	Area	Peak Report TIC		Base m/z
			Area%	Name	
1	6.120	777606	5.88	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.00
2	6.381	414850	3.14	Cyclobutane, 1,2-bis(1-methylethethyl)-, trans-	68.00
3	6.627	145687	1.10	Furan, 2-methyl-	53.00
4	7.840	293161	2.22	Propanoic acid	74.00
5	8.042	190083	1.44	Tridecane	57.05
6	8.088	236848	1.79	2-Amino-1,3-propanediol	60.00
7	8.679	237013	1.79	2-Cyclopenten-1-one	82.00
8	9.548	508721	3.85	Hexadecane	57.05
9	9.750	366727	2.77	Butanodial	58.00
10	9.813	211102	1.60	3-Furaldehyde	95.00
11	10.186	109050	0.82	1-Alanine, N-methoxycarbonyl-, butyl ester	102.05
12	10.271	1182044	8.94	Furfural	96.00
13	10.325	510622	3.86	5,9-Dodecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E,E)-	72.05
14	10.961	180635	1.37	Hexadecane	57.05
15	11.478	130957	0.99	Propanoic acid	74.00
16	11.744	226012	1.71	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	110.05
17	11.902	139626	1.06	2-Cyclopentene-1,4-dione	96.00
18	12.829	191912	1.45	2-Furanmethanol	98.00
19	13.178	146679	1.11	3(2H)-Pyridazinone, 6-methyl-	110.05
20	13.545	140580	1.06	1-Cyclopenten-3-one, 1-(ethoxycarbonyloxy)-	69.00
21	13.976	353906	2.68	2(5H)-Furanone	55.00
22	14.124	848327	6.41	1,2-Cyclopentanedione	98.05
23	14.574	154386	1.17	2-Cyclohexen-1-ol	70.00
24	14.819	398363	3.01	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	112.05
25	15.328	116815	0.88	1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'-tetraethyl-, [S-(R*,R*)]-	114.05
26	15.518	119967	0.91	4-Methyl-5H-furan-2-one	69.00
27	16.795	110554	0.84	Phenol	94.05
28	17.355	126896	0.96	2,2-Dimethyl-3-heptanone	57.00
29	17.673	136128	1.03	1,5-Hexadien-3-ol	57.00
30	18.609	113168	0.86	Myristic acid isobutyl ester	57.05
31	19.278	457211	3.46	4-Methyl-2-oxopentanenitrile	57.00
32	19.418	249517	1.89	Phenol, 2,6-dimethoxy-	154.10
33	19.467	206528	1.56	2,3-Anhydro-d-mannosan	69.00
34	20.576	873025	6.60	Hexadecanoic acid, 2-methylpropyl ester	57.05
35	20.656	289301	2.19	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	69.00
36	21.551	833466	6.30	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	97.05
37	21.916	166512	1.26	Dodecanoic acid	73.00
38	22.153	215704	1.63	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)]	149.05
39	22.618	706210	5.34	Octadecanoic acid, 2-methylpropyl ester	57.05
40	26.566	411457	3.11	2-Formyl-9-[beta.-d-ribofuranosyl]hypoxanthine	57.05
		13227356	100.00		

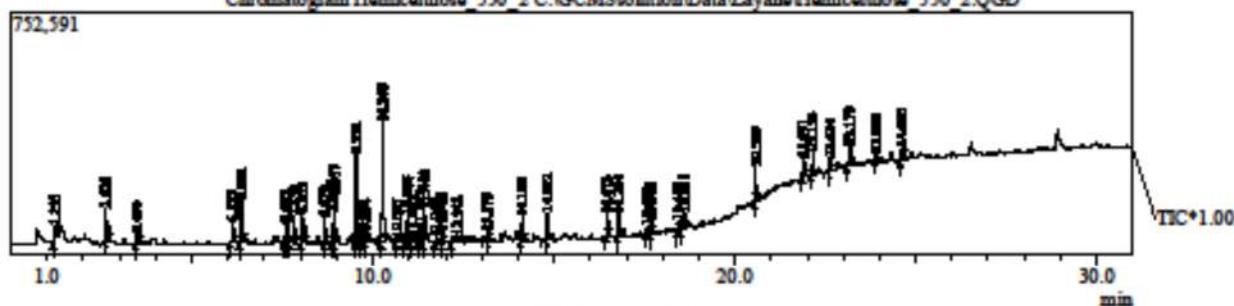
Micropirólise celulose à 550 °C - Análise II



Peak Report TIC				
Peak#	R. Time	Area	Area% Name	Base m/z
1	1.407	812788	3.41 1,3-Pentadiene, (Z)-	67.00
2	6.125	845357	3.55 Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.00
3	6.385	1073883	4.50 Cyclobutane, 1,2-bis(1-methylethyl)-, trans-	68.05
4	6.625	188513	0.79 Furan, 2-methyl-	53.00
5	7.278	229274	0.96 Styrene	104.05
6	7.841	415687	1.74 Propanoic acid	74.00
7	8.088	379376	1.59 2-Amino-1,3-propanediol	60.00
8	8.680	308517	1.29 2-Cyclopenten-1-one	82.00
9	9.548	767887	3.22 Tetradecane	57.05
10	9.751	439405	1.84 Butanedial	58.00
11	9.811	252981	1.06 3-Furaldehyde	95.00
12	10.269	1492541	6.26 Furfural	96.00
13	10.325	568406	2.38 5,9-Dodecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E,E)-	72.00
14	10.960	342806	1.44 Pentadecane	57.05
15	11.744	251502	1.05 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	110.05
16	12.830	233191	0.98 2-Furanmethanol	98.00
17	13.179	176860	0.74 4(3H)-Pyrimidinone, 3-methyl-	110.05
18	13.977	402595	1.69 2(5H)-Furanone	55.00
19	14.124	1087359	4.56 1,2-Cyclopentanedione	98.05
20	14.819	541478	2.27 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	112.05
21	15.328	223760	0.94 1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N,N-tetra-	114.05
22	15.518	227795	0.96 4-Methyl-5H-furan-2-one	69.00
23	16.308	384771	1.61 2-Propanone, 1-(2-methoxycyclohexyl)-	112.00
24	16.471	206829	0.87 1-Dodecanol	55.00
25	16.795	198247	0.83 Phenol	94.05
26	17.673	185893	0.78 1,5-Hexadien-3-ol	57.00
27	18.442	206665	0.87 Formic acid, 2-propenyl ester	57.00
28	19.279	502570	2.11 2-Acetyl-9-[3-deoxy-.beta.-d-ribouranosyl]hypoxanthine	55.00
29	19.416	193864	0.81 2,3-Anhydro-d-galactosan	71.00
30	19.465	280003	1.17 2,3-Anhydro-d-mannosan	69.00
31	20.577	893993	3.75 Hexadecanoic acid, 2-methylpropyl ester	57.05
32	20.657	339541	1.42 1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	69.00
33	21.551	1150912	4.83 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	97.05
34	21.906	331940	1.39 Dodecanoic acid	73.00
35	22.153	225321	0.95 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)	149.05
36	22.620	600179	2.52 Octadecanoic acid, 2-methylpropyl ester	57.05
37	24.631	775327	3.25 Tetradecanoic acid	73.00
38	26.547	838569	3.52 Tetradecanoic acid	57.05
39	28.869	2542123	10.66 Pentadecanoic acid	73.00
40	29.495	2724601	11.43 D-Allose	60.00
		23843309	100.00	

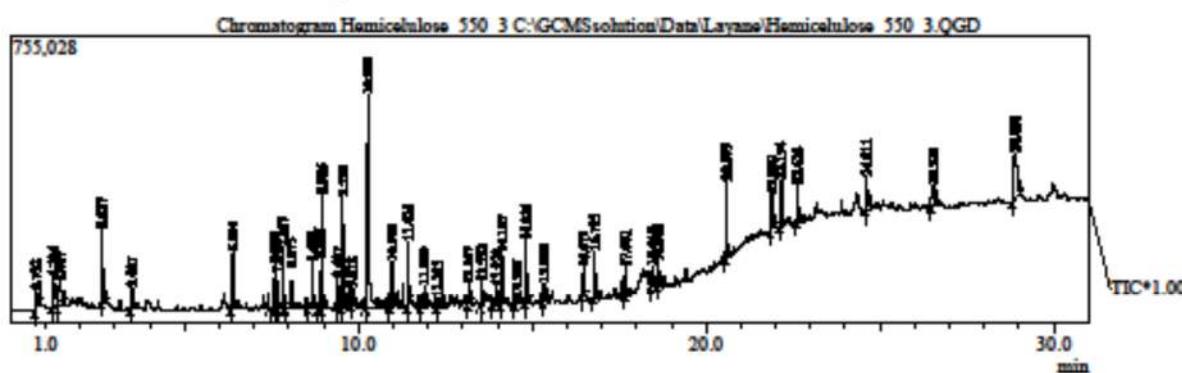
Micropirólise hemicelulose à 550 °C - Análise I

Chromatogram Hemicelulose_550_2.C:/GCMSsolution/Data/Layane/Hemicelulose_550_2.QGD



Peak Report TIC				
Peak#	R. Time	Area	Area% Name	Base m/z
1	1.233	142604	1.99 Ethyl alcohol	44.95
2	2.629	287955	4.01 Ethyl alcohol	45.00
3	3.490	89480	1.25 Formamide	45.00
4	6.125	162159	2.26 Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.00
5	6.382	307201	4.28 Limonene	68.05
6	7.592	116850	1.63 1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-	86.00
7	7.650	115513	1.61 1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-	86.00
8	7.839	165943	2.31 Propanoic acid	74.00
9	8.053	264733	3.69 Hexadecane	57.05
10	8.679	171099	2.38 2-Cyclopenten-1-one	82.00
11	8.896	136590	1.90 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	67.00
12	8.957	282341	3.93 1-Hydroxy-2-butanone	57.00
13	9.552	580197	8.08 Tetradecane	57.05
14	9.751	85849	1.20 Heptanal, 2-methyl-	58.00
15	9.814	105210	1.47 Furfural	95.00
16	10.269	988216	13.77 Furfural	96.00
17	10.667	57115	0.80 1-Hexanol, 2-ethyl-	57.05
18	10.966	219102	3.05 Hexadecane	57.05
19	11.100	94230	1.31 Benzaldehyde	77.00
20	11.293	68963	0.96 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	67.05
21	11.440	211764	2.95 Propanoic acid	74.00
22	11.742	67848	0.95 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	109.00
23	11.902	87663	1.22 2-Pyrimidinol #	96.00
24	12.342	204079	2.84 Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-	45.00
25	13.170	60001	0.84 2,4-Decadien-1-ol	110.00
26	14.130	180838	2.52 Cyclopentanone, 2-methyl-	98.05
27	14.822	184989	2.58 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	112.05
28	16.473	117087	1.63 1-Dodecanol	55.00
29	16.794	177573	2.47 Phenol	94.05
30	17.607	77275	1.08 Methane, bis(4-methylphenoxy)sulfonyl)-	107.00
31	17.683	87202	1.21 Octanoic acid, 2-methylphenyl ester	57.00
32	18.450	78779	1.10 Formic acid, 2-propenyl ester	57.00
33	18.611	176636	2.46 1-Pentadecene, 2-methyl-	56.00
34	20.580	206405	2.88 Hexadecanoic acid, 2-methylpropyl ester	57.05
35	21.891	165917	2.31 Dodecanoic acid	73.00
36	22.153	171615	2.39 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylp	149.05
37	22.624	114126	1.59 Octadecanoic acid, 2-methylpropyl ester	57.05
38	23.179	186295	2.60 Oleanitrile	55.05
39	23.900	58694	0.82 Phenol, 4-(1,1-dimethylpropyl)-	135.10
40	24.620	121632	1.69 Tetradecanoic acid	73.05
		7177768	100.00	

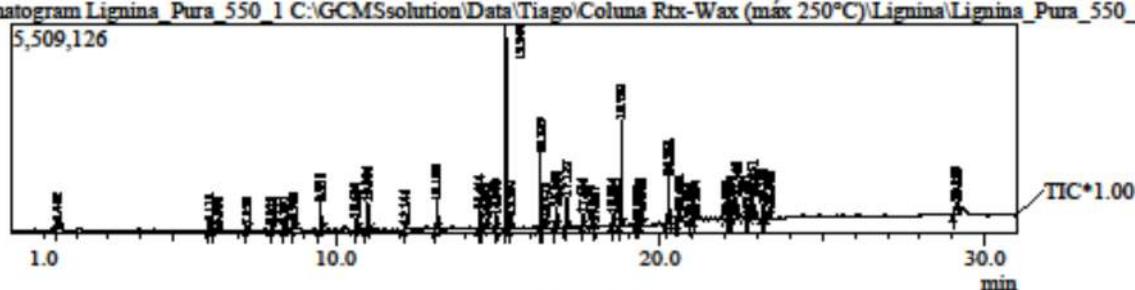
Micropirólise hemicelulose à 550 °C - Análise II



Peak#	R. Time	Area	Peak Report TIC		Base m/z
			Area%	Name	
1	0.732	200338	1.50	Ammonium oxalate	44.95
2	1.234	303363	2.27	Ethyl alcohol	44.95
3	1.407	453190	3.38	1,3-Pentadiene	67.05
4	2.627	515779	3.85	Ethyl alcohol	45.00
5	3.487	152825	1.14	Acetaldehyde, methoxy-	45.00
6	6.384	356511	2.66	Limonene	68.05
7	7.590	232709	1.74	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-	86.00
8	7.648	200755	1.50	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-	86.00
9	7.837	355102	2.65	Allyl mercaptan	74.00
10	8.075	298021	2.23	Amyl Nitrite	60.00
11	8.678	286014	2.14	2-Cyclopenten-1-one	82.00
12	8.895	208886	1.56	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	67.00
13	8.956	576762	4.31	1-Hydroxy-2-butanone	57.00
14	9.407	135870	1.01	2,2'-Bioxirane, (R*,R*)-(+/-)-	55.00
15	9.550	622635	4.65	Tetradecane	57.05
16	9.812	153100	1.14	Furfural	95.00
17	10.268	1997326	14.92	Furfural	96.00
18	10.965	322285	2.41	Hexadecane	57.05
19	11.425	382365	2.86	Propanoic acid	74.00
20	11.899	218989	1.64	Cyclopentanemethanol, alpha-methyl-	45.00
21	12.283	154789	1.16		57.05
22	13.167	124758	0.93	E-11,13-Tetradecadien-1-ol	126.05
23	13.552	207407	1.55	2,2,4-Trimethyl-3-hydroxy-n-valeronitrile	69.00
24	13.978	212965	1.59	2(5H)-Furanone	55.00
25	14.127	322238	2.41	6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one	98.05
26	14.567	199503	1.49		70.00
27	14.821	373606	2.79	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	112.05
28	15.328	135934	1.02	1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N,N	114.00
29	16.471	142026	1.06	1-Dodecanol	55.05
30	16.793	307905	2.30	Phenol	94.05
31	17.681	191179	1.43	7-Norbornadienyl t-butyl ether	57.00
32	18.448	134420	1.00	Fomic acid, 2-propenyl ester	57.00
33	18.612	116524	0.87	Myristic acid isobutyl ester	57.05
34	20.579	419912	3.14	Hexadecanoic acid, 2-methylpropyl ester	57.05
35	21.890	296566	2.22	Dodecanoic acid	73.00
36	22.154	280331	2.09	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylp	149.05
37	22.622	252492	1.89	Octadecanoic acid, 2-methylpropyl ester	57.05
38	24.611	368245	2.75	Tetradecanoic acid	73.05
39	26.529	352107	2.63	Tetradecanoic acid	57.05
40	28.881	822815	6.15	Pentadecanoic acid	73.05
		13388547	100.00		

Micropirólise lignina à 550 °C - Análise I

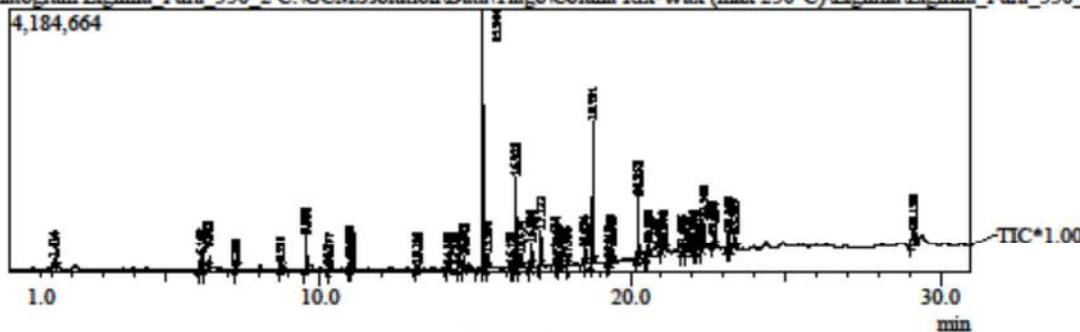
Chromatogram Lignina_Pura_550_1 C:\GCMSSolution\Data\Tiago\Coluna Rtx-Wax (máx 250°C)\Lignina\Lignina_Pura_550_1.QGD



Peak Report TIC				
Peak#	R.Time	Area	Area% Name	Base m/z
1	1.412	592842	1.13 Methanethiol	46.95
2	6.112	624067	1.19 Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.00
3	6.360	347001	0.66 Limonene	68.05
4	7.258	292810	0.56 Styrene	104.00
5	8.021	349735	0.67 Tridecane	57.05
6	8.391	249186	0.47 Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.00
7	8.703	828866	1.58 Tetradecane	57.05
8	9.531	1611756	3.07 Tetradecane	57.05
9	10.604	818382	1.56 Pentadecane	57.05
10	10.986	1591390	3.03 Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.00
11	12.141	216982	0.41 Hexadecane	57.05
12	13.100	1264675	2.41 Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	73.00
13	14.444	1303362	2.48 Ethanol, 1-(2-butoxyethoxy)-	57.05
14	14.643	542813	1.03 3,4-Dimethoxytoluene	152.00
15	14.949	524456	1.00 Heptasiloxane, hexadecamethyl-	73.00
16	15.244	11178430	21.26 Phenol, 2-methoxy-	109.00
17	15.397	728714	1.39 2-Methoxy-6-methylphenol	123.00
18	16.323	4077794	7.75 Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	123.00
19	16.473	610920	1.16 cis-2-Methyl-4-n-pentylthiane, S,S-dioxide	55.00
20	16.800	1427547	2.71 Phenol	94.00
21	17.127	1740146	3.31 Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	137.00
22	17.614	669419	1.27 Methane, bis(4-methylphenoxy)sulfonyl-	107.00
23	17.957	306841	0.58 Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	137.05
24	18.534	763963	1.45 Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate	164.00
25	18.792	5698353	10.84 2-Methoxy-4-vinylphenol	135.00
26	19.308	182779	0.35 Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethoxy-	164.00
27	19.393	729618	1.39 Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	164.00
28	20.252	2667977	5.07 Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	164.00
29	20.483	257898	0.49 Phenol, 4-(2-propenyl)-	134.05
30	20.602	1045350	1.99 Benzofuran, 2,3-dihydro-	120.00
31	20.908	192015	0.37 Heneicosane	57.05
32	21.074	298453	0.57	91.00
33	22.050	299030	0.57 Dodecanoic acid	73.00
34	22.164	446479	0.85 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) [40.05]	140.05
35	22.366	1542162	2.93 Vanillin	151.00
36	22.691	852735	1.62 Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	137.05
37	22.851	1802762	3.43 Benzenamine, N-phenyl-	169.00
38	23.166	1178829	2.24 Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	151.00
39	23.365	822749	1.56 2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	137.00
40	29.129	1904125	3.62 Methyl-(2-hydroxy-3-ethoxy-benzyl)ether	137.05
		52583411	100.00	

Micropirólise lignina à 550 °C - Análise II

Chromatogram Lignina Pura 550 2 C:\GCMSsolution\Dat\Tiago\Coluna Rtx-Wax (máx 250°C)\Lignina\Lignina_Pura_550_2.QGD

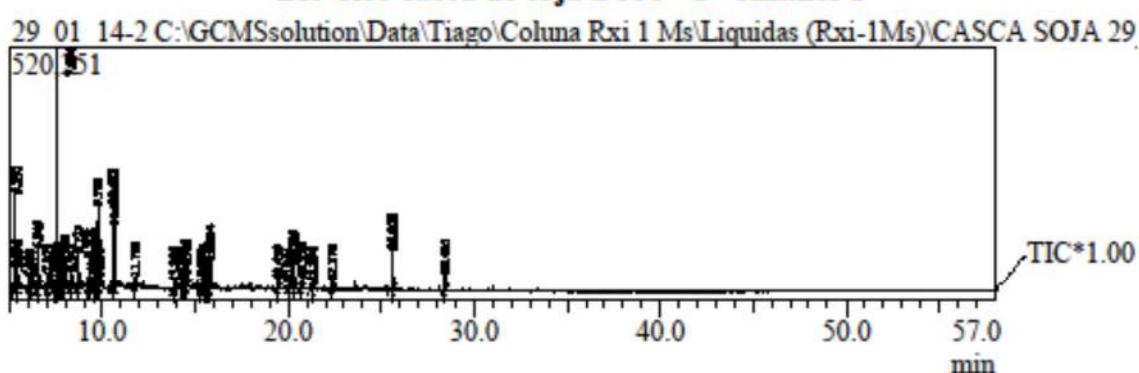


Peak#	R.Time	Area	Peak Report TIC	Base m/z
1	1.414	403019	1.15 Methanethiol	46.95
2	6.162	977538	2.80 Cyclopentasiloxane, decamethyl-	73.00
3	6.382	303332	0.87 Limonene	68.00
4	7.280	151757	0.43 Styrene	104.00
5	8.731	156066	0.45 Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	73.00
6	9.550	1347255	3.86 Tetradecone	57.05
7	10.277	102940	0.29 Furfural	95.95
8	10.959	314656	0.90 Pentadecane	57.05
9	11.026	84752	0.24 Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	73.00
10	13.128	208175	0.60 Benzaldehyde, 2-hydroxy-	122.00
11	14.142	114176	0.33 1-Nonanol	55.00
12	14.445	96589	0.28 2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	126.00
13	14.642	345664	0.99 3,4-Dimethoxytoluene	152.00
14	15.244	8409687	24.09 Phenol, 2-methoxy-	109.00
15	15.396	471969	1.35 2-Methoxy-6-methylphenol	123.00
16	16.170	92984	0.27 2-Methoxy-5-methylphenol	123.00
17	16.322	3022534	8.66 Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	123.00
18	16.474	519114	1.49 cis-2-Methyl-4-n-pentylthiane, S,S-dioxide	55.00
19	16.801	952036	2.73 Phenol	94.00
20	17.127	1173071	3.36 Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	137.00
21	17.614	472408	1.35 Methane, bis(4-methylphenoxy)sulfonyl)-	107.00
22	17.693	110834	0.32 Phenol, 2-methyl-	108.00
23	17.956	210982	0.60 Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	137.00
24	18.534	568516	1.63 Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate	164.00
25	18.791	4601202	13.18 2-Methoxy-4-vinylphenol	135.00
26	19.313	145369	0.42 Cyclopropane, 1-cyclopropylethynyl-2-methoxy-3,164.00-methyl-	164.00
27	19.393	538172	1.54 Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate	164.00
28	20.252	2134139	6.11 Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	164.00
29	20.482	184616	0.53 Phenol, 4-(2-propenyl)-	134.00
30	20.602	524410	1.50 Benzofuran, 2,3-dihydro-	120.00
31	21.070	392132	1.12 cis-2-Methoxycinnamic acid	147.00
32	21.685	122798	0.35 2-Allyl-4-methylphenol	133.00
33	21.817	127410	0.36 Phenol, 4-(2-propenyl)-	134.00
34	22.070	356115	1.02 Dodecanoic acid	73.00
35	22.165	166809	0.48 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)149.05	149.05
36	22.369	1335513	3.83 Vanillin	150.95
37	22.690	454893	1.30 Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	137.00
38	23.168	958496	2.75 Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	150.95
39	23.365	876004	2.51 2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	137.00
40	29.130	1383594	3.96 Methyl-(2-hydroxy-3-ethoxy-benzyl)ether	137.00
		34911726	100.00	

Apêndice D

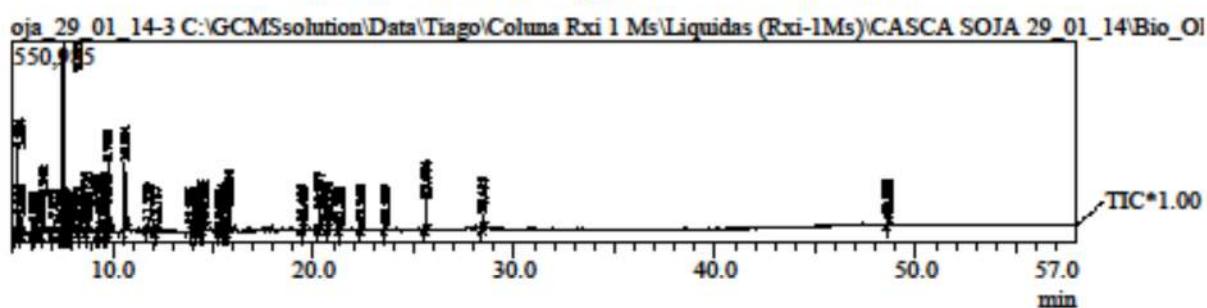
Cromatogramas: Análise do bio-óleo da casca de soja

Bio-óleo casca de soja à 550 °C - Análise I



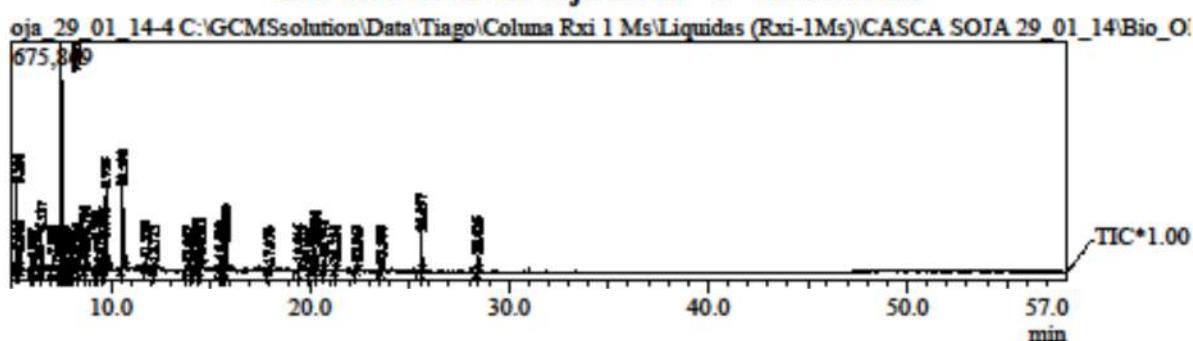
Peak#	R.Time	Area	Peak Report TIC		
			Area%	Name	Base m/z
1	5.291	398988	6.24	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	67.05
2	5.394	85364	1.34	o-Xylene	91.05
3	5.457	78230	1.22	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	95.00
4	6.082	75230	1.18	Pyridine, 3,4-dimethyl-	107.10
5	6.174	54554	0.85	Cyclopentene, 1-(1-methylethyl)-	67.05
6	6.549	220313	3.45	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	96.05
7	7.079	83481	1.31	Tricyclo[3.1.0.0(2,4)]hex-3-ene-3-carbonitril	103.05
8	7.450	54811	0.86	2,4-Hexadiene, 2,3-dimethyl-	67.10
9	7.534	1069703	16.73	Phenol	94.05
10	7.592	70456	1.10	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	105.10
11	7.642	87781	1.37	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	67.05
12	7.776	48044	0.75		121.10
13	7.834	67621	1.06	3-Hydroxyphenylacetylene	118.05
14	7.998	147476	2.31	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	105.10
15	8.341	119987	1.88	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	55.05
16	8.727	225070	3.52	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	67.05
17	9.302	180166	2.82	Indene	115.05
18	9.489	52896	0.83	3-Chloropropionic acid, 3-tetradecyl ester	91.05
19	9.689	72373	1.13	Benzhydrazide, N2-(2-methoxy-5-nitrobenzyl	105.05
20	9.770	478547	7.49	Phenol, 2-methyl-	108.05
21	9.833	58494	0.92	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	81.05
22	10.602	584071	9.14	Phenol, 4-methyl-	107.05
23	10.650	337087	5.27	Phenol, 2-methyl-	108.05
24	11.768	59958	0.94	Phenol, 2,6-dimethyl-	107.10
25	13.886	66018	1.03	Phenol, 2,3-dimethyl-	107.05
26	14.260	75717	1.18	Benzene, 1-methyl-1,2-propadienyl-	115.10
27	14.435	113661	1.78	Phenol, 2,3-dimethyl-	107.05
28	14.572	140282	2.19	Phenol, 2,6-dimethyl-	107.05
29	15.319	51062	0.80	8-Methylenecyclo[4.2.0]oct-4-en-3-one	91.10
30	15.513	90110	1.41	Phenol, 3-ethyl-	107.05
31	15.670	106781	1.67	Phenol, 2,3-dimethyl-	107.05
32	15.814	251475	3.93	Azulene	128.10
33	19.459	63391	0.99	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	104.10
34	20.044	58270	0.91	Benzene, 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)-	57.10
35	20.299	158635	2.48	5H-1-Pyridine	117.10
36	20.753	76264	1.19	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	142.10
37	21.294	46063	0.72	Benzocycloheptatriene	142.10
38	22.370	48166	0.75	Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	57.10
39	25.608	240208	3.76	Tetradecane	57.10
40	28.435	95850	1.50	Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	57.10
		6392654	100.00		

Bio-óleo casca de soja à 550 °C - Análise II



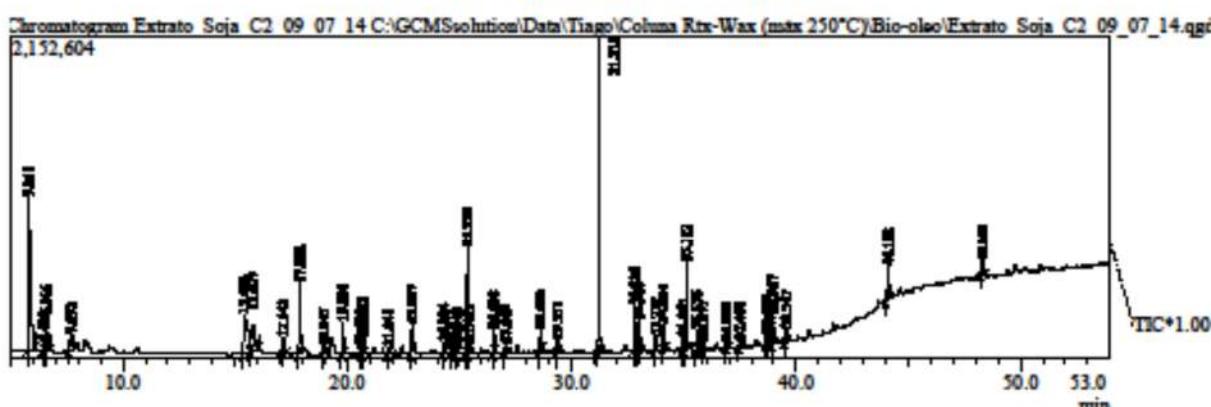
Peak#	R. Time	Area	Peak Report TIC		Base m/z
			Area%	Name	
1	5.284	484725	6.65	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	67.10
2	5.390	95989	1.32	o-Xylene	91.10
3	5.449	94236	1.29	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	95.05
4	6.073	116579	1.60	Pyridine, 3,4-dimethyl-	107.10
5	6.167	77851	1.07	Cyclopropene, 1-butyl-2-ethyl-	67.10
6	6.542	270459	3.71	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	96.10
7	7.073	88116	1.21	2-Ethynyl pyridine	103.10
8	7.442	66298	0.91	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-	67.10
9	7.532	1207852	16.56	Phenol	94.10
10	7.632	100843	1.38	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	67.10
11	7.767	55286	0.76	6-(Dimethylaminofulvene	121.15
12	7.831	72802	1.00	3-Hydroxyphenylacetylene	118.10
13	7.933	96317	1.32	Benzene, 1-ethenyl-3-methyl-	117.10
14	7.994	69927	0.96	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	105.10
15	8.337	136689	1.87	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	112.10
16	8.723	252918	3.47	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	67.10
17	9.299	214824	2.95	Indene	115.10
18	9.483	73875	1.01	4,4-Dimethyl-cyclohex-2-en-1-ol	91.05
19	9.685	84767	1.16	Benzhydrazide, N2-(2-methoxy-5-nitrobenzyl-	105.05
20	9.768	624787	8.57	Phenol, 2-methyl-	108.05
21	10.601	1000036	13.71	Phenol, 2-methyl-	107.05
22	11.770	72409	0.99	Phenol, 2,6-dimethyl-	107.05
23	12.187	64607	0.89	Benzenepropanoic acid, alpha-(hydroxyimino-	117.10
24	13.885	67076	0.92	Phenol, 2,3-dimethyl-	107.05
25	14.269	110732	1.52	Cycloprop[a]indene, 1,1a,6,6a-tetrahydro-	130.10
26	14.435	133402	1.83	Phenol, 2,6-dimethyl-	107.05
27	14.572	160701	2.20	Phenol, 2,6-dimethyl-	107.05
28	15.313	58630	0.80	7-Methylene-9-oxabicyclo[6.1.0]non-2-ene	91.05
29	15.514	98907	1.36	Phenol, 3-ethyl-	107.05
30	15.670	110082	1.51	Phenol, 2,3-dimethyl-	107.05
31	15.814	265163	3.64	Azulene	128.10
32	19.455	64877	0.89	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	104.10
33	20.297	174829	2.40	5H-1-Pyridine	117.10
34	20.754	77392	1.06	Naphthalene, 1-methyl-	142.10
35	21.292	48961	0.67	Naphthalene, 1-methyl-	142.10
36	22.368	52521	0.72	Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	57.10
37	23.599	50981	0.70	1H-Indole, 5-methyl-	130.10
38	25.604	241382	3.31	Tetradecane	57.10
39	28.435	101048	1.39	Dodecane	57.10
40	48.593	53270	0.73	Di-n-octyl phthalate	149.00
		7292146	100.00		

Bio-óleo casca de soja à 550 °C - Análise III



Peak#	R.Time	Area	Peak Report TIC		
			Area%	Name	Base m/z
1	5.280	479052	5.33	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	67.05
2	5.385	94238	1.05	o-Xylene	91.05
3	5.445	88972	0.99	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	95.00
4	6.067	131393	1.46	Pyridine, 3,4-dimethyl-	107.05
5	6.161	78028	0.87	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	67.05
6	6.537	317615	3.53	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	96.05
7	7.068	100806	1.12	Tricyclo[3.1.0.0(2,4)]hex-3-ene-3-carbonitril	103.05
8	7.437	82241	0.91	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-	67.05
9	7.525	1486651	16.54	Phenol	94.05
10	7.626	118414	1.32	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	67.05
11	7.760	89665	1.00	Pyridine, 2,4,6-trimethyl-	121.10
12	7.825	102606	1.14	3-Hydroxyphenylacetylene	118.05
13	7.933	232880	2.59	Benzene, 1-ethenyl-3-methyl-	117.10
14	8.100	97009	1.08	2,4-Hexadiene, 2,3-dimethyl-	67.05
15	8.331	185345	2.06	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	112.05
16	8.716	304319	3.39	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	67.05
17	9.291	243770	2.71	Indene	115.05
18	9.476	70077	0.78	3-Chloropropionic acid, 3-tetradecyl ester	91.05
19	9.675	92980	1.03	Benzhydrazide, N2-(2-methoxy-5-nitrobenzy	105.00
20	9.758	730476	8.13	Phenol, 2-methyl-	108.05
21	10.590	1227887	13.66	Phenol, 3-methyl-	107.05
22	11.756	89433	0.99	Phenol, 2,6-dimethyl-	107.05
23	12.173	76038	0.85	Benzenepropanoic acid, .alpha.-(hydroxyimi	117.05
24	13.867	93677	1.04	Phenol, 2-ethyl-	107.05
25	14.232	118775	1.32	Cycloprop[a]indene, 1,1a,6,6a-tetrahydro-	130.10
26	14.417	167959	1.87	Phenol, 2,6-dimethyl-	107.05
27	14.553	196044	2.18	Phenol, 2,6-dimethyl-	107.05
28	15.498	140071	1.56	Phenol, 4-ethyl-	107.05
29	15.657	148551	1.65	Phenol, 2,3-dimethyl-	107.05
30	15.800	324962	3.61	Azulene	128.05
31	17.970	102646	1.14	Benzofuran, 2,3-dihydro-	120.05
32	19.446	96333	1.07	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	104.05
33	20.025	93629	1.04	Benzene, 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)-	175.10
34	20.288	219973	2.45	5H-1-Pyridine	117.05
35	20.741	113864	1.27	Naphthalene, 1-methyl-	142.10
36	21.284	67950	0.76	Naphthalene, 1-methyl-	142.10
37	22.363	59466	0.66	Tridecane	57.10
38	23.588	61310	0.68	1H-Indole, 3-methyl-	130.10
39	25.597	323652	3.60	Tridecane	57.10
40	28.426	140898	1.57	Hexadecane	57.10
		8989655	100.00		

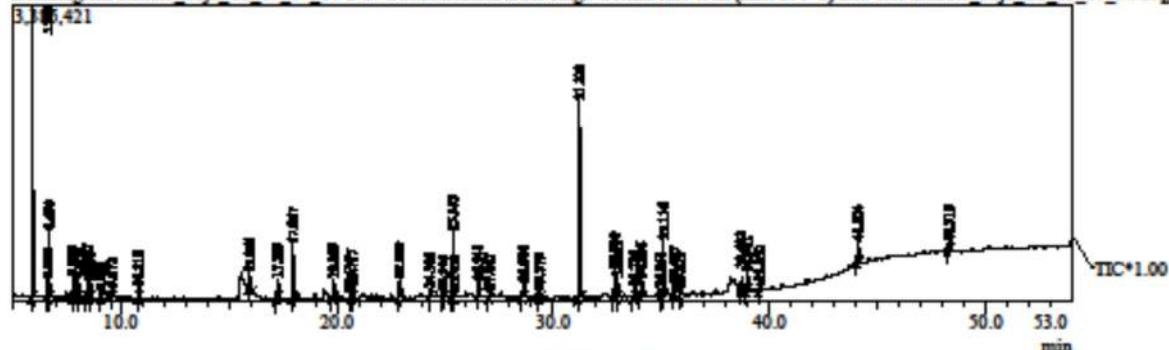
Bio-óleo extrato ácido - Análise I



Peak#	R. Time	Peak Report TIC			Base m/z
		Area	Area%	Name	
1	5.811	6833944	17.06	Pyridine	79.05
2	6.483	208529	0.52	Pyrazine	80.00
3	6.566	1624040	4.05	Pyridine, 2-methyl-	93.05
4	7.692	799526	2.00	Pyrazine, methyl-	80.00
5	15.404	3652565	9.12	Acetic acid	45.00
6	15.827	1815874	4.53	2-Propenoic acid, ethenyl ester	55.05
7	17.142	574800	1.44	4,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	95.05
8	17.892	2058151	5.14	Pynrole	67.05
9	18.947	172058	0.43	Acetonitrile, amino-	55.05
10	19.801	946397	2.36	Aminocyanoacetic acid	55.05
11	20.608	164237	0.41	(S)-(+)-1,2-Propanediol	45.00
12	20.693	417473	1.04	Benzonitrile	103.05
13	21.841	131706	0.33	Acetamide, N-methyl-	73.05
14	22.887	552884	1.38	2-Furannmethanol	98.05
15	24.304	218278	0.54	2,4-Dimethyl-2-oxazoline-4-methanol	98.10
16	24.611	137364	0.34	Azulene	128.10
17	24.913	156141	0.39	4-Pyridinecarboxonitrile	104.05
18	25.350	2295195	5.73	Acetamide	59.05
19	25.425	143589	0.36	Silanediamine, 1,1-dimethyl-N,N-diphenyl-	93.10
20	26.538	486103	1.21	Propanamide	73.05
21	27.043	204997	0.51	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	112.05
22	28.600	482715	1.21	2-Aminopyridine	94.05
23	29.371	277679	0.69	Quinoline	129.10
24	31.215	6787255	16.94	Phenol	94.05
25	32.826	977971	2.44	Phenol, 4-methyl-	107.05
26	32.980	726177	1.81	Phenol, 3-methyl-	108.10
27	33.732	340657	0.85	1H-Imidazole, 2-methyl-	82.05
28	34.084	556814	1.39	1H-Imidazole, 1,2-dimethyl-	96.10
29	34.965	323549	0.81	1H-Imidazole	68.05
30	35.112	2075216	5.18	1H-Imidazole, 1-ethyl-2-methyl	110.10
31	35.576	418788	1.05	1H-Pyrazole, 4-ethyl-3,5-dimethyl-	109.10
32	35.877	156694	0.39	1H-Imidazole, 4,5-dimethyl-	95.10
33	36.898	148602	0.37	3-Pyridinol, 2-methyl-	109.10
34	37.488	194481	0.49	9-Borabicyclo[3.3.1]nonane, 9-hydroxy-	138.15
35	38.679	232429	0.58	2,3-Anhydro-d-mannosan	69.05
36	38.808	131734	0.33	2(1H)-Pyridinone	67.05
37	38.957	763803	1.91	3-Pyridinecarboxylic acid, 4-hydroxy-	95.05
38	39.547	324720	0.81	5H-1-Pyridine	117.10
39	44.102	1079565	2.70	Butanoic acid, heptyl ester	70.10
40	48.308	462238	1.15	2,4-Imidazolidinedione, 5,5-dimethyl-	113.05
		40054938	100.00		

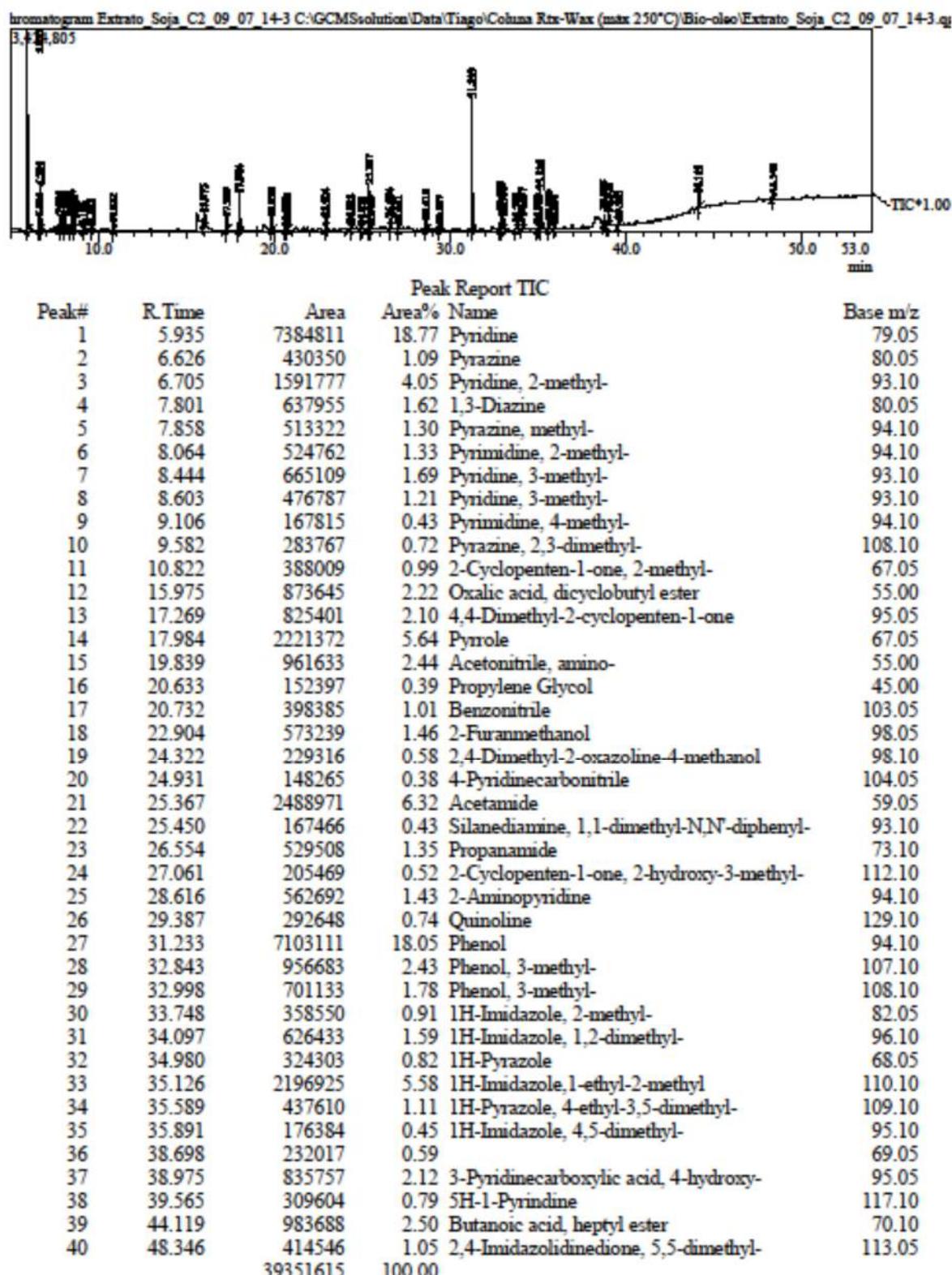
Bio-óleo extrato ácido - Análise II

chromatogram Extrato_Soja_C2_09_07_14-2.C:\GCMS\solution\DATA\Tiago\Coluna Rtx-Wax (max 250°C)\Bio-óleo\Extrato_Soja_C2_09_07_14-2.q
3,185,421



Peak#	R. Time	Area	Peak Report TIC		Base m/z
			Area%	Name	
1	5.930	7347528	18.55	Pyridine	79.05
2	6.620	447719	1.13	Pyrazine	80.05
3	6.699	1597098	4.03	Pyridine, 2-methyl-	93.10
4	7.795	614098	1.55	1,3-Diazine	80.05
5	7.851	520429	1.31	Pyrazine, methyl-	94.05
6	8.058	532333	1.34	Pyrazine, methyl-	94.10
7	8.437	675605	1.71	Pyridine, 3-methyl-	93.10
8	8.595	478884	1.21	Pyridine, 3-methyl-	93.10
9	9.098	173063	0.44	Pyrimidine, 4-methyl-	94.05
10	9.572	278189	0.70	Pyrazine, 2,3-dimethyl-	108.10
11	10.810	399650	1.01	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	67.05
12	15.961	946913	2.39	2-Propenoic acid, ethenyl ester	55.05
13	17.253	831216	2.10	Furan, 2,4-dimethyl-	95.00
14	17.967	2246961	5.67	Pyrrole	67.00
15	19.829	951357	2.40	Acetonitrile, amino-	55.05
16	20.617	177713	0.45	Propylene Glycol	45.00
17	20.717	414377	1.05	Benzonitrile	103.05
18	22.890	585181	1.48	2-Furanmethanol	98.05
19	24.309	299694	0.76	2,4-Dimethyl-2-oxazoline-4-methanol	98.10
20	24.916	163487	0.41	4-Pyridinecarbonitrile	104.05
21	25.353	2432149	6.14	Acetamide	59.05
22	25.433	186827	0.47	Silanedianamine, 1,1-dimethyl-N,N'-diphenyl-	93.10
23	26.541	506947	1.28	Propanamide	73.05
24	27.047	214339	0.54	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	112.05
25	28.604	554817	1.40	2-Aminopyridine	94.10
26	29.373	286769	0.72	Quinoline	129.10
27	31.220	7145215	18.04	Phenol	94.05
28	32.830	1004300	2.54	Phenol, 4-methyl-	107.05
29	32.985	758049	1.91	Phenol, 3-methyl-	108.10
30	33.734	341959	0.86	1H-Imidazole, 2-methyl-	82.05
31	34.086	595174	1.50	1H-Imidazole, 1,2-dimethyl-	96.10
32	34.968	308586	0.78	1H-Imidazole	68.05
33	35.116	2175185	5.49	3,4,5-Trimethylpyrazole	110.10
34	35.577	431140	1.09	1H-Pyrazole, 4-ethyl-3,5-dimethyl-	109.10
35	35.879	167344	0.42	1H-Imidazole, 4,5-dimethyl-	95.10
36	38.682	261657	0.66	Oxiranecarboxaldehyde, 3-methyl-3-(4-meth-	69.05
37	38.961	782200	1.97	3-Pyridinol	95.05
38	39.550	295883	0.75	5H-1-Pyridine	117.10
39	44.104	1111040	2.80	Butanoic acid, heptyl ester	70.10
40	48.319	371421	0.94	2,4-Imidazolidinedione, 5,5-dimethyl-	113.05
		39612496	100.00		

Bio-óleo extrato ácido - Análise III



Apêndice E

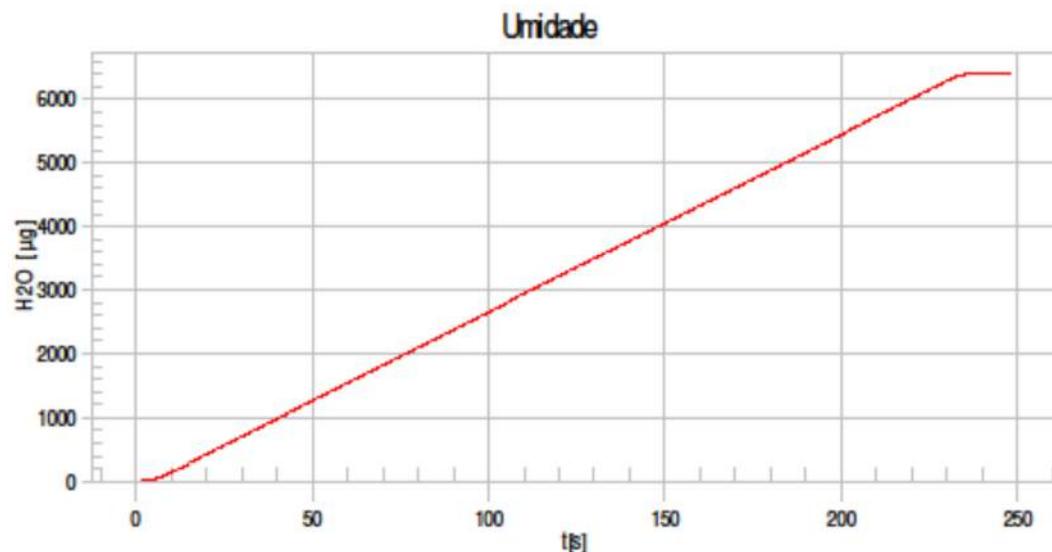
Análise do teor de água no bio-óleo da casca de soja (Karl Fischer)

Metrohm Vesuv 3.00

Date 16/4/2014 Time 15:11:00 No. 1
Device 756 KF Coulometer 5.756.0012
Method Umidade
Id1 Bio-S-C1
Sample size 0,00828 g

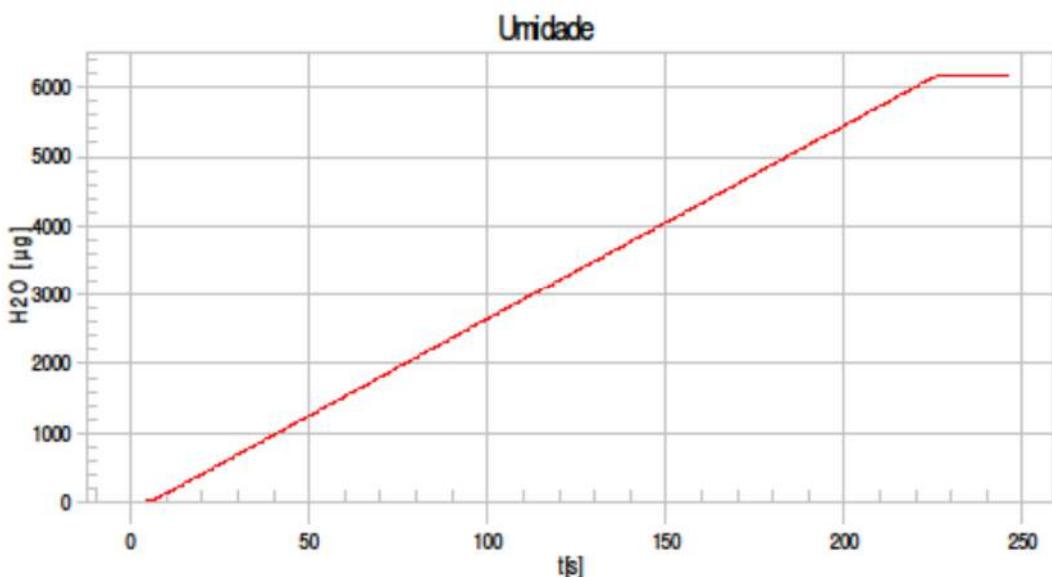
Results:

conteúdo 765217,4 ppm
Teor 76,52 %



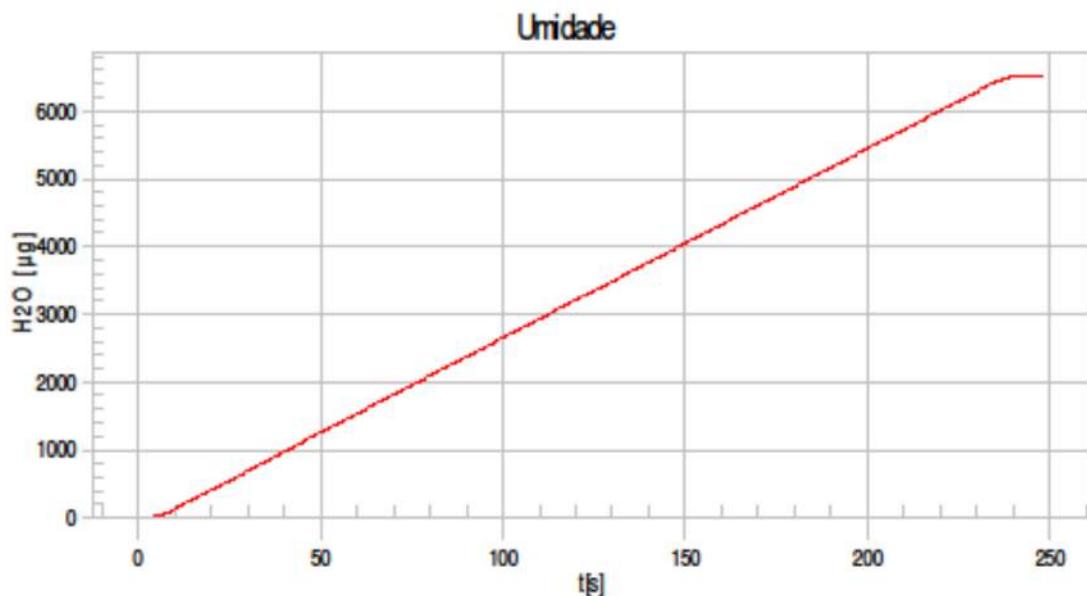
Date	16/4/2014	Time	15:20:00	No.	2
Device	756 KF Coulometer				5.756.0012
Method	Umidade				
Id1	Bio-S-C1-2				
Sample size	0,00799 g				

Results:
conteúdo 763003, 7 ppm
Teor 76, 30 %



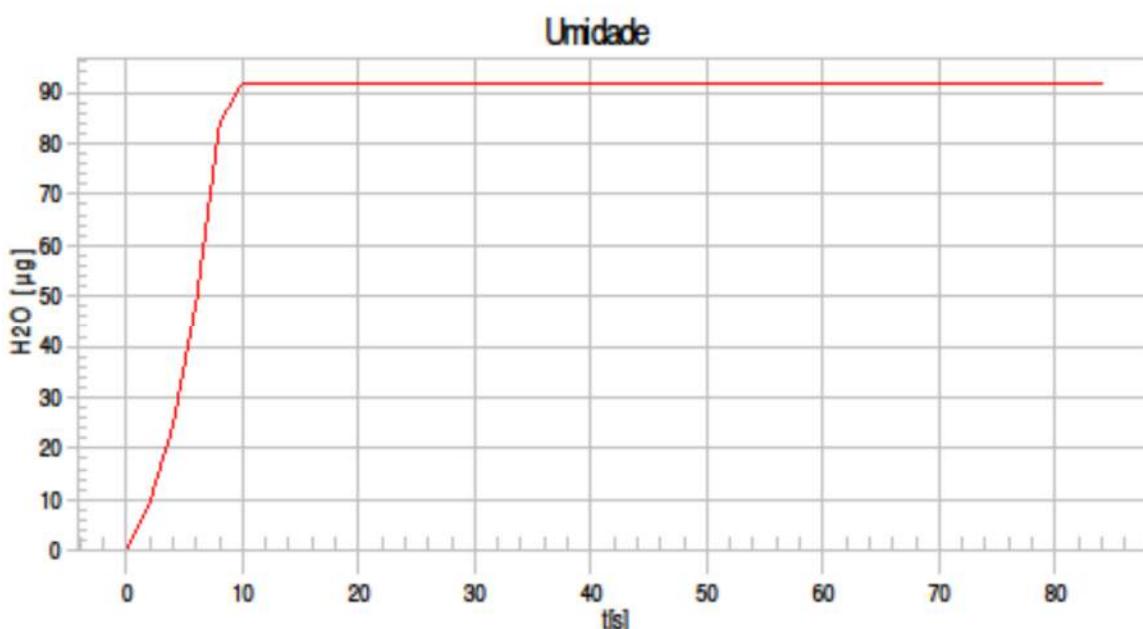
Date 16/4/2014 Time 15:28:00 No. 3
Device 756 KF Coulometer
Method Umidade
Id1 Bio-S-C1-3
Sample size 0,00836 g

Results:
conteúdo 768827, 7 ppm
Teor 76, 88 %



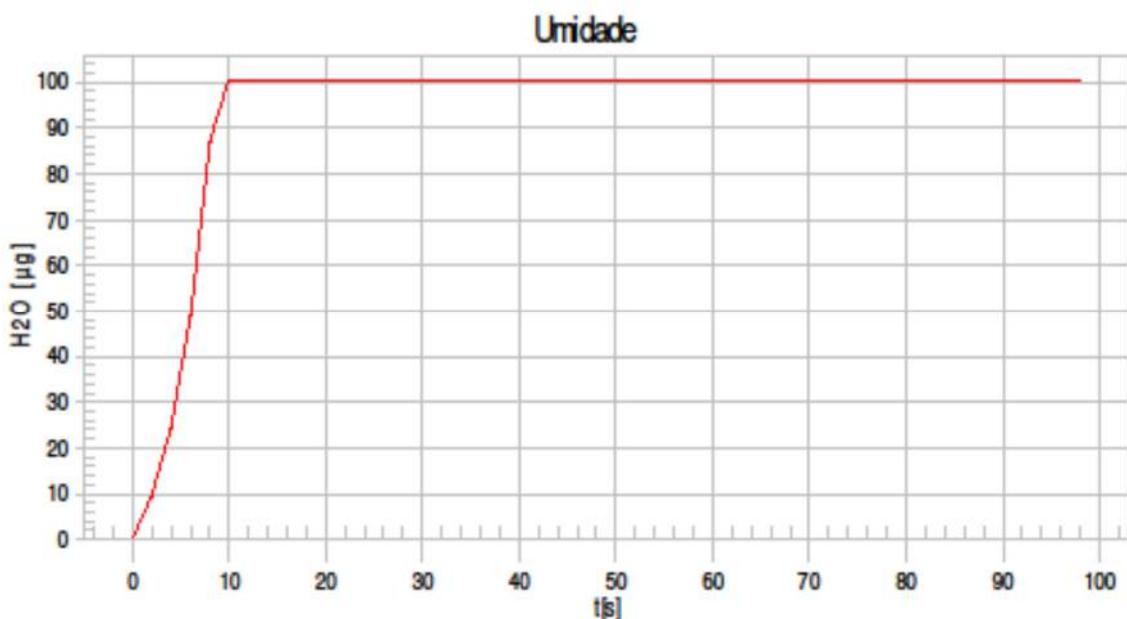
Date 6/6/2014 Time 13:13:00 No. 14
Device 756 KF Coulometer 5.756.0012
Method Umidade
Id1 BioClOrg5
Sample size 0,00487 g

Results:
conteúdo 12936,3 ppm
Teor 1,29 %



Date 6/6/2014 Time 13:06:00 No. 12
Device 756 KF Coulometer 5.756.0012
Method Umidade
Id1 BioClOrg3
Sample size 0,0053 g

Results:
conteúdo 13056,6 ppm
Teor 1,31 %



Date	6/6/2014	Time	13:10:00	No.	13
Device	756 KF Coulometer				5.756.0012
Method	Umidade				
Id1	BioClOrg4				
Sample size	0,01459 g				

Results:
conteúdo 13447,6 ppm
Teor 1,34 %

