



Universidade Federal de Uberlândia
Faculdade de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química



Pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino: Influência da temperatura, de aditivos e de catalisadores

Wender Santana Carvalho

Uberlândia – MG

2016

Universidade Federal de Uberlândia
Faculdade de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química

Pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino: Influência da temperatura, de aditivos e de catalisadores

Wender Santana Carvalho

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

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

C331p Carvalho, Wender Santana, 1984-
2016 Pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino: influência da
temperatura, de aditivos e de catalisadores / Wender Santana
Carvalho. - 2016.
200 f. : il.

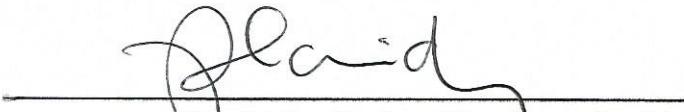
Orientador: Carlos Henrique Ataíde.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

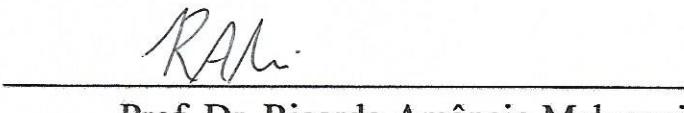
1. Sorgo sacarino - Teses. 2. Catalisadores - Teses.
3. Termogravimetria - Teses. 4. Análise térmica - Teses. I. Ataíde,
Carlos Henrique. II. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

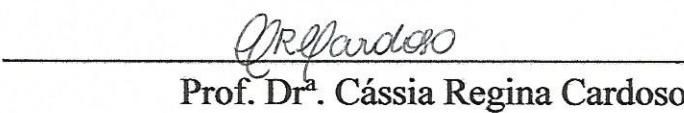
TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR
EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 29/02/2016.

BANCA EXAMINADORA


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


Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni
(PPGEQ – FEQUI – UFU)


Prof. Dr. Cláudio Roberto Duarte
(PPGEQ – FEQUI – UFU)


Prof. Dr. Cássia Regina Cardoso
(DEA – UFTM)


Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira
(Engenharia de Alimentos – IF Goiano)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo apoio, carinho e amizade não somente neste período, mas em toda a minha vida.

À Jéssika Santos, por todo amor, carinho e compreensão. Obrigado por estar sempre ao meu lado e me ajudar em tudo que precisei.

Ao professor Carlos Ataíde, pela orientação, amizade, incentivo e confiança, fundamentais para a conclusão desta tese.

À Izabel Cunha, aluna de iniciação científica, por toda a ajuda, colaboração e disponibilidade.

À minha irmã, Patrícia, pelo carinho e apoio incondicional.

Aos amigos Tiago José Pires de Oliveira, José Alair Santana Júnior, Cássia Regina Cardoso, Giovani Aud e Isabele Cristina Bicalho pela ajuda e ensinamentos durante a execução deste trabalho.

A CAPES, CEMIG e FAPEMIG pelo financiamento da bolsa de doutorado e através de projetos de pesquisa.

Aos funcionários da Faculdade de Química – UFU, por toda a ajuda ao longo do doutorado.

Enfim, a todos os meus amigos e familiares, que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

*Aos meus pais, por terem me preparado para
a vida com determinação e honestidade.*

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xix
Lista de Abreviaturas	xxi
Lista de Símbolos	xxii
Resumo	xxv
Abstract	xxvii
Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Biomassa	5
2.1.1 Constituintes da biomassa	6
2.1.2 Sorgo sacarino	8
2.2 Processos de conversão da biomassa	10
2.2.1 Combustão	11
2.2.2 Gaseificação	11
2.2.3 Pirólise	12
2.3 Pirólise Rápida	13
2.3.1 Reatores utilizados na pirólise rápida	14
2.3.2 Bio-óleo	22
2.4 Análise Termogravimétrica	26
2.4.1 Modelos de reação global	28
2.4.2 Modelo de reações paralelas e independentes	32
2.5 Pirólise analítica	34
2.6 Utilização de aditivos e catalisadores na pirólise rápida de biomassa	37
Capítulo 3 – MATERIAL E MÉTODOS	43
3.1 Material utilizado	44
3.1.1 Bagaço de sorgo sacarino	44

3.1.2	Aditivos inorgânicos e catalisadores	45
3.2	Caracterização da biomassa	45
3.2.1	Densidade	46
3.2.2	Poder calorífico superior, inferior e útil	47
3.2.3	Análise imediata	48
3.2.4	Análise elementar	48
3.2.5	Composição química	49
3.2.6	Fluorescência de raios X.....	49
3.3	Adição dos sais à biomassa.....	50
3.4	Adição dos catalisadores à biomassa	50
3.5	Análises termogravimétricas.....	52
3.6	Pirólise analítica.....	53
3.7	Unidade de pirólise rápida em leito fluidizado	55
3.7.1	Procedimento experimental da unidade em leito fluidizado	61
3.7.2	Identificação dos principais produtos da pirólise rápida de bagaço de sorgo sacarino em reator de leito fluidizado via GC/MS	62
	Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	Caracterização do bagaço de sorgo sacarino	63
4.1.1	Densidades real e aparente	63
4.1.2	Poder calorífico superior, inferior e útil	64
4.1.3	Análise imediata	64
4.1.4	Análise elementar	65
4.1.5	Composição química	66
4.1.6	Fluorescência de raios X.....	66
4.2	Análises termogravimétricas.....	67
4.2.1	Modelos de reação global	73
4.2.2	Modelo de reações paralelas e independentes	76
4.3	Pirólise analítica.....	81
4.3.1	Efeito da temperatura na pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino .	81
4.3.2	Efeito da adição de sais na pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino.....	84
4.3.3	Efeito da presença de catalisadores na pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino	93
4.3.4	Melhores condições para a pirólise de bagaço de sorgo sacarino	102
4.4	Pirólise rápida de bagaço de sorgo sacarino em reator de leito fluidizado....	103

4.4.1 Determinação dos principais compostos produzidos na pirólise rápida e comparação com os resultados obtidos na pirólise analítica	107
Capítulo 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	113
5.1 Conclusões	113
5.1.1 Caracterização do bagaço de sorgo sacarino	113
5.1.2 Análises termogravimétricas	114
5.1.3 Pirólise analítica	114
5.1.4 Pirólise rápida de bagaço de sorgo sacarino em reator de leito fluidizado	115
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
APÊNDICE A	129
APÊNDICE B	150
APÊNDICE C	157
APÊNDICE D	165
APÊNDICE E	173
APÊNDICE F	187

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Mapa da produção agrícola de sorgo (adaptado de CONAB, 2015)	8
Figura 2.2 - Estratégia atual para a produção de combustíveis e insumos químicos utilizando a biomassa (adaptado de HUBER e DUMESIC, 2006)	10
Figura 2.3 - Potencial comercial de várias tecnologias de pirólise rápida (adaptado de BROWN; HOLMGREN, 2009).	14
Figura 2.4 - Reator de leito fluidizado com precipitador eletrostático (adaptado de BRIDGWATER, 2012).	15
Figura 2.5 - Reator de leito fluidizado circulante (adaptado de BRIDGWATER, 2012).	16
Figura 2.6 - Reator ablativo (adaptado de VENDERBOSCH e PRINS, 2010).	17
Figura 2.7 - Reator de rosca sem fim (adaptado de VENDERBOSCH e PRINS, 2010).	18
Figura 2.8 - Reator de cone rotativo (adaptado de VENDERBOSCH e PRINS, 2010). 20	20
Figura 2.9 - Reator a vácuo (adaptado de VENDERBOSCH e PRINS, 2010).....	21
Figura 2.10 - Bio-óleo produzido na pirólise rápida (adaptado de VENDERBOSCH e PRINS, 2010).	22
Figura 3.1 - Organograma de testes realizados.....	43
Figura 3.2 - Preparação do bagaço se sorgo sacarino.....	44
Figura 3.3 - Distribuição do tamanho de partículas e micrografia (ampliação de 5000x) da ZSM-5.....	51
Figura 3.4 - Distribuição do tamanho de partículas e micrografia (ampliação de 5000x) da HY-340.	52
Figura 3.5 - Esquema do capilar de quartzo contendo a biomassa.....	54
Figura 3.6 - Sistema de pirólise analítica.	55
Figura 3.7 – Esquema da unidade de pirólise em leito fluidizado.....	56
Figura 3.8 - Sistema de alimentação.....	57
Figura 3.9 - Reator de leito fluidizado: termopares (T1, T2, T3, T4 e T5); transdutor de pressão (P1).	58
Figura 3.10 - Sistema de separação gás-sólido: (A) ciclones; (B) filtro coletor de <i>char</i>	59
Figura 3.11 - Condensador helicoidal.	60
Figura 3.12 - Condensadores <i>cold-trap</i>	60

Figura 3.13 - Lavador de gás.....	61
Figura 3.14 - Taxa de alimentação em função da rotação do 1º estágio.	62
Figura 4.1- Curvas TG para o bagaço de sorgo sacarino.....	68
Figura 4.2 - Curvas DTG para o bagaço de sorgo sacarino.....	68
Figura 4.3 - Curvas DTG para o sorgo sacarino puro e do bagaço impregnado com 5%, 10% e 20% de ZnCl ₂ a 10°C/min.....	69
Figura 4.4 – Curvas DTG para o ZnCl ₂ e o MgCl ₂ .6H ₂ O a 10°C/min.....	69
Figura 4.5 - Curvas DTG para o sorgo sacarino puro e do bagaço impregnado com 5%, 10% e 20% de MgCl ₂ a 10°C/min.....	71
Figura 4.6 - Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 5°C/min: (A) curvas TG, (B) curvas DTG.....	76
Figura 4.7 - Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 10°C/min: (A) curvas TG, (B) curvas DTG.....	77
Figura 4.8 - Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 15°C/min: (A) curvas TG, (B) curvas DTG.....	77
Figura 4.9 - Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 20°C/min: (A) curvas TG, (B) curvas DTG.....	77
Figura 4.10 - Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 25°C/min: (A) curvas TG, (B) curvas DTG.....	78
Figura 4.11 - Efeito da temperatura na composição dos produtos da pirólise analítica do bagaço de sorgo.....	81
Figura 4.12 - Cromatogramas referentes à pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino puro a 450°C (A), 550°C (B) e 650°C (C).	82
Figura 4.13 - Efeito da adição de ZnCl ₂ na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino a 450°C (A) e 550°C (B).....	85
Figura 4.14– Cromatogramas referentes à pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5% (A), 10% (B) e 20% (C) de ZnCl ₂ a 550°C.....	86
Figura 4.15 - Efeito da adição de MgCl ₂ na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino a 450°C (A) e 550°C (B).....	89
Figura 4.16 - Cromatogramas da pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5% (A), 10% (B) e 20% (C) de MgCl ₂ a 550°C.....	91
Figura 4.17 - Efeito da ZSM-5 na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino a 450°C (A), 550°C (B) e 650°C (C).	94
Figura 4.18 - Cromatogramas referentes à pirólise catalítica do bagaço de sorgo sacarino com ZSM-5 nas razões biomassa/catalisador 1:1 (A), 1:2 (B), 1:5 (C) e 1:10 (D) a 550°C.	95
Figura 4.19 - Efeito do HY-340 na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino a 450°C (A), 550°C (B) e 650°C (C).	99
Figura 4.20 - Cromatogramas da pirólise catalítica do bagaço de sorgo sacarino com HY- 340 nas razões biomassa/catalisador 1:1 (A), 1:2 (B), 1:5 (C) e 1:10 (D) a 550°C.	100

Figura 4.21 – Obstrução do ciclone II causado pela formação de uma mistura bio-óleo condensado + <i>char</i>	103
Figura 4.22 - Aquecimento do sistema de separação gás-sólido: Fita de aquecimento (A); autotransformador variável (B).	104
Figura 4.23 - Sistema de aquecimento do condensador helicoidal: (A) resistência tubular de 2 elementos; (B) termostato.....	104
Figura 4.24 - Sistema de condensação com a adição do terceiro <i>cold-trap</i>	105
Figura 4.25 - Morfologia da casca de soja (OLIVEIRA, 2015) (A) e do bagaço de sorgo sacarino (B).....	106
Figura 4.26 - Rosca sem fim.....	106
Figura 4.27 - Modificações na unidade de pirólise: (1) aquecimento do sistema de separação gás-sólido; (2) aquecimento do condensador helicoidal; (3) adição do terceiro <i>cold-trap</i>	107
Figura 4.28 – Cromatogramas referentes à pirólise rápida de bagaço de sorgo sacarino em reator de leito fluidizado (A) e pirólise analítica do bagaço (B) a 550°C.	108
Figura 4.29 – Mecanismo de reação para a conversão de celulose em levoglucosano (A); formação de anéis furânicos (B); formação de compostos furânicos voláteis (C) (adaptado de COLLARD e BLIN, 2014).	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.2 – Rendimentos (base seca) obtidos por diferentes tipos de processos termoquímicos (adaptado de BRIDGWATER, 2003).....	13
Tabela 3.1 - Propriedades físicas dos catalisadores.....	51
Tabela 4.1 - Densidade real para diferentes tamanhos de bagaço de sorgo.	63
Tabela 4.2 - Poder calorífico superior, inferior e útil para o bagaço de sorgo sacarino.	64
Tabela 4.3 - Análise imediata do bagaço de sorgo sacarino.....	64
Tabela 4.4 - Análise elementar para o bagaço de sorgo sacarino.....	65
Tabela 4.5 - Resultados de composição química para o bagaço de sorgo sacarino.	66
Tabela 4.6 - Resultados da fluorescência de raios X para o bagaço de sorgo sacarino..	67
Tabela 4.7 - Taxa e temperatura máxima de degradação para o bagaço de sorgo puro e impregnado com $ZnCl_2$	70
Tabela 4.8 - Porcentagem de voláteis e resíduos sólidos durante a degradação térmica do bagaço de sorgo sacarino puro e impregnado com $ZnCl_2$ a $450^\circ C$, $550^\circ C$ e $650^\circ C$	71
Tabela 4.9 - Taxa e temperatura máxima de degradação para o bagaço de sorgo puro e impregnado com $MgCl_2$	72
Tabela 4.10 - Porcentagem de voláteis e resíduos sólidos durante a degradação térmica do bagaço de sorgo sacarino puro e impregnado com $MgCl_2$ a $450^\circ C$, $550^\circ C$ e $650^\circ C$.72	72
Tabela 4.11 - Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para o sorgo sacarino com adição de $ZnCl_2$	73
Tabela 4.12 - Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para o sorgo sacarino com adição de $ZnCl_2$	74
Tabela 4.13 - Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para o sorgo sacarino com adição de $MgCl_2$	75
Tabela 4.14 - Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para o sorgo sacarino com adição de $MgCl_2$	75
Tabela 4.15 - Resultados do modelo de reações paralelas e independentes para o bagaço de sorgo sacarino: β em $(^\circ C/min)$, E_a em (kJ/mol) e k_0 dependente da ordem da reação.	79
Tabela 4.16 - Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes.	80
Tabela 4.17 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino a $450^\circ C$, $550^\circ C$ e $650^\circ C$	83

Tabela 4.18 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5%, 10% e 20% de ZnCl ₂ a 450°C.....	87
Tabela 4.19 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5%, 10% e 20% de ZnCl ₂ a 550°C.....	87
Tabela 4.20 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5%, 10% e 20% de MgCl ₂ a 450°C.....	92
Tabela 4.21 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5%, 10% e 20% de MgCl ₂ a 550°C.....	92
Tabela 4.22 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino na presença de ZSM-5 nas razões (1:1), (1:2), (1:5), (1:10) a 450°C.....	96
Tabela 4.23 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino na presença de ZSM-5 nas razões (1:1), (1:2), (1:5), (1:10) a 550°C.....	96
Tabela 4.24 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino na presença de ZSM-5 nas razões (1:1), (1:2), (1:5), (1:10) a 650°C.....	97
Tabela 4.25 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino na presença de HY-340 a 450°C.....	100
Tabela 4.26 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino na presença de HY-340 a 550°C.....	101
Tabela 4.27 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino na presença de HY-340 a 650°C.....	101
Tabela 4.28 – Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise rápida de bagaço de sorgo sacarino em reator de leito fluidizado e na pirólise analítica a 550°C.....	109

LISTA DE ABREVIATURAS

TG – Curva de perda de massa

DTG – Derivada da curva de perda de massa

GB/CC – Gaseificação de biomassa integrada a ciclos combinados

LFB – Leito fluidizado borbulhante

LFC – Leito fluidizado circulante

GC/MS – Cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massas

Py-CG/MS – Pirolisador acoplado a cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massas

IP – Isopreno

TL – Tolueno

LM – Limoneno

AA – Ácido acético

FF – Furfural

2,3-DBF – 2,3-Dihidrobenzofurano

5-HMF – 5-Hidroximetilfurfural

CM – Clorometano

HPA – Hidrocarboneto poliaromático

1,3-DB – 1,3-Dimetilbenzeno

NF – Naftaleno

2-MNF – 2-Metilnaftaleno

2,6-DNF – 2,6-Dimetilnaftaleno

2,3-DBF – 2,3-Dihidrobenzofurano

2-CP – 2-Ciclopentenona

5-MF – 5-Metilfurfural

FL – Fenol

LISTA DE SÍMBOLOS

α – Conversão [-]

A – Fator pré-exponencial [depende da ordem de reação]

E_a – Energia de ativação [EN⁻¹]

m_0 – Massa inicial da amostra [M]

m_f – Massa final da amostra [M]

m – Massa da amostra a um tempo t determinado [M]

β – Taxa de aquecimento [ΘT^{-1}]

R – Constante universal dos gases [EN⁻¹ Θ^{-1}]

k_i – Constante de taxa de reação do pseudo-componente i [depende da ordem de reação]

n_i – Ordem de reação do pseudo-componente i [-]

z – Número de pseudo-componentes [-]

c_i – Fração mássica de um determinado pseudo-componente i [-]

ρ_{ap} – Densidade aparente [ML⁻³]

V_e – Volume do éter [L³]

V_p – Volume do éter [L³]

m_{sol} – Massa de sólidos [M]

d_{50} – Diâmetro de partícula referente a 50% na curva de distribuição granulométrica [L]

d_{Ci} – Diâmetro característico do ciclone *Stairmand i*

RESUMO

Com o crescimento econômico mundial e a grande preocupação com a qualidade de vida da população, é necessária a busca por novas tecnologias para a geração de energias renováveis. A biomassa lignocelulósica pode ser utilizada como alternativa para a produção de energia através de processos de conversão termoquímica, como a pirólise. O sorgo sacarino, quinto cereal em importância no mundo, é uma fonte muito atraente de biomassa para produção de biocombustíveis. O presente trabalho teve como objetivo estudar o processo de pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino através da caracterização e do estudo da decomposição térmica desta biomassa, da avaliação da influência na composição dos produtos da pirólise analítica através da adição de dois cloretos inorgânicos ($ZnCl_2$ e $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) e da utilização de dois tipos de catalisadores: a zeólita ZSM-5, comumente utilizada na pirólise rápida de biomassa e o ácido nióbico HY-340, ainda pouco explorado em reações de pirólise. Além disso, foram realizados ensaios em uma unidade de leito fluidizado, onde foram comparados os resultados com aqueles obtidos na pirólise analítica. Os testes termogravimétricos foram realizados nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e $25^{\circ}C/min$. A cinética de decomposição do bagaço foi estudada utilizando dois modelos isoconversionais, que apresentaram valores de energia de ativação entre 106,2 e 203,3 kJ/mol, e pelo modelo de reações paralelas e independentes, o qual indicou a ocorrência de 3 reações com cinéticas distintas, que correspondem a degradação dos seus principais componentes. Os valores de energia de ativação calculados variaram entre 65,3 e 212,0 kJ/mol e os fatores pré-exponenciais apresentaram resultados entre $2,0 \cdot 10^4 mol^{-2} l^2 s^{-1}$ e $5,0 \cdot 10^{16} s^{-1}$. A adição de sais inorgânicos afeta o perfil de degradação da biomassa. Em seguida, foi realizada a pirólise analítica do bagaço, tanto puro quanto impregnado com sais ou adicionado de catalisadores. O aumento da temperatura de reação nos testes com a biomassa pura indicou um aumento do teor de olefinas, principalmente isopreno, e diminuição do teor de oxigenados. A adição de ambos os sais aumentou o conteúdo de furfural, tendo o $ZnCl_2$ mostrado resultados melhores para a produção deste composto do que o $MgCl_2$. Com a presença de ZSM-5 houve um aumento significativo na formação de aromáticos e uma diminuição na produção de oxigenados com o incremento da razão de catalisador utilizada em todas as temperaturas estudadas. Com HY-340, houve um aumento na formação de furanos com a adição de catalisador nas razões (1:1) e (1:2) e uma diminuição na formação de oxigenados com o aumento da razão biomassa/catalisador em todas as temperaturas estudadas. Comparando-se os principais compostos identificados nos testes na unidade em leito fluidizado a $550^{\circ}C$ com aqueles obtidos nos testes de PY-GC/MS, ácido acético, isopreno e furfural foram encontrados em ambas as análises. O limoneno foi identificado no bio-óleo, mas não na pirólise analítica. Já o 2,3-dihidrobenzofurano e o 5-hidroximetilfurfural foram produzidos na micropirólise, mas sua presença não foi identificada no bio-óleo.

Palavras-chave: sorgo sacarino; TGA; pirólise; efeito catalítico.

ABSTRACT

Global economic growth and the deep concerns for human quality of life make it imperative to discover new technologies for generating renewable energy. Lignocellulosic biomass can be used as an alternative for energy production via thermochemical conversion processes such as pyrolysis. Sweet sorghum, fifth cereal in importance in the world, is a very attractive biomass source for biofuels. This work aimed to study the fast pyrolysis process of sweet sorghum bagasse through the characterization and study of the thermal decomposition of this biomass, evaluating the influence on the composition of the products of analytical pyrolysis through the addition of two inorganic chlorides ($ZnCl_2$ and $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) and the use of two types of catalysts: ZSM-5 zeolite, commonly used in the fast pyrolysis of biomass and the niobic acid HY-340, still little explored in pyrolysis reactions. In addition, tests were performed in a fluidized bed unit where the results were compared with those obtained in the analytical pyrolysis. The thermogravimetric tests were performed at heating rates of 5, 10, 15, 20 and $25^{\circ}C/min$. The bagasse decomposition kinetics was studied using two isoconversional models, which showed activation energy values between 106.2 and 203.3 kJ/mol, and by the independent parallel reaction model, which indicated the occurrence of 3 distinct reactions with different kinetics, which correspond to degradation of its main components. The calculated activation energy values range between 65.3 and 212.0 kJ/mol and pre-exponential factors presented results were between $2,0 \cdot 10^4 mol^{-2} l^2 s^{-1}$ and $5,0 \cdot 10^{16} s^{-1}$. The addition of inorganic salts affects the degradation profile of biomass. Then, the analytical pyrolysis of bagasse was carried out, either neat as added to salts or impregnated with catalysts. The increase in the reaction temperature tests with pure biomass indicated an increase in the olefin content, especially isoprene, and reduction of the oxygen content. The addition of both salts increased content of furfural, while the $ZnCl_2$ showed the best results for the production of this compound when compared to $MgCl_2$. With the presence of ZSM-5 there was a significant increase in aromatics formation and a decrease in production of oxygen with increasing catalyst ratio at all studied temperatures. Considering HY-340, there was an increase in furans formation with the addition of catalyst in (1: 1) and (1: 2) ratios and a decrease in oxygen formation with increasing biomass/catalyst ratio at all studied temperatures. Comparing the major compounds identified in tests in fluidized bed unit at $550^{\circ}C$ with those obtained in tests of PY-GC/MS, acetic acid, isoprene and furfural were found in both analyzes. Limonene was identified in bio-oil, but not in the analytical pyrolysis. The 2,3-dihydrobenzofuran, and 5-hydroxymethylfurfural were produced in the micropyrolysis, but its presence has not been identified in bio-oil.

Keywords: sweet sorghum; TGA; pyrolysis; catalytic effect.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

*N*este capítulo é apresentada uma introdução sobre a pirólise de bagaço de sorgo e sua caracterização, bem como as justificativas e os objetivos que foram determinados para o desenvolvimento do estudo sobre a tecnologia de pirólise.

Os problemas decorrentes do uso crescente de combustíveis fósseis, associado ao fato de ser uma fonte finita de energia, aumenta a necessidade de se pesquisar novas fontes de energia, que façam uso dos recursos naturais renováveis de forma eficiente e sustentável. Uma alternativa para minimizar esses problemas é a utilização da biomassa, matéria residual de processos industriais e agrícolas, abundante e por isso de baixo custo.

O sorgo, quinto cereal em importância no mundo depois do arroz, milho, trigo e cevada, é uma fonte muito atraente para produção de biomassa. Essa matéria prima complementa a produção de cana-de-açúcar e desponta como a cultura ideal para alimentação animal e também para produção de biocombustíveis de primeira geração, como o etanol. Uma das vantagens do sorgo para a produção de etanol, se comparado à cana-de-açúcar, são os derivados que a planta gera, como o seu bagaço, que apresenta melhor qualidade biológica para geração de energia (COELHO, 2005). Outra alternativa que vem sendo bastante estudada é a conversão do excedente dessa biomassa em bio-

óleo, através de um processo conhecido como pirólise rápida, no qual materiais orgânicos são aquecidos a aproximadamente 500°C.

A pirólise pode ser definida como a degradação térmica de um material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou até mesmo, em um ambiente com uma concentração de oxigênio suficientemente baixa para evitar a gaseificação intensiva do material orgânico (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000). A pirólise rápida tem como principais características elevadas taxas de aquecimento das partículas de biomassa e tempos de residência curtos dos vapores que se formam no interior do reator. Um projeto adequado de trocadores de calor permite a recuperação da fração condensável desse vapor. A principal vantagem da pirólise rápida, em comparação aos outros processos de conversão termoquímica da biomassa, é a maximização da produção de um derivado líquido (denominado bio-óleo) que pode ser armazenado e transportado (BRIDGWATER, 2003).

Ainda que a biomassa advinda de fontes vegetais consista essencialmente em celulose, hemicelulose e lignina, juntamente com quantidades menores de extrativos, umidade, minerais e materiais voláteis, cada tipo de biomassa exibe uma característica particular quando pirolisada devido à proporção dos componentes que a constitui (YAO et al., 2008). Dessa forma, para um melhor entendimento do processo de pirólise, a caracterização química completa da biomassa é etapa obrigatória (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

Um dos principais métodos de estudo das potencialidades de determinada biomassa como insumo para a pirólise é a análise termogravimétrica. Essa técnica mede as variações de massa de um material, em função da temperatura e do tempo, em uma atmosfera controlada e que visa conhecer o comportamento térmico e os parâmetros cinéticos da biomassa durante o processo de termoconversão (IONASHIRO, 2005). Os resultados são geralmente expressos na forma de curvas de perda de massa (TG) e derivadas de perda de massa (DTG).

O principal foco do processo de pirólise é a obtenção de insumos químicos ou combustíveis com maior valor agregado do que aquele da biomassa original. Esse processo resulta em um conjunto de pequenas espécies moleculares, as quais estão relacionadas à composição da matéria prima original (RIEGEL et al., 2008). Na pirólise,

os polímeros lignocelulósicos (hemicelulose, celulose e lignina) são submetidos ao craqueamento térmico para produzir diferentes componentes químicos que rapidamente vaporizam-se e, após a condensação, tem-se o bio-óleo. O processo de pirólise também produz uma quantidade de gás combustível (basicamente CO), que pode ser consumido no fornecimento de energia para o próprio processo de pirólise (RIEGEL et al., 2008).

Outro produto da pirólise é um resíduo orgânico sólido chamado *char*, que apresenta como aplicações a utilização como fertilizante e também a fabricação de filtros industriais. O bio-óleo é geralmente um produto altamente oxigenado, ácido e corrosivo para os metais comuns, além de ser química e termicamente instável. Algumas técnicas para promover o melhoramento do bio-óleo são geralmente empregadas, como a adição de sais inorgânicos na biomassa ou a utilização de catalisadores durante o processo de pirólise, para favorecer a formação de alguns compostos específicos ou diminuir a quantidade de compostos oxigenados (BRIDGWATER, 2012).

A pirólise analítica é uma técnica que permite a identificação dos principais compostos gerados nas reações pirolíticas e possibilita uma melhor compreensão a respeito do comportamento dos materiais lignocelulósicos sob várias condições operacionais, o que é fundamental para se analisar a viabilidade do uso de biocombustíveis ou produtos químicos produzidos a partir de diversas biomassas (LU et al., 2011a).

1.1 OBJETIVOS

Considerando os aspectos abordados anteriormente, o objetivo geral deste trabalho foi estudar o processo de pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino, tendo como objetivos específicos:

- Realizar a caracterização e estudar a cinética de decomposição do bagaço;
- Avaliar a influência da adição de dois cloretos inorgânicos ($ZnCl_2$ e $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) e a utilização de dois tipos de catalisadores: a zeólita ZSM-5, catalizador comumente utilizado em reações de pirólise e ácido nióbico HY-340, catalisador que tem atraído grande interesse devido a suas propriedades

ácidas, embora seu uso na pirólise de biomassa tenha sido pouco explorado até o momento;

- Efetuar testes em uma unidade de pirólise rápida em leito fluidizado, comparando os resultados com aqueles obtidos na pirólise analítica.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ste capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre o sorgo e suas características; sobre os processos de conversão de biomassa, com destaque para a pirólise rápida e analítica; sobre a análise termogravimétrica e sobre a utilização de aditivos e catalisadores na pirólise rápida de biomassa.

2.1 BIOMASSA

O termo biomassa refere-se à matéria orgânica não fossilizada e biodegradável proveniente de plantas, animais e microrganismos. A biomassa inclui produtos, subprodutos e resíduos da agricultura e da silvicultura, bem como as frações não fossilizadas e biodegradáveis dos resíduos sólidos industriais e municipais, como resíduos de papel, resíduos sólidos urbanos, serragem, grama, resíduos de processamento de alimentos, plantas aquáticas e algas, além de uma série de outros materiais. A biomassa inclui ainda os gases e líquidos recuperados a partir da decomposição de matéria orgânica biodegradável (DEMIRBAS, 2009).

A biomassa é comumente reconhecida como uma importante fonte de energia renovável, em que a energia solar é armazenada como energia química através da fotossíntese durante o crescimento de plantas e árvores, podendo ser liberada por meio de combustão direta ou indireta. A maioria das estratégias de bioengenharia para a produção

de biocombustíveis envolvem opções para a utilização da matéria orgânica produzida via fotossíntese (KLASS, 1998). A maior parte do fotossintato atualmente explorado é utilizado para a produção de madeira, alimentos e ração animal. Durante seu processamento e consumo, resíduos de materiais orgânicos são gerados, os quais podem ser usados para a produção de energia por meio de combustão, pirólise ou conversões bioquímicas para a produção de etanol, hidrogênio, metano e isopropanol (DEMIRBAS, 2009).

Sendo uma matéria-prima sustentável, a biomassa poderia potencialmente aumentar a independência energética do mundo. Como fonte de energia, ela é altamente produtiva, renovável e fácil de armazenar e transportar. A biomassa tem atraído a atenção mundial por oferecer vantagens importantes para uma matéria-prima de combustão devido a sua alta volatilidade e reatividade. No entanto, em comparação com combustíveis fósseis sólidos, a biomassa contém menos carbono e mais oxigênio e tem um poder calorífico baixo. Com maior teor de oxigênio em comparação aos combustíveis fósseis, fontes de biomassa possuem um conteúdo energético fundamentalmente inferior (DEMIRBAS, 2009).

A biomassa é considerada uma das principais fontes de energia renováveis do futuro devido ao seu grande potencial, a viabilidade econômica e vários benefícios sociais e ambientais. Estima-se que em 2050 a biomassa poderá fornecer cerca de 38% da utilização direta de combustível do mundo e 17% da eletricidade mundial. Se a biomassa for produzida de forma mais eficiente e usada com tecnologias de conversão modernas, pode fornecer uma gama de combustíveis considerável em pequenas e grandes escalas (DEMIRBAS, 2009).

2.1.1 Constituintes da biomassa

Os componentes da biomassa incluem a celulose, hemicelulose, lignina, extrativos, lipídios, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas e outros compostos. Duas categorias maiores de carboidratos, que têm um valor significativo, são celulose e hemicelulose (holocelulose). A fração de lignina é constituída por macromoléculas de tipo não-açúcar (KLASS, 1998).

A celulose é um polímero orgânico puro, constituído exclusivamente por unidades de glicose anidra mantidas unidas numa longa molécula de cadeia linear. Estas unidades de glicose anidra estão ligadas por ligações glicosídicas. Devido a estas ligações, a celobiose é estabelecida como a unidade de repetição para as cadeias de celulose (DEMIRBAS, 2009).

Através da formação de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares entre grupos OH dentro da mesma cadeia de celulose e as cadeias de celulose circundantes, estas tendem a ser dispostas em paralelo e formam uma estrutura. A celulose é insolúvel na maioria dos solventes e tem uma baixa reatividade para a hidrólise ácida e enzimática (DEMIRBAS, 2009).

Ao contrário da celulose, hemiceluloses consistem em diferentes unidades de monossacáridos. Além disso, as cadeias poliméricas de hemicelulose apresentam ramos curtos e são amorfas. Devido à esta morfologia amorfa, hemiceluloses são parcialmente solúveis em água. As hemiceluloses são derivadas principalmente de cadeias de pentose, e agem como o material de cimento que mantêm unidas as micelas de celulose e fibras (DEMIRBAS, 2008).

Entre os açúcares que compõem as hemiceluloses, o principal é a xilose. No xilano de madeiras folhosas, a cadeia principal é constituída por unidades de xilose que estão unidas através de ligações β -(1,4)-glicosídicas e ramificadas por ligações α -(1,2)-glicosídicas, com grupos de ácido 4-O-metil-glucurônico. Além disso, os grupos O-acetil em algum momento substituem os grupos OH nas posições C2 e C3. Já no xilano de coníferas, os grupos acetil são em menor número na cadeia principal. No entanto, o xilano de fibra longa tem estruturas adicionais que são formadas por unidades de arabinofuranose ligados por ligações α -(1,3)-glucosídicas. As hemiceluloses são em grande parte solúveis em meio alcalino e, como tal, mais facilmente hidrolisadas (DEMIRBAS, 2008).

Ligninas são polímeros de compostos aromáticos. Suas funções são proporcionar resistência estrutural, promover uma vedação do sistema de condução de água que liga as raízes com as folhas e proteger as plantas contra a degradação. A lignina é uma macromolécula, que consiste de alquilfenóis e tem uma estrutura tridimensional complexa, sendo ligada de forma covalente aos xilanos, no caso de madeiras folhosas, e

com galactoglucomananas nas coníferas. As unidades de fenilpropano da lignina (siringil, guaiacil e p-hidroxifenol), estão ligadas entre si por um conjunto de ligações para formar uma matriz muito complexa. Essa matriz compreende uma variedade de grupos funcionais, tais como a hidroxila, a metoxila e a carbonila, que conferem uma elevada polaridade para a macromolécula de lignina (DEMIRBAS, 2008).

2.1.2 Sorgo

O sorgo é nativo da África e algumas variedades atuais são originárias da Índia. Iniciativas de introdução desta gramínea no Brasil foram realizadas em períodos diferentes, mas contam com os esforços de institutos de pesquisa e universidades, sobretudo a partir da década de 1950 (PURCINO, 2011). A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) iniciou um programa de melhoramento de sorgo em meados da década de 1970, acreditando no potencial desta cultura no país, e hoje a área plantada de sorgo no Brasil é de aproximadamente 700 mil hectares, como apresentado na Figura 2.1, com uma produção de 1,68 milhões de toneladas (CONAB, 2015). O sorgo, nos diferentes tipos, apresenta-se como uma espécie bem adaptada a ambientes extremos de estresse abiótico, especialmente de temperatura do ar e umidade do solo. Este comportamento de rusticidade às condições ambientais conferem ao sorgo condições favoráveis à sua adaptação em relação a outras espécies comerciais (PURCINO, 2011).

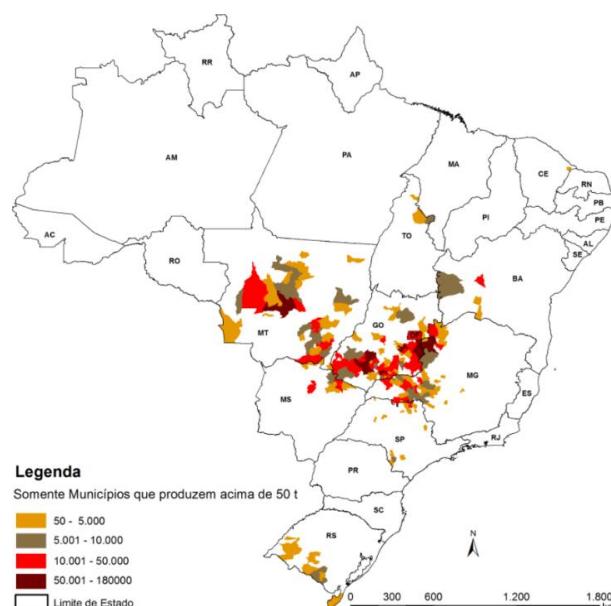


Figura 2.1 - Mapa da produção agrícola de sorgo (adaptado de CONAB, 2015)

O sorgo sacarino, uma das principais variedades de sorgo, apresenta colmos com caldo semelhante ao da cana, rico em açúcares fermentescíveis e pode ser utilizado para a produção de etanol na mesma instalação utilizada pela cana-de-açúcar. Trata-se de uma espécie de ciclo de crescimento rápido (quatro meses), cultura totalmente mecanizável (plantio por sementes, tratos culturais e colheita), alta produtividade de biomassa verde (60 a 80 t.ha⁻¹), com altos rendimentos de etanol (3000 a 6000 l.ha⁻¹), com bagaço utilizável como fonte de energia (vapor para a indústria, cogeração de eletricidade e produção de biocombustíveis de segunda geração) (DURÃES, 2011). A cultura do sorgo se sobressai em regiões marginais com baixa precipitação e solos ácidos, onde não se produz cana, devido ao fato do sorgo apresentar mecanismos de tolerância à seca e ao alumínio tóxico, bem como eficiência na utilização de nutrientes (PARRELLA et al., 2010).

O sorgo sacarino é uma planta de dia curto, de clima temperado e tropical. A formação da panícula se dá aproximadamente 30 dias após a semeadura e o florescimento da mesma se dá de cima para baixo e, em 4 a 9 dias após o início do florescimento, já se tem meia floração; nessa fase 50% do peso seco da planta já foi atingida. Após 70 dias, o grão é considerado leitoso e já atingiu metade do peso seco. O ponto de maturidade fisiológica ocorre quando há máximo acúmulo de massa seca, sendo que em sementes de sorgo sacarino, maiores índices de germinação e vigor são obtidos quando as sementes estão com a umidade em torno de 30%, correspondendo ao intervalo de 35 a 44 dias após a floração (SILVA, 2014).

O sorgo pode ser considerado como uma cultura para fins energéticos (*energy crop*), uma vez que pode ser cultivado em todos os continentes, tanto em regiões subtropicais e temperadas, bem como em solos pobres em qualidade, sendo uma planta multifuncional promissora, não só pelo seu alto valor econômico, mas também por sua capacidade de fornecer uma gama muito ampla de produtos renováveis, como commodities industriais, alimentos e ração animal. A biomassa de sorgo sacarino é rica em açúcares fermentáveis, podendo ser considerada uma excelente matéria prima para a produção de hidrogênio. Sua produção, integrada a várias culturas (cana de açúcar, milho, batata doce, etc.) e o processamento simultâneo dos seus constituintes (amido, açúcar,

lignocelulósicos) podem melhorar a produção global de biocombustíveis e insumos químicos a partir do seu caldo e da biomassa gerada (DEMIRBAS, 2009).

2.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA

A biomassa pode ser convertida em energia utilizando diferentes processos. Os fatores que influenciam a escolha do processo de conversão são: o tipo e a quantidade de biomassa disponível, a forma desejada de energia, isto é, os requisitos de utilização final, normas ambientais e condições econômicas. Em muitas situações, é a forma como a energia será utilizada que determina o tipo de processo, seguido pelo tipo e quantidade de biomassa disponível (MCKENDRY, 2002a). A estratégia atual para a produção de combustíveis e insumos químicos derivados da biomassa é mostrada na Figura 2.2.

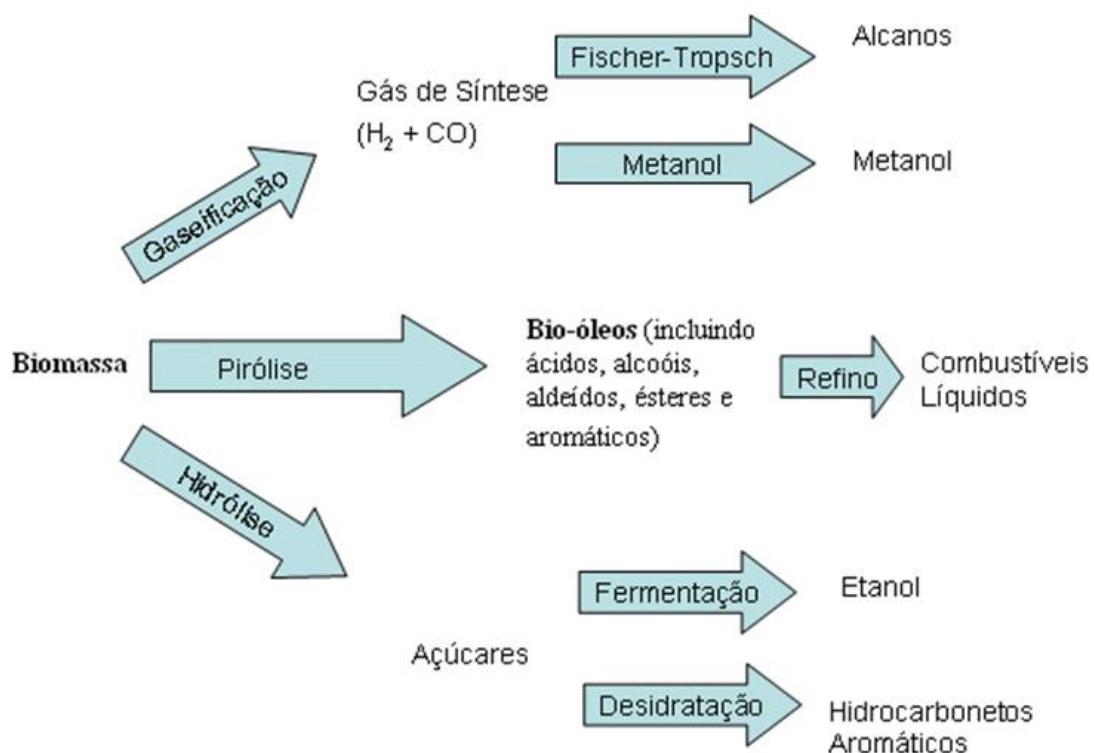


Figura 2.2 - Estratégia atual para a produção de combustíveis e insumos químicos utilizando a biomassa (adaptado de HUBER e DUMESIC, 2006)

2.2.1 Combustão

A combustão, que pode ser definida como a queima de biomassa na presença de oxigênio, é usada em uma ampla gama de processos para converter a energia química armazenada na biomassa em calor, energia mecânica ou eletricidade a partir vários tipos de equipamentos, como por exemplo fogões, fornos, caldeiras, turbinas a vapor, turboturbinas, etc. É possível queimar qualquer tipo de biomassa, mas na prática a combustão só é viável para a biomassa com um teor de umidade <50%, a menos que a biomassa passe por um processo de seca. A biomassa com elevado teor de umidade é mais adequada para os processos de conversão biológica (MCKENDRY, 2002a).

A escala de uma planta de combustão varia de uma escala muito pequena (para aquecimento doméstico, por exemplo) até grandes plantas industriais na faixa de 100 a 3000 MW. A co-combustão de biomassa em usinas de energia movidas a carvão é uma opção especialmente atraente devido à alta eficiência de conversão destas plantas (LIVINGSTON, 1997; MCKENDRY, 2002a).

A combustão de biomassa é amplamente utilizada comercialmente para fornecer calor e energia. A tecnologia está disponível comercialmente e apresenta risco mínimo para os investidores. O produto é o calor, que deve ser utilizado imediatamente para aquecimento e/ou a geração de energia, uma vez que seu armazenamento não é uma opção viável. Eficiências globais tendem a ser baixas (15%) para plantas industriais de pequeno porte e de até 30% para plantas maiores e mais recentes. Emissões e manuseio de cinzas permanecem como problemas técnicos. A tecnologia é, no entanto, disponível comercialmente e há muitos exemplos do seu uso bem sucedido em toda a América do Norte e Europa, frequentemente utilizando resíduos agrícolas e industriais (BRIDGWATER, 2003).

2.2.2 Gaseificação

A gaseificação pode ser definida como a conversão da biomassa em uma mistura de gases combustíveis através da oxidação parcial da biomassa a altas temperaturas (800 – 900°C). Esses gases, que possuem um poder calorífico inferior produzido entre 4 e 6

MJ/N m³, podem ser queimados diretamente ou utilizados como combustível para os motores e turbinas a gás. O produto gasoso pode ser utilizado como matéria-prima (gás de síntese) na produção de insumos químicos (MCKENDRY, 2002a).

Um conceito bastante estudado é a gaseificação de biomassa integrada a ciclos combinados (GB/CC), em que as turbinas a gás convertem o combustível gasoso em eletricidade com alta eficiência. Uma vantagem importante dos sistemas GB/CC é que o gás é limpo antes de ser queimado na turbina, permitindo um sistema de limpeza de gases mais compacto e menos caro, já que o volume de gás a ser limpo é reduzido. A integração GB/CC garante uma elevada eficiência de conversão, produzindo eficiências de 40 – 50% (com base no valor mais baixo de aquecimento do gás de entrada) para uma planta de 30 – 60 MW (LIVINGSTON, 1997; MCKENDRY, 2002a).

Já a produção de gás de síntese a partir de biomassa permite a produção de metanol e de hidrogênio, os quais podem ser utilizados para a produção de combustíveis líquidos pela síntese de Fischer-Tropsch (MCKENDRY, 2002a). A gaseificação de biomassa ainda passa por estudos, especialmente em relação à redução do alcatrão, o comportamento de cinzas, limpeza de gases, o uso de gás em diferentes tipos de motores, relativa independência do processo no que diz respeito à natureza da biomassa, etc. (FRANCO et al., 2003).

2.2.3 Pirólise

Pirólise é o processo de decomposição térmica que ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio a temperaturas variando de 300 a 600°C. Existem dois tipos de pirólise, a lenta e a rápida, sendo o carvão é o produto principal do processo de pirólise lenta tradicional, no qual a biomassa (geralmente de madeira) é aquecida lentamente a temperaturas entre 300 e 400°C. Já os processos de pirólise rápida são caracterizados por uma alta taxa de aquecimento de partículas a temperaturas em torno de 500°C e um resfriamento rápido dos vapores produzidos para condensar os produtos líquidos gerados (VENDERBOSCH e PRINS, 2010). A Tabela 2.1 apresenta os rendimentos obtidos por diferentes tipos de processos termoquímicos.

Tabela 2.1 – Rendimentos (base seca) obtidos por diferentes tipos de processos termoquímicos (adaptado de BRIDGWATER, 2003).

	Temperatura	Tempo de residência	Líquido(%)	Char(%)	Gás(%)
Pirólise rápida	moderada	curto	75	12	13
Pirólise lenta	Baixa	muito longo	30	35	35
Gaseificação	Alta	longo	5	10	85

Enquanto a função da pirólise lenta é produzir principalmente carvão e gás, a pirólise rápida destina-se a converter a biomassa em uma quantidade máxima de líquidos. Sejam ambas destinadas ao pré-tratamento da biomassa para facilitar o transporte, armazenamento e utilização (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

A decomposição térmica da biomassa resulta na produção de carvão e gás não condensável (principais produtos de pirólise lenta) e vapores condensáveis (principal produto da pirólise rápida) (PATEL et al., 2016). O processo de pirólise é realizado por uma rápida transferência de calor para a superfície da partícula e subsequente penetração do calor na mesma por condução. As condições de pirólise rápida, concebidas para maximizar o rendimento de líquido, a transferência de calor no interior da partícula e as correspondentes cinéticas de reação dominam as taxas de conversão e a distribuição de produtos (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

2.3 PIRÓLISE RÁPIDA

Existem quatro características essenciais de um processo de pirólise rápida. Em primeiro lugar, taxas de aquecimento (entre 1000°C/s e 10000°C/s) e de transferência de calor muito elevadas são usadas, o que geralmente requer uma alimentação de biomassa finamente moída (BRIDGWATER, 2003). Em segundo lugar, uma temperatura de reação cuidadosamente controlada é usada, geralmente entre 425 e 650°C. Em terceiro lugar, tempos de residência curtos são usados (normalmente < 2s). Em quarto lugar, os vapores produzidos na pirólise são rapidamente resfriados para formar o bio-óleo (MOHAN et al., 2006).

O aquecimento rápido é responsável pela formação de produtos líquidos intermediários, que são condensados antes de que reações posteriores provoquem quebras nas ligações, transformando espécies de maior peso molecular em produtos gasosos. Altas taxas de reação minimizam a formação de *char* (DEMIRBAS, 2005). Sob algumas condições, nenhum *char* é formado. A temperaturas mais elevadas de pirólise rápida, o produto principal é o gás. Muitos pesquisadores têm tentado explorar os complexos mecanismos de degradação através da realização da pirólise em diferentes condições de reação (MOHAN et al., 2006).

2.3.1 Reatores utilizados na pirólise rápida

O reator pode ser considerado o equipamento mais importante para um processo de pirólise, sendo geralmente o aspecto mais pesquisado nos processos de termoconversão, embora o controle e o aumento da qualidade do bio-óleo obtido, além da melhoria dos sistemas de condensação do gás gerado têm recebido cada vez mais atenção (BUTLER et al., 2011). Atualmente, apenas reatores de leito fluidizado borbulhante (LFB) e reatores de leito fluidizado circulante (LFC) vêm sendo aplicados para a produção em escala comercial de biocombustíveis (BRIENS et al., 2008). Alguns reatores são mais adequados para a aplicação comercial do que outros, e isso tem se refletido nos esforços de comercialização (BUTLER et al., 2011). A Figura 2.3 apresenta um esquema com o potencial comercial de várias tecnologias de pirólise rápida.

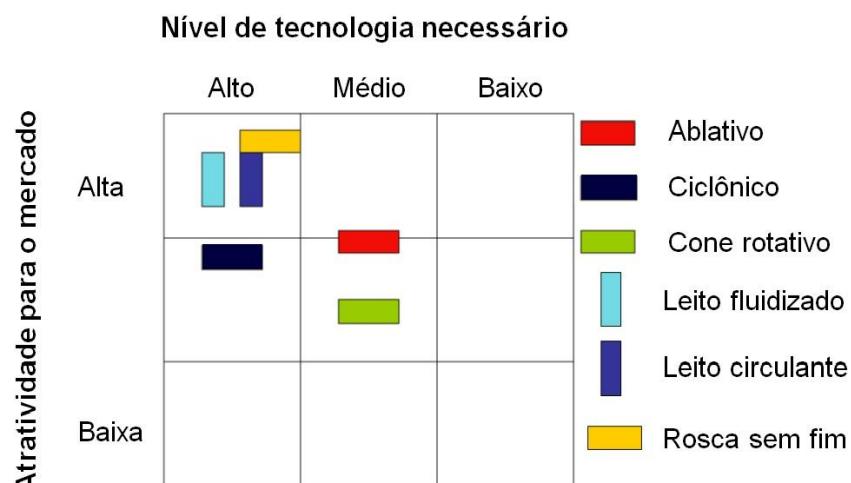


Figura 2.3 - Potencial comercial de várias tecnologias de pirólise rápida (adaptado de BROWN; HOLMGREN, 2009).

2.3.1.1 Reator de leito fluidizado

Um método simples para o rápido aquecimento de partículas de biomassa consiste em misturá-las com as partículas de areia em movimento em um leito fluidizado a alta temperatura. Altas taxas de transferência de calor podem ser alcançadas, devido ao contato da biomassa com as pequenas partículas de areia, que possuem diâmetro em torno de 250 μm . Em muitos casos, cerca de 10 a 20 m^2 de área de superficial de areia é requerida por tonelada/hora de biomassa alimentada (VENDERBOSCH e PRINS, 2010). O reator de leito fluidizado é uma tecnologia bem compreendida, sendo relativamente simples de se construir e operar, além de proporcionar um bom controle de temperatura e de possuir uma transferência de calor entre as partículas de biomassa muito eficiente devido à alta densidade de sólidos no leito (MOHAN et al., 2006). A Figura 2.4 apresenta um modelo esquemático para a tecnologia de pirólise rápida em leito fluidizado.

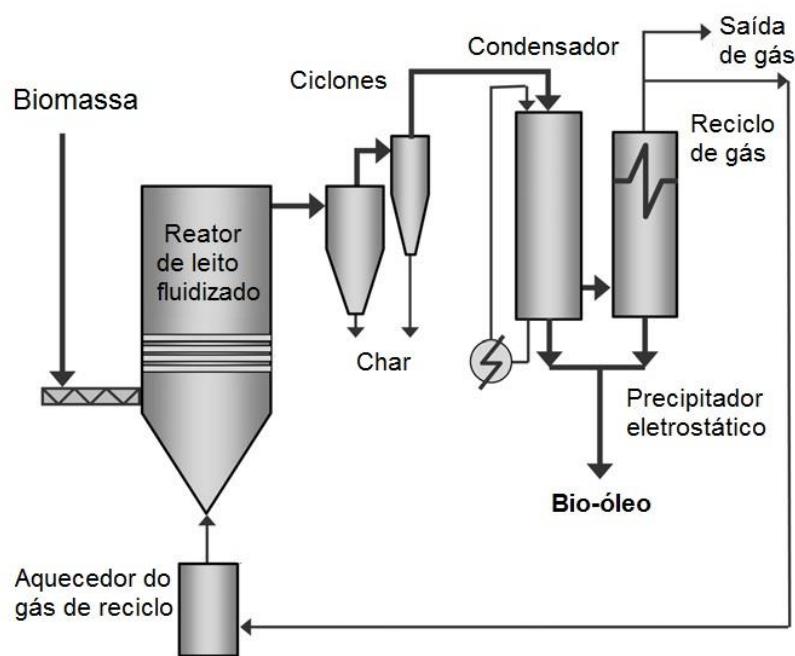


Figura 2.4 - Reator de leito fluidizado com precipitador eletrostático (adaptado de BRIDGWATER, 2012).

Leitos fluidizados borbulhantes produzem um bio-óleo de boa qualidade com um alto rendimento, entre 70 e 75%, sendo necessário um tamanho de partícula entre 2 mm e 3 mm, de modo a se obter elevadas taxas de aquecimento (BRIDGWATER, 2012). Outra vantagem é que o *char* não se acumula no leito fluidizado, uma vez que ele é

arrastado juntamente com o gás produzido, sendo recolhido posteriormente (MOHAN et al., 2006). O *char* pode atuar como um catalisador de craqueamento eficaz nas temperaturas utilizadas na reação da pirólise rápida. Portanto, a separação rápida e eficaz do *char* é importante. Isto é geralmente conseguido pela separação em um ou mais ciclones. Assim, num projeto de um reator de leito fluidizado, um cuidadoso estudo da fluidodinâmica da mistura areia-biomassa/*char* é importante (MOHAN et al., 2006).

2.3.1.2 Reator de leito fluidizado circulante

A biomassa pode ser convertida em bio-óleo com rendimentos de mais de 70 % em reatores de leito fluidizado circulante (LFC). O princípio é mostrado na Figura 2.5. A biomassa é alimentada em um reator de leito fluidizado, onde um grande contato entre as partículas inertes (areia) e a biomassa acontece. Juntamente com o *char*, areia é arrastada para fora do reator e enviada para uma câmara de combustão em que o *char* é queimado. A principal vantagem do sistema de LFC em comparação com o leito fluidizado é o fornecimento direto de calor à biomassa pela recirculação de areia, reaquecida pela combustão do *char* produzido (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

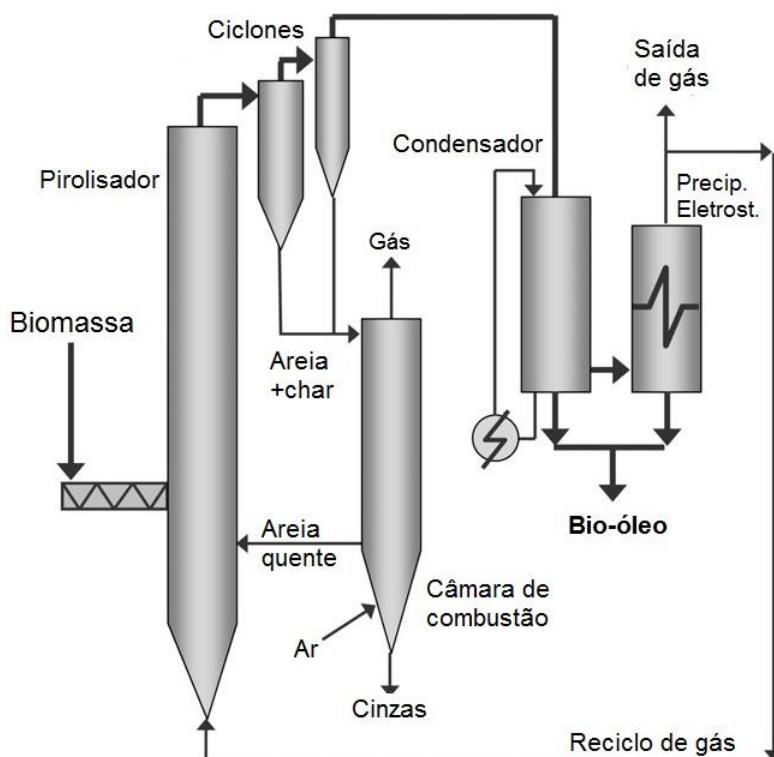


Figura 2.5 - Reator de leito fluidizado circulante (adaptado de BRIDGWATER, 2012).

Os reatores de leito fluidizado circulante têm muitas das características dos leitos fluidizados borbulhantes, exceto o tempo de residência do *char*, que é quase o mesmo que o descrito para os vapores. Além disso, há um aumento no atrito entre as partículas no interior do reator por causa de velocidades de gás mais elevadas. Isto pode levar a teores mais elevados de *char* no bio-óleo condensado (MOHAN et al., 2006).

A maioria dos leitos circulantes possuem taxas de transferência de calor que não são particularmente elevadas, uma vez que estas são dependentes principalmente da transferência convectiva gás-sólido. Além disso, pode haver a deposição de cinzas na areia circulante, o que pode causar uma diminuição no rendimento de bio-óleo, uma vez que as cinzas podem agir como um catalisador de craqueamento. Uma vantagem do LFC é que ele é adequado para plantas em grande escala, ainda que a fluidodinâmica seja mais complexa (MOHAN et al., 2006).

2.3.1.3 Reator ablativo

O princípio da pirólise em reator ablativo é apresentado na Figura 2.6. A biomassa é pressionada sobre uma superfície aquecida que se encontra em rotação. A ação de cisalhamento cria uma área superficial maior que, em contato com a fonte de calor, aumenta ainda mais a transferência de calor e contribuir para a formação do bio-óleo (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

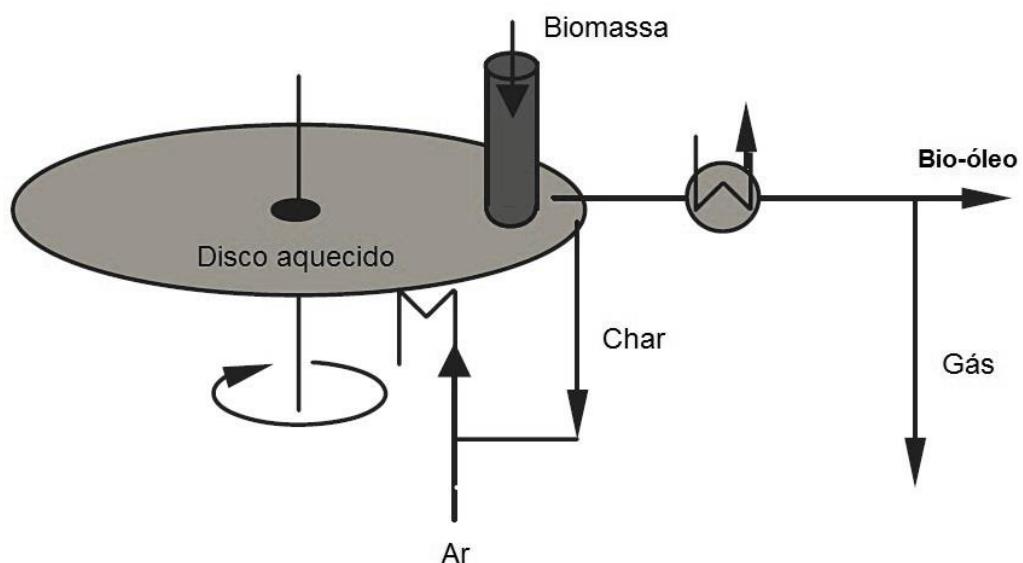


Figura 2.6 - Reator ablativo (adaptado de VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

Durante o processo de pirólise, o calor é transferido da parede quente do reator para a biomassa que está em contato com ela sob pressão. O filme de bio-óleo formado na superfície da placa rotativa fornece lubrificação para sucessivas partículas de biomassa, além do seu excesso ser recolhido por um sistema de condensação similar ao de outros processos de pirólise (MOHAN et al., 2006).

A taxa de reação é fortemente influenciada pela pressão, pela velocidade relativa da biomassa na superfície de troca térmica, das forças de cisalhamento que reduzem o tamanho de partícula e aumentam sua área superficial e da temperatura na superfície do reator (BRIDGWATER, 2012). As principais características da pirólise ablativa são: uma pressão elevada das partículas de biomassa na parede do reator é conseguida por causa da força centrífuga ou força mecânica, uma alta velocidade relativa entre as partículas de biomassa e da parede do reator é obtida e as temperaturas da parede do reator em geral são menores que 600°C (MOHAN et al., 2006).

2.3.1.4 Reator de rosca sem fim

Reatores de rosca sem fim são usados na pirólise para transportar a biomassa através de um tubo cilíndrico aquecido livre de oxigênio (Figura 2.7). Uma passagem através do tubo eleva a temperatura da matéria-prima para a temperatura de pirólise desejada, provocando sua reação. O *char* produzido é coletado e os gases são condensados para a obtenção do bio-óleo. Já o gás não-condensável pode ser coletado e utilizado como biogás (MOHAN et al., 2006).

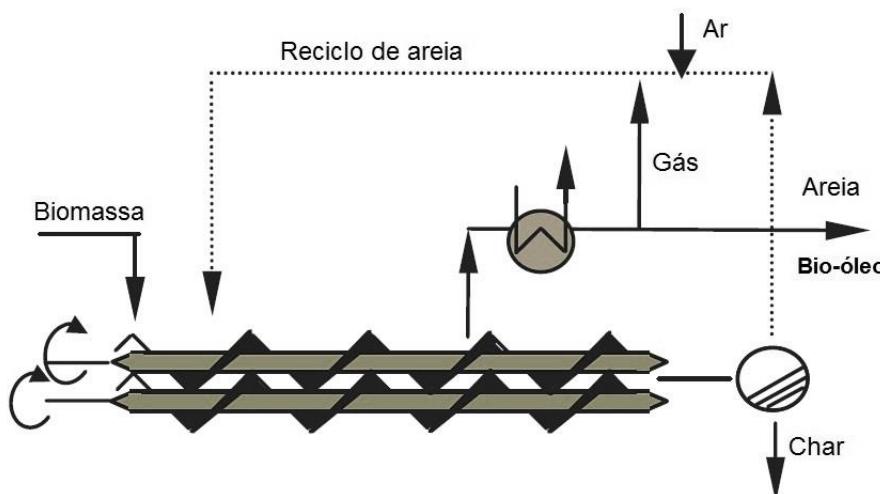


Figura 2.7 - Reator de rosca sem fim (adaptado de VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

No processo, a biomassa moída é misturada com areia aquecida e alimentada no reator tubular através de uma rosca sem fim concêntrica. Após esta etapa, os vapores são condensados e o *char* recolhido. O reciclo da areia quente é mantido pneumáticamente ou mecanicamente (VENDERBOSCH e PRINS, 2010). A transferência de calor para as partículas de biomassa ocorre por contato direto com a rosca sem fim e com a parede do reator, sem a necessidade de um gás inerte de transporte, além de operar a temperaturas em torno de 400°C (MOHAN et al., 2006). Este design reduz os custos de energia, além de modificar o tempo de residência dos vapores gerados, aumentando o comprimento da zona aquecida por meio do qual os vapores passam antes de entrar nos condensadores (BRIDGWATER, 2012).

Reatores de rosca sem fim são particularmente adequados para as matérias-primas que são difíceis de manusear e alimentar ou que são heterogêneas. O rendimento do produto líquido tende a ser um pouco menor do que nos reatores de leito fluidizado, por conta de uma maior dificuldade na separação de fases devido aos tempos de residência mais longos e ao contato com o *char*. Além disso, a formação deste último é maior (BRIDGWATER, 2012).

2.3.1.5 Reator de cone rotativo

A tecnologia da pirólise em reator de cone rotativo parte do princípio de que a mistura intensa de biomassa e partículas inertes quentes é a maneira mais eficaz de se transferir calor para a biomassa, mas que a mistura em um reator de leito fluidizado requer muito gás inerte de arraste. Diante disso, um reator de alta intensidade para a pirólise de biomassa foi desenvolvido, em que a necessidade de gases inertes é menor, simplificando simultaneamente o reator e o equipamento periférico utilizado, como o sistema de condensação e de limpeza de gases (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

O conceito é ilustrado na Figura 2.8. Ao invés de se alimentar a biomassa em um leito fluidizado com areia quente e impulsioná-la por gás inerte, as reações pirólise ocorrem mediante mistura mecânica de biomassa e de areia. O *char* produzido e a areia são posteriormente transportados para um leito fluidizado onde ocorre a combustão do carvão. A tecnologia de pirólise em cone rotativo permite uma elevada taxa de

transferência de calor e tempos de residência de vapor de curta duração (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

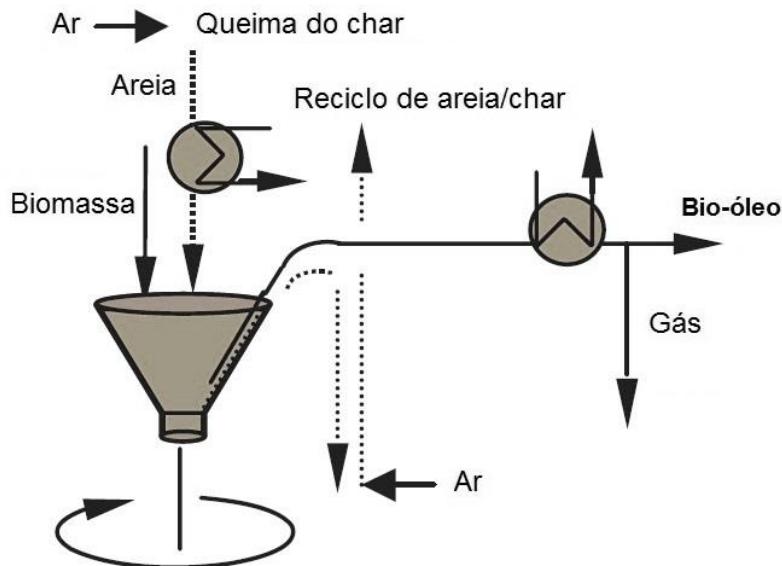


Figura 2.8 - Reator de cone rotativo (adaptado de VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

Na pirólise em cone rotativo, é utilizada uma centrifugação de aproximadamente 600 rpm, que direciona a areia aquecida e a biomassa até um cone rotativo também aquecido. Os vapores produzidos são então condensados e tratados de maneira convencional. O *char* é queimado em um segundo reator de leito fluidizado como mencionado anteriormente, com a finalidade de aquecer a areia, que posteriormente é retornada ao cone rotativo. Diante disso, a necessidade de um gás transportador é menor em comparação ao leito fluidizado, entretanto, é necessária a utilização de um gás para a queima do *char* e transporte da areia. Os rendimentos líquidos obtidos variam entre 60 e 70% (BRIDGWATER, 2012).

2.3.1.6 Reator a vácuo

A pirólise a vácuo, como mostrado no esquema da Figura 2.9, envolve a decomposição térmica da biomassa sob pressão reduzida. As moléculas orgânicas complexas decompõem-se em moléculas menores quando aquecidas no reator. Os

produtos fragmentados são vaporizados e então rapidamente retirados do reator por meio de vácuo. Em seguida, estes vapores são recuperados sob a forma de bio-óleo por condensação. Estes produtos são frequentemente formados por compostos com um ponto de ebulição muito alto, podendo sofrer quebras adicionais com o aumento da pressão (MOHAN et al., 2006).

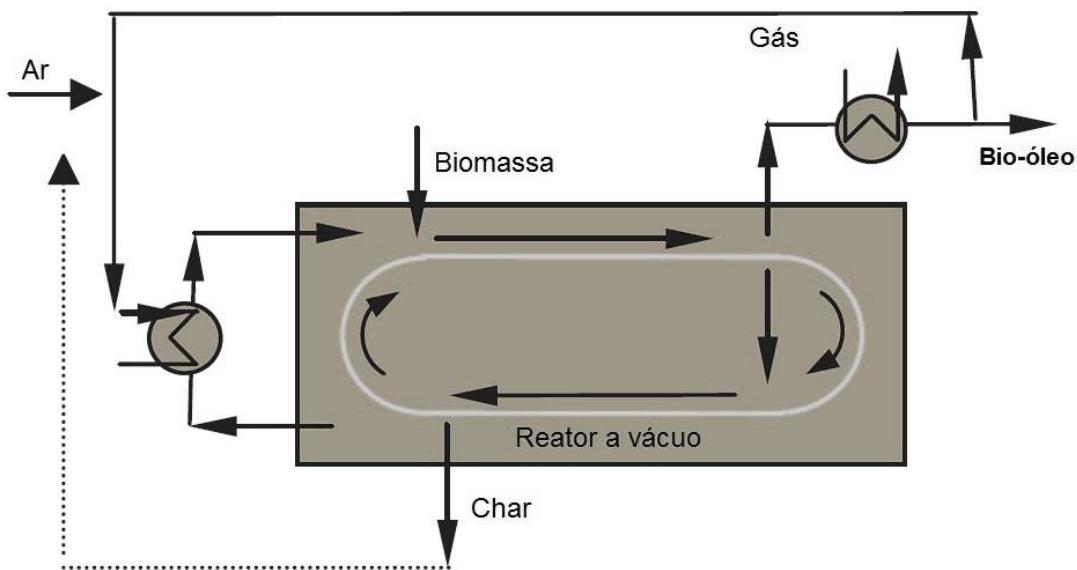


Figura 2.9 - Reator a vácuo (adaptado de VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

Na pirólise a vácuo, a taxa de transferência de calor para a biomassa é muito mais lenta do que a observada em outros reatores. No entanto, os tempos de residência de vapor são comparáveis aos outras tecnologias de pirólise rápida (MOHAN et al., 2006). O processo é geralmente realizado a 450°C e 100 kPa. Rendimentos líquidos de 35 a 50% com alimentação seca são tipicamente obtidos, embora com rendimentos mais elevados de *char* do que em outros sistemas de pirólise rápida. O processo é complexo e dispendioso devido ao vácuo aplicado, o que requer a utilização de vasos e tubulações muito grandes. As vantagens do processo são: a possibilidade de se processar partículas maiores do que na maioria dos reatores de pirólise rápida, a existência menor de *char* no produto líquido por causa da velocidade do gás, que é mais baixa e a não necessidade de um gás de arraste (BRIDGWATER, 2012).

2.3.2 Bio-óleo

O bio-óleo é o produto líquido do processo de pirólise, possuindo uma coloração tipicamente escuro-castanha, quase preta, dependendo da sua composição química e da presença de micro-carbono (Figura 2.10). A densidade do bio-óleo é de cerca de 1200 kg/m³, o que é significativamente mais elevada do que a do óleo combustível. Tem uma acidez característica, cheiro de defumados e pode irritar os olhos. A viscosidade do bio-óleo varia de 25 a 1000 cP, dependendo do teor de água e da quantidade de componentes leves em sua composição (BRIDGWATER, 2012). É importante notar que as propriedades do bio-óleo dependem das condições de matérias-primas e das condições operacionais da pirólise, embora estas propriedades também possam mudar durante o armazenamento, num processo conhecido como "envelhecimento", que é geralmente percebido por um aumento da viscosidade com o tempo e uma possível separação de fases do bio-óleo, numa fase aquosa e uma fase orgânica viscosa (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).



Figura 2.10 - Bio-óleo produzido na pirólise rápida (adaptado de VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

Devido à presença de grandes quantidades de compostos oxigenados, o bio-óleo tem uma natureza polar e não se mistura facilmente com hidrocarbonetos. Em geral, ele contém menos nitrogênio do que produtos petrolíferos e quase não possui componentes metálicos e enxofre. No entanto, o nitrogênio pode ser transferido para o bio-óleo devido a matérias-primas com elevado teor de nitrogênio. Dentre os produtos obtidos com a pirólise de biomassa, incluem-se os ácidos orgânicos, como ácido fórmico e ácido acético, conferindo ao bio-óleo um baixo pH, que pode chegar a variar entre 2 e 4 (VENDERBOSCH e PRINS, 2010). Devido a sua acidez, o bio-óleo pode corroer o aço carbono, portanto seu armazenamento deve ser feito em materiais à prova de ácido, como o aço inoxidável ou de em poliolefinas.

A água é uma parte integrante da constituição do bio-óleo. A quantidade de água no bio-óleo varia entre 15 e 35% em massa, não podendo ser removida por métodos convencionais, como destilação. Este alto teor de água é um sério problema se forem considerados seu poder calorífico superior, que é inferior a 19 MJ/kg (em comparação a 42 – 44 MJ/kg para óleos combustíveis convencionais). Acima de um determinado teor de água, entre 30 e 45%, a separação de fases pode ocorrer (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

Dependendo do tipo de biomassa e das condições do processo, a razão entre bio-óleo e a fase aquosa pode variar entre 50:50 e 30:70. A presença destas duas fases pode complicar a aplicação do bio-óleo. Em muitos casos, a secagem da biomassa antes da pirólise pode impedir a separação de fases. A aplicação de diferentes temperaturas de condensação irá produzir bio-óleos com diferentes teores de água (o que afeta o rendimento de bio-óleo), sendo necessário sua otimização durante o processo de pirólise (WESTERHOF et al., 2008).

Normalmente, a escolha da biomassa e o tipo de pirólise vai determinar a qualidade de bio-óleo e a formação de possíveis fases. Os efeitos benéficos do teor de água também têm sido relatados. Um maior teor de água provoca uma diminuição na viscosidade do bio-óleo, facilitando o transporte, bombeamento e a atomização; melhora a sua estabilidade; reduz a temperatura de combustão e, consequentemente, pode causar uma redução na emissão de NOx. De um modo geral, o rendimento de bio-óleo na pirólise rápida deve ser tão alto quanto possível. Além disso, o bio-óleo deve ter um poder

calorífico muito mais elevado do que a biomassa original, além de ser mais estável à degradação biológica (VENDERBOSCH e PRINS, 2010). O bio-óleo também apresenta uma ampla gama de compostos oxigenados, com pesos moleculares que variam de 18 a mais de 10000 g/mol. Os valores mais elevados provavelmente são causados por repolimerização dos componentes da biomassa. (DIEBOLD e BRIDGWATER, 1997).

Uma propriedade importante do bio-óleo é que suas características mudam ao longo do tempo. Tal “instabilidade” pode ser observada por um aumento da viscosidade durante o armazenamento, a formação de dióxido de carbono, um aumento no teor de água e, eventualmente, por uma separação de fases. Ainda não existem soluções para resolver este caráter instável. O mecanismo detalhado desse “envelhecimento”, as causas do mesmo e as consequências para uma posterior utilização ainda não estão claros e dependem muito da quantidade de compostos oxigenados no bio-óleo e, portanto, do tipo de biomassa, das condições operacionais, da temperatura de armazenamento, etc. A temperatura ambiente, o envelhecimento do bio-óleo pode ocorrer durante meses ou anos. Contudo, as temperaturas elevadas as reações de polimerização aumentam de forma significativa e, por conseguinte, é recomendado que seja evitado seu armazenamento a temperaturas acima de 50°C (VENDERBOSCH e PRINS, 2010). No trabalho de OASMAA e KUOPPALA (2003), os pesquisadores indicam que a recombinação/polimerização de componentes do bio-óleo, acompanhado pela evaporação e separação de moléculas menores (incluindo CO e CO₂), poderia ser uma causa importante para tal comportamento.

A instabilidade e as diferenças na qualidade dos bio-óleos produzidos em todo o mundo podem ser obstáculos para um maior desenvolvimento do processo de pirólise. Embora existam tecnologias já em uma escala significativa, processando até 100 toneladas de biomassa por dia, normas e especificações ainda precisam ser desenvolvidas. No entanto, alguns progressos foram feitos nos últimos anos (OASMAA et al., 2009). Vários métodos físicos e químicos para a caracterização e análise do bio-óleo vêm sendo determinados. Isto aplica-se a propriedades tais como o teor de cinzas, viscosidade, teor de água, pH, densidade, composição química, teor de cinzas, tensão superficial, solubilidade em diferentes solventes, características de envelhecimento e poder calorífico (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

Uma das principais vantagens de se produzir combustíveis a partir da biomassa é que sua produção pode ser dissociada do tempo, escala e local da aplicação final. Devido ao seu elevado teor de oxigênio e a presença de uma porção significativa de água, o poder calorífico do bio-óleo é muito menor do que o do combustível fóssil (BRIDGWATER, 2012). No entanto, testes de combustão mostraram que o bio-óleo pode substituir os óleos pesados e leves em caldeiras industriais. Nas suas características de combustão, o bio-óleo é mais semelhante ao óleo combustível leve, embora sejam observadas diferenças significativas na sua ignição, viscosidade, poder calorífico, estabilidade, pH e níveis de emissão (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

O bio-óleo também pode ser utilizado como combustível para a gaseificação. Em refinarias, a gaseificação (ao lado da combustão) é uma técnica de transição, utilizando matérias-primas baratas que não podem ser usadas em outras partes do processo. No que se refere a co-gaseificação dos resíduos de biomassa para a produção de gás de síntese através da síntese de Fischer-Tropsch, a pirólise poderia desempenhar um papel importante como uma técnica de pré-tratamento, tornando mais barato e facilitando o transporte e manuseamento da biomassa para o local da gaseificação, considerando-se distâncias para as quais a biomassa não pode ser enviada (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

Além disso, o bio-óleo também pode ser utilizado como fonte de insumos químicos, incluindo aromatizantes alimentares, resinas, produtos agroquímicos, fertilizantes e agentes de controle de emissões. Uma ampla gama de produtos químicos pode ser produzida a partir de compostos intermediários como o levoglucosano, tais como resinas e fertilizantes. Aromatizantes alimentares são comercialmente produzidos a partir da pirólise da madeira em muitos países. Muitos dos produtos químicos obtidos são possibilidades atraentes devido ao valor agregado muito mais elevado em comparação com os combustíveis produzidos (BRIDGWATER, 2003).

A utilização da biomassa como fonte de produtos químicos através da pirólise deve se tornar mais atraente dentro do conceito de biorrefinaria. A situação atual lembra o início do desenvolvimento de uma indústria de produtos químicos a partir do carvão e posteriormente do desenvolvimento da indústria petroquímica. Uma grande quantidade de estudos ainda é necessária. No entanto, isso ocorrerá quando houver um incentivo

econômico ou quando as pressões pela utilização de fontes de energia renováveis aumentarem. Com o conhecimento de química e de engenharia nos dias atuais, os avanços técnicos irão ocorrer mais rapidamente quando a economia ditar uma mudança (MOHAN et al., 2006).

2.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica é amplamente utilizada para determinar os parâmetros cinéticos da pirólise e da combustão, tais como a energia aparente de ativação, constantes de reação e o fator pré-exponencial. Dentro os métodos utilizados para se estudar a cinética da pirólise, a análise termogravimétrica é o mais simples e mais popular. O conhecimento da cinética de decomposição térmica da biomassa é de grande importância para o planejamento eficiente dos processos, como por exemplo, para um projeto adequado de um reator de pirólise.

O analisador termogravimétrico é constituído por um forno no qual a amostra é aquecida a uma taxa controlada sob atmosfera previamente estabelecida. As mudanças das propriedades da amostra são monitoradas por um sistema que geralmente é constituído por: termopares, balança, sensor calorimétrico, medidor de deslocamento, detector de gás, etc. O transdutor presente no analisador gera um sinal elétrico, que é amplificado e transferido para uma unidade controladora, mantendo a comunicação permanente com a célula de medida. Esta unidade controladora, além de receber os dados das células de medida, transfere as informações necessárias para colocar o equipamento em operação, de acordo com os parâmetros (faixa de temperatura, taxa de aquecimento e tipo de atmosfera), previamente estabelecidos. A unidade controladora é acoplada a um computador que monitora a operação, a aquisição e análise dos dados, além do registro das curvas termogravimétrica/termogravimétrica derivada (TG/DTG) (MATOS e MACHADO, 2004).

A degradação térmica da biomassa é geralmente estudada com base em modelos hipotéticos (CONESA e DOMENE, 2011), em que é considerado o desempenho global da pirólise, sendo representado a combinação do comportamento de cada componente de forma individual (BARNETO et al., 2009; CONESA e DOMENE, 2011). A

determinação dos parâmetros cinéticos fornece informações importantes dos processos que ocorrem durante a pirólise, bem como a estrutura e composição dos seus constituintes (CONESA e DOMENE, 2011). A determinação da cinética da decomposição da biomassa lignocelulósica auxilia o entendimento dos mecanismos de reação (GUERRERO et al., 2014).

No entanto, o número de reações que ocorrem simultaneamente no processo de pirólise é tão grande que impede o desenvolvimento um modelo cinético que leve em conta todas estas reações. Um estudo cinético tem como objetivo revelar como a decomposição térmica ocorre (se um ou mais processos ocorrem e em que intervalo de conversões) através das características dos parâmetros fornecidos pelos modelos cinéticos. Esta determinação dos parâmetros cinéticos é fundamental para a construção e operação de um reator de grande escala para a pirólise, aumentando a formação de valiosos produtos químicos que possam ser gerados ou, simplesmente, para impedir a formação determinados compostos indesejáveis de uma maneira limpa (CONESA e DOMENE, 2011).

A literatura reporta inúmeros trabalhos relacionados a decomposição térmica de vários tipos de biomassa. Mansaray e Ghaly (1999) determinaram os parâmetros cinéticos da casca de arroz na presença de oxigênio e encontraram uma ordem de reação para a degradação da hemicelulose-celulose entre 0,70 e 0,83 e para a degradação da lignina entre 0,20-0,29.

Fisher et al. (2002) definiram uma reação única de primeira ordem para a decomposição da celulose. Para a determinação dos parâmetros cinéticos da hemicelulose, uma reação de primeira ordem com duas etapas consecutivas foi adotada.

Han e Kim (2009), em seu estudo com serragem de madeira, utilizaram uma ordem da reação de 0,65 para degradação da hemicelulose-celulose e de 0,24 para a degradação da lignina.

Damartzis et al. (2011), usando o procedimento de reações paralelas e independentes para descrever a degradação térmica do "cardoon" (*Cynara cardunculus*), empregaram um modelo com três reações de primeira ordem.

Amutio et al. (2013) estudaram a cinética de decomposição de resíduos florestais, definindo três modelos de reação paralelos e independentes, considerando a decomposição dos três principais pseudo-componentes (hemicelulose, lignina e celulose) da biomassa, tendo os modelos descrito de forma satisfatória a degradação dos resíduos florestais estudados, confirmando que esta abordagem é adequada para o estudo de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos.

Em um trabalho anterior com um híbrido de sorgo lignocelulósico, foi realizado o estudo da decomposição do bagaço através da análise termogravimétrica, utilizando nitrogênio como gás de purga, na vazão de 30 ml/min e diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 25°C/min). O modelo de reações paralelas e independentes indicou a ocorrência de 3 reações com cinéticas distintas, que correspondem a degradação dos seus principais componentes (celulose, lignina e hemicelulose). Os valores de energia de ativação calculados ficaram entre 73,4 e 210 kJ/mol e os fatores pré-exponenciais apresentaram resultados entre $7,0 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-2} \text{l}^2 \text{s}^{-1}$ e $5,0 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Os dados experimentais apresentaram bons ajustes ao modelo cinético estudado (CARVALHO et al., 2015).

2.4.1 Modelos de reação global

Durante a pirólise, há a ocorrência de diversas reações e o estudo da cinética destas é de suma importância, sendo a análise termogravimétrica uma ferramenta muito poderosa. A determinação da cinética da decomposição de materiais lignocelulósicos envolve o conhecimento dos mecanismos de reação. No entanto, o número de reações que ocorrem simultaneamente durante um processo de pirólise simples é tão grande que impede o desenvolvimento de um modelo cinético que leva em conta todas estas reações. Assim, a pirólise é tipicamente estudada através de modelos hipotéticos (CONESA, 2000), em que o comportamento global da pirólise é considerado como a combinação de cada componente individual (BARNETO et al., 2009; CONESA e DOMENE, 2011).

A análise cinética da decomposição térmica da biomassa é geralmente baseada na equação da velocidade de decomposição de sólidos, representada na Equação (2.1) (MIN et al., 2007):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] f(\alpha) \quad (2.1)$$

em que t indica o tempo, α indica a fração da amostra que reagiu e o grau de conversão $d\alpha/dt$ é a taxa do processo, A e E_a são fator pré-exponencial e a energia de ativação, respectivamente, a partir da equação de Arrhenius e $f(\alpha)$ é uma função de conversão que representa o modelo de reação utilizado e depende do mecanismo de controle (GUERRERO et al., 2014).

O grau de conversão α é definida pela Equação (2.2):

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (2.2)$$

em que m_0 , m_f e m são as massas da amostra no início, no final, e a um tempo t determinado, respectivamente.

Os termos desconhecidos na Equação (2.1) são os parâmetros cinéticos (A , E_a e $f(\alpha)$), que são utilizados para caracterizar as reações da pirólise de biomassa (WHITE et al., 2011).

Para as reações não-isotérmicas, em que a taxa de aquecimento, $\beta = dT/dt$ é constante, a relação anterior pode ser expressa pela Equação (2.3):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] f(\alpha) \quad (2.3)$$

Integrando a Equação (2.3), obtém-se a Equação (2.4):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] dT \quad (2.4)$$

Os modelos isoconversionais podem utilizar uma abordagem diferencial ou integral para determinação dos parâmetros cinéticos. Os modelos que utilizam métodos integrais são propensos a erros de aproximações sucessivas, além disso, iterações para a integral da temperatura são necessárias para o desenvolvimento desses métodos e as condições de contorno são frequentemente mal definidas. Os métodos diferenciais não necessitam de integral da temperatura e assim, os parâmetros cinéticos podem ser diretamente calculados. Porém, a diferenciação numérica dos dados experimentais é altamente suscetível a ruídos, o que pode resultar em uma dispersão significativa nas curvas resultantes (HUANG et al., 2011; WHITE et al., 2011). Apesar das limitações citadas anteriormente, ambos os modelos conseguem determinar de forma satisfatória os parâmetros cinéticos de decomposição da biomassa.

O modelo de Friedman (método diferencial), pode ser representado pela Equação (2.5) (FRIEDMAN, 1964):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.5)$$

Aplicando o logaritmo dos dois lados da Equação (2.5), temos a Equação (2.6):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left[\beta \frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln\left[Af(\alpha)\right] - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.6)$$

A função de conversão $f(\alpha)$ mantém-se constante, portanto a degradação da biomassa é independente da temperatura, sendo depende apenas da velocidade de perda de massa. Um gráfico de $\ln[d\alpha/dt]$ versus $1/T$ produz uma linha reta, cuja inclinação corresponde a $-E_a/R$ (WHITE et al., 2011).

Já no modelo integral de Flynn–Wall–Ozawa, considera-se que a energia de ativação aparente permanece constante ao longo da reação (FLYNN e WALL, 1966; OZAWA, 1965). Integrando a Equação (2.4) em relação às variáveis α e T obtém-se a Equação (2.7):

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] dT \quad (2.7)$$

em que T_a é a temperatura na conversão α .

Seja $x \equiv E_a/RT$, tem-se a Equação (2.8):

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta T} \int_0^{\infty} \frac{\exp^{-x}}{x^2} = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (2.8)$$

em que $p(x)$ representa o integrando mais à direita, conhecido como integral da temperatura.

A integral da temperatura não tem uma solução analítica ou exata, mas pode ser aproximada através de uma fórmula de interpolação empírica proposta por (DOYLE, 1961), que é representada na Equação (2.9):

$$\log p(x) \approx -2,315 - 0,4567x, \text{ para } 20 \leq x \leq 60 \quad (2.9)$$

Utilizando a aproximação de Doyle para a integral da temperatura e inserindo logaritmos em ambos os lados da Equação (2.9), obtém-se a Equação (2.10):

$$\log \beta = \log \left(A \frac{E_a}{R g(\alpha)} \right) - 2,31 - 0,456 \frac{E_a}{RT} \quad (2.10)$$

No método de Flynn–Wall–Ozawa, adota-se a linearização de $y \equiv \log(\beta)$ versus $x \equiv 1/T$.

2.4.2 Modelo de reações paralelas e independentes

Na pirólise da biomassa, as frações volatilizadas podem ser classificadas em termos de três principais pseudo-componentes (celulose, hemicelulose e lignina). A taxa de decomposição total para um sistema específico é dada pela soma das taxas de decomposição individuais para cada fração, que são ponderadas de acordo com a porcentagem do respectivo pseudo-componente, levantando-se a hipótese de haver várias reações simultâneas independentes que produzem um conjunto de produtos voláteis (CARDOSO et al., 2011; WHITE et al., 2011).

A dependência da taxa de conversão com a temperatura pode ser representada por uma relação do tipo Arrhenius. A taxa de conversão de cada pseudo-componente pode ser feita individualmente pela Equação (2.11):

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (2.11)$$

sendo k_i a constante de taxa para o pseudo-componente i , n_i é a ordem de reação para este pseudo-componente. A conversão α da biomassa foi definida na equação (2.2).

Substituindo a equação de Arrhenius na Equação (2.11), chega-se a Equação (2.12):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{0i} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) (1 - \alpha)^{n_i} \quad (2.12)$$

sendo: k_{0i} e E_{ai} o fator pré-exponencial e energia de ativação de Arrhenius, respectivamente, para o pseudo-componente i .

A taxa global de reação é a combinação linear das taxas de reações parciais, considerando a fração de massa de cada pseudo-componente, expressa pela Equação (2.13):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^z c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (2.13)$$

sendo z o número de pseudo-componentes e c_i a fração mássica de um determinado pseudo-componente i .

Assim, a perda de massa em função do tempo é calculada pela Equação (2.14):

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = (m_0 - m_t) \sum_{i=1}^z c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (2.14)$$

Os parâmetros da Equação. (2.12) são estimados por avaliação dos dados experimentais, utilizando métodos dos mínimos quadrados não lineares. Portanto, a função objetivo a ser minimizada consiste no somatório dos quadrados dos resíduos, como mostra a Equação (2.15) (CARDOSO et al., 2011):

$$S = \sum_{j=1}^z \left(\left(\frac{dm}{dt} \right)_j^{obs} - \left(\frac{dm}{dt} \right)_j^{calc} \right)^2 \quad (2.15)$$

O subscrito j denota o número de dados utilizados, $\left(\frac{dm}{dt} \right)_j^{obs}$ representa os dados obtidos experimentalmente e $\left(\frac{dm}{dt} \right)_j^{calc}$ representa os valores calculados pela Equação (2.14) com um determinado conjunto de parâmetros.

É aceitável que os parâmetros cinéticos calculados pela equação de Arrhenius não caracterizem a reação química do sólido em si, mas apenas a complexidade dos processos

que ocorrem durante a pirólise sob as condições experimentais definidas (ZSAKO, 1996; CARDOSO et al., 2011).

2.5 PIRÓLISE ANALÍTICA

Atualmente, a pirólise analítica, ou micropirólise, é extensivamente utilizada, particularmente a técnica da micropirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massas (denominada de Py-CG/MS). A caracterização de produtos é realizada com análises separativas dos vapores *on-line* (CARDOSO et al., 2011). Essa técnica permite a identificação dos principais compostos gerados nas reações pirolíticas e também o estudo da influência de variáveis como temperatura, distribuição de tamanho da amostra, taxa de aquecimento e uso de catalisadores no melhoramento da composição e concentração dos produtos gerados nas reações (LU et al., 2011a).

A pirólise analítica tem se mostrado muito útil devido à facilidade de interpretação dos dados, flexibilidade operacional e o baixo custo de realização se comparados com a pirólise em uma unidade em escala piloto. Outra vantagem importante, é que a micropirólise utiliza pequenas quantidades de material e permite o aquecimento da amostra a taxas elevadas. A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas separa os produtos gerados, os identifica e quantifica. A compreensão a respeito do comportamento dos materiais lignocelulósicos sob várias condições operacionais de pirólise é fundamental para se avaliar a viabilidade do uso de combustíveis orgânicos ou produtos químicos gerados a partir de diversas biomassas.

Na pirólise analítica, a biomassa geralmente é fixada em um tubo capilar de quartzo e introduzida em uma bobina de metal (normalmente platina), que será aquecida utilizando altas taxas de aquecimento, para que a transferência de calor para as partículas de biomassa seja alcançada de forma eficiente. Os vapores pirolíticos, em seguida, passam por um filtro aquecido ou por um meio absorvente para então serem injetados no cromatógrafo gasoso através de uma linha de transferência, que é aquecida para impedir a condensação de vapores na mesma. A unidade de pirólise analítica é purgada com um gás inerte, que serve também de gás de arraste dos vapores gerados para a o GC/MS. A vazão de gás de arraste é tipicamente da ordem de 50 ml/min, permitindo a rápida

transferência dos produtos gerados. A utilização de uma linha de transferência curta e na presença de um gás de arraste permite a análise dos produtos primários formados na pirólise. No entanto, algumas reações secundárias são difíceis de evitar, embora boa reproduzibilidade geralmente é alcançada, desde que não haja pontos frios ou vazamentos dentro da unidade (WARE, 2013).

A pirólise de biomassa gera sólidos, gases e compostos condensáveis que estão associados aos componentes particulares da biomassa. A abundância relativa dos produtos é indicativo da quantidade relativa dos componentes presentes na biomassa. Essa abundância pode também influenciar as propriedades do bio-óleo obtido e, portanto, influenciar a sua aplicação. Diante disso, a pirólise analítica pode ser utilizada para se obter informações sobre a composição da biomassa, bem como os potenciais produtos que podem ser formados no processo termoquímico (WARE, 2013).

A pirólise analítica tem sido amplamente utilizada para se estudar a composição da biomassa lignocelulósica e de seus constituintes. Esta técnica também tem sido usada para que se compreenda os mecanismos e a cinética associada com a decomposição térmica da biomassa. Tanto a biomassa de forma global quanto seus componentes separados vêm sendo analisados por Py-GC/MS para se determinar a origem e a formação dos produtos da pirólise. A maioria dos estudos se concentraram na biomassa lignocelulósica e seus componentes ao passo que recentemente alguns trabalhos têm se concentrado no estudo da pirólise de microalgas (WARE, 2013).

Gases, voláteis e semi-voláteis analisados são considerados como produtos primários da pirólise. Estes compostos primários gerados oferecem informações sobre a estrutura da biomassa e de potenciais componentes encontrados no bio-óleo, mas podem não refletir necessariamente a composição final do mesmo. Reações secundárias de pirólise que ocorrem após a condensação do bio-óleo podem levar a diferenças nos produtos observados. Além disso, os produtos não voláteis e o *char* não são analisáveis pela pirólise analítica (VAN DER HAGE et al., 1993). Assim, as técnicas de Py-GC/MS são limitadas pela análise dos produtos voláteis.

Azeez et al. (2010) compararam os produtos gerados na pirólise analítica de diversos tipos de biomassas africanas e europeias com os produtos obtidos com as mesmas biomassas em um reator de leito fluidizado a 470°C. A comparação entre Py-

GC/MS e os resultados em escala de bancada revelou apenas pequenas diferenças na concentração relativa dos produtos, principalmente ácido acético, hidroxiacetaldeído, hidroxipropanona, guaiacil, siringil e em componentes derivados de lignina. Para as madeiras europeias, o rendimento foi de aproximadamente 57%, enquanto as biomassas africanas obtiveram valores menores, entre 41 e 48%, por possuírem um conteúdo de minerais mais elevados. O bio-óleo de palha de milho, com o menor teor de lignina, apresentou uma alta concentração de 4-vinil-fenol. Segundo os autores, os resultados obtidos mostram que os produtos da pirólise dependem em grande parte da estrutura da biomassa e de seus constituintes.

Lu et al. (2011c) realizaram a pirólise rápida de celulose variando a temperatura de reação (300 a 700°C) e os tempos de residência (5, 10 e 30 s). Os principais compostos obtidos foram açúcares anidros, furanos, aldeídos e cetonas, tendo suas respectivas concentrações variado com a variação da temperatura e do tempo de residência.

Cardoso et al. (2011) estudaram a pirólise rápida e lenta do resíduo do tabaco e do sorgo sacarino. Compostos derivados da holocelulose e da lignina, assim como hidrocarbonetos e composto aromáticos, foram identificados como produtos. Os compostos predominantes na pirólise lenta e rápida do resíduo de tabaco foram piridina, 3-(1-metil-2-pirrolidinil)-(S). Já na pirólise do bagaço de sorgo sacarino os principais compostos identificados foram 2,3-dihidrobenzofurano e 2-metoxi-4-vinilfenol.

Através da pirólise rápida de celulose, celobiose e glicose a 600 °C, Wang et al. (2012) constataram que os produtos da pirólise de celulose foram semelhantes aos dos testes com celobiose e glicose, tendo produzido principalmente piranos, furanos, ácido acético, aldeídos, cetonas e dióxido de carbono, embora os produtos da pirólise da celobiose e glicose tenham apresentado uma maior quantidade de furanos e uma menor quantidade de piranos em comparação com os testes com celulose. O principal produto obtido em todos os experimentos foi furfural.

Lv e Wu (2012) realizaram a pirólise analítica de espiga de milho e de seus principais constituintes (celulose, hemicelulose e lignina), verificando que decomposição dessa biomassa foi um reflexo da abrangência dos três componentes principais. A hemicelulose contribuiu principalmente para a formação de ácidos e cetonas em torno de 300°C. A celulose produziu furanos e pequenas moléculas de aldeídos em uma faixa de

temperatura de 320 e 410°C. Já a lignina formou em sua maioria fenóis e compostos heterocíclicos em uma faixa de temperatura mais ampla (240 e 550°C).

Dong et al. (2015) estudaram a influência da lavagem com 4 tipos de ácidos diferentes na pirólise analítica de um tipo de bamboo. Os resultados indicaram que todas as lavagens de ácido podem efetivamente remover uma grande porção de compostos inorgânicos e modificar na estrutura química do bamboo. A lavagem com HCl se mostrou melhor na remoção dos compostos inorgânicos e teve o efeito mais forte na estrutura de bambu, além de aumentar a formação de levoglucosano. As lavagens aumentaram o conteúdo de fenóis e açúcares. As áreas de pico do 2,3-di-hidrobenzofurano diminuíram após as lavagens com ácido. Todas as lavagens com ácido, exceto H₂SO₄, aumentaram significativamente a área do pico do metoxieugenol.

Carvalho et al. (2015) estudaram a pirólise rápida de variedade de sorgo lignocelulósico. Foram realizados ensaios de pirólise analítica numa faixa de temperatura usual para pirólise rápida (450 e 550°C). A mudança de temperatura não influenciou de forma significativa a porcentagem de área dos principais componentes identificados. Os componentes que apresentaram a maior porcentagem de área e, portanto, um maior conteúdo em relação aos demais, foram o 2-metil-1,3-butadieno, o ácido acético e o limoneno, indicando a formação de insumos químicos de importância. Além disso, o alto conteúdo de hexadecano encontrado caracteriza a obtenção de um bio-óleo com boa qualidade de ignição.

2.6 UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS E CATALISADORES NA PIRÓLISE RÁPIDA DE BIOMASSA

A utilização de aditivos e catalisadores pode ser de grande importância no controle da qualidade do bio-óleo e de sua composição química (ADJAYE e BAKHSHI, 1995; HORNE e WILLIAMS, 1996). Sem a presença de aditivos como um sal inorgânico ou de um catalisador, o bio-óleo derivado da pirólise rápida é uma mistura de centenas de diferentes compostos químicos, além de ser altamente oxigenado. A catálise pode ser aplicada de diferentes formas e em posições diferentes do processo. Temperaturas de pirólise mais baixas, uma maior estabilidade química e física, altos rendimentos dos

componentes alvo e uma melhor miscibilidade com combustíveis fósseis são algumas das metas a serem alcançadas com a utilização de aditivos e catalisadores.

Diversos estudos vêm sendo realizados para se determinar os efeitos da adição de sais à biomassa na pirólise rápida. De acordo com Klee e Gellerstedt (1995), maiores concentrações de $ZnCl_2$ aumentaram os teores de furfural nos produtos pirolíticos de madeira de álamo e espiga de milho, tanto no rendimento de bio-óleo quanto no conteúdo.

Wan et al. (2009) aplicaram a técnica de pirólise assistida por microondas para a conversão da palha de milho e madeira de álamo impregnadas com o $MgCl_2$, tendo também encontrado uma alta seletividade catalítica para a produção de furfural.

Cardoso e Ataíde (2013) estudaram a influência da temperatura e adição de cloretos sobre a distribuição de compostos químicos nos produtos gerados a partir da reação de pirólise de resíduo de tabaco. A pirólise analítica foi utilizada para investigar a composição dos vapores produzidos a partir das reações de resíduo de tabaco, com ou sem a adição de sais inorgânicos (10% $ZnCl_2$ e 10% de $MgCl_2$), a 400, 500, 600 e 700°C. Vapores com teores mais elevados de ácido acético e furfural foram produzidos a partir de resíduo de tabaco com 10% de $MgCl_2$. Já a reação de pirólise do resíduo com 10% de $ZnCl_2$ produziu um óleo combustível com melhor qualidade de ignição.

Já na pirólise catalítica, o bio-óleo pode passar por um processo de “upgrading” através da aplicação de catalisadores no processo de produção ou no pós-tratamento sobre um leito catalítico. Este pós-tratamento pode ser realizado por um craqueamento térmico do bio-óleo re-evaporado em um leito fluidizado quente ou através da hidrodesoxigenação catalítica a temperaturas elevadas e altas pressões (hidrotratamento) (VENDERBOSCH e PRINS, 2010). Já a adição de sais inorgânicos como aditivos geralmente é feita numa etapa anterior ao processo de pirólise através da mistura dos mesmos à biomassa.

Quando as partículas de catalisador são misturadas no reator em conjunto com o inerte (muitas vezes areia), há um contato direto entre os produtos da pirólise e o catalisador. Além disso, em processos de pirólise com um queimador de carvão separado, o catalisador pode ser regenerado continuamente. Os requisitos são de que as propriedades das partículas do catalisador devem coincidir com as do inerte, enquanto

sua atividade deve ser máxima a uma temperatura ótima de pirólise rápida (VENDERBOSCH e PRINS, 2010).

A pirólise da biomassa tem sido realizada na presença de catalisadores ácidos de zeólita microporosa (H-ZSM-5), obtendo-se um aumento da fração de aromáticos (até 30%) no bio-óleo resultante (CARLSON et al., 2008; CARLSON et al., 2009).

Os sítios ácidos de catalisadores como a zeólita promovem uma série de reações de desidratação, descarbonilação, descarboxilação, isomerização e desidrogenação, convertendo os produtos oxigenados gerados no processo de pirólise em compostos aromáticos mais estáveis, principalmente naftaleno, etilbenzeno e xileno. A seletividade e as propriedades dos catalisadores ácidos são parâmetros importantes na escolha do tipo de catalisador a ser aplicado na pirólise rápida. O uso de beta-zeólita, Y-zeólita e catalisadores de sílica-alumina levam à produção de grandes quantidades de coque como o produto principal (PEREGO e BIANCHI, 2010).

Operando sob diferentes condições de reação da pirólise de espiga de milho, o uso do catalisador H-ZSM-5 pode aumentar a fração de aromáticos no bio-óleo de 7% (obtida na ausência de qualquer catalisador) a 74% (ZHANG et al., 2009). Catalisadores mesoporosos, tais como o Al-MCM-41, alteram significativamente a composição do bio-óleo, aumentando os teores de fenóis, hidrocarbonetos e hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), enquanto diminuem os rendimentos de ácidos e compostos oxigenados (ADAM et al., 2006). Já os catalisadores modificados pela adição de metais de transição (Fe-Al-MCM-41 e de Cu-Al-MCM-41) apresentam um melhor resultado em termos de produção de fenóis a partir de uma biomassa comercial (Lignocel HBS 150-500), segundo Antonakou et al. (2006).

Resultados anteriores reportam que as zeólitas microporosas, especialmente HZSM-5, superam outros catalisadores na conversão de compostos oxigenados gerados a partir da pirólise matérias-primas como glicose, celulose e casca de arroz em hidrocarbonetos aromáticos (CARLSON et al., 2010a; FOSTER et al., 2012; KARANJKAR et al., 2014; ZHANG et al., 2013a). A desoxigenação *in situ* de compostos fenólicos e a respectiva conversão em hidrocarbonetos aromáticos melhora a qualidade do bio-óleo produzido, diminuindo a sua reatividade e tendência de envelhecimento,

simplificando assim processos de upgrade ou melhoramentos posteriores (ZHANG et al., 2014).

Pattiya et al (2008) estudaram a influência da zeólita ZSM-5 e de dois materiais mesoporosos de aluminosilicato nos produtos da pirólise rápida de caule de mandioca. Os resultados mostraram que esses catalisadores produziram hidrocarbonetos aromáticos e reduziram a quantidade de oxigenados derivados da lignina, indicando, assim, uma melhoria do poder calorífico e uma diminuição da viscosidade do bio-óleo. Os autores observaram que a zeólita ZSM-5 apresentou a maior seletividade para produção de aromáticos dentre os estudados.

De acordo com Jin et al. (2015), as proporções de compostos fenólicos, monoaromáticos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos foram aumentadas com a utilização zeólitas microporosas na pirólise rápida de uma variedade de *Miscanthus sacchariflorus*, enquanto a seletividade para ácidos, compostos oxigenados e furanos diminuiu.

Karanjkar et al. (2014) realizaram pirólise rápida catalítica de celulose em um reator de leito fluidizado borbulhante, obtendo um máximo de 39% de rendimento de aromáticos.

Outro catalisador que tem atraído grande interesse devido a suas propriedades ácidas é o ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{.nH}_2\text{O}$), embora seu uso na pirólise de biomassa tenha sido pouco explorado (CARNITI et al., 2006). O ácido nióbico pode ser utilizado como catalisador na conversão de monossacáridos presentes na biomassa em uma grande variedade de produtos químicos de alto valor agregado, principalmente furanos tais como 5-hidroximetilfurfural e furfural. Estes compostos têm sido identificados como importantes intermediários para a produção de insumos químicos e biocombustíveis, potencialmente úteis para a química fina, produtos farmacêuticos, a indústria do petróleo e polímeros a base de furanos (GARCÍA-SANCHO et al., 2014; WANG et al., 2013; ZEITSCH, 2000).

Yang et al. (2011) estudaram uma rota para a conversão de “suco de alcachofra de Jerusalém”, frutose, glicose e inulina utilizando ácido nióbico como catalisador, em 5-hidroximetilfurfural e, obtiveram rendimentos promissores.

Nieva et al. (2014) analisaram o efeito de seis catalisadores na pirólise de celulose microcristalina e celulose pré-tratada com ácido fosfórico. Segundo os autores, a presença de Nb_2O_5 aumentou o rendimento de bio-óleo nos testes com celulose parcialmente hidrolisada devido à maior concentração de sítios ácidos em relação a outros catalisadores. Na reação de celulose microcristalina, levoglucosano foi o produto principal, enquanto levoglucosenona foi predominante na pirólise de celulose pré-tratada com ácido fosfórico.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentado o material utilizado bem como a metodologia aplicada nos testes de caracterização da biomassa, na impregnação dos sais, nas análises termogravimétricas, na pirólise analítica e na unidade de pirólise rápida em leito fluidizado.

A Figura 3.1 apresenta o organograma dos testes realizados neste trabalho.

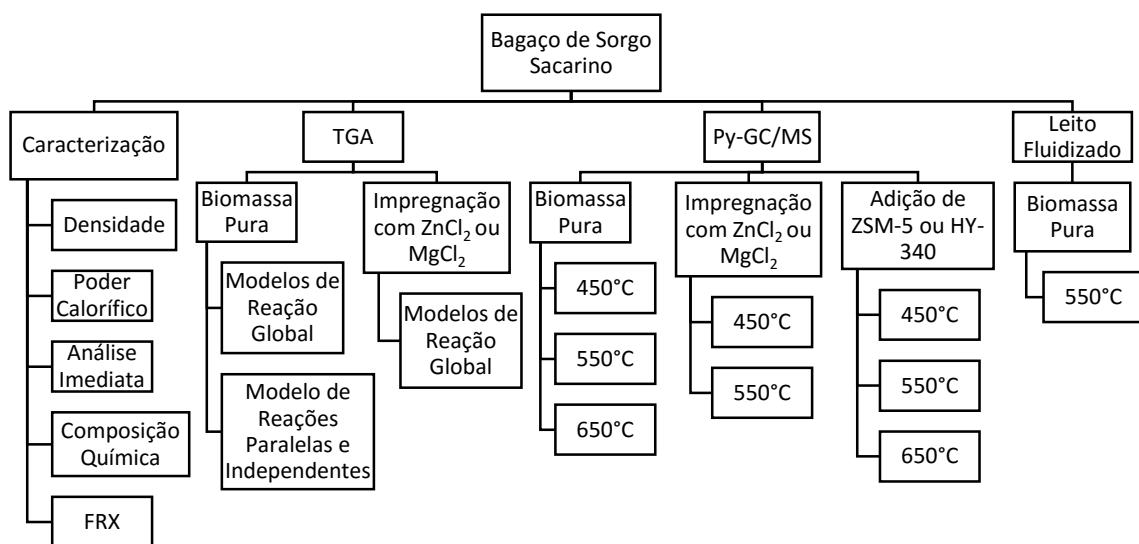


Figura 3.1 - Organograma de testes realizados.

Devido à complexidade de se determinar o efeito dos sais na decomposição de cada pseudo-componente de maneira individual, bem como o efeito da biomassa na decomposição do próprio cloreto, o modelo de reações paralelas e independentes não foi utilizado para o cálculo dos parâmetros cinéticos da biomassa impregnada com $ZnCl_2$ ou $MgCl_2$. A seguir é apresentada de forma mais detalhada a metodologia aplicada em cada teste.

3.1 MATERIAL UTILIZADO

3.1.1 Bagaço de sorgo sacarino

Neste trabalho foi utilizado um híbrido de sorgo sacarino que se encontra em desenvolvimento na empresa Monsanto. A preparação do bagaço de sorgo sacarino para a realização dos testes pode ser observada na Figura 3.2.



Figura 3.2 - Preparação do bagaço de sorgo sacarino.

Os colmos foram inicialmente cortados e esmagados em uma moenda para a retirada de grande parte do caldo. Em seguida foram submetidos à secagem em estufa

com circulação de ar durante 24 horas a 105°C e finalmente triturados em um moinho de facas para uma posterior classificação granulométrica. O bagaço utilizado, tanto nas análises termogravimétricas quanto na pirólise analítica, corresponde à fração passante pela peneira de 100 mesh. Esse procedimento é clássico nas análises térmicas, e tem como objetivo minimizar os problemas de transferência de calor e massa e também reduzir os gradientes de temperatura no interior da amostra (CARDOSO et al., 2011).

3.1.2 Aditivos inorgânicos e catalisadores

Algumas técnicas para promover o melhoramento do bio-óleo são geralmente empregadas, como a adição de sais inorgânicos à biomassa e a utilização de catalisadores para favorecer a formação de alguns compostos específicos ou menos oxigenados. Com este intuito, adicionou-se os seguintes sais e catalisadores:

- Cloreto de zinco (anidro P.A.), adquirido junto à Sigma Aldrich com pureza $\geq 98\%$;
- Cloreto de magnésio (hexahidratado), também adquirido junto à Sigma Aldrich com pureza $\geq 99\%$;;
- Pentóxido de nióbio hidratado HY-340, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM);
- Zeólita ZSM-5, comercializado pela Alfa Aesar.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Na caracterização do bagaço de sorgo sacarino, foi realizada uma série de análises, tanto físicas (densidades real e aparente) quanto químicas (poder calorífico superior, inferior e útil; análise imediata; análise elementar; composição química e fluorescência de raios X).

3.2.1 Densidade

3.2.1.1 *Densidade real*

Para a determinação da densidade real, o bagaço de sorgo sacarino foi previamente mantido em estufa a 105°C durante 24°C para que a umidade não influenciasse nos resultados. Posteriormente, a amostra foi colocada no equipamento onde foram realizados cinco testes e os resultados finais são as médias desses valores.

As análises foram realizadas em triplicata em um picnômetro a gás da marca Micromeritics, modelo Accupyc 1331 com sensibilidade de 10^{-4}g/cm^3 , tendo o hélio como inerte.

O picnômetro determina o volume da amostra pela mudança de pressão observada no gás hélio, que se expande de uma câmara contendo a amostra para a outra sem amostra. Com a massa da amostra já conhecida, determina-se a densidade real. A densidade determinada pelo picnômetro é a densidade real calculada pela razão entre a massa da amostra e o volume que ela ocupa (SANTANA JÚNIOR, 2013).

3.2.1.2 *Densidade aparente*

A determinação da densidade aparente do bagaço de sorgo sacarino foi realizada através da técnica de picnometria líquida. Para isso utilizou-se como líquido o éter de petróleo (densidade $0,645\text{ g/cm}^3$), pois o fluido deve ser mais leve que a amostra. Primeiramente, mediu-se a massa do picnômetro vazio. Em seguida, adicionou-se água desionizada no picnômetro até o menisco, mediu-se a massa e a temperatura para calibrar o volume do picnômetro. A água então foi retirada e o picnômetro foi seco em estufa a 105°C. Posteriormente, adicionou-se uma pequena quantidade de amostra ao picnômetro previamente pesado. O éter de petróleo foi então adicionado até a metade do volume do picnômetro, que foi agitado com bastão de vidro para eliminar bolhas de ar. Após a retirada de possíveis bolhas de ar, completou-se o volume do picnômetro com éter de petróleo e a massa foi registrada.

A massa do éter de petróleo adicionado foi obtida pela diferença entre a massa do picnômetro com éter e sólidos e a massa do picnômetro apenas com sólidos. Com a massa do éter e sua densidade encontrou-se o volume de éter adicionado.

A densidade aparente do bagaço de sorgo sacarino foi calculada segundo a Equação (3.1):

$$\rho_{ap} = \frac{m_{sol}}{V_p - V_e} \quad (3.1)$$

3.2.2 Poder calorífico superior, inferior e útil

O poder calorífico é uma propriedade essencial para se determinar a qualidade de um combustível. Quando uma biomassa é utilizada para geração de energia, a umidade influencia negativamente na quantidade de calor liberado durante a queima, diminuindo a eficiência energética, uma vez que parte da energia liberada é utilizada para evaporar a água relativa ao teor de umidade, diminuindo o poder calorífico (LIMA, 2010).

Define-se poder calorífico superior como a quantidade de calor liberado pela combustão da biomassa, de modo que a água proveniente desta queima esteja em estado líquido (volume constante). O poder calorífico inferior é a quantidade de calor liberado pela combustão, de modo que a água proveniente da queima esteja em estado gasoso (volume variável). Já o poder calorífico líquido ou útil pode ser definida pela quantidade de calor liberada pela combustão, em que a água proveniente da queima esteja em estado gasoso (volume variável), descontando-se a energia necessária para evaporar a água referente à umidade da biomassa (LIMA, 2010).

A determinação do poder calorífico superior teve como base a norma ABNT NBR 8633/84 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1984). O bagaço de sorgo sacarino foi peneirado, utilizando-se uma fração inferior a 100 µm nas análises. Em seguida, a amostra foi seca em estufa a 105°C. As análises foram realizadas em tréplica no Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras em um calorímetro da marca IKA, modelo C200.

3.2.3 Análise imediata

O teor de umidade, em base seca, foi obtido pesando-se 1 g da amostra em um cadinho de porcelana sem tampa. Em seguida, a amostra foi colocada em estufa a $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ até que a massa permanecesse constante. A amostra foi então retirada da estufa e colocada em um dessecador para pesagem após o resfriamento.

Para determinação do teor de materiais voláteis, foi colocado 1 g de amostra isenta de umidade e com granulometria inferior a 0,21 mm e superior a 0,15 mm em um cadinho de porcelana com tampa, previamente seco e tarado. O cadinho foi colocado no interior da mufla previamente aquecida a $900 \pm 10^{\circ}\text{C}$ e deixado por 7 min. Em seguida, a amostra foi retirada, resfriada no dessecador e a massa final foi determinada. O teor de voláteis foi calculado por diferença entre as massas inicial e final.

Na determinação do teor de cinzas, inicialmente, foi utilizado 1 g de bagaço de sorgo sacarino isento de umidade e de granulometria inferior a 0,21 mm em um cadinho com tampa previamente seco e tarado. Em seguida, o cadinho com a amostra foi acondicionado no interior da mufla previamente aquecida a $700 \pm 10^{\circ}\text{C}$. O cadinho permaneceu na mufla até a completa decomposição da amostra. Em seguida, a amostra foi retirada, resfriada no dessecador e a massa final foi determinada. O teor de cinzas também foi calculado por diferença entre as massas inicial e final.

O teor de carbono fixo foi determinado por diferença entre 100% e a soma dos teores de umidade, materiais voláteis e cinzas.

3.2.4 Análise elementar

A análise elementar foi realizada utilizando o equipamento fabricado pela Perkin Elmer, Elemental Analyser modelo 2400 CHNS de acordo com a norma ASTM D3176, sendo a temperatura de combustão do material de 925°C , em presença de oxigênio puro. Os gases produzidos durante a combustão foram separados pela coluna e identificados por detector de condutividade térmica. Três amostras foram analisadas, cada uma com aproximadamente 2 mg, sendo o resultado final um 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 da amostra.

3.2.5 Composição química

A medida do teor de extrativos foi realizada através de três extrações sucessivas, utilizando como solvente uma mistura de álcool etílico e tolueno (2:1), álcool etílico e água quente, respectivamente (MORAIS et al., 2005).

Para a determinação do teor de lignina, foi realizada uma hidrólise ácida com ácido sulfúrico em duas etapas: uma a baixa temperatura e alta concentração e outra a alta temperatura e baixa concentração (GOUVEIA et al., 2009).

O teor de holocelulose foi calculado por diferença, considerando o total da amostra e os teores de lignina e extrativos determinados anteriormente.

As análises de composição química foram realizadas no laboratório do Departamento de Ciências Florestais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo (ESALQ/USP).

3.2.6 Fluorescência de raios X

A técnica analítica nuclear de fluorescência de raios X (XRF) tem sido utilizada para a avaliação quantitativa da composição química em vários tipos de amostras. A análise multi-elementar instrumental por fluorescência de raios X é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitados (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A análise por fluorescência de raios X é um método baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra (KLOCKENKÄMPER e BOHLEN, 2014). Os raios X emitidos por tubos de raios X ou raios gama por uma fonte radioativa, excitam os elementos constituintes, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas

intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

As análises foram realizadas na Faculdade de Engenharia Química da UFU em triplicata em um espectrômetro de fluorescência de Raios-X Bruker modelo S8 TIGER.

3.3 ADIÇÃO DOS SAIS À BIOMASSA

Na preparação das amostras com aditivos inorgânicos considerou-se a umidade da biomassa. Para o cálculo do teor de umidade, o material foi mantido em estufa a 60°C, tendo sido adotada esta temperatura baixa de secagem para evitar a volatilização de componentes orgânicos presentes na biomassa. O valor de umidade encontrado foi de 6,1 \pm 0,7%, em base seca. Os cloretos de zinco e de magnésio foram adicionados à biomassa nas concentrações mássicas de 5, 10 e 20% (tendo sido descontada a quantidade de água no MgCl₂), concentrações próximas às utilizadas por Lu et al. (2011a).

Para se adicionar os sais inorgânicos à biomassa, a respectiva quantidade de aditivo foi pesada em um bêquer e a ela foram adicionados 50 ml de água deionizada a 70°C. A solução gerada foi transferida para um bêquer com a quantidade de biomassa calculada. Durante o processo de adição das soluções de sal foi realizada a mistura constante com agitador magnético para assegurar uma distribuição uniforme. Os bêqueres com biomassa, aditivo inorgânico e água foram mantidos em estufa à 40°C durante 24 h, posteriormente 60°C durante 24 h e 105°C durante 2 h para evaporação lenta da água. A evaporação lenta da umidade da amostra foi adotada para reduzir eventuais problemas de degradação da biomassa e arraste dos cloretos durante a etapa de secagem (CARDOSO, 2012).

3.4 ADIÇÃO DOS CATALISADORES À BIOMASSA

As amostras para os testes de Py-GC/MS foram preparadas misturando fisicamente o bagaço de sorgo sacarino e o catalisador nas razões bagaço/catalisador (1:1), (1:2), (1:5) e (1:10). Algumas propriedades físicas dos dois catalisadores são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades físicas dos catalisadores.

Catalisador	Composição	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Densidade (g/cm ³)
ZSM-5	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (23:1)	425	0,25	2,11
HY-340	80 ± 5% Nb ₂ O ₅	180	0,18	4,18

Na etapa de ativação dos catalisadores, a zeólita ZSM-5 foi calcinada a 650°C durante 6 horas e o HY-340 foi calcinada a 650°C durante 2 horas, ambas as amostras foram armazenadas em um dessecador (WANG et al., 2013; ZHANG et al., 2013a).

A distribuição do tamanho de partículas de ZSM-5 e HY-340 foi determinada por via úmida em um analisador de tamanho de partícula por difração laser Mastersizer 2000 utilizando-se água como dispersante. A morfologia das partículas foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JSM-5800 LV. A distribuição do tamanho de partículas de ZSM-5 e HY-340 e a micrografia são mostradas nas Figuras 3.3 e 3.4, respectivamente.

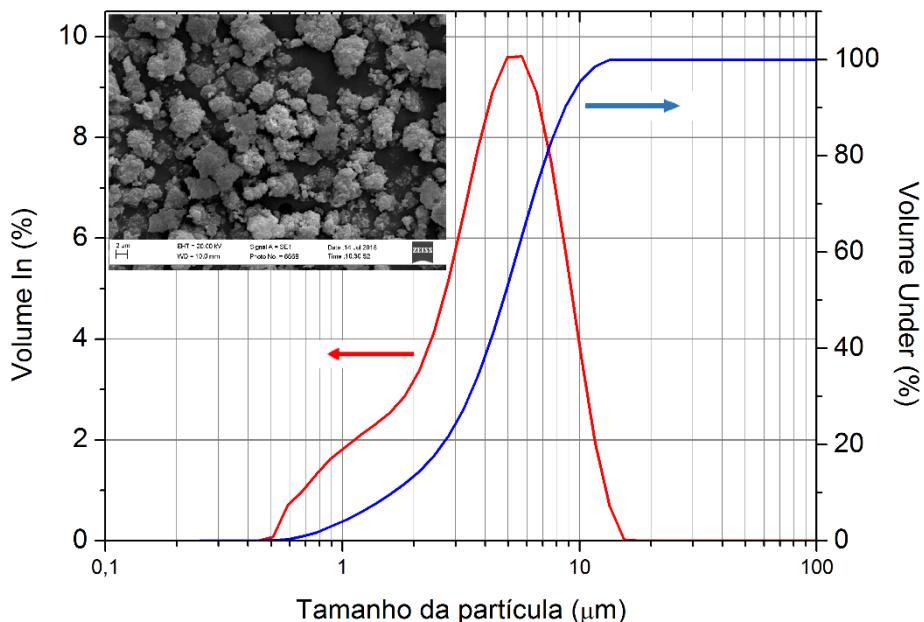


Figura 3.3 - Distribuição do tamanho de partículas e micrografia (ampliação de 5000x) da ZSM-5.

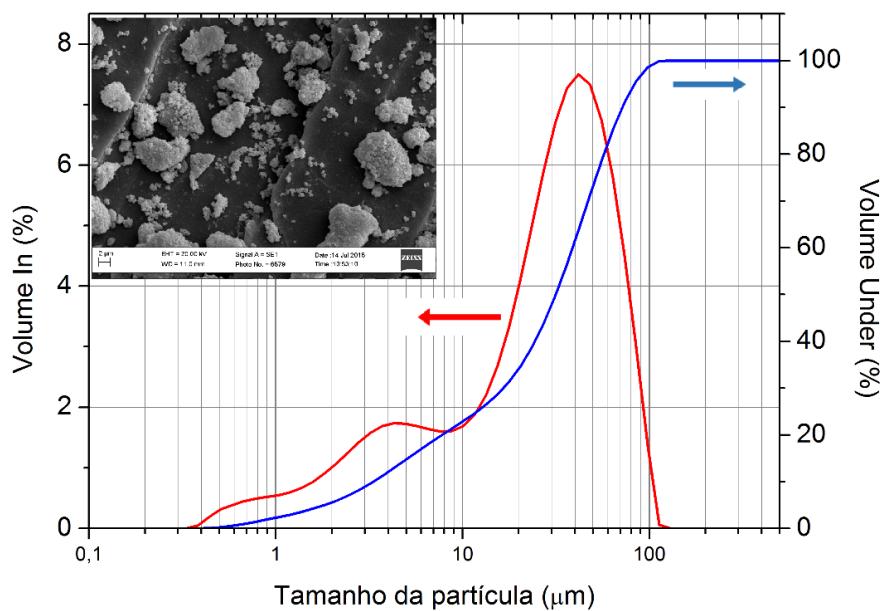


Figura 3.4 - Distribuição do tamanho de partículas e micrografia (ampliação de 5000x) da HY-340.

Na Figura 3.3 a distribuição acumulativa para a análise de difração de raio laser mostra que o d_{50} (Volume Under = 50%) da zeólita ZSM-5 é de 4,76 μm e que a maior fração de partículas possui diâmetro de aproximadamente 6,57 μm . Em relação ao ácido nióbico HY-340, a Figura 3.4 mostra que o d_{50} para a amostra é de 31,58 μm e que a maior fração de partículas da amostra possui um diâmetro de aproximadamente 41,73 μm .

3.5 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Os ensaios termogravimétricos do bagaço de sorgo sacarino, tanto puro quanto impregnado com sais, foram realizados em um analisador modelo TGA/DTA DTG-60H da Shimadzu, que possui uma balança analítica com sensibilidade de 10^{-6} g e apresenta sensibilidade de $0,1^\circ\text{C}$ para as medidas de temperatura. As medidas foram executadas usando nitrogênio como gás de purga, vazão de 30 mL/min. Amostras de aproximadamente 6 mg foram analisadas nos testes.

Inicialmente, o material foi aquecido a 100°C , com taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$ (a taxa máxima de operação do equipamento), e mantido a essa temperatura por 30 minutos para eliminar a umidade. Após a secagem, o material foi aquecido a 900°C

nas taxas de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min. Diferentes taxas de aquecimento foram empregadas na tentativa de minimizar efeitos de transferência de calor e massa nos cálculos de parâmetros cinéticos. Além disso, todos os testes foram feitos em triplicata (observou-se boa repetibilidade dos resultados). Dados de massa, tempo e temperatura foram registrados usando o *software* do equipamento, gerando dados de perda de massa (TG) e perda diferencial de massa (DTG). Os dados referentes aos primeiros 30 minutos de reação não foram processados, assim as variações de massa devido à perda de água não foram consideradas.

A partir dos dados de perda de massa das amostras com o tempo e a temperatura, registrados usando o *software* do TGA, foi possível determinar os valores de energia de ativação aparente para os modelos de reação global de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa. As energias de ativação para os modelos de reação global foram calculadas através de regressões lineares realizadas no software Statistica 7.

O modelo de reações paralelas e independentes foi implementado no *software* Scilab, Versão 5.4.1. Os algoritmos para a resolução desse modelo estão disponíveis no Apêndice A, assim como uma explicação geral da resolução. Os algoritmos utilizados foram os mesmos utilizados por Cardoso (2012), implementados com auxílio do Prof. Luís Cláudio Oliveira Lopes (FEQUI/UFU) e da então doutoranda Nádia Guimarães Sousa (PPGEQ/UFU).

3.6 PIRÓLISE ANALÍTICA

A pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino, tanto puro quanto impregnado com sais ou misturado com catalisadores, foi realizada em um micropirolosador CDS 5200. Uma pequena quantidade (μg) de bagaço de sorgo sacarino foi inserida em um capilar de quartzo. Para impedir que a amostra se movimentasse e assim permanecesse no centro do capilar foi utilizada lã de vidro (inerte), como pode ser observado no esquema da Figura 3.5. A amostra foi posicionada na resistência de platina e levada ao micropirolosador. O preparo das amostras era realizado utilizando-se luva de latex sem talco, para evitar a contaminação do tubo de quartzo. O gás inerte empregado foi Hélio (pureza 99.999). A taxa de aquecimento utilizada nas análises foi de 20°C/ms. As temperaturas adotadas para a pirólise foram de 450°C, 550°C e 650°C, temperaturas de reação que se encontram na

faixa usualmente utilizadas na pirólise de biomassa (CARDOSO e ATAÍDE, 2013; LU et al., 2011a). Após atingir a temperatura final, a resistência do pirolisador permaneceu aquecida por 10 segundos.

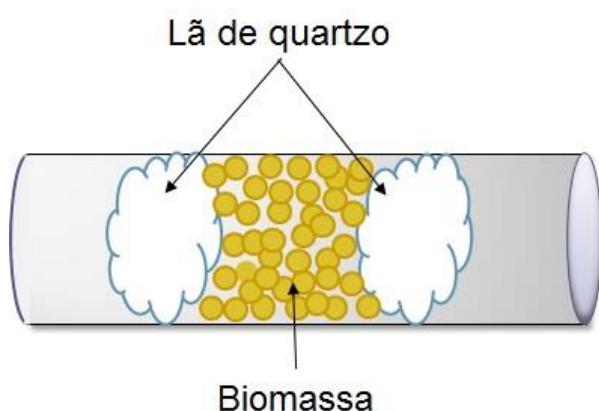


Figura 3.5 - Esquema do capilar de quartzo contendo a biomassa.

A interface do pirolisador foi programada para permanecer a 75°C na condição de *stand by* e ser aquecida a 300°C no momento da pirólise; após o aquecimento a temperatura de 300°C foi mantida por 1 minuto. A linha de transferência pirolisador/CG e a válvula do pirolisador permaneceram a 350°C. Para cada amostra, as análises foram realizadas ao menos três vezes para garantir a repetibilidade dos resultados.

Após cada micropirólise realizada, o tubo de quartzo vazio era limpo utilizando-se a função *clean* do pirolisador (1000°C durante 5s), para eliminar possíveis resíduos orgânicos que estivessem depositados. Após três análises de micropirólise era realizada uma análise em branco (sem biomassa no pirolisador) para promover a limpeza da interface do pirolisador, da linha de transferência e da coluna de separação. A Figura 3.6 apresenta o sistema de pirólise analítica.

Os produtos de pirólise obtidos foram analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC/MS QP 2010 Plus da Shimadzu). Hélio (pureza 99.999) foi o gás empregado nas análises. Os vapores foram injetados no cromatógrafo após a divisão com razão de 200:1. A velocidade linear programada foi de 45 cm/s. A vazão de purga utilizada foi de 3 ml/min. A temperatura inicial do programa do forno do cromatógrafo foi de 40°C e essa temperatura foi mantida por 2 min, em seguida sendo elevada até 280°C a uma taxa de 10°C/min. A temperatura de injeção foi de 280°C e a da interface cromatógrafo/espectrômetro, 300°C.

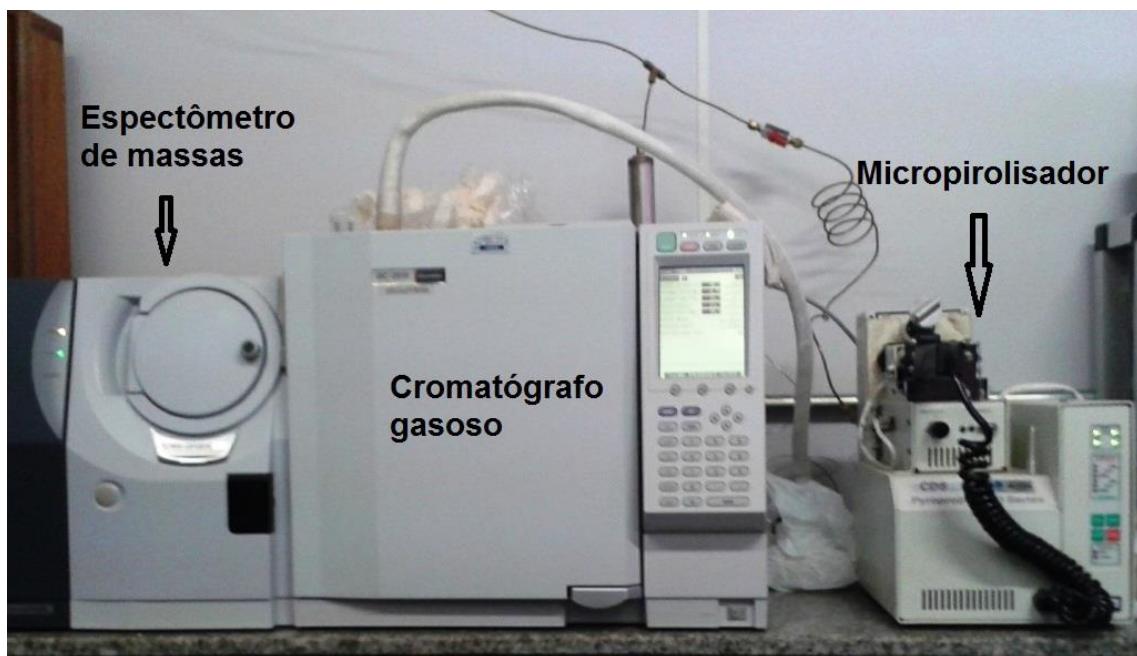


Figura 3.6 - Sistema de pirólise analítica.

A coluna Rtx-Wax com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme foi utilizada para a separação dos componentes presentes nos vapores. A fonte de ionização foi programada para operar com energia de ionização de 70 eV e temperatura da fonte de íons de 250°C. O processamento de dados foi realizado com o auxílio da biblioteca de compostos NIST Versão 05. Apenas os compostos com índice de similaridade maior que 80% foram registrados, seguindo procedimento similar ao adotado em trabalhos anteriores (CARDOSO et al., 2011; CARDOSO e ATAÍDE, 2013)

3.7 UNIDADE DE PIRÓLISE RÁPIDA EM LEITO FLUIDIZADO

A unidade experimental de pirólise em reator de leito fluidizado utilizada neste trabalho foi desenvolvida na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia durante o doutorado de Oliveira (2015), sendo composta por um reator de aço inoxidável 304; com 5 mm de espessura; 1,2 m de altura; 7,8 cm diâmetro interno na parte inferior e uma expansão na parte superior do leito para 12,7 cm. O esquema da unidade é apresentado na Figura 3.7.

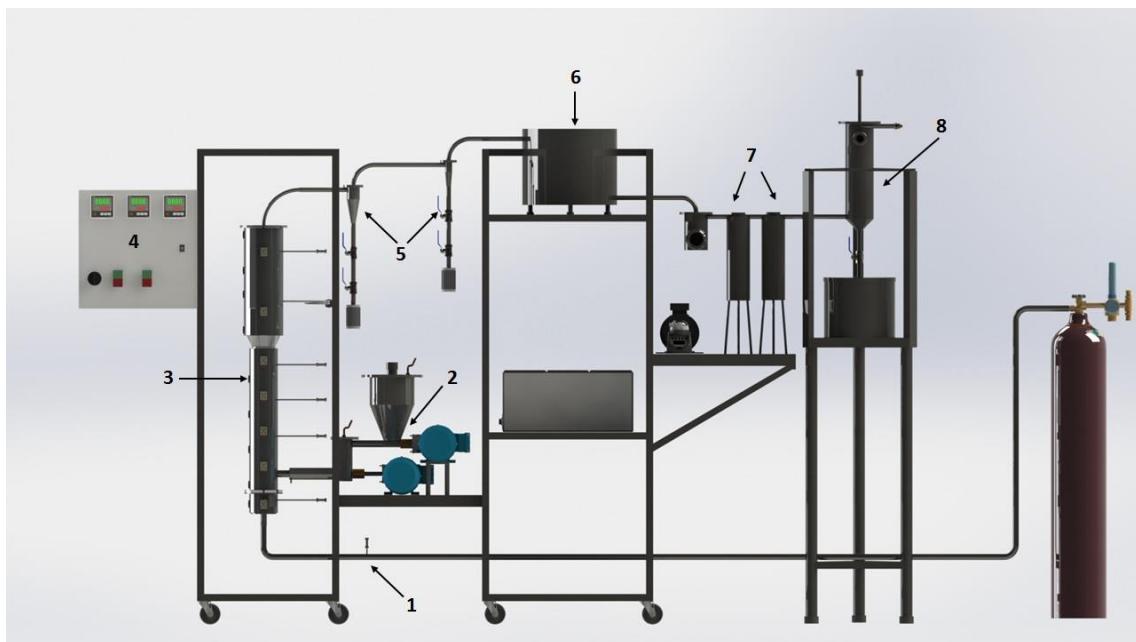


Figura 3.7 – Esquema da unidade de pirólise em leito fluidizado.

Sendo:

1 – Transdutor de velocidade;

2 – Alimentador;

3 – Leito fluidizado;

4 – Painel de instrumentação;

5 – Ciclone;

6 – Condensador helicoidal;

7 – *Cold-trap*;

8 – Lavador de gás.

A velocidade do gás de fluidização na entrada do leito foi medida utilizando-se um transdutor de velocidade com sinal de saída de voltagem de 1 – 5 V. O sistema de alimentação é composto por dois alimentadores helicoidais em série. O primeiro estágio é formado por uma rosca sem fim de 40 cm de comprimento, com diâmetro interno de 1,8 cm, conectada ao silo de armazenamento da biomassa. A rosca sem fim foi acoplada

a um motor de indução trifásico de $\frac{1}{2}$ CV, 1700 rpm e 220 V, para o controle da taxa de alimentação. O segundo estágio, que recebe a biomassa oriunda do primeiro estágio, é formado por uma rosca sem fim com as mesmas características da anterior e tem como função promover a entrada de biomassa no interior do reator. A segunda rosca sem fim foi acoplada a um motor de indução trifásico de 1 CV, 3470 rpm e 220 V. O segundo estágio opera com rotações maiores, visando superar o gradiente de pressão existente no interior do reator causado pelo gás de fluidização (OLIVEIRA, 2015).

A biomassa foi armazenada em um silo de aço inoxidável com 30 cm de altura e 15 cm de diâmetro interno conectado ao primeiro estágio. A taxa máxima de alimentação do reator foi de 1 kg/h (OLIVEIRA, 2015). A Figura 3.8 mostra o sistema de alimentação.

Para o aquecimento do reator foram utilizadas seis resistências elétricas tipo coleira, que contornam a parede externa do reator operando a uma temperatura de 550°C, com potência individual de 1900 W e 220 V. O painel de instrumentação é composto por três controladores de temperatura (NOVUS – N3000). Foram definidas três regiões de aquecimento, com o objetivo de minimizar o gradiente de temperatura ao longo do reator. Cada região foi mantida na mesma temperatura de reação, sendo cada temperatura controlada de forma independente. Foi utilizado uma placa de aquisição de dados da *National Instruments*, modelo USB 6251 Series DAQ 16 *analog inputs*. Os sinais foram processados e analisados em um computador com o auxílio do *software LabVIEW* (OLIVEIRA, 2015).



Figura 3.8 - Sistema de alimentação.

No corpo do reator foram instalados cinco termopares do tipo K duplo para monitoramento da temperatura. Os termopares foram inseridos a uma profundidade de 1 cm no interior do reator. Para o controle do *set-point*, três dos termopares foram conectados aos três controladores de temperatura mencionados anteriormente. Já para o monitoramento da pressão dos vapores no interior do leito foi utilizado um transdutor de pressão relativa (FESTO, modelo SPTW-P6R-G14-VD-M12) que opera em uma faixa de 0 a 6 bar, com sinal de saída de 0,1 – 10 V. Junto à base do reator tem-se uma placa de orifício com uma tela com abertura de 100 μm , que funciona tanto como um distribuidor de gás quanto para a sustentação dos sólidos no interior do reator (OLIVEIRA, 2015). O reator, juntamente com os termopares e o transdutor de pressão é apresentado na Figura 3.9.

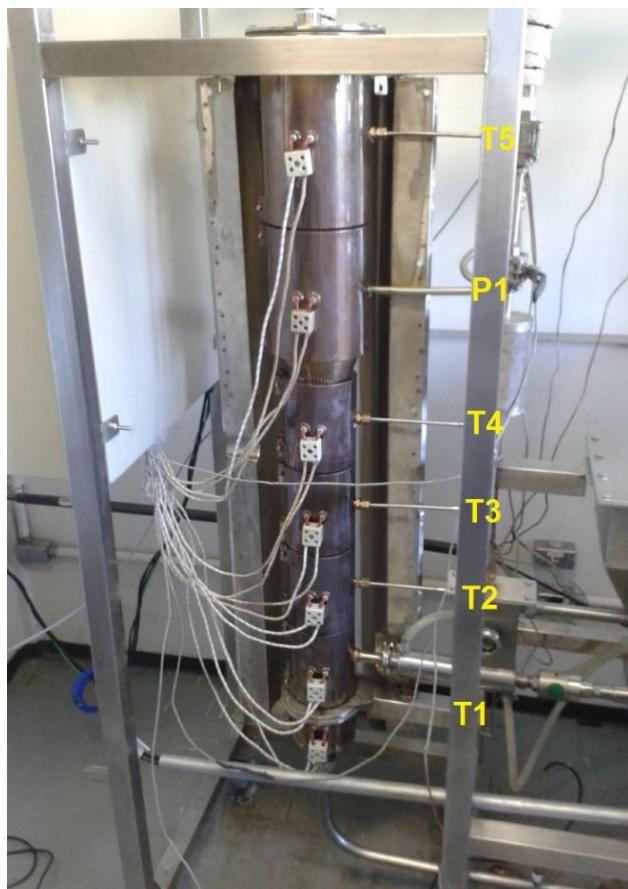


Figura 3.9 - Reator de leito fluidizado: termopares (T1, T2, T3, T4 e T5); transdutor de pressão (P1).

O sistema de separação gás sólido, conectado à saída do reator, é composto por dois ciclones *Stairmand* de diferentes tamanhos em série. O primeiro, de maior dimensão característica ($d_{C1} = 50$ mm), teve como finalidade a remoção dos sólidos maiores

presentes nos vapores gerados pelo processo de pirólise. Estes sólidos maiores foram coletados no *underflow* do primeiro estágio e os vapores, juntamente com os sólidos mais finos não coletados que saem do *overflow* desse estágio, foram direcionados a um segundo ciclone. Esse segundo ciclone, com dimensão característica menor ($d_{C2} = 25$ mm), tem como objetivo a remoção dos sólidos mais finos presentes nos vapores. Conectados ao *underflow* de cada ciclone, tem-se duas válvulas de esfera que permitem a retirada dos sólidos, sem alterar a pressão de operação do leito fluidizado, ligadas a um filtro coletor de *char*. Todas as conexões são de aço inoxidável 304. A Figura 3.10 apresenta o sistema de separação gás-sólido (OLIVEIRA, 2015).

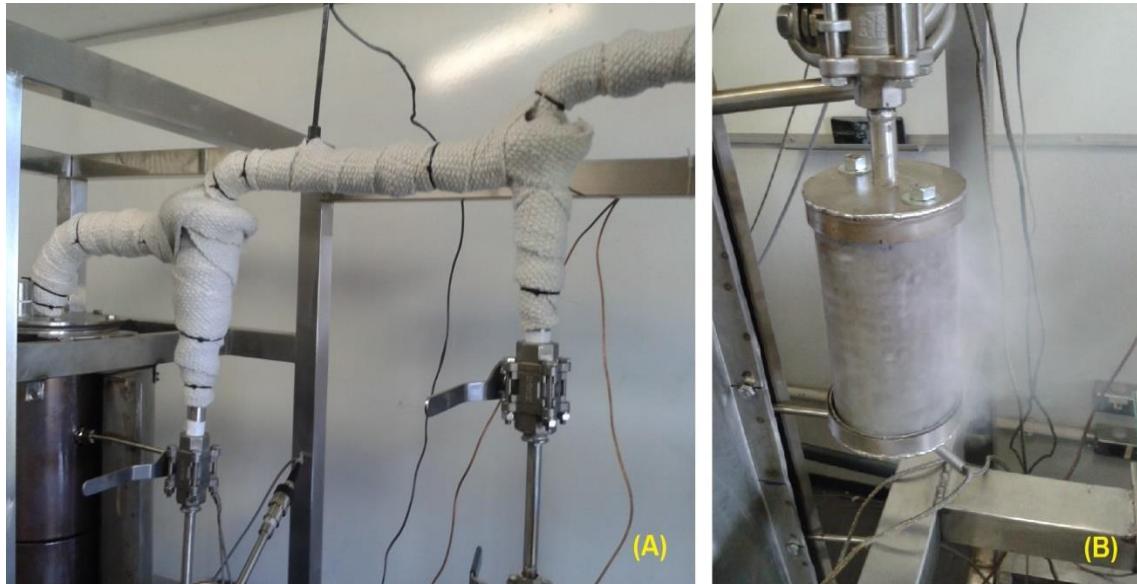


Figura 3.10 - Sistema de separação gás-sólido: (A) ciclones; (B) filtro coletor de *char*.

O sistema de condensação é composto primeiramente por um condensador helicoidal formado por um tanque de aço inox com capacidade de 30 l e uma serpentina com 9 espirais de 1/4" de diâmetro interno (Figura 3.11). O resfriamento do tanque foi realizado com a utilização de gelo (OLIVEIRA, 2015).

Após o condensador helicoidal tem-se um sistema com dois condensadores tipo “*cold-trap*” (Figura 3.12). O primeiro *cold-trap* foi resfriado com gelo e o segundo com nitrogênio líquido a -120 °C.



Figura 3.11 - Condensador helicoidal.



Figura 3.12 - Condensadores *cold-trap*.

Para a remoção dos vapores que não foram condensados no sistema de condensação, foi instalado um lavador de gás com recheio, que possui um tanque de armazenamento com uma capacidade de aproximadamente 18 l (OLIVEIRA, 2015). O lavador de gás é mostrado na Figura 3.13.

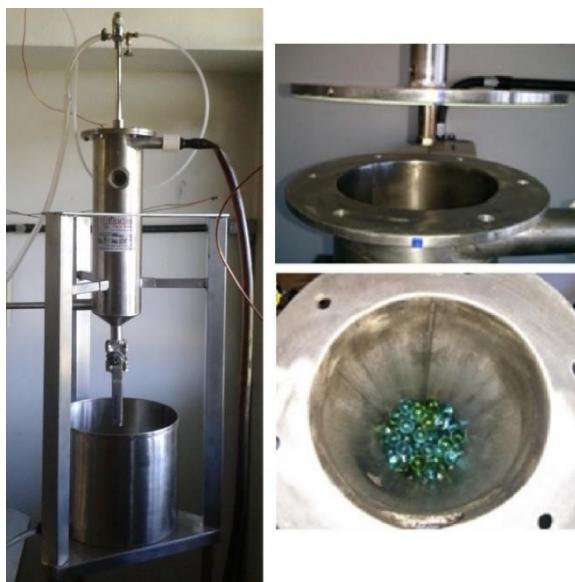


Figura 3.13 - Lavador de gás.

3.7.1 Procedimento experimental da unidade em leito fluidizado

Primeiramente o reator foi carregado com 1,5 kg de areia passante pela peneira de 600 μm e retida na peneira de 300 μm . Foi adotada uma temperatura de 550°C para os testes, temperatura esta usualmente utilizada na pirólise rápida. A velocidade de mínima fluidização adotada nos testes foi de 0,22 m.s^{-1} . Esta velocidade de fluidização encontra-se acima da velocidade de mínima fluidização, que foi determinada por Oliveira (2015), cujo valor obtido foi de 0,18 m.s^{-1} , através do método 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. A biomassa, passante pela peneira de 1000 μm e retida na peneira de 500 μm , 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. A biomassa foi alimentada ao reator a uma taxa de 1,0 kg.h^{-1} .

A taxa de alimentação da biomassa foi determinada variando-se a rotação do motor que controla a alimentação (1º estágio). A rotação do 2º estágio, responsável pela introdução da biomassa no reator, foi mantida constante. Foram adotadas rotações de 250, 500, 750, 1000, 1250 e 1500 rpm. A biomassa foi coletada durante 5 min e depois sua

massa foi determinada. A curva de calibração para a taxa de alimentação encontra-se na Figura 3.14.

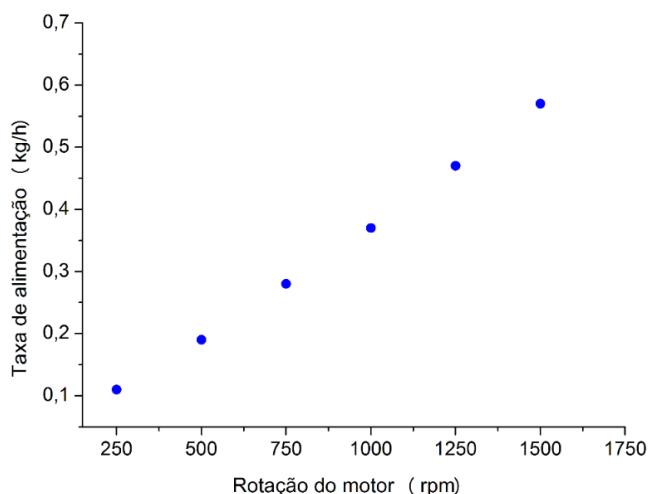


Figura 3.14 - Taxa de alimentação em função da rotação do 1º estágio.

3.7.2 Identificação dos principais produtos da pirólise rápida de bagaço de sorgo sacarino em reator de leito fluidizado via GC/MS

O bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida de bagaço de sorgo na unidade em leito fluidizado foi analisado por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC/MS QP 2010 Plus da Shimadzu). Primeiramente, o bio-óleo foi diluído em metanol e depois injetado no cromatógrafo com o auxílio de um auto-injetor. O *split* utilizado foi de 30:1. A velocidade linear programada foi de $25,6 \text{ cm.s}^{-1}$. Hélio (pureza 99.999) foi o gás empregado nas análises. A vazão de purga utilizada foi de 3 ml/min. A temperatura inicial do programa do forno do cromatógrafo foi de 45°C e essa temperatura foi mantida por 4 min, em seguida foi elevada até 280°C a uma taxa de $3^\circ\text{C}.min^{-1}$. A temperatura de injeção foi de 250°C e a da interface cromatógrafo/espectrômetro, 275°C . A coluna Rtx-1701 com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e $0,25\mu\text{m}$ de espessura do filme foi utilizada para a separação dos componentes presentes nos vapores. Esta coluna apresenta uma melhor separação dos compostos identificados, possibilitando uma melhor identificação dos produtos obtidos na pirólise rápida de biomassa. A temperatura da fonte de íons de 200°C . O processamento de dados foi realizado com a biblioteca de compostos NIST Versão 05. Assim como o procedimento adotado nos testes de pirólise analítica, apenas os compostos com índice de similaridade maior que 80% foram registrados (CARDOSO et al., 2011; CARDOSO e ATAÍDE, 2013).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização da biomassa, das análises termogravimétricas, da pirólise analítica e dos testes na unidade de pirólise rápida em leito fluidizado obtidos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE SORGO SACARINO

4.1.1 Densidades real e aparente

A densidade aparente estimada por picnometria utilizando-se éter de petróleo foi de $0,87 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$. Os resultados da densidade real para o bagaço de sorgo sacarino, analisados para três faixas de tamanho, são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Densidade real para diferentes tamanhos de bagaço de sorgo.

Tamanho	Densidade real (g/cm^3)	Desvio padrão (g/cm^3)
-0,149 μm	1,32	0,0023
-0,149 μm +0,420 μm	1,30	0,0042
-0,420 μm +0,707 μm	1,29	0,0051

Nos resultados apresentados na Tabela 4.1 pode-se observar que não houve uma diferença significativa nos valores de densidade real com a variação de tamanho do bagaço.

4.1.2 Poder calorífico superior, inferior e útil

A Tabela 4.2 apresenta os valores de poder calorífico superior, inferior e útil para o bagaço de sorgo sacarino livre de umidade.

Tabela 4.2 - Poder calorífico superior, inferior e útil para o bagaço de sorgo sacarino.

Poder Calorífico	Valor (MJ/kg)
Superior	19,04
Inferior	17,76
Útil	15,15

Em relação a outros tipos de biomassa, o bagaço de sorgo sacarino apresenta um poder calorífico superior relativamente alto se comparado ao resíduo de tabaco, que apresenta poder calorífico superior de 12,28 MJ/kg (CARDOSO et al., 2011) e próximo ao encontrado na madeira de álamo e de salgueiro, que apresentam valores de 18,50 e 17,30 MJ/kg, respectivamente (MCKENDRY, 2002b) e do talo de algodão 16,90 MJ/kg (VAMVUKA et al., 2003).

4.1.3 Análise imediata

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados de análise imediata do bagaço de sorgo sacarino. São mostrados os valores médios (análises realizadas em triplicata) e os respectivos desvios padrão dos teores de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo.

Tabela 4.3 - Análise imediata do bagaço de sorgo sacarino.

Análise Imediata	Porcentagem (%)
Umidade (base seca)	6,1 ± 0,70
Cinzas	2,80 ± 0,05
Material volátil	74,46 ± 0,15
Carbono fixo	16,64 ± 0,06

Observa-se na Tabela 4.3 que o bagaço de sorgo sacarino possui altos teores de voláteis e de carbono fixo e baixo teor de cinzas, características desejáveis para uma biomassa a ser pirolisada. O bagaço de sorgo sacarino apresentou um teor de cinzas próximo ao obtido por Yin et al. (2013), que foi de 3,53%, e menor em relação ao encontrado por Cardoso et al. (2011), que foi de 17,0%. Em comparação com outros tipos de biomassa, o sorgo sacarino apresentou um teor de cinzas relativamente baixo: 17,04% para o resíduo de tabaco (CARDOSO et al., 2011), 7,1% para a palha de milho (TORTOSA MASÍA et al., 2007) e 18,6% para a palha de arroz (THY et al., 2000).

O teor de cinzas é um fator que influencia no rendimento dos produtos líquidos formados. Um alto teor de cinzas pode conduzir a uma maior formação de água e gás à custa de compostos orgânicos líquidos (SANTANA JÚNIOR, 2013).

4.1.4 Análise elementar

Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados da análise elementar para o bagaço de sorgo sacarino, os quais fornecem os principais elementos constituintes e sua proporção presente na amostra.

Tabela 4.4 - Análise elementar para o bagaço de sorgo sacarino.

Elemento	Porcentagem (%)
C	41,72
H	6,32
N	0,55
S	0,15
O	51,26

Os resultados mostram que o bagaço de sorgo sacarino apresenta como componente principal o oxigênio. A porcentagem de oxigênio determinada é maior que a encontrada por Cardoso et al. (2011), que obteve os seguintes resultados para a análise elementar de bagaço de sorgo: 68,33% de C, 8,64% de H, 0,08% de N, 0,14% de S e 22,81% de O. Esta discrepância pode ser atribuída à origem diferente das biomassas. Já nos testes de Yin et al. (2013), os valores encontrados foram mais próximos dos obtidos neste trabalho (45,71% de C, 5,80% de H, 0,33% de N e 48,16% de O).

O teor de oxigênio mais elevado em uma biomassa indica que ela terá uma maior reatividade térmica (HAYKIRI-ACMA e YAMAN, 2008). Além disso, uma maior quantidade de oxigênio no bio-óleo pode significar uma maior acidez, o que é uma característica indesejada.

4.1.5 Composição química

A Tabela 4.5 apresenta as porcentagens de holocelulose (celulose e hemicelulose), lignina solúvel, lignina insolúvel e extrativos para o bagaço se sorgo sacarino.

Tabela 4.5 - Resultados de composição química para o bagaço de sorgo sacarino.

Componente	Porcentagem (%)
Holocelulose	39,33
Lignina solúvel	1,05
Lignina insolúvel	9,62
Extrativos	46,08

Pode-se observar que ao contrário de outros tipos de biomassa, como o sabugo de milho, que apresenta 2,6% de extrativos (BRANCA et al., 2010) e o bagaço de cana-de açúcar, que apresenta 6,1% (GOUVEIA et al., 2009), a quantidade de extrativos pode ser considerada elevada. Isto pode ser atribuído à grande proporção de carboidratos (glicose, arabinose, galactose, etc.) e outros compostos orgânicos solúveis em água presentes na biomassa, já que não houve nenhuma etapa de lavagem do bagaço para a retirada total do caldo.

4.1.6 Fluorescência de raios X

Os resultados da fluorescência de raios X são apresentados na Tabela 4.6. O elemento químico com a maior porcentagem encontrada foi o potássio. Nota-se também que as quantidades tanto de magnésio quanto de zinco na biomassa pura são baixas, o que favorece a utilização desses sais no estudo da degradação térmica e da pirólise do sorgo sacarino.

Tabela 4.6 - Resultados da fluorescência de raios X para o bagaço de sorgo sacarino.

Elemento	Porcentagem (%)
K	4,70
Cl	1,51
Ca	0,29
Si	0,17
Fe	0,15
P	0,15
S	0,13
Zn	0,05
Mg	0,04
Cu	0,01
Br	0,01
Mn	0,01

4.2 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

A seguir são apresentados os resultados referentes às análises termogravimétricas e cálculos dos parâmetros cinéticos para o bagaço de sorgo sacarino puro e impregnado com sais, bem como o perfil de degradação dos sais puros. Os experimentos foram realizados em triplicata para cinco taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 25 °C/min). As curvas TG e DTG para diferentes taxas de aquecimento do bagaço puro são apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

São observados nas curvas DTG da Figura 4.2 dois picos distintos próximos de 225°C e 342°C na fibra pura. O pico a 225°C encontra-se na faixa de decomposição da hemicelulose de acordo com Shen et al. (2010), enquanto o pico a 342°C pode ser atribuído principalmente à decomposição da celulose (VAMVUKA et al., 2003). O pico referente a degradação da lignina não pode ser plenamente visualizado, ele aparece praticamente sobreposto aos outros dois picos. A parte final da curva, após o segundo pico, corresponde à degradação de parte da lignina, que se decompõe a temperaturas mais elevadas e corresponde também à degradação de algumas espécies que volatilizam em temperaturas maiores (CARVALHO et al., 2015).

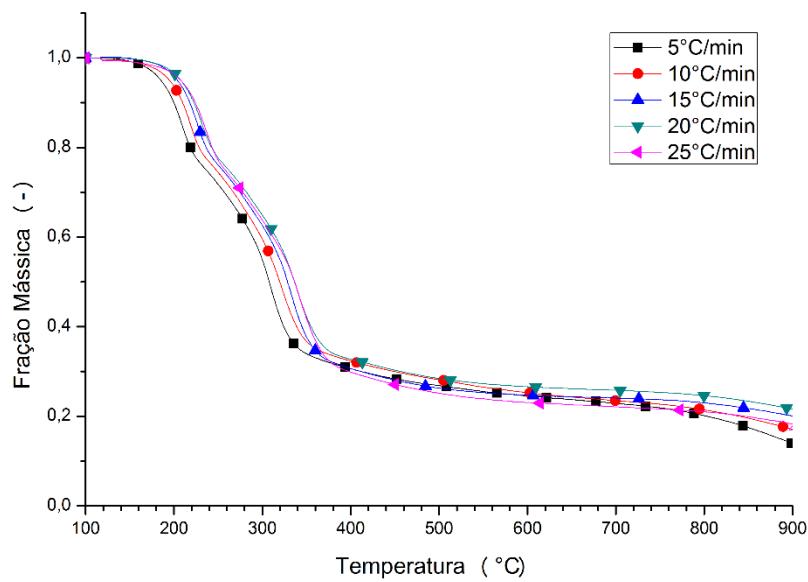


Figura 4.1- Curvas TG para o bagaço de sorgo sacarino.

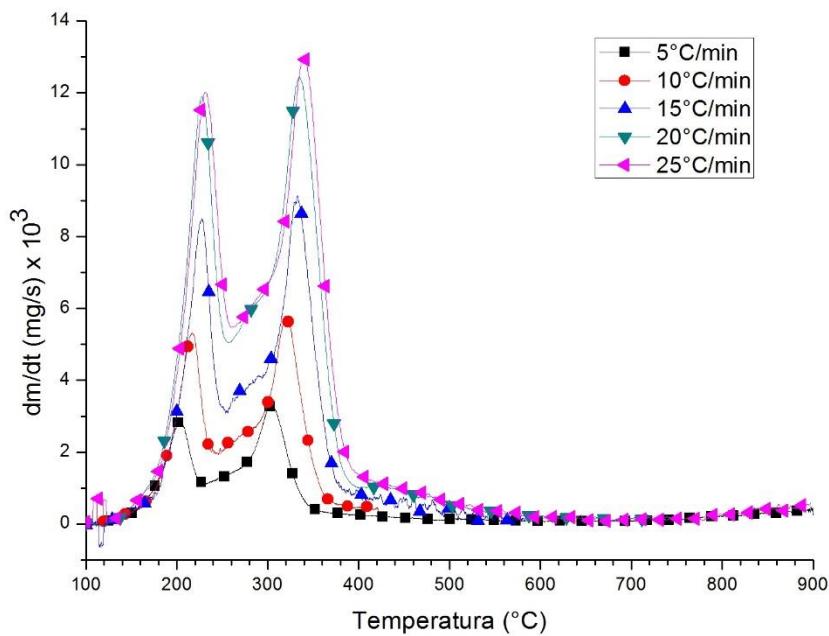


Figura 4.2 - Curvas DTG para o bagaço de sorgo sacarino.

A Figura 4.3 apresenta as curvas DTG do sorgo sacarino puro e do bagaço impregnado com $ZnCl_2$ nas concentrações 5%, 10% e 20% (m/m). Já a Figura 4.4 apresenta os resultados para os cloretos metálicos puros, também a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

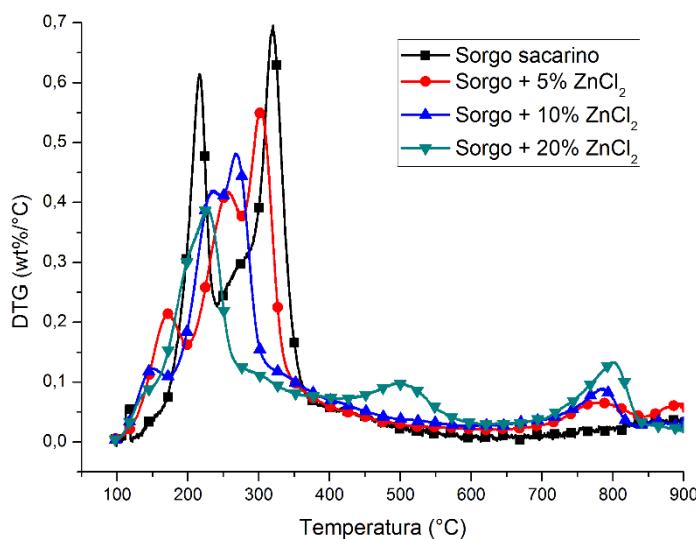


Figura 4.3 - Curvas DTG para o sorgo sacarino puro e do bagaço impregnado com 5%, 10% e 20% de ZnCl_2 a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

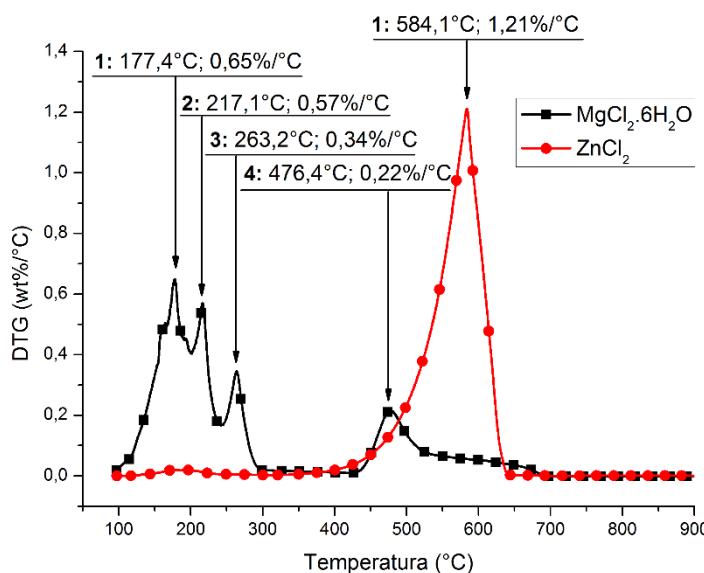


Figura 4.4 – Curvas DTG para o ZnCl_2 e o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na Figura 4.3 observa-se que a adição de ZnCl_2 causou uma grande modificação no perfil de degradação do sorgo, indicando uma diminuição na temperatura de decomposição com o aumento da porcentagem de cloreto impregnado. O cloreto de zinco pode alterar significativamente as reações durante a pirólise de biomassa e a distribuição dos produtos, inibindo a desvolatilização da lignina, assim como a quebra do anel da holocelulose, podendo haver sua despolimerização e desidratação (LU et al., 2011a). Além disso, segundo Khelfa et al. (2008), o ZnCl_2 é um ácido de Lewis, que catalisa as quebras das ligações C – C e C – O, atuando também em todas as vias de degradação da celulose: desidratação, despolimerização e abertura do anel, que conduz a formação de

produtos oxigenados, de CO e CO₂, o que pode causar a diminuição na temperatura de degradação da biomassa observada na Figura 4.3.

De acordo com a Figura 4.4, a perda de massa do ZnCl₂ puro ocorreu principalmente entre 450°C e 650°C, a uma taxa de degradação máxima de 1,21%/°C a 584°C, devido a evaporação gradual do cloreto de zinco em fase líquida (DI BLASI et al., 2008), o que pode explicar, na Figura 4.3, o aparecimento do pico localizado entre 750°C e 850°C nas maiores concentrações de sal impregnadas. Em relação à degradação do MgCl₂.H₂O puro, houve uma perda de massa entre 100 e 300°C e outra em torno de 476°C, assim como observado por Shimada et al. (2008). De acordo com a literatura (BART e ROOVERS, 1995), este comportamento de perda de massa corresponde à desidratação do MgCl₂.6H₂O. Altas temperaturas de desidratação são atribuídas à capacidade de hidratação do Mg²⁺.

A Tabela 4.7 apresenta a taxa e a temperatura máxima de degradação para o bagaço de sorgo puro e impregnado com ZnCl₂.

Tabela 4.7 - Taxa e temperatura máxima de degradação para o bagaço de sorgo puro e impregnado com ZnCl₂.

	Taxa de degradação máx. (%/°C)			Temperatura máx. (°C)		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
Sorgo sacarino	0,61±0,10	0,68±0,01	–	216,8±0,5	319,1±1,5	–
Sorgo + 5% ZnCl₂	0,21±0,02	0,41±0,04	0,56±0,11	172,5±1,0	258,3±0,9	302,8±1,2
Sorgo + 10% ZnCl₂	0,12±0,03	0,42±0,05	0,48±0,07	152,5±0,4	236,3±0,6	268,1±0,7
Sorgo + 20% ZnCl₂	0,40±0,08	–	–	228,0±1,3	–	–

De acordo com a Tabela 4.7, o pico referente a degradação da hemicelulose (216,8°C) possui uma taxa de degradação máxima de aproximadamente 0,61%/°C e o pico referente a decomposição da celulose (319,1°C) apresenta uma taxa de degradação máxima em torno de 0,68%/°C. Observa-se também uma diminuição na temperatura máxima de perda de massa e na taxa máxima de degradação, tanto na fração de hemicelulose quanto de celulose com a adição de ZnCl₂.

A Tabela 4.8 apresenta as porcentagens de voláteis e resíduos sólidos durante a degradação térmica do bagaço de sorgo sacarino puro e impregnado com ZnCl₂ a 450°C, 550°C e 650°C.

Tabela 4.8 - Porcentagem de voláteis e resíduos sólidos durante a degradação térmica do bagaço de sorgo sacarino puro e impregnado com $ZnCl_2$ a 450°C, 550°C e 650°C.

	Rendimento (% a 450°C)		Rendimento (% a 550°C)		Rendimento (% a 650°C)	
	Voláteis	Resíduos sólidos	Voláteis	Resíduos sólidos	Voláteis	Resíduos sólidos
Sorgo sacarino	72,1±0,3	27,9±0,3	74,7±0,5	25,3±0,5	75,6±0,7	24,4±0,7
Sorgo + 5% $ZnCl_2$	66,9±1,5	33,1±1,5	70,2±0,8	29,8±0,8	72,4±0,3	27,6±0,3
Sorgo + 10% $ZnCl_2$	58,6±0,2	41,4±0,2	62,7±1,3	37,3±1,3	65,6±0,9	34,4±0,9
Sorgo + 20% $ZnCl_2$	46,9±0,7	53,1±0,7	55,7±1,1	44,3±1,1	59,6±1,3	40,4±1,3

Observa-se na Tabela 4.8 que houve um aumento no teor de resíduos sólidos (*char + sal*) com o aumento da quantidade de sal impregnada em todas as temperaturas estudadas. Segundo Lu et al. (2011b), o $ZnCl_2$ seria catalisar as reações de carbonização, levando a uma maior formação de produtos sólidos e menos voláteis, o que também seria reforçada pelo aumento do conteúdo de $ZnCl_2$.

A Figura 4.5 apresenta as curvas DTG do sorgo sacarino puro e do bagaço impregnado com $MgCl_2$ nas concentrações 5%, 10% e 20% (m/m). A Tabela 4.9 apresenta a taxa e a temperatura máxima de degradação para o bagaço de sorgo puro e impregnado com $MgCl_2$.

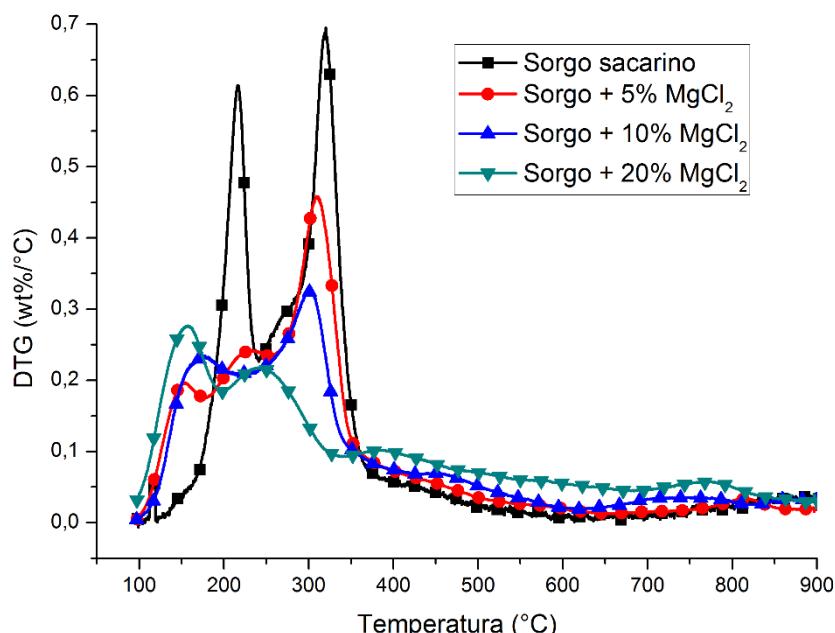


Figura 4.5 - Curvas DTG para o sorgo sacarino puro e do bagaço impregnado com 5%, 10% e 20% de $MgCl_2$ a 10°C/min.

Tabela 4.9 - Taxa e temperatura máxima de degradação para o bagaço de sorgo puro e impregnado com $MgCl_2$.

	Taxa de degradação máx. (%/°C)			Temperatura máx. (°C)		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
Sorgo sacarino	0,61±0,10	0,68±0,01	–	216,8±0,5	319,1±1,5	–
Sorgo + 5% $MgCl_2$	0,20±0,02	0,24±0,03	0,46±0,06	151,8±1,6	232,7±0,7	309,5±1,2
Sorgo + 10% $MgCl_2$	0,23±0,05	0,32±0,02	–	175,2±2,1	300,3±2,1	–
Sorgo + 20% $MgCl_2$	0,28±0,08	0,22±0,07	–	157,6±0,9	241,6±0,5	–

Na Figura 4.5, observa-se um deslocamento das curvas de DTG para a esquerda, indicando uma diminuição na temperatura de degradação com o aumento da porcentagem de $MgCl_2$ impregnado. Além disso, houve uma diminuição mais significativa na taxa de degradação máxima referente à hemicelulose de acordo com a Tabela 4.9. Este efeito, segundo Khelfa et al. (2013), pode ser atribuído ao fato do cloreto de magnésio atuar na degradação da hemicelulose em baixas temperaturas de desidratação, despolimerização e de abertura do anel, levando à formação de produtos oxigenados leves. Este sal inorgânico pode afetar ainda a pirólise de alguns componentes da biomassa, diminuindo a temperatura máxima de pirólise e alterando a composição dos vapores produzidos. Somando-se a isso, o $MgCl_2$ exerce efeito catalisador na desidratação primária da celulose, aumentando a quantidade de compostos produzidos a partir da hemicelulose, tendo um efeito insignificante na pirólise da lignina.

A Tabela 4.10 apresenta as porcentagens de voláteis e resíduos sólidos durante a degradação térmica do bagaço de sorgo sacarino puro e impregnado com $MgCl_2$ a 450°C, 550°C e 650°C.

Tabela 4.10 - Porcentagem de voláteis e resíduos sólidos durante a degradação térmica do bagaço de sorgo sacarino puro e impregnado com $MgCl_2$ a 450°C, 550°C e 650°C.

	Rendimento (% a 450°C)		Rendimento (% a 550°C)		Rendimento (% a 650°C)	
	Voláteis	Resíduos sólidos	Voláteis	Resíduos sólidos	Voláteis	Resíduos sólidos
Sorgo sacarino	72,1±0,3	27,9±0,3	74,7±0,5	25,3±0,5	75,6±0,7	24,4±0,7
Sorgo + 5% $MgCl_2$	62,9±1,1	37,1±1,1	67,1±0,9	32,9±0,9	69,2±1,3	30,8±1,3
Sorgo + 10% $MgCl_2$	56,0±1,6	44,0±1,6	61,6±1,4	38,4±1,4	64,1±1,4	35,9±1,4
Sorgo + 20% $MgCl_2$	52,2±1,0	47,8±1,0	59,9±2,6	40,1±2,6	65,6±1,0	34,4±1,0

De maneira geral, houve um aumento na quantidade de resíduos sólidos com o aumento da concentração do sal impregnado (Tabela 4.10), mesmo efeito observado por Kawamoto et al. (2008), que relataram um aumento substancial no rendimento de *char* com a utilização de cloretos de metais alcalinos terrosos ($MgCl_2$ e $CaCl_2$) na pirólise de celulose sob nitrogênio a 400°C juntamente com a diminuição da produção de levoglucosano, por conta de reações de carbonização promovidas pela presença do sal.

4.2.1 Modelos de reação global

As Tabelas 4.11 e 4.12 apresentam os valores de energia de ativação obtidas, tanto para o sorgo sacarino puro quanto para o bagaço impregnado com $ZnCl_2$, a partir dos valores de regressão para os modelos de Friedman e Flynn –Wall –Ozawa, respectivamente.

Para o modelo de Friedman, foi plotado um gráfico de $\ln[d\alpha/dt]$ versus $1/T$ para diferentes taxas de aquecimento em um grau fixo de conversão. Foram selecionados sete valores de conversão (0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 e 0,60), para definição dos dados. O gráfico para o modelo de Flynn–Wall–Ozawa foi construído pelo $\log \beta$ versus $1/T$ nas mesmas condições anteriores. A inclinação das linhas obtidas é proporcional à energia de ativação aparente.

Tabela 4.11 - Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para o sorgo sacarino com adição de $ZnCl_2$.

	Sorgo Sacarino		Sorgo + 5% $ZnCl_2$		Sorgo + 10% $ZnCl_2$		Sorgo + 20% $ZnCl_2$	
Conversão	E_a média	Desvio	E_a média	Desvio	E_a média	Desvio	E_a média	Desvio
0,05	106,2	12,7	101,0	16,3	170,6	34,8	158,6	10,2
0,10	122,7	9,2	129,4	21,2	151,9	35,3	187,1	21,8
0,20	136,5	12,8	172,9	14,6	191,5	36,7	170,5	3,4
0,30	171,3	9,6	195,6	11,1	202,9	4,4	205,4	15,1
0,40	198,2	15,9	218,8	16,2	218,8	16,2	137,0	7,3
0,50	169,8	13,2	253,1	7,9	345,5	32,8	285,4	24,8
0,60	149,8	17,7	275,8	10,2	356,6	11,1	236,1	6,5

Tabela 4.12 - Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para o sorgo sacarino com adição de $ZnCl_2$.

	Sorgo Sacarino		Sorgo + 5% $ZnCl_2$		Sorgo + 10% $ZnCl_2$		Sorgo + 20% $ZnCl_2$	
Conversão	E_a média	Desvio	E_a média	Desvio	E_a média	Desvio	E_a média	Desvio
0,05	108,3	9,1	105,7	2,1	127,2	13,9	153,2	17,5
0,10	113,7	8,8	109,0	1,6	168,6	24,8	160,2	9,4
0,20	117,8	9,3	154,8	10,0	187,1	18,0	238,4	26,2
0,30	159,9	16,0	167,0	3,0	221,7	29,5	161,4	7,1
0,40	176,7	12,9	188,6	3,1	240,5	27,3	169,4	18,3
0,50	203,3	14,3	228,6	2,3	255,7	22,3	144,6	31,8
0,60	167,4	15,4	249,6	9,6	–	–	139,8	11,6

De acordo com as Tabelas 4.11 e 4.12, a resolução dos modelos apresentaram valores de E_a para o bagaço de sorgo sacarino puro variando entre 106,2 e 198,2 kJ/mol para o modelo de Friedman e entre 108,3 e 203,3 kJ/mol para o modelo de Flynn–Wall–Ozawa. Valores próximos, sendo também similares aos valores encontrados em trabalhos anteriores referentes a outras biomassas, como observado a seguir. Além disso, houve um aumento da energia de ativação da biomassa impregnada com $ZnCl_2$ em quase todas as conversões em ambos os modelos, o que pode ser atribuído ao consumo do sal durante o processo de degradação da biomassa.

Modelos de reação global têm sido amplamente utilizados para determinar os parâmetros cinéticos de várias biomassas. Riegel et al. (2008) estudaram a reação isoconversional da Acácia negra, encontrando uma E_a de 180 kJ/mol utilizando o modelo de Ozawa e 170 kJ/mol empregando o modelo de Kissinger. De acordo com Aboyade et al. (2011), a E_a para espigas de milho varia de 100 a 160 kJ/mol utilizando-se o modelo de Friedman. Yao et al. (2008) calcularam a E_a de 11 biomassas fibrosas utilizando os modelos de Kissinger e de Friedman. Os resultados encontrados para o modelo de Kissinger variaram entre 146,0 e 176,2 kJ/mol, já os resultados para o modelo de Friedman variaram entre 161,5 e 197,6 kJ/mol. Damartzis et al. (2011) determinaram a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa a E_a para a haste de cardo (208 a 339 kJ/mol) e para as folhas de cardo (314 a 373 kJ/mol). Slopiecka et al. (2012) calcularam a E_a para

a madeira de álamo utilizando também o modelo de Flynn–Wall–Ozawa, obtendo resultados que variam entre 108 e 209 kJ/mol.

As Tabelas 4.13 e 4.14 apresentam as Energias de Ativação obtidas, tanto para o sorgo sacarino puro quanto para o sorgo impregnado com MgCl₂, a partir das inclinações das retas de regressão para os modelos de Friedman e Flynn–Wall–Ozawa, respectivamente.

Tabela 4.13 - Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para o sorgo sacarino com adição de MgCl₂.

	Sorgo Sacarino		Sorgo + 5%MgCl ₂		Sorgo + 10%MgCl ₂		Sorgo + 20%MgCl ₂	
Conversão	E _a média	Desvio	E _a média	Desvio	E _a média	Desvio	E _a média	Desvio
0,05	106,2	12,7	155,2	17,6	143,9	15,0	126,5	8,4
0,10	122,7	9,2	190,8	25,7	157,1	36,1	144,1	10,0
0,20	136,5	12,8	177,3	1,9	181,7	40,0	206,3	7,5
0,30	171,3	9,6	189,3	6,6	225,2	38,4	184,2	23,0
0,40	198,2	15,9	192,2	14,9	212,1	43,1	244,6	2,4
0,50	169,8	13,2	194,4	12,0	263,7	58,1	244,6	2,4
0,60	149,8	17,7	239,4	10,5	268,8	6,2	265,6	1,8

Tabela 4.14 - Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para o sorgo sacarino com adição de MgCl₂.

	Sorgo Sacarino		Sorgo + 5%MgCl ₂		Sorgo + 10%MgCl ₂		Sorgo + 20%MgCl ₂	
Conversão	E _a média	Desvio	E _a média	Desvio	E _a média	Desvio	E _a média	Desvio
0,05	108,3	9,1	130,6	9,6	132,2	6,6	113,7	3,5
0,10	113,7	8,8	151,7	14,2	151,9	1,7	132,2	5,7
0,20	117,8	9,3	255,1	30,8	205,0	66,7	165,4	18,2
0,30	159,9	16,0	364,0	42,3	331,9	44,6	166,7	4,1
0,40	176,7	12,9	339,0	39,7	381,2	43,9	189,3	4,0
0,50	203,3	14,3	250,5	7,9	182,0	54,0	227,9	2,8
0,60	167,4	15,4	206,3	7,6	—	—	—	—

Assim como ocorrido com a adição de $ZnCl_2$, verifica-se que houve um aumento da energia de ativação em todas as conversões de ambos os modelos em relação aos resultados obtidos para a biomassa pura. Apesar de o aditivo ter feito com que ocorresse a desvolatilização em temperaturas menores, o mesmo não fez com que apresentasse uma redução na energia de ativação.

Um dos principais objetivos da adição de cloretos inorgânicos ao bagaço de sorgo sacarino é fazer com que aconteça uma redução na sua energia de ativação durante o processo de pirólise. Quanto maior o valor da energia de ativação mais difícil para que a reação ocorra, uma vez que a energia de ativação é um obstáculo que deve ser superado para que uma reação possa ocorrer. Diante disso, a adição tanto do $ZnCl_2$ quanto do $MgCl_2$ não beneficia a reação de pirólise do bagaço de sorgo sacarino em termos de energia de ativação. No entanto, a aplicação destes sais ainda pode ser justificada pela seletividade dos produtos obtidos.

4.2.2 Modelo de reações paralelas e independentes

As Figuras 4.6 a 4.10 apresentam as curvas TG e DTG experimentais, calculadas e também as curvas estimadas através do modelo de reações paralelas independentes para o bagaço de sorgo sacarino puro nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min, respectivamente.

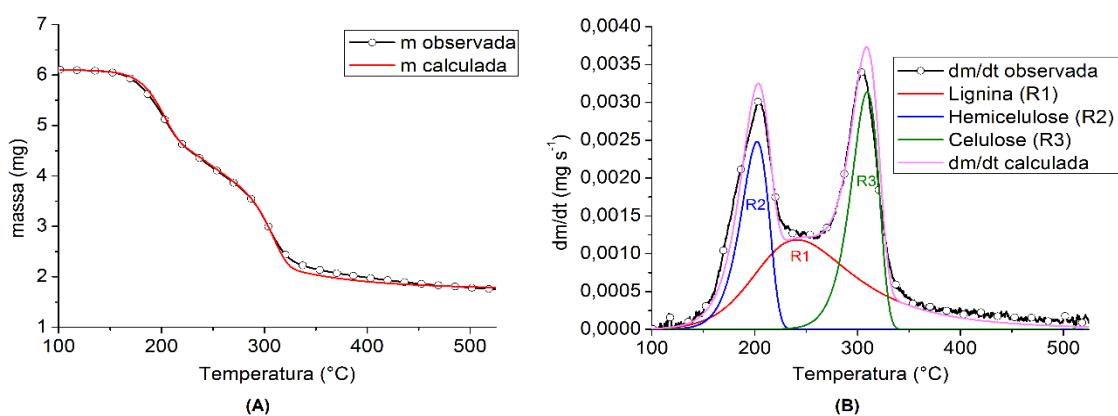


Figura 4.6 - Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 5°C/min: (A) curvas TG, (B) curvas DTG.

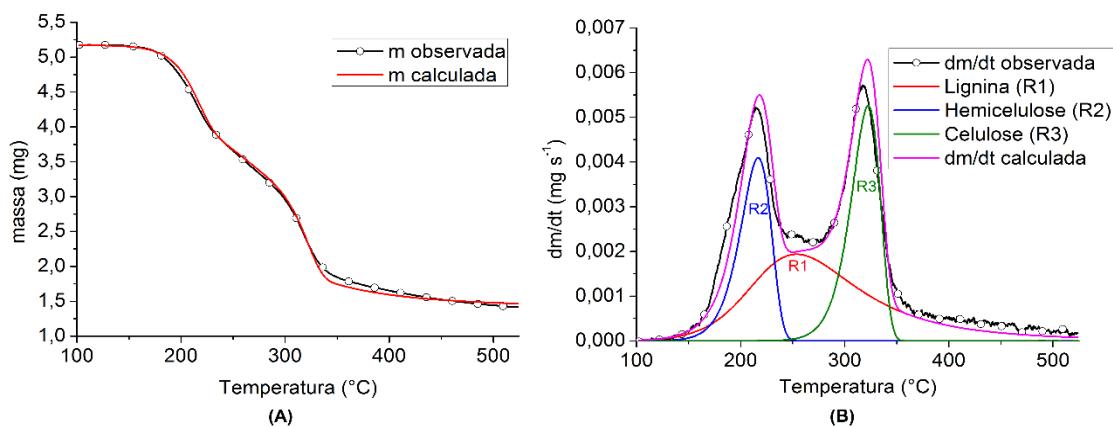


Figura 4.7 - Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 10°C/min: (A) curvas TG, (B) curvas DTG.

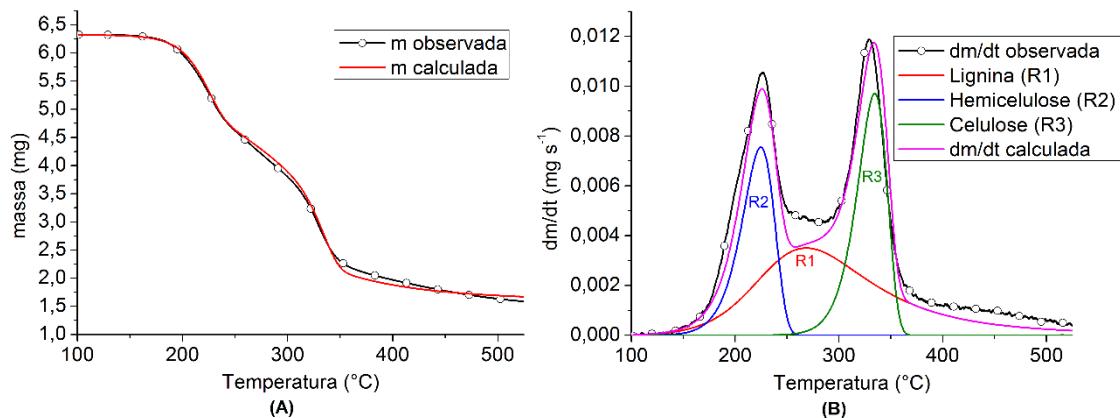


Figura 4.8 - Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 15°C/min: (A) curvas TG, (B) curvas DTG.

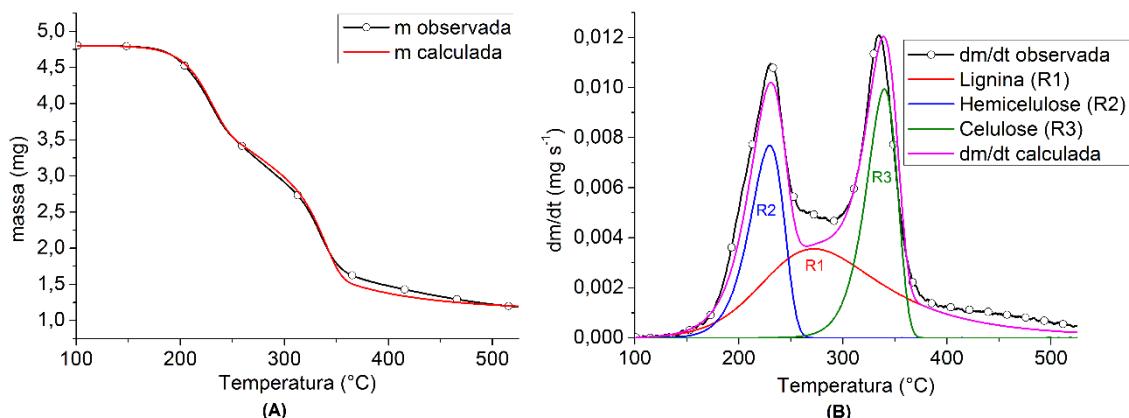


Figura 4.9 - Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 20°C/min: (A) curvas TG, (B) curvas DTG.

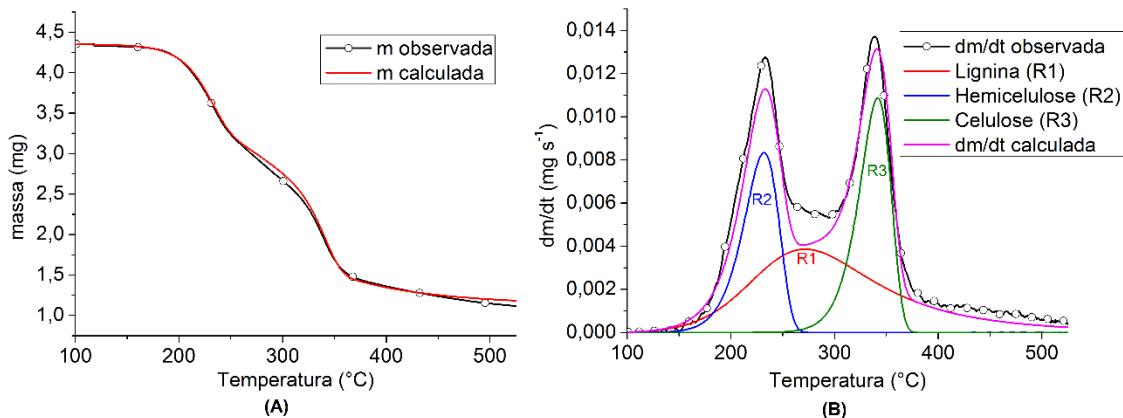


Figura 4.10 - Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 25°C/min: (A) curvas TG, (B) curvas DTG.

Analizando as curvas geradas pelo modelo de reações paralelas e independentes, considera-se que o primeiro pico (R1) corresponde a uma reação com a lignina como componente principal, uma vez que a lignina apresenta uma decomposição gradual ao longo de um amplo intervalo de temperatura, se iniciando a aproximadamente 250°C (VAMVUKA et al., 2003). O segundo pico (R2) apresenta características de decomposição da hemicelulose, tendo sua maior fração decomposta entre 225 e 325°C, assim como observado por Shen et al. (2010). Já o terceiro pico (R3) representa a degradação da celulose, tendo sua decomposição ocorrido principalmente entre 325 e 375°C, mesma faixa de temperatura obtida nos testes de Vamvuka et al. (2003).

Como observado por Cardoso et al. (2011), as reações pirolíticas ocorrem simultaneamente, uma vez que a biomassa é um material multicomponente, mas a maior parte da decomposição térmica de seus constituintes pode ser identificada em um determinado intervalo de temperatura. Portanto, cada reação, R1, R2 e R3, representa a decomposição de um componente majoritário e supõe-se que volatilizações de outros constituintes menos significativos, em termos de massa, também possam ocorrer.

A Tabela 4.15 apresenta os parâmetros ajustados para a decomposição do bagaço de sorgo sacarino, calculados para as taxas de aquecimento empregadas.

Tabela 4.15 - Resultados do modelo de reações paralelas e independentes para o bagaço de sorgo sacarino: β em ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), E_a em (kJ/mol) e k_0 dependente da ordem da reação.

B	Parâmetros	(R1)	(R2)	(R3)
		n_i	3	1
5	E_a	74,3	137,3	190,4
	k_0	$5,0.10^4$	$5,0.10^{12}$	$6,0.10^{14}$
10	E_a	72,0	136,7	202,0
	k_0	$6,4.10^4$	$4,97.10^{12}$	$6,96.10^{15}$
15	E_a	80,4	138,2	201,0
	k_0	$4,9.10^5$	$5,5.10^{12}$	$4,5.10^{15}$
20	E_a	71,3	146,7	202,0
	k_0	$7,0.10^4$	$4,5.10^{13}$	$8,0.10^{15}$
25	E_a	65,3	148,7	212,0
	k_0	$2,0.10^4$	$5,0.10^{13}$	$5,0.10^{16}$

Analizando a Tabela 4.15, verifica-se que os valores das energias de ativação das reações que ocorrem durante a decomposição do bagaço de sorgo não apresentaram variação significativa em relação à taxa de aquecimento. Os valores de energia de ativação calculados para a lignina variaram entre 65,3 e 80,4 kJ/mol e o fator pré-exponencial variou entre $2,0.10^4$ e $4,9.10^5$ $\text{mol}^{-2}\text{l}^2\text{s}^{-1}$. Já a energia de ativação da hemicelulose variou entre 136,7 e 148,7 kJ/mol, enquanto o fator pré-exponencial variou de $4,97.10^{12}$ a $5,0.10^{13}$ s^{-1} com a taxa de aquecimento. A celulose apresentou variação entre 190,4 e 212,0 kJ/mol para a energia de ativação, e assim como aconteceu com a lignina e a hemicelulose, houve uma variação no fator pré-exponencial com a variação da taxa de aquecimento, apresentando valores entre $6,0.10^{14}$ e $5,0.10^{16}$ s^{-1} . As ordens de reação foram escolhidas de acordo com a literatura (MANYÀ et. al, 2003; CARDOSO et al., 2011).

A Tabela 4.16 lista os coeficientes de determinação e desvios para as curvas TG e DTG, obtidos nos ajustes para a decomposição térmica do bagaço de sorgo sacarino.

Tabela 4.16 - Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes.

β (°C/min)	R ² para TG	Desvio para TG (%)	R ² para DTG	Desvio para DTG (%)
5	0,999247	0,783531	0,980036	3,76974
10	0,998102	1,23406	0,947804	6,52584
15	0,998642	1,08868	0,966516	5,11431
20	0,998505	0,999339	0,999339	5,87876
25	0,998349	1,26534	0,951989	6,26895

De acordo com a Tabela 4.16, observa-se que os modelos descrevem de forma bem satisfatória as reações principais do modelo de reações paralelas e independentes para o bagaço de sorgo sacarino. Os coeficientes de correlação (R²) variaram entre 0,948 e 0,999. Os ajustes apresentaram um pequeno desvio, sendo o maior de 6,5%. A cinética de pirólise de determinada biomassa é semelhante ao mecanismo de volatilização de seus constituintes majoritários, portanto a degradação de uma biomassa com altos teores de lignina e celulose é semelhante aos mecanismos referentes aos padrões de lignina e celulose (DI BLASI et. al, 2008; CARDOSO et al., 2011; CARVALHO et al., 2015).

Sabe-se que a composição física e química das amostras, o tipo de analisador, a metodologia de análise, a taxa de aquecimento e a atmosfera têm profunda influência sobre os valores dos parâmetros cinéticos estimados (PARTHASARATHY et al., 2013). Sabe-se também que o método de reações paralelas e independentes apresenta algumas limitações, como a dependência entre os parâmetros estimados. Mesmo com essas restrições, os valores de energia de ativação determinados no presente estudo são bastante próximos daqueles reportados na literatura, como visto anteriormente. Outros fatores devem ser levados em consideração durante a comparação de duas biomassas, tais como a decomposição de diferentes compostos minoritários e a ação catalítica de minerais presentes na biomassa, que podem modigar a cinética das reações dos componentes principais. Portanto, a comparação dos parâmetros cinéticos para os componentes de biomassas distintas é limitada (CARDOSO, 2012).

4.3 PIRÓLISE ANALÍTICA

4.3.1 Efeito da temperatura na pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino

A Figura 4.11 apresenta o efeito da temperatura na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino.

Para realizar a quantificação de compostos utilizando-se a técnica de CG/MS, a calibração com padrões é necessária. No entanto, a área do pico cromatográfico de um determinado composto é considerada linear com a sua quantidade e a porcentagem da área do pico linear com o seu conteúdo (LU et al., 2011a). Portanto, as porcentagens de área dos picos dos compostos identificados podem ser comparadas para se observar mudanças de conteúdo nos vapores da pirólise.

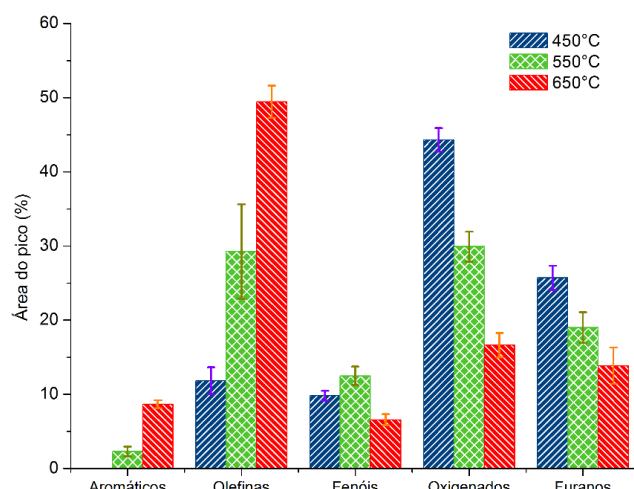


Figura 4.11 - Efeito da temperatura na composição dos produtos da pirólise analítica do bagaço de sorgo.

De acordo com a Figura 4.11, houve um aumento na produção tanto de aromáticos (de 0% para 8,6%) quanto de olefinas (de 11,8% para 48,4%) com o aumento da temperatura de reação, além de uma diminuição de quantidade de produtos oxigenados (de 46,2% para 18,5%). Esses resultados indicam uma diminuição na acidez do bio-óleo e a formação de um produto quimicamente mais estável e, portanto, de melhor qualidade do que aquele gerado em temperaturas mais baixas, uma vez que a presença de ácidos, tal como o ácido acético, intensificam o envelhecimento do bio-óleo, promovendo a

condensação de moléculas maiores, aumentando a viscosidade e possivelmente contribuindo para separação de fases (MOURANT et al., 2013).

Alguns trabalhos disponíveis na literatura reportam um aumento no rendimento de bio-óleo e uma diminuição do rendimento da fase aquosa e de *char* com o aumento da temperatura de reação. Na pirólise rápida de “switchgrass” (gramínea nativa da América do Norte), Imam e Capareda (2012) obtiveram rendimentos maiores de bio-óleo e de gás de síntese, enquanto o rendimento de *char* diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise. Segundo os autores, o rendimento dos produtos aumentou de 78% a 400°C para 88% a 600°C. A Figura 4.12 apresenta os principais compostos detectados nos cromatogramas da pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino puro.

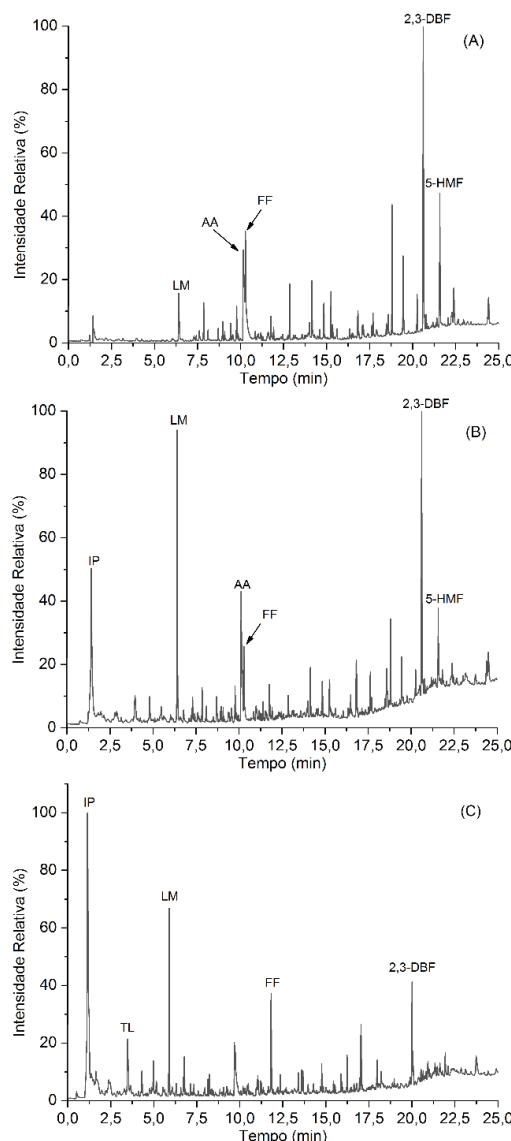


Figura 4.12 - Cromatogramas referentes à pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino puro a 450°C (A), 550°C (B) e 650°C (C).

A Tabela 4.17 apresenta as porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino a 450°C, 550°C e 650°C.

Tabela 4.17 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino a 450°C, 550°C e 650°C.

Componente	Abreviação	Fórmula	Área (%)		
			450°C	550°C	650°C
Isopreno	IP	C ₅ H ₈	-	11,69	31,87
Tolueno	TL	C ₇ H ₈	-	-	4,37
Limoneno	LM	C ₁₀ H ₁₆	3,40	11,39	9,36
Ácido acético	AA	C ₂ H ₄ O ₂	10,04	7,15	-
Furfural	FF	C ₅ H ₄ O ₂	2,72	2,38	4,64
2,3-Dihidrobenzofurano	2,3-DBF	C ₈ H ₈ O	15,02	10,92	6,44
5-Hidroximetilfurfural	5-HMF	C ₆ H ₆ O ₃	4,88	3,20	-

Os principais compostos detectados nos cromatogramas da pirólise analítica (Figura 4.12), foram: isopreno, tolueno, limoneno, ácido acético, furfural, 2,3-dihidrobenzofurano e 5-hidroximetilfurfural. O aumento da temperatura promoveu um aumento na concentração de isopreno e limoneno, além de uma diminuição na quantidade de ácido acético, o que pode significar a formação de um bio-óleo de melhor qualidade (menor acidez). Esta diminuição do teor de ácido acético poder ser justificado pelo fato da formação deste composto (reação de eliminação primária dos grupos O-acetilo ativos ligados à cadeia principal de xilano na posição C2) ser menos competitiva sob alta temperatura (SHEN et al., 2010).

O furfural é um produto químico valioso amplamente usado como solvente ou reagente orgânico para a produção de medicamentos, resinas, aditivos alimentares, aditivos para combustíveis e outros produtos químicos. Atualmente, furfural é produzido industrialmente a partir de resíduos agrícolas ricos em pentosano. Por catálise ácida aquosa (ácido sulfúrico ou ácido fosfórico), o pentosano é primeiramente hidrolisado para pentose, que é em seguida desidratado para formar o furfural (LU et al., 2011a).

O isopreno, um hidrocarboneto alifático conhecido também como 2-metil-1,3-butadieno, é um subproduto do craqueamento térmico de nafta ou óleo, sendo um produto secundário na produção de etileno. Aproximadamente 800 mil toneladas são produzidas

anualmente. Cerca de 95% da produção de isopreno é utilizado para produzir cis-1,4-polisiopreno, uma versão sintética de borracha natural (GREVE, 2000). Stefanidis et al. (2014) obtiveram uma porcentagem de área de aproximadamente 1% de hidrocarbonetos alifáticos a partir da pirólise de xilano em um reator de leito fixo a 500°C.

O ácido acético é um importante produto químico industrial, cujo maior uso é como matéria-prima para a fabricação do monômero acetato de vinila, precursor do ácido tereftálico utilizado na fabricação do polietileno, o qual possui uma ampla gama de aplicações (garrafas, fibras, etc.), embora seja um composto indesejável na pirólise por conta do aumento da acidez do bio-óleo. O ácido acético é formado na decomposição térmica de todos os três componentes principais da biomassa, sendo produzido principalmente por meio da remoção dos grupos acetil do 4-metil-3-acetylglucuronoxylan e também em menor proporção a partir da celulose durante a pirólise (PĀRPĀRĪTĀ et al., 2014).

Limoneno, um monoterpeno monocíclico, é um componente de uma variedade de alimentos e bebidas, sendo usado como aromatizante na fabricação desses produtos. Pode também ser adicionado a produtos de limpeza para proporcionar fragrância de limão e laranja. Cardoso e Ataíde (2013) obtiveram vapores com porcentagens significativas de área de limoneno na pirólise do resíduo de tabaco a 700°C.

O 5-hidroximetilfurfural é uma substância química versátil e que pode ser convertida em combustíveis e produtos químicos mais valiosos através de transformação catalítica, tais como ácido 2,5-furanodicarboxílico, ácido levulínico e 2,5-dimetilfuran (YANG et al., 2011). Zhang et al. (2013b) concluíram que a pirólise rápida de frutose a baixas temperaturas tem o 5-hidroximetilfurfural como produto principal e furfural como subproduto.

4.3.2 Efeito da adição de sais na pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino

4.3.2.1 Efeito da adição de $ZnCl_2$ na distribuição de produtos

A Figura 4.13 apresenta o efeito da adição de $ZnCl_2$ à biomassa na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica de sorgo sacarino a 450°C e 550°C.

De acordo com a Figura 4.13, houve um aumento significativo na produção de furanos e uma diminuição na formação de outros oxigenados (principalmente ácidos) com o incremento da quantidade de sal empregada em ambas as temperaturas estudadas. A maior concentração de furanos (aproximadamente 65%) foi obtida nos testes com 20% de $ZnCl_2$ a 450°C. Entretanto, observa-se um decréscimo nas porcentagens de área de furanos nos testes conduzidos na maior temperatura. Esses valores indicam que a adição de $ZnCl_2$ pode ser uma via promissora para a produção de furanos a partir da pirólise de bagaço de sorgo sacarino.

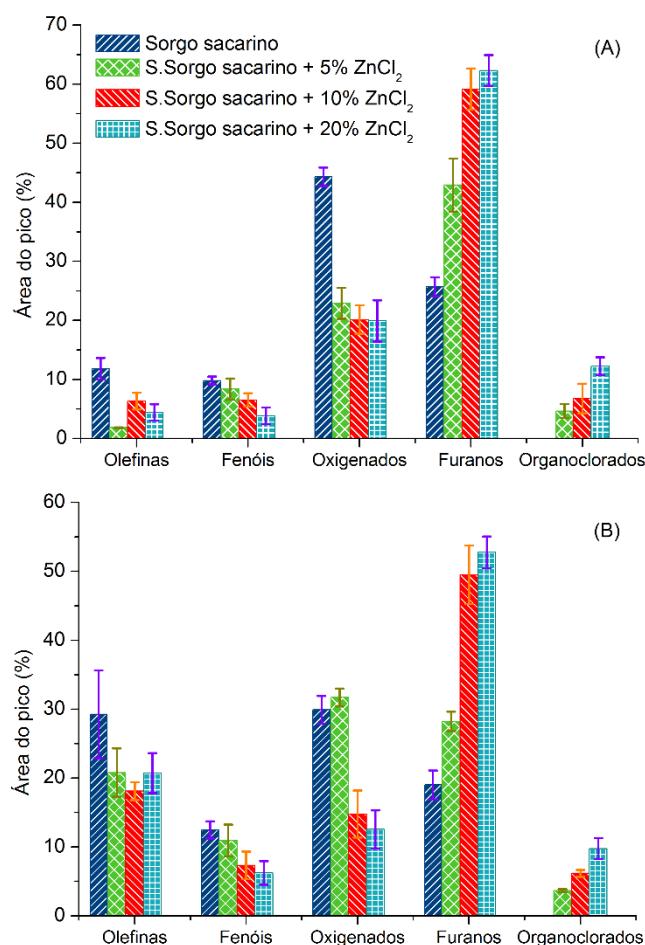


Figura 4.13 - Efeito da adição de $ZnCl_2$ na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino a 450°C (A) e 550°C (B).

Também foi observada a formação de compostos organoclorados com a adição do cloreto de zinco. Estudos anteriores demonstraram que o uso de $ZnCl_2$ na pirólise causa a emissão de organoclorados, que podem ser encontrados tanto no gás quanto no bio-óleo (OH et al., 2013). O clorometano, um organoclorado, foi amplamente usado como refrigerante, mas devido à sua toxicidade já não está presente em produtos de consumo.

Portanto, sua formação durante a pirólise pode ser um fator limitante para o uso da biomassa impregnada com $ZnCl_2$.

A Figura 4.14 apresenta os cromatogramas gerados a partir da pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5%, 10% e 20% de $ZnCl_2$ a 550°C (Os cromatogramas referentes aos testes a 450°C são mostrados no Apêndice C).

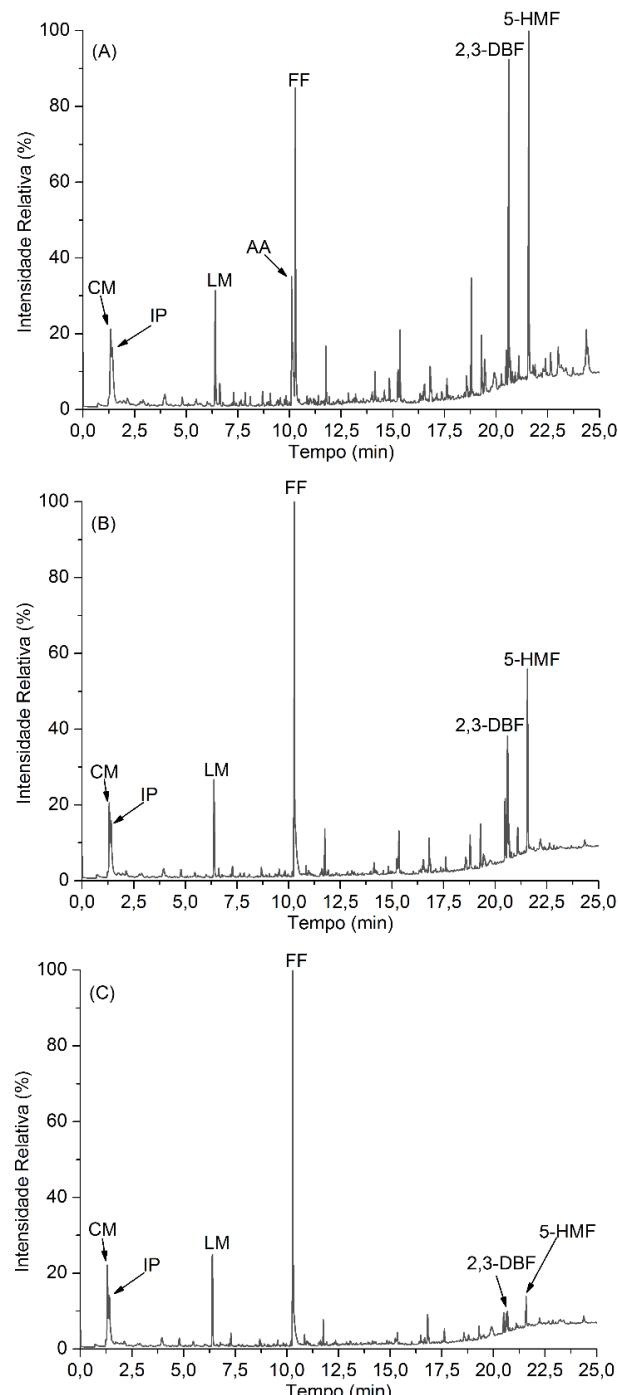


Figura 4.14– Cromatogramas referentes à pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5% (A), 10% (B) e 20% (C) de $ZnCl_2$ a 550°C.

As Tabelas 4.18 e 4.19 apresentam as porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5%, 10% e 20% de $ZnCl_2$ a $450^{\circ}C$ e $550^{\circ}C$, respectivamente.

Tabela 4.18 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5%, 10% e 20% de $ZnCl_2$ a $450^{\circ}C$.

Componente	Abreviação	Fórmula	Área (%)		
			5% $ZnCl_2$	10% $ZnCl_2$	20% $ZnCl_2$
Clorometano	CM	CH_3Cl	4,63	7,10	12,55
Isopreno	IP	C_5H_8	-	-	-
Limoneno	LM	$C_{10}H_{16}$	2,61	6,62	6,41
Ácido acético	AA	$C_2H_4O_2$	9,91	-	-
Furfural	FF	$C_5H_4O_2$	10,49	30,49	44,82
2,3-Dihidrobenzofurano	2,3-DBF	C_8H_8O	12,94	7,92	1,78
5-Hidroximetilfurfural	5-HMF	$C_6H_6O_3$	12,48	16,07	4,12

Tabela 4.19 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5%, 10% e 20% de $ZnCl_2$ a $550^{\circ}C$.

Componente	Abreviação	Fórmula	Área (%)		
			5% $ZnCl_2$	10% $ZnCl_2$	20% $ZnCl_2$
Clorometano	CM	CH_3Cl	4,25	6,21	9,6
Isopreno	IP	C_5H_8	7,04	8,45	9,63
Limoneno	LM	$C_{10}H_{16}$	6,93	7,69	9,12
Ácido acético	AA	$C_2H_4O_2$	8,00	-	-
Furfural	FF	$C_5H_4O_2$	8,95	25,65	37,64
2,3-Dihidrobenzofurano	2,3-DBF	C_8H_8O	11,34	8,13	2,39
5-Hidroximetilfurfural	5-HMF	$C_6H_6O_3$	11,24	11,98	3,13

Os principais compostos detectados nos cromatogramas da pirólise analítica do bagaço impregnado foram: ácido acético, furfural, 5-hidroximetilfurfural, 2,3-dihidrobenzofurano e limoneno. O aumento da temperatura de $450^{\circ}C$ para $550^{\circ}C$ levou à formação de isopreno e a adição do cloreto provocou a formação de clorometano.

A impregnação de $ZnCl_2$ pode reduzir a temperatura durante a decomposição completa da biomassa, inibindo a desvolatilização da lignina, bem como a cisão do anel da holocelulose. Enquanto isso, é promovida de forma significativa a despolimerização e

desidratação da holocelulose para formação do furfural (LU et al., 2011a). O furfural é derivado de monômeros, tais como anidro-xilopiranose, levoglucosano e levoglucosenona (SHEN et al., 2010). O aumento de monômeros pode ser justificado pela despolimerização de anidro-oligossacarídeos. Por conseguinte, um aumento no rendimento de furfural implica numa diminuição no rendimento de anidro-oligossacarídeos. Catalisadores ácidos influenciam fortemente reações de desidratação, promovendo a formação de levoglucosenona e uma variedade de furanos, além de promover a formação de *char* (WILLIAMS; HORNE, 1994).

Trabalhos anteriores reportam o aumento da produção de furanos com a adição de cloretos. Um rendimento de furfural de aproximadamente 75% foi obtido por Kleen e Gellerstedt (1995) a partir de madeira de álamo impregnada com 42% de ZnCl₂. Já um rendimento de aproximadamente 70% foi obtido a partir de espiga de milho, utilizando 20% de ZnCl₂ a uma temperatura de pirólise de 500°C.

Di Blasi et al. (2008) e Branca et al. (2010) realizaram a pirólise de biomassa impregnada com ZnCl₂. Para madeiro de abeto, o maior rendimento de furfural (1,5%) foi obtido nos testes com teor de ZnCl₂ em torno de 5-6% (massa). Para sabugo de milho pré-tratado os autores citados anteriormente obtiveram um rendimento de furfural de 6%. Os rendimentos de produção de furfural para essas biomassas sem a presença de ZnCl₂ alcançaram valores de 0,3% e 0,6% em massa, respectivamente.

De acordo com as Tabelas 4.18 e 4.19, observa-se uma diminuição no conteúdo de 2,3-dihidrobenzofurano com o aumento da concentração de cloreto de zinco em ambas as temperaturas, enquanto as porcentagens de área do 5-hidroximetilfurfural e do furfural aumentaram com o aumento da concentração de ZnCl₂, sendo o furfural o composto com a maior seletividade encontrada. O rendimento máximo de furfural foi alcançado nos ensaios com 10% de sal impregnado a 450°C. O ácido acético não foi detectado nos testes com 10% e 20% de cloreto de zinco. Os demais compostos destacados apresentaram mudanças significativas com a adição do ZnCl₂.

Lu et al. (2011a) observaram uma área de pico de 2% de 5-hidroximetilfurfural na Py-GC/MS de madeira de álamo adicionada de 3,9% de ZnCl₂. Quando o teor de ZnCl₂ na biomassa atingiu o valor de 18,8%, 5-hidroximetilfurfural não foi mais detectado. Também foram observados decréscimos nos teores de compostos fenólicos dos vapores

pirolíticos de espiga de milho e madeira de álamo com o aumento da concentração de $ZnCl_2$. Tsai et al. (2006) obtiveram porcentagens de área de 2,3-dihidrobenzofurano de 3,1%, 5,7% e 1,6% a partir da pirólise a 500°C de palha de arroz, bagaço de cana-de-açúcar e casca de coco, respectivamente.

4.3.2.2 Efeito da adição de $MgCl_2$ na distribuição de produtos

A Figura 4.15 apresenta o efeito da adição de $MgCl_2$ à biomassa na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica de sorgo sacarino a 450°C e 550°C.

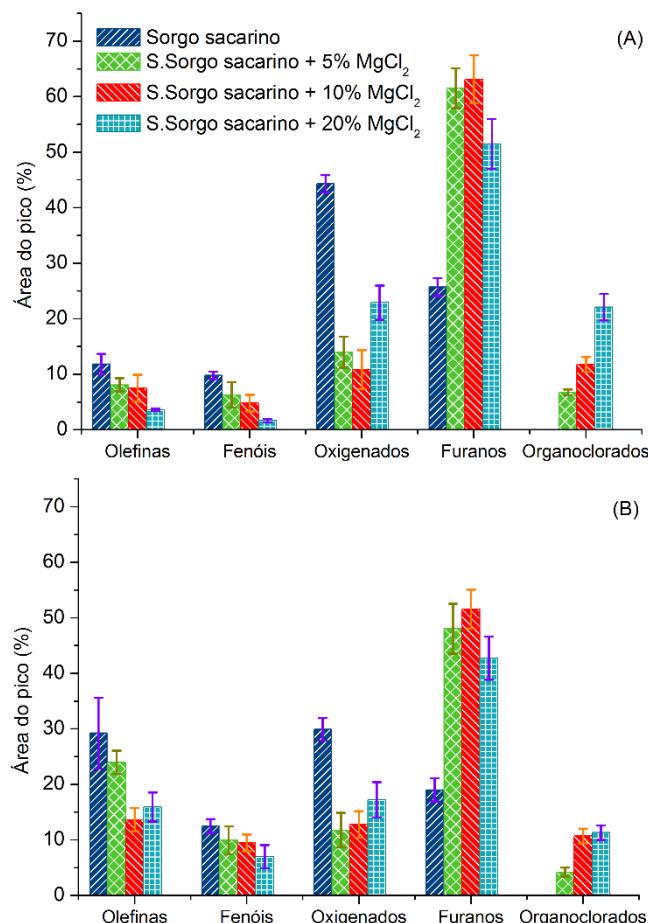


Figura 4.15 - Efeito da adição de $MgCl_2$ na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino a 450°C (A) e 550°C (B).

Assim como ocorreu com o cloreto de zinco, a adição de $MgCl_2$ também alterou a composição dos principais componentes identificados na pirólise analítica em ambas as temperaturas. Houve um grande aumento no teor de furanos com o aumento da

concentração, mas diferentemente do que ocorreu com o $ZnCl_2$, a porcentagem de área máxima identificada (cerca de 65%) ocorreu nos testes com 10% de cloreto de magnésio. Observou-se uma ligeira queda no teor de furanos quando a concentração de sal aumentou de 10 para 20%. Uma queda similar na porcentagem de área de furanos foi observada nos testes a 550°C. Estes resultados indicam que a adição de $MgCl_2$ pode ser uma alternativa para a produção de furanos a partir da pirólise de bagaço de sorgo sacarino, uma vez que foi obtida a mesma seletividade para furanos (65%), mas com uma quantidade menor de sal empregada (10%) a 450°C, comparação ao $ZnCl_2$.

Segundo Liu et al. (2014), a adição de $MgCl_2$ altera significativamente os mecanismos de reação da pirólise rápida de celulose a 325°C. Enquanto a pirólise de celulose pura ocorre predominantemente através da despolimerização para libertar anidro-açúcares, na pirólise da celulose impregnada com $MgCl_2$ predominam reações de reticulação, mesmo durante a fase de aquecimento, provavelmente devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio.

De acordo com Yu et al. (2014), a adição de $MgCl_2$ promove a quebra de ligações glicosídicas da celulose, provavelmente devido à interação entre o Mg^{2+} e o oxigênio presente na molécula de celulose, provocando reações de quebra de anel. Como resultado, a conversão da porção insolúvel de água em porção solúvel é em grande parte inibida, levando ao aumento da formação de *char* durante a pirólise rápida de celulose, como verificado na Tabela 4.10.

Eom et al. (2012) observaram uma diminuição na formação de furanos com a adição de $MgCl_2$ na pirólise analítica de madeira de álamo. A discrepancia dos resultados reportados por esses autores e aqueles encontrados no presente trabalho pode ser atribuída ao fato de que foram utilizadas biomassas distintas e também possivelmente a metodologia de impregnação de sal.

Shimada et al. (2007) observaram que o $MgCl_2$ hidratado promoveu a hidrólise em estado sólido de metil α/β -glicosídeo através da atividade catalítica do Mg^{2+} como um ácido de Lewis e da água hidratada como um nucleófilo. De acordo com os autores, a ativação da superfície da molécula de celulose por cloretos de metais alcalino-terrosos está relacionada a esta hidrólise em estado sólido.

A Figura 4.16 apresenta os cromatogramas gerados a partir da pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5%, 10% e 20% de $MgCl_2$ a $550^{\circ}C$ (Os cromatogramas referentes aos testes a $450^{\circ}C$ são mostrados no Apêndice D).

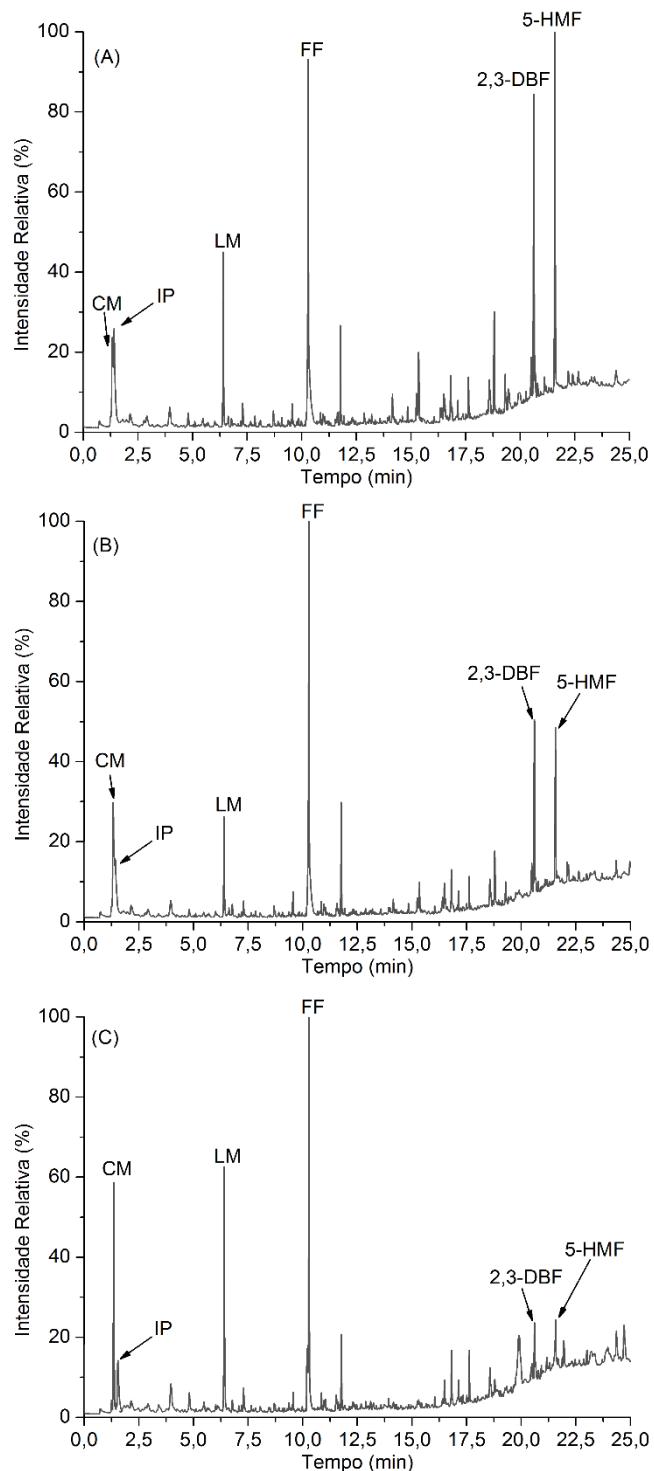


Figura 4.16 - Cromatogramas da pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5% (A), 10% (B) e 20% (C) de $MgCl_2$ a $550^{\circ}C$.

As Tabelas 4.20 e 4.21 apresentam as porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5%, 10% e 20% de MgCl₂ a 450°C e 550°C, respectivamente.

Tabela 4.20 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5%, 10% e 20% de MgCl₂ a 450°C.

Componente	Abreviação	Fórmula	Área (%)		
			5%MgCl ₂	10%MgCl ₂	20% MgCl ₂
Clorometano	CM	CH ₃ Cl	6,44	11,07	13,5
Isopreno	IP	C ₅ H ₈	-	-	-
Limoneno	LM	C ₁₀ H ₁₆	2,9	3,53	2,99
Ácido acético	AA	C ₂ H ₄ O ₂	-	-	-
Furfural	FF	C ₅ H ₄ O ₂	24,02	32,28	29,9
2,3-Dihidrobenzofurano	2,3-DBF	C ₈ H ₈ O	13,06	8,78	3,14
5-Hidroximetilfurfural	5-HMF	C ₆ H ₆ O ₃	19,81	11,32	5,51

Tabela 4.21 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino impregnado com 5%, 10% e 20% de MgCl₂ a 550°C.

Componente	Abreviação	Fórmula	Área (%)		
			5%MgCl ₂	10%MgCl ₂	20% MgCl ₂
Clorometano	CM	CH ₃ Cl	5,42	9,88	15,35
Isopreno	IP	C ₅ H ₈	6,67	8,79	4,62
Limoneno	LM	C ₁₀ H ₁₆	6,46	8,37	5,24
Ácido acético	AA	C ₂ H ₄ O ₂	-	-	-
Furfural	FF	C ₅ H ₄ O ₂	20,64	25,02	21,93
2,3-Dihidrobenzofurano	2,3-DBF	C ₈ H ₈ O	11,68	9,54	3,52
5-Hidroximetilfurfural	5-HMF	C ₆ H ₆ O ₃	15,93	9,24	4,56

Os principais compostos detectados nos cromatogramas da pirólise analítica do bagaço impregnado com MgCl₂ foram: furfural, 5-hidroximetilfurfural, 2,3-dihidrobenzofurano e limoneno. O aumento da temperatura também levou à formação de isopreno. Houve novamente o aparecimento de clorometano com a adição do sal, o que pode ser, como mencionado anteriormente, um fator limitante para o uso da biomassa impregnada com MgCl₂.

Nos testes realizados para se avaliar os efeitos de catalisadores sobre a seletividade dos produtos da pirólise assistida por microondas de palha de milho e madeira álamo, Wan et al. (2009) observaram uma diminuição na quantidade de compostos no bio-óleo obtido. Foram observadas áreas de pico de até 80% de furfural com a adição de $MgCl_2$, indicando a possibilidade de se controlar a seletividade para determinado produto variando-se o tipo de sal inorgânico e a dosagem utilizada.

Nas Tabelas 4.20 e 4.21 é possível observar que houve uma diminuição no conteúdo de 2,3-dihidrobenzofurano com o aumento da concentração de sal em ambas as temperaturas, tendência também observada nos testes com $ZnCl_2$. Já a porcentagem de área do 5-hidroximetilfurfural aumentou com a presença de $MgCl_2$, sem comparado com os testes com biomassa pura, mas diminuiu com o aumento da concentração de sal.

O furfural foi novamente o composto com a maior porcentagem de área encontrada, tendo sua maior seletividade obtida nos testes com 10% de cloreto de magnésio a 450°C. O ácido acético não foi detectado nos testes com o bagaço impregnado. A formação de limoneno não sofreu grande influência com a adição do cloreto. Novamente foi identificada a formação de clorometano, tanto a 450°C, quanto a 550°C. Os demais compostos destacados apresentaram mudanças significativas com a adição do $MgCl_2$.

4.3.3 Efeito da presença de catalisadores na pirólise analítica do bagaço de sorgo sacarino

4.3.3.1 Micropirólise catalítica do bagaço de sorgo sacarino sobre ZSM-5

A Figura 4.17 ilustra o efeito da zeólita ZSM-5 na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino nas razões biomassa/catalisador (1:1), (1:2), (1:5) e (1:10) a 450°C, 550°C e 650°C.

De acordo com a Figura 4.17, houve um aumento significativo na produção de aromáticos e uma diminuição na formação de oxigenados com o incremento da quantidade de catalisador empregada em todas as temperaturas estudadas. A maior concentração de aromáticos (aproximadamente 75%) foi obtida nos testes a 450°C na razão (1:10) bagaço/ZSM-5. Também foi observada a formação de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) com a adição do catalisador.

A eficiência do catalisador ZSM-5 na produção de maiores quantidades de hidrocarbonetos aromáticos em comparação com outros catalisadores pode ser associada à sua acidez, juntamente com a sua forma e tamanho (PATTIYA et al., 2008). Essas características favorecem reações de alquilação, isomerização, ciclização e aromatização, que finalmente resultam na formação de hidrocarbonetos aromáticos (PATTIYA et al., 2008).

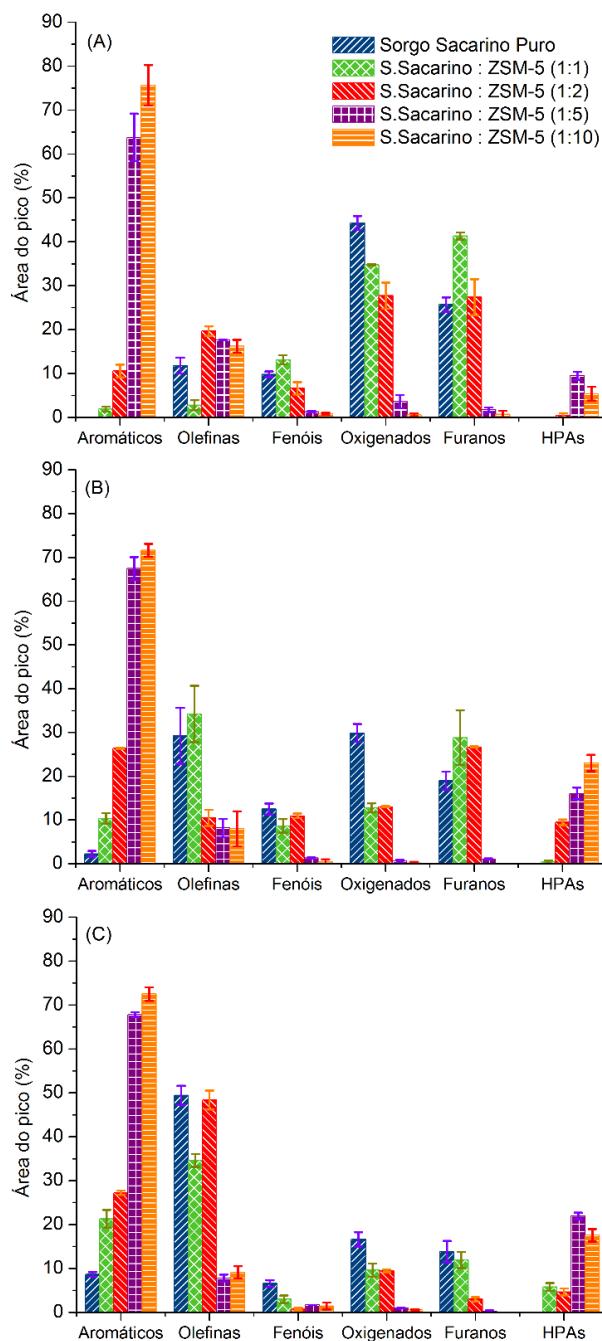


Figura 4.17 - Efeito da ZSM-5 na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino a 450°C (A), 550°C (B) e 650°C (C).

De acordo com Lin et al. (2009), a biomassa primeiramente se decompõe termicamente formando vapores e gases. A celulose e a hemicelulose presentes na biomassa formam anidro-açúcares por reações de pirólise. Em seguida, estes anidro-açúcares são submetidos a uma reação de desidratação para formar furanos. Os furanos em seguida adentram nos poros da zeólita, onde são submetidos a uma série de reações para formar compostos aromáticos, olefinas, *char*, CO, CO₂ e H₂O (CHENG et al., 2012).

A fração de lignina presente na biomassa forma principalmente *char* (PATTIYA et al., 2008). A seletividade para compostos aromáticos é uma função do tamanho e volume interno de poro e da estrutura cristalina da zeólita (PATTIYA et al., 2008). Estudos anteriores indicam que a ZSM-5 tem a estrutura de zeólita considerada ótima para produzir um rendimento mais elevado de aromáticos a partir de biomassa (JAE et al., 2011).

A Figura 4.18 apresenta os cromatogramas gerados a partir da pirólise catalítica do bagaço de sorgo sacarino sobre ZSM-5 a 550°C (Os cromatogramas referentes aos testes a 450°C e 650°C são mostrados no Apêndice E).

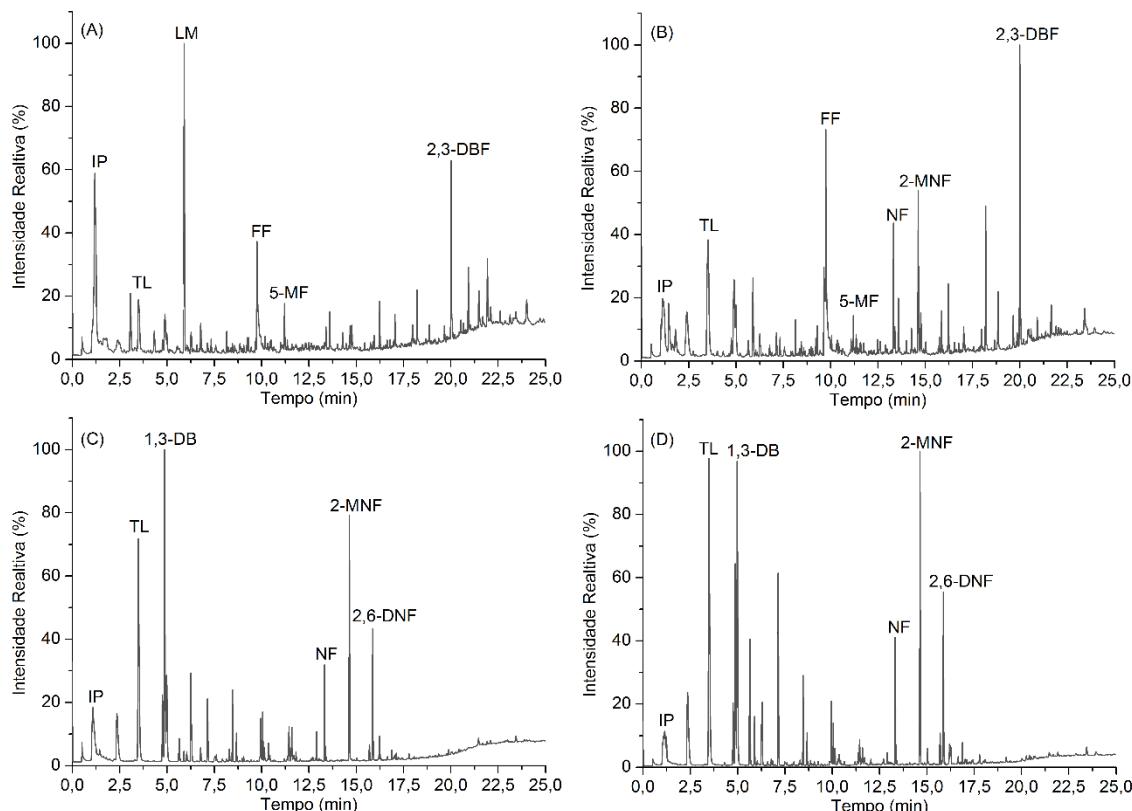


Figura 4.18 - Cromatogramas referentes à pirólise catalítica do bagaço de sorgo sacarino com ZSM-5 nas razões biomassa/catalisador 1:1 (A), 1:2 (B), 1:5 (C) e 1:10 (D) a 550°C.

As Tabelas 4.22, 4.23 e 4.24 apresentam as porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino na presença de ZSM-5 nas razões (1:1), (1:2), (1:5), (1:10) nas três temperaturas de reação estudadas.

Tabela 4.22 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino na presença de ZSM-5 nas razões (1:1), (1:2), (1:5), (1:10) a 450°C.

Componente	Abreviação	Fórmula	Área (%)			
			1:1	1:2	1:5	1:10
Isopreno	IP	C ₅ H ₈	4,39	15,37	8,51	5,43
Tolueno	TL	C ₇ H ₈	2,30	4,41	17,25	19,05
1,3-Dimetilbenzeno	1,3-DB	C ₈ H ₁₀	-	-	16,01	14,11
Ácido acético	AA	C ₂ H ₄ O ₂	15,36	11,06	1,14	-
Furfural	FF	C ₅ H ₄ O ₂	11,70	12,56	-	-
Naftaleno	NF	C ₁₀ H ₈	-	-	1,32	0,99
2-Metilnaftaleno	2-MNF	C ₁₁ H ₁₀	-	-	3,34	2,80
2,6-Dimetilnaftaleno	2,6-DNF	C ₁₂ H ₁₂	-	-	-	0,93
2,3-Dihidrobenzofurano	2,3-DBF	C ₈ H ₈ O	13,74	8,09	-	-

Tabela 4.23 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino na presença de ZSM-5 nas razões (1:1), (1:2), (1:5), (1:10) a 550°C.

Componente	Abreviação	Fórmula	Área (%)			
			1:1	1:2	1:5	1:10
Isopreno	IP	C ₅ H ₈	19,82	6,20	6,87	2,84
Tolueno	TL	C ₇ H ₈	4,96	11,16	18,27	18,99
Limoneno	LM	C ₁₀ H ₁₆	12,50	-	-	-
1,3-Dimetilbenzeno	1,3-DB	C ₈ H ₁₀	2,69	5,83	15,03	18,55
Furfural	FF	C ₅ H ₄ O ₂	11,04	7,85	-	-
Naftaleno	NF	C ₁₀ H ₈	-	2,87	3,47	3,42
2-Metilnaftaleno	2-MNF	C ₁₁ H ₁₀	-	5,03	8,92	8,68
2,6-Dimetilnaftaleno	2,6-DNF	C ₁₂ H ₁₂	-	-	7,28	4,63
2,3-Dihidrobenzofurano	2,3-DBF	C ₈ H ₈ O	8,77	7,85	-	-

Os principais compostos detectados nos cromatogramas foram isopreno e limoneno como principais olefinas; furfural e 2,3-dihidrobenzofurano como principais furanos; benzeno, tolueno e 1,3-dimetilbenzeno como principais aromáticos; naftaleno e 2-metilnaftaleno e 2,6-dimetilnaftaleno como principais HPAs. Foram obtidas concentrações máximas de tolueno (21,8%) e 1,3-dimetilbenzeno (19,9%) nos testes com a razão (1:10) a 650°C.

Tabela 4.24 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino na presença de ZSM-5 nas razões (1:1), (1:2), (1:5), (1:10) a 650°C.

Componente	Abreviação	Fórmula	Área (%)			
			1:1	1:2	1:5	1:10
Isopreno	IP	C ₅ H ₈	18,42	28,74	12,73	9,20
Tolueno	TL	C ₇ H ₈	8,45	9,57	19,20	21,81
1,3-Dimetilbenzeno	1,3-DB	C ₈ H ₁₀	4,00	6,06	18,16	19,99
Furfural	FF	C ₅ H ₄ O ₂	6,86	1,88	-	-
Naftaleno	NF	C ₁₀ H ₈	-	2,26	5,04	4,13
2-Metilnaftaleno	2-MNF	C ₁₁ H ₁₀	-	3,39	9,57	8,08
2,6-Dimetilnaftaleno	2,6-DNF	C ₁₂ H ₁₂	-	1,45	3,91	3,54
2,3-Dihidrobenzofurano	2,3-DBF	C ₈ H ₈ O	4,57	1,14	-	-

Observa-se um aumento considerável no conteúdo de tolueno e 1,3-dimetilbenzeno e uma diminuição na formação de ácido acético nas maiores razões biomassa/catalisador em todas as temperaturas estudadas. Houve também o aparecimento de naftaleno, 2-metilnaftaleno e 2,3-dihidrobenzofurano com a utilização do catalisador.

Zhang et al. (2013a) estudaram a pirólise catalítica rápida de talo de arroz, obtendo um rendimento máximo de 12,8% de aromáticos e 10,5% de olefinas utilizando ZSM-5 como catalisador. Carlson et al. (2010b) obtiveram o rendimento mais elevado para aromáticos (14%) a partir de serragem de pinho oriental sobre ZSM-5 na presença de furanos a temperatura de 600°C. Olefinas (principalmente etileno e propileno) também foram produzidos com um rendimento de 5,4%. Karanjkar et al. (2014) estudaram a pirólise catalítica rápida de celulose microcristalina usando ZSM-5 como catalisador a 500°C em um reator de leito fluidizado borbulhante, obtendo um rendimento máximo de 39,5% de aromáticos. Olazar et al. (2000) relataram altos rendimentos de aromáticos

(28% de rendimento teórico) a partir de serragem de *pinus insignis* em um reator de leito de jorro cônico usando o catalisador ZSM-5.

Produtos aromáticos leves, especialmente benzeno, tolueno e xilenos são produtos químicos versáteis que podem ser utilizados como componentes da gasolina, solventes ou como matérias-primas para a síntese de diversos produtos (corantes, detergentes, poliuretanos, plásticos e fibras sintéticas) (CHEN e YAN, 1986; ZHENG et al., 2014).

4.3.3.2 *Micropirólise catalítica do bagaço de sorgo sacarino sobre HY-340*

A Figura 4.19 ilustra o efeito do HY-340 na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino nas razões biomassa/catalisador (1:1), (1:2), (1:5) e (1:10) a 450°C, 550°C e 650°C.

De acordo com a Figura 4.19, houve um aumento na formação de furanos com a adição de HY-340 nas razões (1:1) e (1:2) e uma diminuição na formação de oxigenados com o aumento da razão biomassa/catalisador em todas as temperaturas estudadas. Também podem ser destacadas porcentagens de área de aproximadamente 54% de olefinas nos testes com razão biomassa/catalisador de (1:2) e (1:5) a 650°C, valores estes superiores aos encontrados nos testes não-catalíticos. O conteúdo de aromáticos também aumentou com a utilização de HY-340 a 550°C e 650°C.

O aumento no conteúdo de furanos com a utilização do HY-340 pode ser explicada devido a suas propriedades ácidas do catalisador. A presença de sítios ácidos fortes também é eficaz para a diminuição na produção de compostos oxigenados, devido à sua elevada taxa de desidratação (WEST et al., 2009). Agirrezabal-Telleria et al. (2013) estudaram a formação de furfural a partir da desidratação de xilose usando Nb₂O₅ como catalisador, obtendo uma maior conversão sobre os sítios ácidos de Lewis em relação aos sítios de Brønsted. Wang et al. (2013) demonstram que o catalisador Nb₂O₅, preparado por calcinação de ácido nióbico, é eficaz na desidratação de frutose para produção de 5-hidroximetilfurfural, especialmente sobre os sítios de ácidos de Lewis.

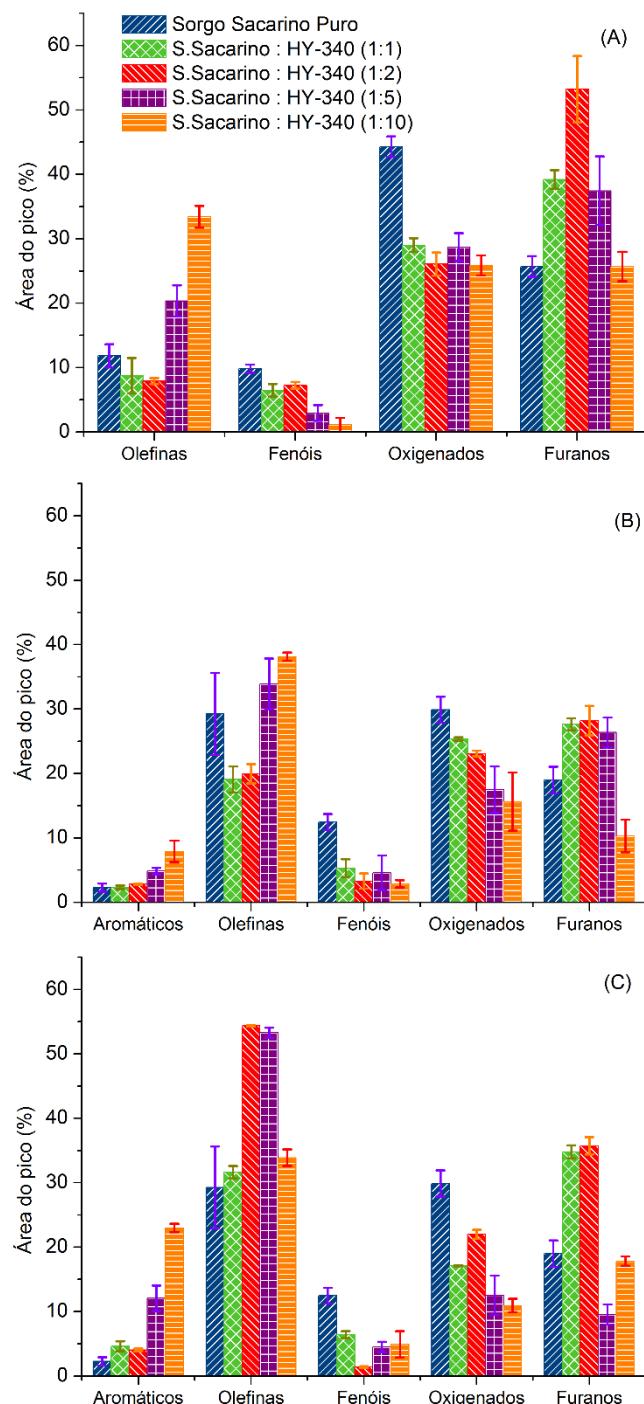


Figura 4.19 - Efeito do HY-340 na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino a 450°C (A), 550°C (B) e 650°C (C).

A Figura 4.20 apresenta os cromatogramas gerados a partir da pirólise catalítica do bagaço de sorgo sacarino utilizando HY-340 a 550°C (Os cromatogramas referentes aos testes a 450°C e 650°C são mostrados no Apêndice F).

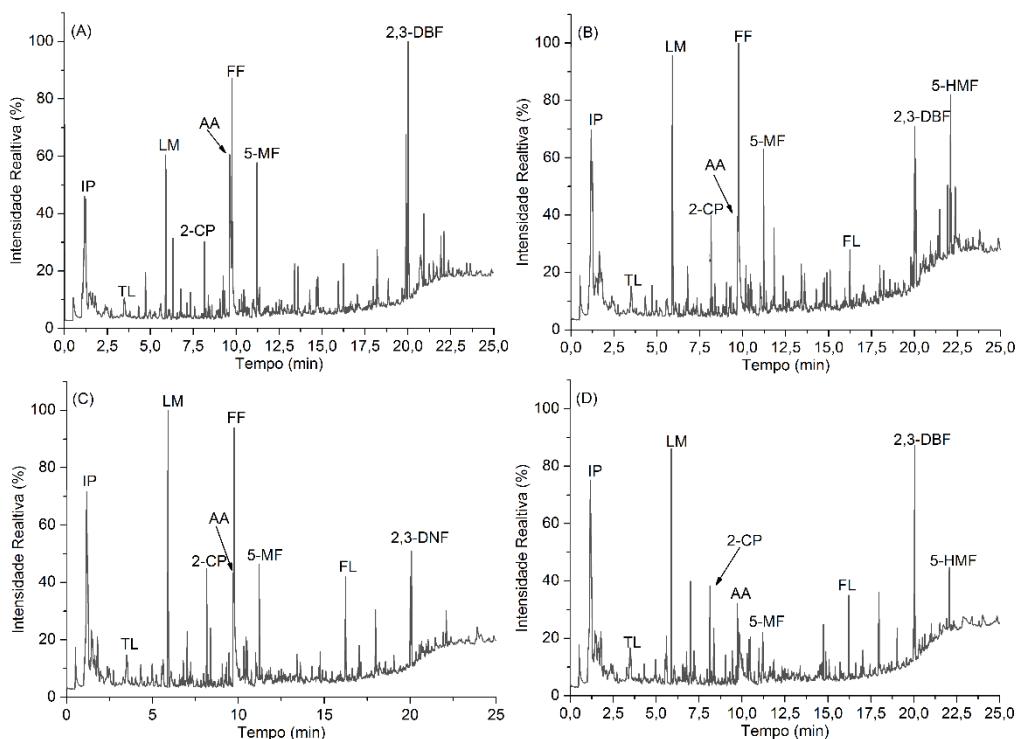


Figura 4.20 - Cromatogramas da pirólise catalítica do bagaço de sorgo sacarino com HY-340 nas razões biomassa/catalisador 1:1 (A), 1:2 (B), 1:5 (C) e 1:10 (D) a 550°C.

As Tabelas 4.25, 4.26 e 4.27 apresentam as porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino na presença de HY-340 nas razões (1:1), (1:2), (1:5), (1:10) a 450°C.

Tabela 4.25 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino na presença de HY-340 a 450°C.

Componente	Abreviação	Fórmula	Área (%)			
			1:1	1:2	1:5	1:10
Isopreno	IP	C ₅ H ₈	4,87	4,21	13,24	16,44
Tolueno	TL	C ₇ H ₈	-	-	-	-
Limoneno	LM	C ₆ H ₆	2,60	2,16	7,02	6,53
1,3-Dimetilbenzeno	1,3-DB	C ₈ H ₁₀	-	-	-	-
2-Ciclopentenona	2-CP	C ₅ H ₆ O	-	1,14	-	2,79
Ácido acético	AA	C ₂ H ₄ O ₂	12,50	5,03	3,05	-
Furfural	FF	C ₅ H ₄ O ₂	12,98	23,02	20,46	10,50
5-Metilfurfural	5-MF	C ₆ H ₆ O ₂	-	-	-	2,08
Fenol	FL	C ₆ H ₆ O	-	-	-	1,63
2,3-Dihidrobenzofurano	2,3-DBF	C ₈ H ₈ O	12,10	12,11	12,24	11,36
5-Hidroximetilfurfural	5-HMF	C ₆ H ₆ O ₃	4,82	4,30	1,22	-

Tabela 4.26 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino na presença de HY-340 a 550°C.

Componente	Abreviação	Fórmula	Área (%)			
			1:1	1:2	1:5	1:10
Isopreno	IP	C ₅ H ₈	10,14	9,33	14,08	16,76
Tolueno	TL	C ₇ H ₈	1,55	1,76	2,32	3,29
Limoneno	LM	C ₆ H ₆	6,63	5,87	8,97	6,26
1,3-Dimetilbenzeno	1,3-DB	C ₈ H ₁₀	-	1,18	1,16	3,54
2-Ciclopentenona	2-CP	C ₅ H ₆ O	1,98	1,74	1,47	2,94
Ácido acético	AA	C ₂ H ₄ O ₂	8,54	4,43	2,69	2,99
Furfural	FF	C ₅ H ₄ O ₂	7,77	7,80	9,72	1,86
5-Metilfurfural	5-MF	C ₆ H ₆ O ₂	4,42	4,01	4,23	1,90
Fenol	FL	C ₆ H ₆ O	1,25	1,34	2,34	2,63
2,3-Dihidrobenzofurano	2,3-DBF	C ₈ H ₈ O	3,06	5,22	6,45	-
5-Hidroximetilfurfural	5-HMF	C ₆ H ₆ O ₃	6,67	1,69	-	-

Tabela 4.27 - Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino na presença de HY-340 a 650°C.

Componente	Abreviação	Fórmula	Área (%)			
			1:1	1:2	1:5	1:10
Isopreno	IP	C ₅ H ₈	16,39	20,54	23,93	18,10
Tolueno	TL	C ₇ H ₈	2,89	1,93	4,51	7,50
Limoneno	LM	C ₆ H ₆	4,65	3,58	8,18	3,49
1,3-Dimetilbenzeno	1,3-DB	C ₈ H ₁₀	-	-	1,8	3,71
2-Ciclopentenona	2-CP	C ₅ H ₆ O	-	-	1,59	1,29
Ácido acético	AA	C ₂ H ₄ O ₂	-	2,24	3,51	4,05
Furfural	FF	C ₅ H ₄ O ₂	14,04	1,44	3,23	1,31
5-Metilfurfural	5-MF	C ₆ H ₆ O ₂	5,95	1,61	3,02	-
Fenol	FL	C ₆ H ₆ O	2,75	1,20	3,46	4,58
2,3-Dihidrobenzofurano	2,3-DBF	C ₈ H ₈ O	8,73	1,45	2,27	-
5-Hidroximetilfurfural	5-HMF	C ₆ H ₆ O ₃	2,62	-	-	-

Os principais compostos detectados nos cromatogramas foram isopreno e limoneno como principais olefinas; furfural, 2,3-dihidrobenzofurano e 5-metilfurfural como principais furanos; tolueno e 1,3-dimetilbenzeno como principais aromáticos. Houve

também a formação de ácido acético, 2-ciclopentenona e fenol. Foram obtidas concentrações máximas de furfural (21,8%) nos testes com a razão (1:2) a 450°C e de isopreno (23,9%) nos testes com a razão (1:5) a 650°C. Também é observado a formação de 2,3-dihidrobenzofurano com a presença do catalisador.

Nieva et al., (2014) realizaram a pirólise de celulose micro cristalina e celulose pré-tratada com ácido fosfórico na presença de Nb_2O_5 , obtendo rendimentos de 95% e 30%, respectivamente. Já os rendimentos para levoglucosenona foram de 30% nos testes com a celulose micro cristalina e apenas 1% nos testes com celulose pré-tratada com ácido fosfórico. Wang et al. (2013) obtiveram rendimentos de até 86,2% na desidratação catalítica de frutose para a produção de 5-hidroximetilfurfural, utilizando Nb_5O_2 como catalisador.

Outro composto furânico importante é o 5-hidroximetilfurfural, que pode ser convertido em vários insumos químicos e combustíveis líquidos, potencialmente úteis para a química fina, produtos farmacêuticos, para a indústria do petróleo e polímeros à base de furanos (WANG et al., 2013; YANG et al., 2011).

4.3.4 Melhores condições para a pirólise de bagaço de sorgo sacarino

De acordo com os resultados obtidos nos testes de pirólise analítica, tanto com a biomassa pura quanto impregnada com sais e na presença de catalisadores, é possível determinar as melhores condições para a obtenção de produtos específicos dentre as condições analisadas. Na ocorrência de valores de seletividade próximos, levou-se em conta primeiramente a utilização da menor temperatura de reação e em segundo lugar, a utilização de uma menor quantidade de cloreto/catalisador para a determinação da condição ótima.

- Maior seletividade para olefinas: bagaço de sorgo sacarino na presença de HY-340 na proporção (1:2) a 650°C;
- Maior seletividade para aromáticos: bagaço de sorgo sacarino na presença de ZSM-5 na razão (1:10) a 450°C;
- Maior seletividade para furanos: bagaço de sorgo sacarino adicionado de 10% de MgCl_2 a 450°C;

- Maior seletividade para fenóis: bagaço se sorgo sacarino na presença de ZSM-5 na razão (1:1) a 450°C;
- Menor seletividade para compostos oxigenados: bagaço se sorgo sacarino na presença de ZSM-5 na razão (1:10) a 550°C;
- Maior seletividade para HPAs: bagaço se sorgo sacarino na presença de ZSM-5 na razão (1:10) a 550°C;
- Maior seletividade para furfural: bagaço de sorgo sacarino adicionado de 10% de MgCl₂ a 450°C;
- Maior seletividade para isopreno: bagaço de sorgo sacarino puro a 650°C.

4.4 PIRÓLISE RÁPIDA DE BAGAÇO DE SORGO SACARINO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Durante os testes de pirólise rápida na unidade em leito fluidizado foi observado um aumento na pressão de operação do sistema (de aproximadamente 10 inH₂O para cerca de 43 inH₂O). Esse aumento, que provocou a interrupção dos testes, foi causado pelo acúmulo de uma mistura de *char* e bio-óleo condensado ao longo do sistema de separação gás-sólido (Figura 4.21), bem como no condensador helicoidal.



Figura 4.21 – Obstrução do ciclone II causado pela formação de uma mistura bio-óleo condensado + *char*.

Para evitar a condensação do bio-óleo no sistema de separação gás-sólido, foram realizadas algumas modificações na unidade. Foi instalada uma fita de aquecimento OMEGALUX modelo STH052-120, de 3,66 m, 940 W e 3,92 A (Figura 4.22A) em volta da tubulação e dos ciclones. A fita foi mantida a 350°C, tendo sido utilizado um autotransformador variável AUJE modelo 2405 de 1200 W, 5 A e com variação de voltagem de 0 a 220 V para o controle da temperatura (Figura 4.22B).

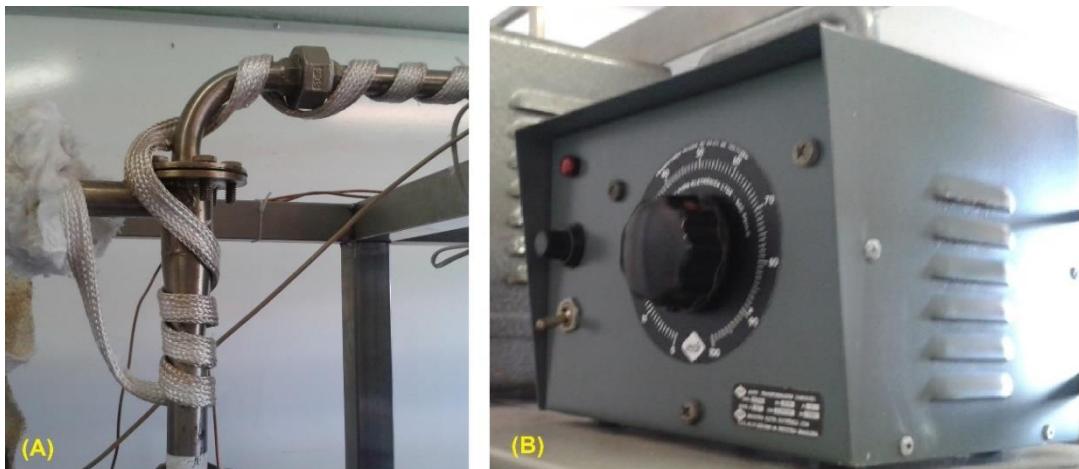


Figura 4.22 - Aquecimento do sistema de separação gás-sólido: Fita de aquecimento (A); autotransformador variável (B).

Além disso, foi instalada uma resistência tubular de 2 elementos com 2000 W de potência no tanque do condensador helicoidal (Figura 4.23A). Água foi utilizada como fluido de aquecimento, sendo mantida a 80°C por um termostato TIWA de 30 A (Figura 4.23B).



Figura 4.23 - Sistema de aquecimento do condensador helicoidal: (A) resistência tubular de 2 elementos; (B) termostato.

A manutenção da temperatura do condensador helicoidal a 80°C teve como objetivo diminuir a temperatura dos vapores provenientes do sistema de separação gás-sólido (que se encontra a 350°C), sem que ocorra a condensação da maior fração do bio-óleo, evitando assim a obstrução da serpentina.

Também foi observado que o sistema de condensação dos vapores não vinha sendo eficiente, o que ocasionava uma grande perda do bio-óleo produzido no processo de pirólise. Diante disso, o lavador de gás foi substituído por um terceiro condensador *cold-trap* (Figura 4.24), que, através da adição de metanol em seu interior, funciona como um leito borbulhante para a absorção dos compostos não condensados nas etapas anteriores. Este terceiro *cold-trap* foi resfriado com gelo.



Figura 4.24 - Sistema de condensação com a adição do terceiro *cold-trap*.

Testes preliminares indicam que as modificações aumentaram a eficiência do sistema de condensação e impediram a obstrução do sistema de separação gás-sólido, embora tenha ocorrido o travamento do sistema de alimentação com a utilização do bagaço de sorgo sacarino no lugar da casca de soja, que foi a biomassa utilizada por Oliveira (2015) no desenvolvimento da unidade. Tal travamento pode ser atribuído à morfologia do bagaço de sorgo, que se apresenta mais irregular e com um formato mais alongado do que o apresentado pela casca de soja (Figura 4.25), além de se mostrar mais friável, ou seja, mais “quebradiço” que a casca de soja quando submetido ao contato entre a rosca sem fim e a parede do tubo de alimentação (Figura 4.26). Diante disso, novos

testes de alimentação vêm sendo realizados com o intuito de promover a entrada do bagaço de sorgo no reator de leito fluidizado sem que ocorra a fragmentação da biomassa.

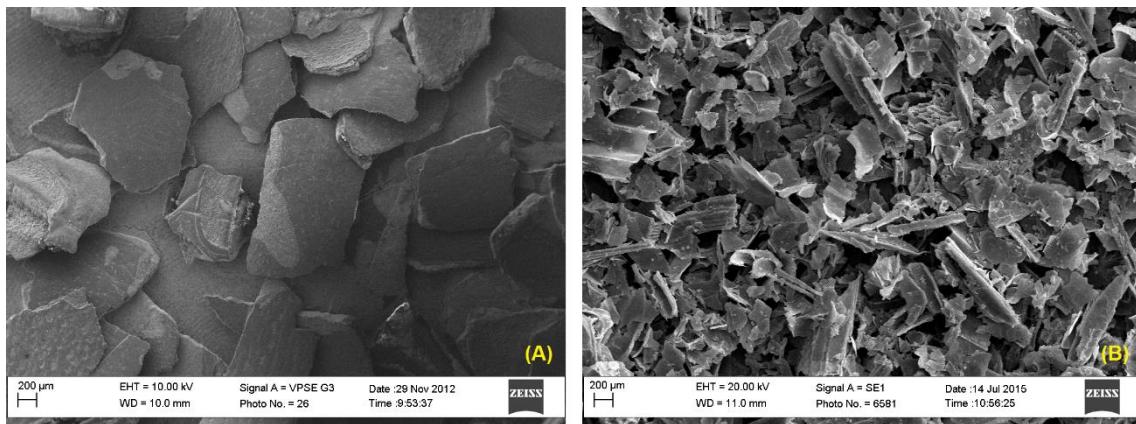


Figura 4.25 - Morfologia da casca de soja (OLIVEIRA, 2015) (A) e do bagaço de sorgo sacarino (B).

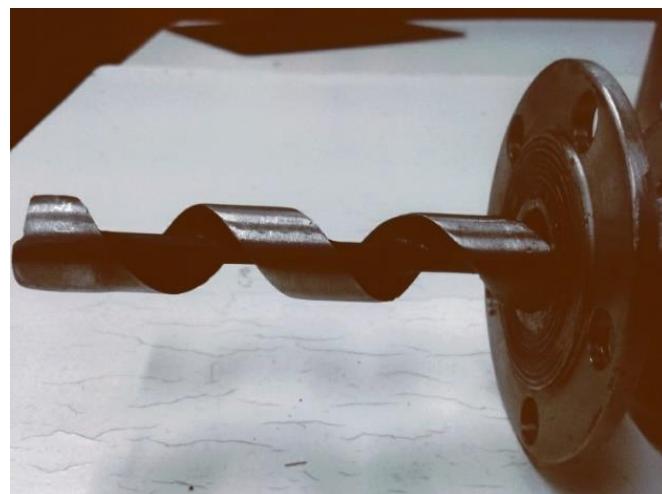


Figura 4.26 - Rosca sem fim.

Com os problemas na alimentação, apenas uma pequena quantidade de biomassa foi alimentada no reator, não sendo possível o cálculo dos rendimentos dos produtos gerados no processo de pirólise rápida (bio-óleo + *char* + não-condensáveis). No entanto, com a retenção de uma pequena quantidade de bio-óleo no terceiro *cold-trap* (leito borbulhante), foi possível realizar a análise qualitativa do mesmo no cromatógrafo gasoso acoplado ao espetrômetro de massas (GC/MS).

O esquema da unidade experimental de pirólise rápida em reator de leito fluidizado com as mudanças realizadas é apresentado na Figura 4.27.

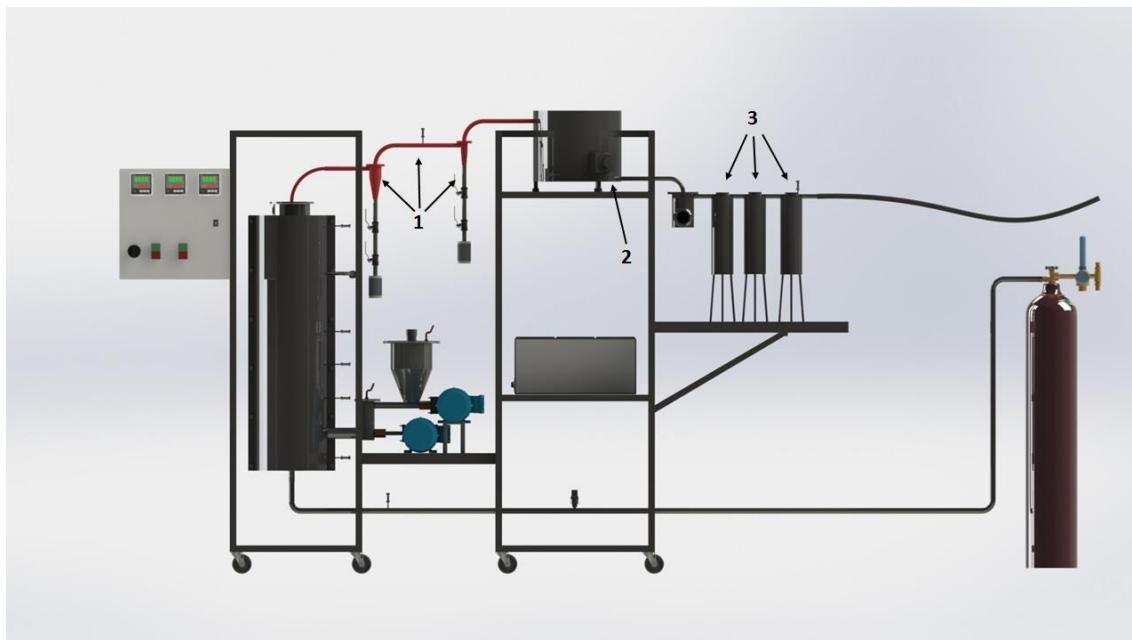


Figura 4.27 - Modificações na unidade de pirólise: (1) aquecimento do sistema de separação gás-sólido; (2) aquecimento do condensador helicoidal; (3) adição do terceiro *cold-trap*.

4.4.1 Determinação dos principais compostos produzidos na pirólise rápida e comparação com os resultados obtidos na pirólise analítica

A Figura 4.28 apresenta o cromatograma gerado a partir pirólise rápida de bagaço de sorgo sacarino em reator de leito fluidizado em comparação com obtido na pirólise analítica do bagaço. Ambos os testes foram realizados a 550°C e a determinação dos compostos foi feita por análise GC/MS utilizando-se uma nova coluna cromatográfica (Rtx-1701), mais indicada para a identificação dos produtos oriundos da pirólise rápida de biomassa (BOATENG et al., 2010).

Comparando-se o cromatograma obtido na pirólise analítica de bagaço de sorgo utilizando-se a coluna cromatográfica Rtx-1701 (Figura 4.28B), com o cromatograma referente aos testes com a coluna Rtx-Wax (Figura 4.12B), observa-se uma diferença nas porcentagens de área dos principais compostos obtidos. Tal discrepância pode ser atribuída à diferença entre as colunas cromatográficas, tais como polaridade, fase estacionaria e comprimento.

As porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise de bagaço de sorgo sacarino a 550°C, tanto em reator de leito fluidizado quanto na pirólise analítica, são apresentados na Tabela 4.28.

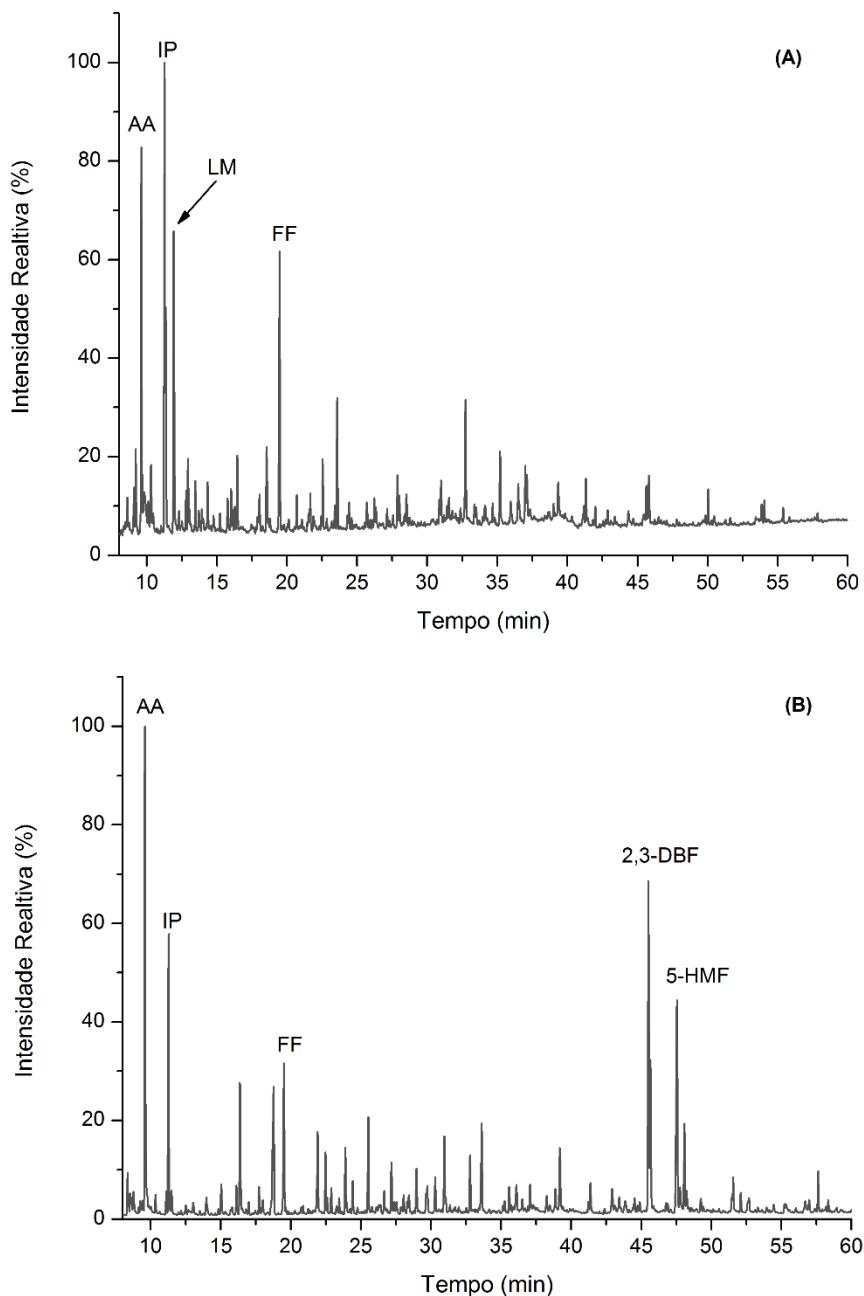


Figura 4.28 – Cromatogramas referentes à pirólise rápida de bagaço de sorgo sacarino em reator de leito fluidizado (A) e pirólise analítica do bagaço (B) a 550°C.

Tabela 4.28 – Porcentagens de área para os principais compostos obtidos na pirólise rápida de bagaço de sorgo sacarino em reator de leito fluidizado e na pirólise analítica a 550°C.

Componente	Abreviação	Fórmula	Área (%)	
			Bio-óleo	Py-GC/MS
Ácido acético	AA	C ₂ H ₄ O ₂	11,22	16,66
Isopreno	IP	C ₃ H ₆ O ₂	16,27	8,82
Limoneno	LM	C ₄ H ₈ O ₂	11,54	-
Furfural	FF	C ₅ H ₄ O ₂	11,64	5,13
2,3-Dihidrobenzofurano	2,3-DBF	C ₈ H ₈ O	-	12,70
5-Hidroximetilfurfural	5-HMF	C ₆ H ₆ O ₃	-	9,78

Observa-se na Tabela 4.28 que, dentre os principais compostos identificados, ácido acético, isopreno e furfural estão presentes tanto no bio-óleo oriundo da pirólise em leito fluidizado quanto nos testes de pirólise analítica. O limoneno foi identificado no bio-óleo, mas não na micropirólise. Já o 2,3-dihidrobenzofurano e o 5-hidroximetilfurfural foram produzidos na pirólise analítica, mas sua presença não foi identificada no bio-óleo. Tal discrepância pode ser atribuída a ocorrência de reações secundárias durante o processo de pirólise rápida no reator de leito fluidizado, uma vez que os tempos de residência nestes testes são maiores que os tempos aos quais os produtos da pirólise analítica são submetidos.

Patwardhan et al. (2011) observaram uma diminuição dos rendimentos de levoglucosano, compostos de furânicos a partir da pirólise de celulose em leito fluidizado em comparação com testes de Py-GC/MS, além de um aumento de compostos de baixo peso molecular. De acordo com os autores, essa diferença pode ser atribuída a um aumento dos tempos de residência no reator de leito fluidizado, o que permite um maior número de reações secundárias, como por exemplo o levoglucosano, que pode sofrer polimerização durante o transporte para os condensadores ou mesmo um processo de condensação no leito fluidizado. Monômeros voláteis derivados da lignina também são imediatamente submetidos a reações secundárias que conduzem à formação de oligômeros, o que promove o aumento da formação de aerossóis na fase gasosa, antes da recuperação do bio-óleo líquido.

Segundo Collard e Blin (2014), a formação de levoglucosano, um intermediário na formação de furanos, ocorre por uma ciclização entre o átomo de carbono C1 e o átomo de oxigênio do grupo hidroxila ligado ao átomo de C6 da celulose, como mostra a Figura 4.29A.

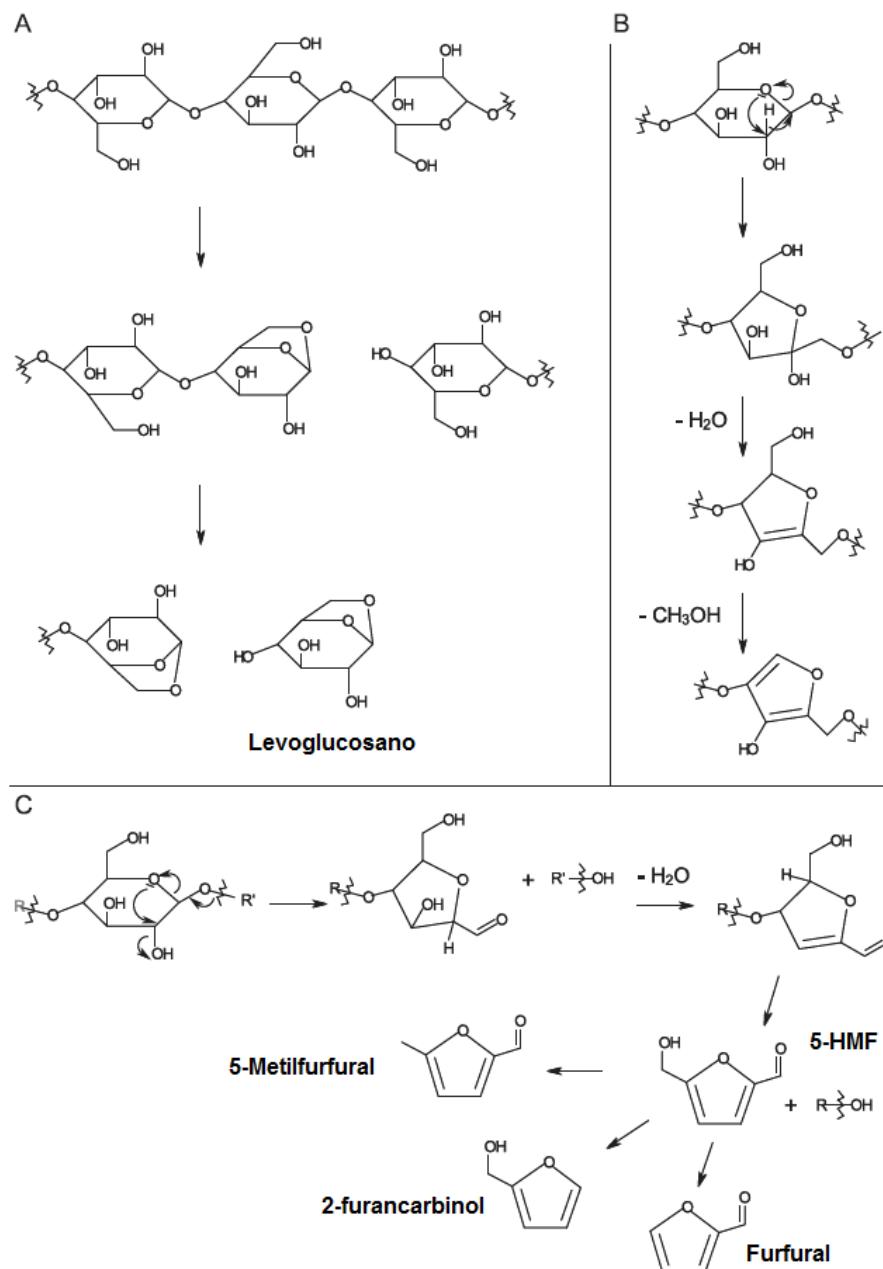


Figura 4.29 – Mecanismo de reação para a conversão de celulose em levoglucosano (A); formação de anéis furânicos (B); formação de compostos furânicos voláteis (C) (adaptado de COLLARD e BLIN, 2014).

Já a formação de grupos furânicos ocorre pela quebra da ligação entre o átomo de oxigênio e o átomo de carbono C1 e por uma ciclização entre o mesmo átomo de oxigênio

e o átomo de carbono C2 do anel de levoglucosano (SCHEIRS et al. 2001; SHEN e GU, 2009) , tal como ilustrado na Figura 4.29B. Esta ciclização pode ser acompanhada pela eliminação de alguns compostos oxigenados, conduzindo à formação de ligações duplas C = C e, assim, dos anéis furânicos. Em alguns casos, a formação do anel furânico pode levar à ruptura das ligações glicosídicas, como no exemplo apresentado na Figura 4.29C, o que explica a presença de 5-HMF nos produtos voláteis. Em seguida, a formação de outros furanos, como o furfural, pode ser explicada por mecanismos simples envolvendo a ruptura de ligações relativamente fracas da molécula de 5-HMF. Reações como as apresentadas anteriormente podem explicar a ausência de 5-HMF no bio-óleo proveniente da pirólise em leito fluidizado e um maior conteúdo de furfural no mesmo, se comparado com a pirólise analítica.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A seguir são expostas as conclusões sobre a caracterização da biomassa, as análises termogravimétricas, a pirólise analítica e sobre os testes na unidade de pirólise rápida em leito fluidizado. Além disso algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas.

5.1 CONCLUSÕES

5.1.1 Caracterização do bagaço de sorgo sacarino

As densidades real e aparente do bagaço de sorgo sacarino variaram com o tamanho de partícula. Quanto menor o diâmetro da partícula, maior foi sua densidade.

O bagaço de sorgo sacarino apresentou um poder calorífico superior de 19,04 MJ/kg.

A análise imediata apresentou altos teores de voláteis e de carbono fixo e baixo teor de cinzas, características desejáveis para uma biomassa a ser pirolisada. A quantidade de extractivos encontrada (46,08%) pode ser considerada elevada, possivelmente devido à grande proporção de carboidratos (glicose, arabinose, galactose e xilose) e outros compostos orgânicos solúveis em água presentes no bagaço.

O elemento químico com a maior porcentagem encontrada na fluorescência de raios X foi o potássio. As quantidades tanto de magnésio quanto de zinco na biomassa pura foram baixas, o que favorece a utilização desses sais no estudo da degradação térmica e da pirólise do sorgo sacarino.

5.1.2 Análises termogravimétricas

A cinética de decomposição do bagaço de sorgo sacarino foi estudada utilizando dois modelos isoconversionais, que apresentaram valores de energia de ativação entre 106,2 e 203,3 kJ/mol, e pelo modelo de reações paralelas e independentes, o qual indicou a ocorrência de 3 reações com cinéticas distintas, que correspondem a degradação dos seus principais componentes (celulose, lignina e hemicelulose). Os valores de energia de ativação calculados ficaram entre 65,3 e 212,0 kJ/mol e os fatores pré-exponenciais apresentaram resultados entre $2,0 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-2} \text{l}^2 \text{s}^{-1}$ e $5,0 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Os dados experimentais apresentaram bons ajustes ao modelo cinético estudado.

A adição de sais inorgânicos afeta o perfil de degradação de bagaço de sorgo sacarino. Uma diminuição da taxa máxima de degradação foi observada nos picos correspondentes à hemicelulose e celulose nos ensaios com adição de ZnCl_2 . Testes com MgCl_2 apresentaram uma diminuição significativa no pico correspondente a hemicelulose. Houve um aumento da quantidade de resíduos sólidos com a adição de ambos os sais, bem como um aumento na energia de ativação média, o que torna a utilização dos cloretos não indicada em termos de energia de ativação, podendo ainda ser benéfica em relação à seletividade de compostos específicos.

5.1.3 Pirólise analítica

O aumento da temperatura de reação nos testes com a biomassa pura indicou um aumento do teor de olefinas, principalmente isopreno, e diminuição do teor de oxigenados, o que pode sugerir uma diminuição na acidez do bio-óleo e a formação de um produto quimicamente mais estável e, portanto, de melhor qualidade do que aquele gerado em temperaturas mais baixas.

A adição de ambos os sais aumentou o conteúdo de furfural, um composto de alto valor agregado, embora o $ZnCl_2$ mostrou resultados melhores para a produção deste composto do que o $MgCl_2$. Houve um ligeiro decréscimo no conteúdo de furfural com o aumento da concentração de $MgCl_2$ de 10 para 20% em ambas as temperaturas, o que não foi observado nos ensaios com $ZnCl_2$.

Na pirólise catalítica com a presença de ZSM-5 houve um aumento significativo na formação de aromáticos (compostos utilizados na síntese de diversos produtos) e uma diminuição na produção de oxigenados com o incremento da proporção ou razão de catalisador utilizada em todas as temperaturas estudadas, o que pode significar uma diminuição da acidez do bio-oleo. A maior concentração de aromáticos (aproximadamente 75%) foi obtida nos testes a 450°C na razão 1:10 bagaço/ZSM-5.

Nos testes com HY-340, houve um aumento na formação de furanos com a adição de HY-340 nas razões (1:1) e (1:2) e uma diminuição na formação de oxigenados com o aumento da razão biomassa/catalisador em todas as temperaturas estudadas. Também pode ser destacado uma porcentagem de área de aproximadamente 54% de olefinas nos testes com razão biomassa/catalisador de (1:2) e (1:5) a 650°C, valores estes superiores aos encontrados nos testes não-catalíticos.

5.1.4 Pirólise rápida de bagaço de sorgo sacarino em reator de leito fluidizado

Foram efetuados melhoramentos na unidade de pirólise rápida em reator de leito fluidizado. Para evitar a condensação do bio-óleo no sistema de separação gás-sólido, foi instalada uma fita de aquecimento, mantida a 350°C. Além disso, foi instalada uma resistência no tanque do condensador helicoidal. A fim de se aumentar a eficiência do sistema de condensação, o lavador de gás foi substituído por um terceiro condensador *cold-trap* resfriado com gelo que funciona como um leito borbulhante para a absorção dos compostos não condensados nas etapas anteriores através da adição de metanol em seu interior.

Testes preliminares indicaram que as modificações aumentaram a eficiência do sistema de condensação e impediram a obstrução do sistema de separação gás-sólido, embora tenha ocorrido o travamento do sistema de alimentação com a utilização do

bagaço de sorgo sacarino no lugar da casca de soja (biomassa utilizada nos testes preliminares).

Em relação aos principais compostos identificados nos testes na unidade em leito fluidizado e nos obtidos nos testes de PY-GC/MS, ácido acético, isopreno e furfural foram encontrados em ambas as análises. O limoneno foi identificado no bio-óleo, mas não na pirólise analítica. Já o 2,3-dihidrobenzofurano e o 5-hidroximetilfurfural foram produzidos na micropirólise, mas sua presença não foi identificada no bio-óleo. Esta discrepância pode ser atribuída a ocorrência de reações secundárias durante o processo de pirólise rápida no reator de leito fluidizado, uma vez que os tempos de residência nestes testes são maiores que os tempos aos quais os produtos da pirólise analítica são submetidos.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões para o desenvolvimento da pirólise rápida, dando continuidade ao estudo da pirólise catalítica e da tecnologia de reator em leito fluidizado realizados neste trabalho:

- Realizar a análise termogravimétrica da mistura bagaço de sorgo sacarino e catalisador (ZSM-5 ou HY-340) com o intuito de se verificar o efeito da presença do catalisador no perfil de degradação da biomassa;
- Realizar a pesagem da amostra antes e depois dos testes de pirólise analítica para que seja possível o cálculo do balanço de massa;
- Montar as curvas de calibração para os principais produtos identificados na pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino, tanto puro quanto impregnado com sais e adicionado de catalisadores, utilizando padrões analíticos dos respectivos compostos a fim de se ter uma análise quantitativa;

- Estudar o efeito da adição de precursores metálicos (Ni, Re, Cu, Zn) sobre os catalisadores ZSM-5 e HY-340 nos produtos da pirólise analítica de bagaço de sorgo sacarino;
- Otimizar o sistema de alimentação de biomassa na unidade de pirólise em reator de leito fluidizado para o bagaço de sorgo sacarino a fim de corrigir os problemas enfrentados;
- Realizar o cálculo de rendimento dos produtos gerados na unidade de pirólise em reator de leito fluidizado;
- Realizar a caracterização físico-química do bio-óleo produzido através da análise elementar, do pH, do teor de água, do poder calorífico, da viscosidade, etc.;
- Realizar a caracterização físico-química do *char* gerado através da análise elementar e imediata, da fluorescência de raios X, da análise termogravimétrica, etc.;
- Promover a pirólise catalítica de bagaço de sorgo sacarino na unidade de pirólise em reator de leito fluidizado utilizando os sais e catalisadores estudados neste trabalho e comparar os resultados com aqueles obtidos nos testes de pirólise analítica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOYADE, A. O. et al. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. **Thermochimica Acta**, v. 517, n. 1–2, p. 81–89, 2011.
- ADAM, J. et al. In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 96, n. 1–3, p. 93–101, 2006.
- ADJAYE, J. D.; BAKHSI, N. N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 45, n. 3, p. 161–183, 1995.
- AGIRREZABAL-TELLERIA, I. et al. Dehydration of xylose to furfural using a Lewis or Brönsted acid catalyst and N₂ stripping. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 7, p. 1402–1406, 2013.
- AMUTIO, M. et al. Pyrolysis kinetics of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 12, p. 2682–2690, 2013.
- ANTONAKOU, E. et al. Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals. **Fuel**, v. 85, n. 14–15, p. 2202–2212, 2006.
- AZEEZ, A. M. et al. Fast Pyrolysis of African and European Lignocellulosic Biomasses Using Py-GC/MS and Fluidized Bed Reactor. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 3, p. 2078–2085, 2010.
- BARNETO, A. G. et al. Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 1, p. 108–114, 2009.
- BART, J. C. J.; ROOVERS, W. Magnesium chloride - ethanol adducts. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 11, p. 2809–2820, 1995.
- BOATENG, A. A. et al. Guayule (Parthenium argentatum) pyrolysis and analysis by PY-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, n. 1, p. 14–23, 2010.
- BRANCA, C.; DI BLASI, C.; GALGANO, A. Pyrolysis of Corncobs Catalyzed by Zinc Chloride for Furfural Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 20, p. 9743–9752, 2010.

- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, Chemreactor - 15 S.I. v. 91, n. 2–3, p. 87–102, 2003.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, Overcoming Barriers to Bioenergy: Outcomes of the Bioenergy Network of Excellence 2003 – 2009. v. 38, p. 68–94, 2012.
- BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 1, p. 1–73, 2000.
- BRIENS, C.; PISKORZ, J.; BERRUTI, F. Biomass Valorization for Fuel and Chemicals Production -- A Review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 6, n. 1, 2008.
- BROWN, R. C.; HOLMGREN, J. Fast pyrolysis and bio-oil upgrading. **Gas**, v. 13, p. 25, 2009.
- BUTLER, E. et al. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4171–4186, 2011.
- CARDOSO, C. R. et al. Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 2, p. 392–400, 2011.
- CARDOSO, C. R. **Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco**. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia química, 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.
- CARLSON, T. R. et al. Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 3, p. 241–252, 2009.
- CARLSON, T. R. et al. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions. **Journal of Catalysis**, v. 270, n. 1, p. 110–124, 2010a.
- CARLSON, T. R. et al. Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 1, p. 145–161, 21 dez. 2010b.
- CARLSON, T. R.; VISPUTE, T. P.; HUBER, G. W. Green Gasoline by Catalytic Fast Pyrolysis of Solid Biomass Derived Compounds. **ChemSusChem**, v. 1, n. 5, p. 397–400, 2008.

- CARNITI, P. et al. Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction. **Catalysis Today**, 5th International Symposium on Group 5 Compounds. v. 118, n. 3–4, p. 373–378, 15 2006.
- CARVALHO, W. S. et al. Thermogravimetric analysis and analytical pyrolysis of a variety of lignocellulosic sorghum. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 337–345, 2015.
- CHENG, Y.-T. et al. Production of Renewable Aromatic Compounds by Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass with Bifunctional Ga/ZSM-5 Catalysts. **Angewandte Chemie**, v. 124, n. 6, p. 1416–1419, 2012.
- CHEN, N. Y.; YAN, T. Y. M2 forming - a process for aromatization of light hydrocarbons. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 25, n. 1, p. 151–155, 1986.
- COELHO, A. M. Agricultura de Precisão: manejo da variabilidade espacial e temporal dos solos e culturas. **Agricultura**, v. 1518, n. 4277, p. 46, 2005.
- 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.
- CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de gâos - V.2 - Safra 2014/15 N.9 - Nono Levantamento. 2015.
- CONESA, J. Curso básico de análisis térmico. **Editorial Club Universitario. Madrid**, 2000.
- CONESA, J. A.; DOMENE, A. Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions. **Thermochimica Acta**, v. 523, n. 1–2, p. 176–181, 2011.
- DAMARTZIS, T. et al. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6230–6238, 2011.
- DEMIRBAS, A. Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 73, n. 1, p. 39–43, 2005.
- DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 220–229, 2008.
- DEMIRBAS, A. **Biorefineries: For Biomass Upgrading Facilities**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2009.
- DI BLASI, C.; BRANCA, C.; GALGANO, A. Products and Global Weight Loss Rates of Wood Decomposition Catalyzed by Zinc Chloride. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 663–670, 2008.

- DIEBOLD, J. P.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Fast Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquid Fuels. In: BRIDGWATER, A. V.; BOOCOCK, D. G. B. (Eds.). . **Developments in Thermochemical Biomass Conversion**. Springer Netherlands, p. 5–23, 1997.
- DONG, Q. et al. Effects of four types of dilute acid washing on moso bamboo pyrolysis using Py-GC/MS. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 62–69, 2015.
- DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, n. 15, p. 285–292, 1961.
- DURÃES, F. O. Sorgo sacarino: desenvolvimento de tecnologia agronômica. **Agroenergia em Revista**, v. 3, p. 7, 2011.
- EOM, I.-Y. et al. Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 687–694, 2012.
- FISHER, T. et al. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 62, n. 2, p. 331–349, 2002.
- FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 4, n. 5, p. 323–328, 1966.
- FOSTER, A. J. et al. Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5. **Applied Catalysis A: General**, v. 423–424, p. 154–161, 2012.
- FRANCO, C. et al. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. **Fuel**, v. 82, n. 7, p. 835–842, 2003.
- FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 6, n. 1, p. 183–195, 1964.
- GARCÍA-SANCHO, C. et al. Mesoporous Nb₂O₅ as solid acid catalyst for dehydration of d-xylose into furfural. **Catalysis Today**, Special Issue of the 2nd International Congress on Catalysis for Biorefineries (CatBior 2013). v. 234, p. 119–124, 2014.
- GOUVEIA, E. R. et al. Validation of methodology for the chemical characterization of sugar cane bagasse. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1500–1503, 2009.
- GREVE, H.-H. Rubber, 2. Natural. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [s.l.] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- GUERRERO, M. R. B. et al. Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 29, p. 16619–16627, 2014.

- HAN, J.; KIM, H. J. Pyrolysis Characteristic and Kinetic of Sawdust-Polypropylene Blend. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 31, n. 4, p. 364–371, 2009.
- HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S. Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: A Turkish case study. **Waste Management**, v. 28, n. 11, p. 2077–2084, 2008.
- HORNE, P. A.; WILLIAMS, P. T. Reaction of oxygenated biomass pyrolysis model compounds over a ZSM-5 catalyst. **Renewable Energy**, v. 7, n. 2, p. 131–144, 1996.
- HUANG, Y. F. et al. Pyrolysis of biomass by thermal analysis–mass spectrometry (TA–MS). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3527–3534, 2011.
- HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. **Catalysis Today**, *Frontiers in Catalysis: A Molecular View of Industrial Catalysis*, v. 111, n. 1–2, p. 119–132, 2006.
- IMAM, T.; CAPAREDA, S. Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 170–177, 2012.
- IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial. **São Paulo: Giz**, v. 1, p. 80, 2005.
- JAE, J. et al. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. **Journal of Catalysis**, v. 279, n. 2, p. 257–268, 2011.
- JIN, S. H. et al. Catalytic fast pyrolysis of Geodae-Uksae 1 over zeolites. **Energy**, v. 81, p. 41–46, 2015.
- KARANJKAR, P. U. et al. Production of aromatics by catalytic fast pyrolysis of cellulose in a bubbling fluidized bed reactor. **AIChE Journal**, v. 60, n. 4, p. 1320–1335, 2014.
- KAWAMOTO, H.; YAMAMOTO, D.; SAKA, S. Influence of neutral inorganic chlorides on primary and secondary char formation from cellulose. **Journal of Wood Science**, v. 54, n. 3, p. 242–246, 2008.
- KHELFA, A. et al. Influence of some minerals on the cellulose thermal degradation mechanisms. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 3, p. 795–799, 2008.
- KHELFA, A.; BENSAKHRIA, A.; WEBER, J. V. Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: Primary degradation mechanisms, additivity and metallic salt effects. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 111–121, 2013.
- KLASS, D. L. **Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals**. Academic Press, 1998.

- KLEEN, M.; GELLERSTEDT, G. Influence of inorganic species on the formation of polysaccharide and lignin degradation products in the analytical pyrolysis of pulps. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 35, n. 1, p. 15–41, 1995.
- KLOCKENKÄMPER, R.; BOHLEN, A. VON. **Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2014.
- LIMA, E. A. Alternativa para estimar o preço da madeira para energia, 2010.
- LIN, Y.-C. et al. Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 46, p. 20097–20107, 2009.
- LIU, D. et al. Effect of MgCl₂ loading on the evolution of reaction intermediates during cellulose fast pyrolysis at 325 °C. **Proceedings of the Combustion Institute**, 2014.
- LIVINGSTON, W. R. **Studies on the Thermal Processing of Biomass and Waste Materials**. [s.l.] Harwell Laboratory, Energy Technology Support Unit, 1997.
- LU, Q. et al. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂ to produce furfural: Analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 2, p. 204–212, 2011a.
- LU, Q. et al. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂: Furfural production together with acetic acid and activated carbon as by-products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 273–279, maio 2011b.
- LU, Q. et al. 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, n. 2, p. 430–438, 2011c.
- LV, G.; WU, S. Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 97, p. 11–2012.
- MANSARAY, K. G.; GHALY, A. E. Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 17, n. 1, p. 19–1999.
- MANYÀ, J. J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel-Reactions Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 3, p. 434–441, 2003.
- MATOS, J.; MACHADO, L. Análise térmica–termogravimetria. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, p. 209–228, 2004.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, Reviews Issue. v. 83, n. 1, p. 47–54, 2002a.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, Reviews Issue. v. 83, n. 1, p. 37–46, 2002b.

- MIN, F.; ZHANG, M.; CHEN, Q. Non-isothermal Kinetics of Pyrolysis of Three Kinds of Fresh Biomass. **Journal of China University of Mining and Technology**, v. 17, n. 1, p. 105–111, 2007.
- MOHAN, D.; PITTMAN, CHARLES U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.
- MORAIS, S. A. L. DE; NASCIMENTO, E. A. DO; MELO, D. C. DE. Chemical analysis of *Pinus oocarpa* wood part I: quantification of macromolecular components and volatile extractives. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461–470, 2005.
- MOURANT, D. et al. Effects of temperature on the yields and properties of bio-oil from the fast pyrolysis of mallee bark. **Fuel**, v. 108, p. 400–408, 2013.
- NASCIMENTO FILHO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). **Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, 1999.
- NIEVA, M. L.; VOLPE, M. A.; MOYANO, E. L. Catalytic and catalytic free process for cellulose conversion: fast pyrolysis and microwave induced pyrolysis studies. **Cellulose**, v. 22, n. 1, p. 215–228, 2014.
- OASMAA, A.; ELLIOTT, D. C.; MÜLLER, S. Quality control in fast pyrolysis bio-oil production and use. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 28, n. 3, p. 404–409, 2009.
- OASMAA, A.; KUOPPALA, E. Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 3. Storage Stability of Liquid Fuel. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 4, p. 1075–1084, 2003.
- OH, S.-J.; JUNG, S.-H.; KIM, J.-S. Co-production of furfural and acetic acid from corncob using ZnCl₂ through fast pyrolysis in a fluidized bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 172–178, 2013.
- OLAZAR, M. et al. Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst. **AIChE Journal**, v. 46, n. 5, p. 1025–1033, 2000.
- OLIVEIRA, T. J. P. DE. **Pirólise rápida de casca de soja: desenvolvimento do reator de leito fluidizado, análise do bio-óleo produzido e do vapor obtido na pirólise analítica**. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, 2015.
- OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, 1965.
- PĂRPĂRITĂ, E. et al. Pyrolysis behaviors of various biomasses. **Polymer Degradation and Stability**, v. 100, p. 1–9, 2014.
- PARRELLA, D. et al. **Seleção de cultivares de sorgo sacarino tolerantes ao alumínio tóxico em solução nutritiva**. In: EMBRAPA MILHO E SORGO-ARTIGO EM ANAIS DE CONGRESSO (ALICE). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MELHORAMENTO DE PLANTAS, 2010

- PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K. S.; AROCKIAM, L. Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 58–66, 2013.
- PATEL, M.; ZHANG, X.; KUMAR, A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1486–1499, 2016.
- PATTIYA, A.; TITILOYE, J. O.; BRIDGWATER, A. V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, n. 1, p. 72–79, 2008.
- PATWARDHAN, P. R. et al. Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 8, p. 5265–5269, 2011.
- PEREGO, C.; BIANCHI, D. Biomass upgrading through acid–base catalysis. **Chemical Engineering Journal**, Catalysis by Acids and Bases: Process and Engineering aspects. v. 161, n. 3, p. 314–322, 2010.
- PURCINO, A. A. C. Sorgo sacarino na Embrapa: histórico, importância e usos. 2011.
- RIEGEL, I. et al. Thermogravimetric analysis of the pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild. harvested in Rio Grande do Sul, Brazil. **Revista Árvore**, v. 32, n. 3, p. 533–543, 2008.
- SANTANA JÚNIOR, J. A. Decomposição térmica da casca de soja pura e misturada com NaCl, MgCl₂ e ZnCl₂. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, 2013.
- SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATTI, W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 5, p. 933–942, 2001.
- SHEN, D. K.; GU, S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6496–6504, 2009.
- 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, n. 2, p. 199–206, 2010.
- SHIMADA, N.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Solid-state hydrolysis of cellulose and methyl α - and β -D-glucopyranosides in presence of magnesium chloride. **Carbohydrate Research**, v. 342, n. 10, p. 1373–1377, 2007.
- SHIMADA, N.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, n. 1, p. 80–87, 2008.
- SILVA, T. T. DE A. Qualidade de sementes de sorgo (*Sorghum bicolor* L.) durante a maturação, secagem e armazenamento, 2014.

- SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, Energy Solutions for a Sustainable World - Proceedings of the Third International Conference on Applied Energy, May 16-18, 2011 - Perugia, Italy. v. 97, p. 491–497, 2012.
- STEFANIDIS, S. D. et al. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143–150, 2014.
- THY, P.; LESHER, C. E.; JENKINS, B. M. Experimental determination of high-temperature elemental losses from biomass slag. **Fuel**, v. 79, n. 6, p. 693–700, 2000.
- TORTOSA MASIÁ, A. A. et al. Characterising ash of biomass and waste. **Fuel Processing Technology**, Impacts of Fuel Quality on Power Production. v. 88, n. 11–12, p. 1071–1081, 2007.
- TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, n. 1–2, p. 230–237, 2006.
- VAMVUKA, D. et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **Fuel**, The 4th UK Meeting on Coal Research and its Applications. v. 82, n. 15–17, p. 1949–1960, 2003.
- VAN DER HAGE, E. R. E.; MULDER, M. M.; BOON, J. J. Proceedings of the 10th International Conference on Fundamental Aspects, Processes and Applications of PyrolysisStructural characterization of lignin polymers by temperature-resolved in-source pyrolysis—mass spectrometry and Curie-point pyrolysis—gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 25, p. 149–183, 1993.
- VENDERBOSCH, R.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 178–208, 2010.
- WANG, F. et al. Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Nb₂O₅ catalyst in organic solvent. **Carbohydrate Research**, v. 368, p. 78–83, 2013.
- WANG, S. et al. Mechanism research on cellulose pyrolysis by Py-GC/MS and subsequent density functional theory studies. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 722–728, 2012.
- WAN, Y. et al. Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 1, p. 161–167, 2009.
- WARE, A. APPLICATION OF PYROLYSIS-GC/MS TO THE STUDY OF BIOMASS AND BIOMASS CONSTITUENTS. **Theses and Dissertations--Chemistry**, 2013.
- WESTERHOF, R. et al. **Effect of condenser operation on the biomass fast pyrolysis oil**. In: PROCEEDINGS OF 16TH EUROPEAN BIOMASS CONFERENCE & EXHIBITION, VALENCIA, SPAIN. 2008

- WEST, R. M. et al. Production of alkanes from biomass derived carbohydrates on bi-functional catalysts employing niobium-based supports. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 13, p. 1743–1746, 2009.
- WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1–33, 2011.
- WILLIAMS, P. T.; HORNE, P. A. The role of metal salts in the pyrolysis of biomass. **Renewable Energy**, v. 4, n. 1, p. 1–13, 1994.
- YANG, F. et al. Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3424–3429, 2011.
- YAO, F. et al. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 90–98, 2008.
- YIN, R. et al. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. **Fuel**, v. 112, p. 96–104, 2013.
- YU, Y.; LIU, D.; WU, H. Formation and Characteristics of Reaction Intermediates from the Fast Pyrolysis of NaCl- and MgCl₂-Loaded Celluloses. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 1, p. 245–253, 2014.
- ZEITSCH, K. J. **The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products**. [s.l.] Elsevier, 2000.
- ZHANG, H. et al. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1428–1434, 2009.
- ZHANG, H. et al. Catalytic fast pyrolysis of straw biomass in an internally interconnected fluidized bed to produce aromatics and olefins: effect of different catalysts. **Bioresource Technology**, v. 137, p. 82–87, 2013a.
- ZHANG, J. et al. Mechanistic study on low-temperature fast pyrolysis of fructose to produce furfural. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 41, n. 11, p. 1303–1309, 2013b.
- 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.
- ZHENG, A. et al. Effect of crystal size of ZSM-5 on the aromatic yield and selectivity from catalytic fast pyrolysis of biomass. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 383–384, p. 23–30, 2014.

APÊNDICE A

ALGORITMOS UTILIZADOS NO CÁLCULO DO MODELO DE REAÇÕES PARALELAS E INDEPENDENTES

DESENVOLVIMENTO DO ALGORITMO

O modelo de reações paralelas e independentes foi implementado no software Scilab, Versão 5.4.1. Os algoritmos utilizados foram os mesmos utilizados por CARDOSO (2012), implementados com auxílio do Prof. Luís Cláudio Oliveira Lopes (FEQUL/UFU) e da doutoranda Nádia Guimarães Sousa (PPGEQ/UFU).

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador TGA (DTG-60H), que possui uma sensibilidade de 0,001 mg, com medições de perda de massa a cada segundo. Em alguns instantes, a perda de massa foi tão insignificante que o equipamento não foi capaz de registrar. Nesses casos, a derivada da curva de perda de massa é nula em intervalos onde a massa variou muito pouco e sofre variações quando é registrado o decréscimo na massa da amostra. A Figura A.1 apresenta a derivada de perda de massa para o bagaço de sorgo sacarino numa taxa de aquecimento de 15°C/min.

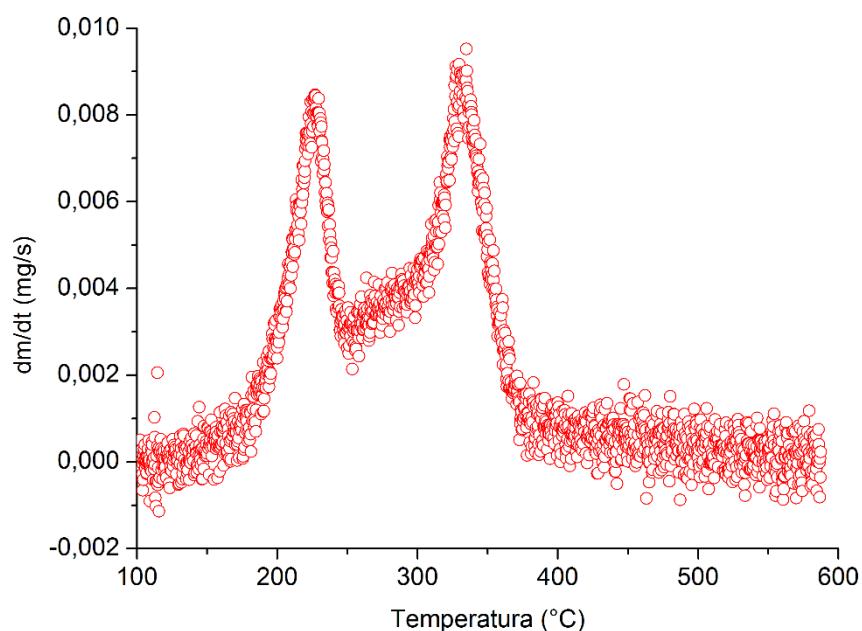


Figura A.1 – Derivada de perda de massa para o bagaço de sorgo sacarino a 15°C/min.

Diante disso, o emprego de média móvel foi necessário para que fosse possível observar os diferentes picos na derivada de perda de massa. A Figura A.2 mostra as curvas DTG para o bagaço de sorgo sacarino numa taxa de aquecimento de 15°C/min, para diferentes pontos de média móvel.

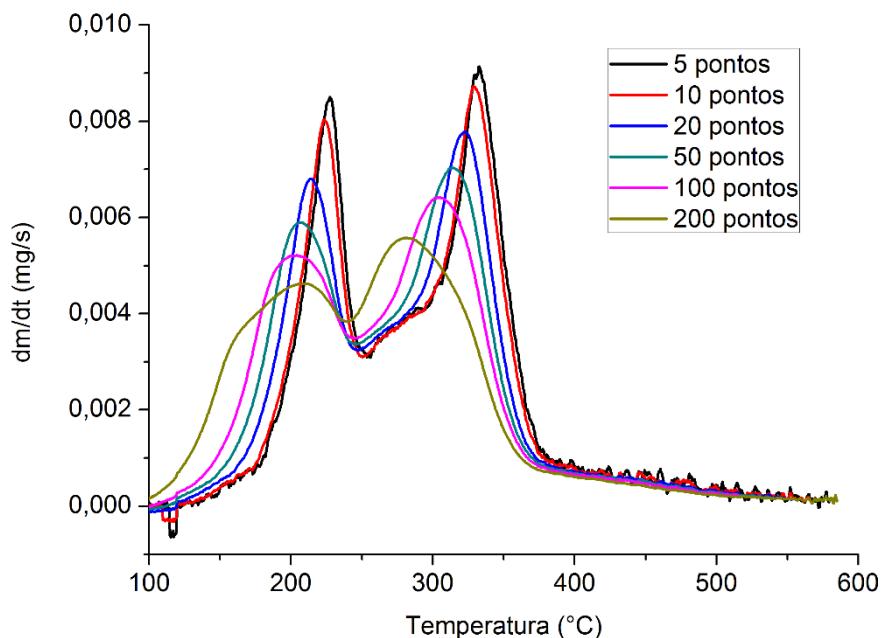


Figura A.2 – Derivadas de perda de massa do bagaço de sorgo sacarino para a taxa de 15°C/min em diferentes pontos de média móvel.

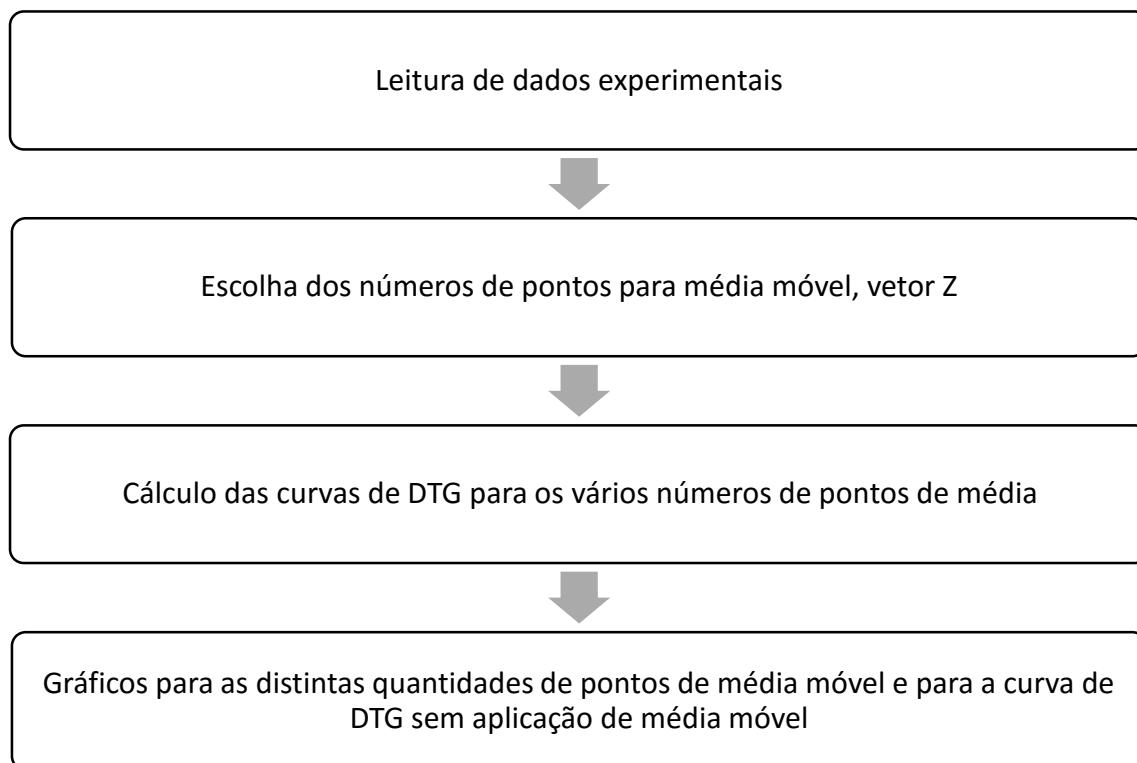
Para cada número de pontos de média móvel é gerada uma curva diferente de derivada de perda de massa. De acordo com a Figura A.2, as curvas apresentam oscilações maiores com a utilização de números menores de pontos, o que é amenizado com a utilização de um número maior de pontos, embora ocorra um deslocamento da curva para a esquerda, resultando em curvas diferentes da real. Portanto, deve-se utilizar um número de pontos de média móvel que não apresente uma curva com oscilações significativas e que não provoque um deslocamento significativo da mesma. Para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min foram utilizados 50, 50, 20, 10 e 10 pontos de média móvel respectivamente, para as curvas de derivada de perda de massa.

Após a escolha do número de pontos de média móvel, foram escolhidas estimativas iniciais dos parâmetros cinéticos para resolução do modelo de reações paralelas e independentes, de forma a gerar curvas de perda de massa e derivada de perda de massa próximas às obtidas na literatura. Em seguida é realizada a otimização dos valores encontrados, empregando-se evolução diferencial.

Os fluxogramas dos algoritmos empregados para a resolução do modelo de reações paralelas e independentes são apresentados a seguir. Os algoritmos implementados para a taxa de 15°C/min são mostrados após os fluxogramas. Os fluxogramas e algoritmos são os mesmos desenvolvidos por CARDOSO (2012) para resolução do modelo de reações paralelas e independentes para a degradação térmica do resíduo de tabaco.

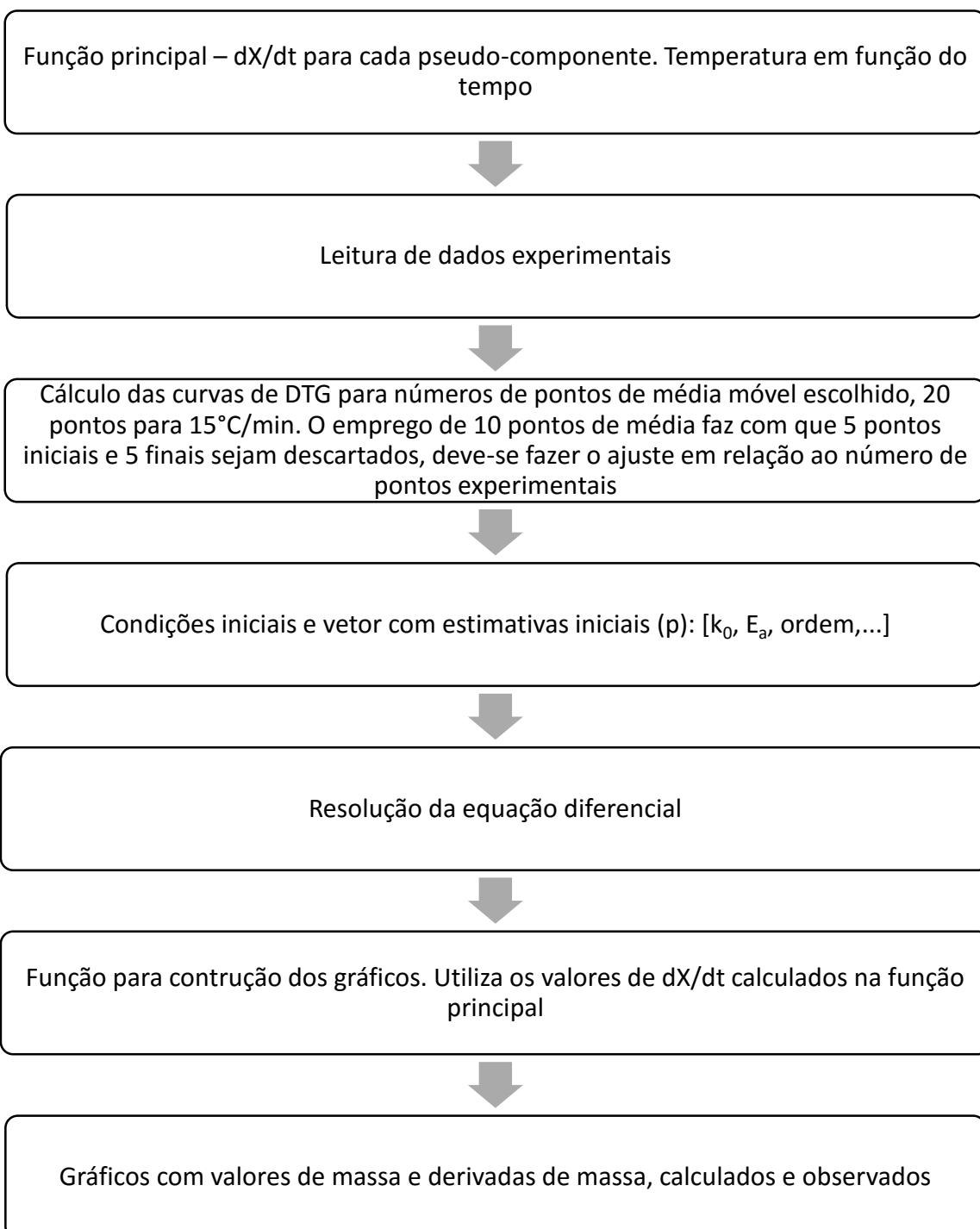
FLUXOGRAMA PARA ALGORITMO 1

ESCOLHA DO NÚMERO DE PONTOS PARA APLICAÇÃO DA MÉDIA MÓVEL



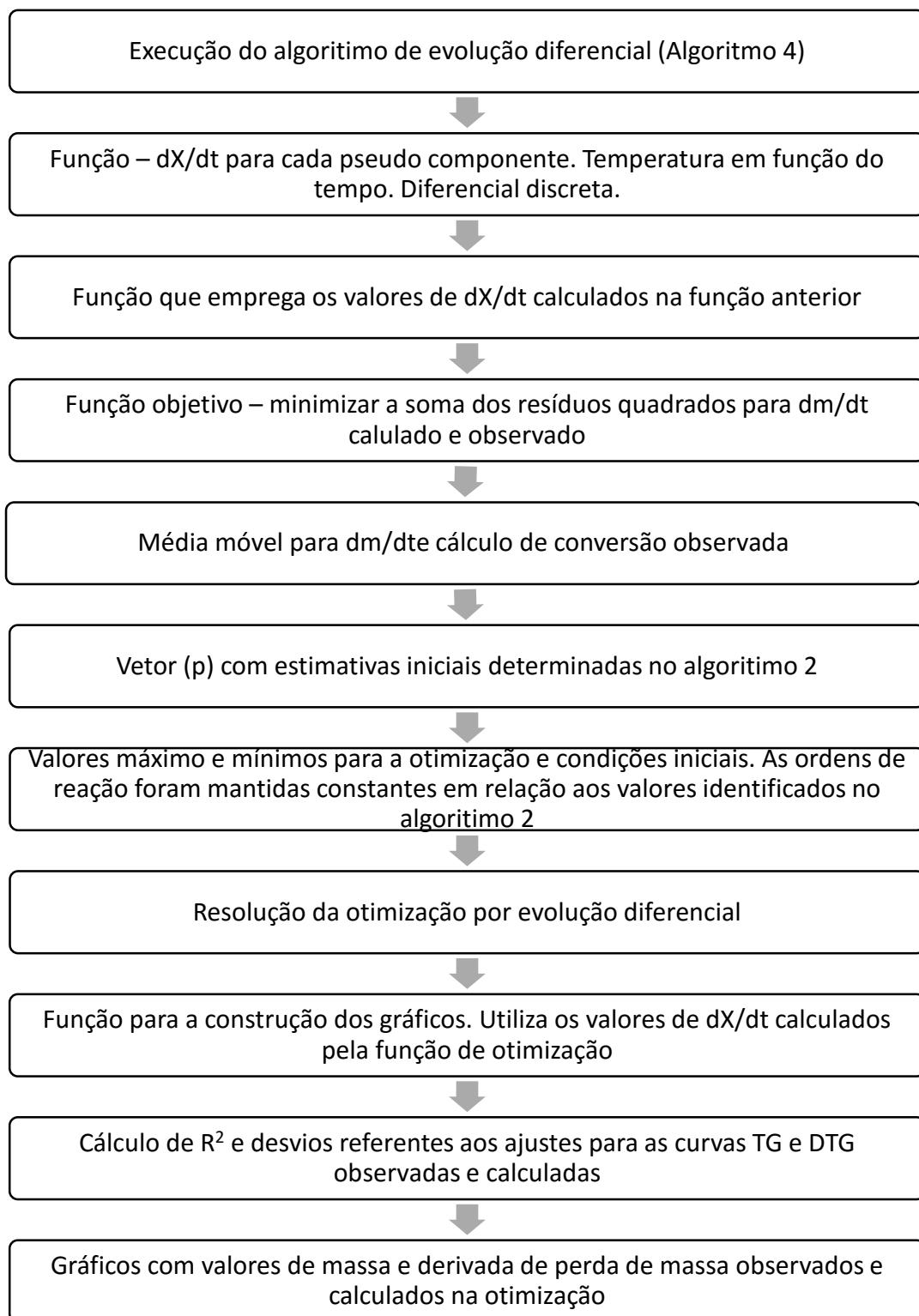
FLUXOGRAMA PARA ALGORITMO 2

DETERMINAÇÃO DAS ESTIMATIVAS INICIAIS



FLUXOGRAMA PARA ALGORITMO 3

OTIMIZAÇÃO DOS VALORES DOS PARÂMETROS CINÉTICOS



ALGORITMO 1

ESCOLHA DO NÚMERO DE PONTOS PARA APLICAÇÃO DA MÉDIA
MÓVEL

```
clc
clear
M=list();//lista para passar dados experimentais
Temp_obs_Media=list();
//
//leitura de dados experimentais
sheets = readxls('Sorgo1.xls')
dados = sheets(1)
t_obs = dados(2:1952,1);
Temp_obs = dados(2:1952,2);
M_obs= dados(2:1952,3);
DM_obs=diff(M_obs);

Z=[20;40;100;150;200;300;400];
cor=['r','b','m','g','k','cyan','y'];
for j=1:length(Z)
    for i=0:length(DM_obs)-Z(j)-1
        a(i+1)=sum(DM_obs(1+i:i+1+Z(j)))/Z(j);
    end
    M(j)=a;
    scf(0)
    plot(-M(j)',cor(j));
    end
    scf(1)
    plot(-DM_obs,'mo-')
```

ALGORITMO 2

DETERMINAÇÃO DAS ESTIMATIVAS INICIAIS PARA OS PARÂMETROS CINÉTICOS

```

clc
clear
lines(0)
mode(-1)

//-----Estimativas iniciais para parâmetros cinéticos-----
//-----Função principal-----
function [X]=fun1(t_obs, x, p, c, m)
    xL=x(1);
    xH=x(2);
    xC=x(3);

    X(1)=p(1)*exp(-p(2)/(8.314*(373.84+15/60*t_obs)))*((1-xL)^p(3))
    X(2)=p(4)*exp(-p(5)/(8.314*(373.84+15/60*t_obs)))*((1-xH)^p(6))
    X(3)=p(7)*exp(-p(8)/(8.314*(373.84+15/60*t_obs)))*((1-xC)^p(9))
endfunction

//-----leitura de dados experimentais-----
sheets = readxls('15C1800.xls')
dados = sheets(1)
t_obs = dados(2:1675,1); //todas as linhas, coluna 2
Temp_obs = dados(2:1675,2); //50 dados a menos pois a média móvel descarta 25 no
início e 25 no fim
M_obs= dados(2:1675,3);
//c=[0.4;0.31;0.29] [0.44;0.28;0.28] [0.46;0.26;0.28]//vetor com valores de frações
mássicas de cada componente
c=[0.46;0.24;0.3]//vetor com valores de frações mássicas de cada componente
m=[5.024;1.29]//vetor com as massas inicial e residual da análise

//-----média móvel para dm/dt-----
DM=list(); //lista para passar dados experimentais
DM_obs=diff(M_obs);
Z=[10];
for j=1:1
    for i=0:length(DM_obs)-Z(j)-1
        a(i+1)=sum(DM_obs(1+i:i+1+Z(j)))/Z(j);
    end
    DM=a;
end
dm_dt_obs=-DM;

// -----condições iniciais-----
x0=zeros(3,1);
X0=[0.0];
t0=0;

```

```

//-----vetor de estimativas iniciais-----
//p=[7e+4;7.17e+4;3;7.5e+12;1.38e+5;1;5e+16;2.1e+5;1];

p=[7e+4;7.17e+4;3;7.5e+12;1.375e+5;1;5e+16;2.1e+5;1];
//-----Resolver EDO-----
lista=list(fun1,p,c,m)
Xcal=ode([x0],t0,t_obs,lista)
for i=1:length(t_obs)
  Xcalc(i)=c'*Xcal(:,i);
end

//-----Função para gráficos-----
for i=1:length(t_obs)
  yL=Xcal(1,i);
  yH=Xcal(2,i);
  yC=Xcal(3,i);

  dm1(i)=p(1)*exp(-p(2)/(8.314*(373.84+15/60*t_obs(i))))*((1-yL)^p(3))*c(1)*(m(1)-m(2))
  dm2(i)=p(4)*exp(-p(5)/(8.314*(373.84+15/60*t_obs(i))))*((1-yH)^p(6))*c(2)*(m(1)-m(2))
  dm3(i)=p(7)*exp(-p(8)/(8.314*(373.84+15/60*t_obs(i))))*((1-yC)^p(9))*c(3)*(m(1)-m(2))

end
dXcalc=diff(Xcalc);//1:2223
dMcalc=dXcalc.*(m(1)-m(2));//1:2223
Mcalc=m(1)-(Xcalc*(m(1)-m(2)));

//-----Gráficos-----
scf(0)
clf()
subplot(1,2,1)
plot(Temp_obs,dm1,'r-')
plot(Temp_obs,dm2,'b-')
plot(Temp_obs,dm3,'g-')

plot(Temp_obs(2:1674),dMcalc,'m-')
plot(Temp_obs(7:1669),dm_dt_obs,'k-')
subplot(1,2,2)
plot(Temp_obs,M_obs,'b')
plot(Temp_obs,Mcalc,'r-')
T=373.84+15/60*t_obs;
scf(1)
clf()
plot(Temp_obs,'r-')
plot(T,'b-')
disp('FIM')

```

ALGORITMO 3

OTIMIZAÇÃO DOS VALORES DE PARÂMETROS CINÉTICOS

```

clc
clear
lines(0)
mode(-1)
//-----
// Parameter Identification
// Based on the code converted by Walter Di Carlo
// and Modified by Helmut Jarausch of
// the differential evolution (DE) algorithm of Rainer Storn
// (http://www.icsi.berkeley.edu/~storn/code.html)
// UFU, 2008
//-----
// Functions
stacksize('max')
exec('DiffEvol.sci') // Differential Evolution function [adapt PATH]

function [M]=fdiscreto(x, t, p, c, m)

// p transformado
dt=diff(t); // dimensão(t)-1
xv=[x];
M=[c'*x*(m(1)-m(2))];
for i=1:length(t)-1
  xL=x(1);
  xH=x(2);
  xC=x(3);

  f(1)=(p(1)*10^5)*exp((-p(2)*10^5)/(8.314*(373.84+15/60*t(i)))*(1-xL)^(p(3)*10)
  f(2)=(p(4)*10^13)*exp((-p(5)*10^6)/(8.314*(373.84+15/60*t(i)))*(1-xH)^(p(6)*10)
  f(3)=(p(7)*10^17)*exp((-p(8)*10^6)/(8.314*(373.84+15/60*t(i)))*(1-xC)^(p(9)*10)

  x=x+f*dt(i)
  xv=[xv x];
  M=[M;m(1)-(c'*x*(m(1)-m(2)))];// M TOTAL
end
M=M(10:1665);
endfunction
//-----
function [f]=funX(t, ycalc, p)
yL=ycalc(1);
yH=ycalc(2);
yC=ycalc(3);

f(1)=(p(1)*10^5)*exp((-p(2)*10^5)/(8.314*(373.84+15/60*t)))*(1-yL)^(p(3)*10)
f(2)=(p(4)*10^13)*exp((-p(5)*10^6)/(8.314*(373.84+15/60*t)))*(1-yH)^(p(6)*10)

```

$f(3)=(p(7)*10^{17})*exp((-p(8)*10^6)/(8.314*(373.84+15/60*t)))*(1-yC)^{(p(9)*10)}$
f=real(f)
endfunction

//-----Função objetivo-----
function f_obj=f_custo_discreto(p, y);
 t=y(1);
 t0=y(2);
 x0=y(3);
 c=y(4);
 M_obs=y(5);
 x0=zeros(3,1);
 [Mcalc]=fdiscreto(x0,t,p,c,m)
 for i=1:1655
 otim(i)=(Mcalc(i)-M_obs(i))^2;
 end
f_obj=sum(otim);
endfunction

//-----Programa principal-----
 y=list();*//lista para passar dados experimentais*
//leitura de dados experimentais
 sheets = readxls('15C1800.xls')
 dados = sheets(1)
 t_obs = dados(2:1675,1);*//todas as linhas, coluna 2*
 Temp_obs = dados(2:1675,2);
 M_obs= dados(2:1675,3);
 c=[0.46;0.24;0.3];*//vetor com valores de frações mássicas de cada componente*
 m=[5.024;1.29];*//vetor com as massas inicial e residual da análise*
//----- média móvel para dm/dt-----
 DM=list();*//lista para passar dados experimentais*
 DM_obs=diff(M_obs);
 Z=[40];*//40 pontos para média móvel*
 for j=1:1
 for i=0:length(DM_obs)-Z(j)-1
 a(i+1)=sum(DM_obs(1+i:i+1+Z(j)))/Z(j);
 end
 DM=a;
 end
 dMdt_obs=-DM';
//-----cálculo de conversão observada-----
 Xobservado=list();*//lista para passar dados experimentais*
 X_obs=(m(1)-M_obs)/(m(1)-m(2));
 Xobservado=X_obs;
//-----
// VTR "Value To Reach" (stop when function value < VTR)
 VTR = 1.e-2;

```

// D           number of parameters of the objective function
D = 9;

p=[5e+5;8e+4;3;5.5e+12;1.375e+5;1;4.5e+15;2e+5;1];//vetor com valores de
estimativas iniciais
v=[1e5,1e5,10,1e13,1e6,10,1e17,1e6,10];// vetor para
for i=1:9
p2(i)=p(i)/v(i);
end
-----Valores máximos e mínimos-----
-----XVmin-----
XVmin=p2*0.995;

XVmin(3)=p2(3);
XVmin(6)=p2(6);
XVmin(9)=p2(9);

-----XVmax-----
XVmax=p2*1.005;

XVmax(3)=p2(3);
XVmax(6)=p2(6);
XVmax(9)=p2(9);

// -----condições iniciais-----
x0=zeros(3,1);
X0=[0.0];
t0=0;

-----Montar y-----
y(1)=t_obs;
y(2)=t0;
y(3)=X0;
y(4)=c;
y(5)=M_obs;

-----Evolução diferencial-----

```

// NP number of population members
 NP = 200;
 // itermax maximum number of iterations (generations)
 itermax = 50;
 // F DE-stepsize F ex [0, 2]
 // this has 2 components for strategies 3 and 8
 F = 0.8;//valor de 0 a 2 relacionado com a velocidade da evolução diferencial
 // CR crossover probability constant ex [0, 1]
 CR = 0.8;
 // strategy 1 --> DE/best/1/exp 6 --> DE/best/1/bin
 // 2 --> DE/rand/1/exp 7 --> DE/rand/1/bin

```

//      3 --> DE/rand-to-best/1/exp  8 --> DE/rand-to-best/1/bin
//      4 --> DE/best/2/exp         9 --> DE/best/2/bin
//      5 --> DE/rand/2/exp        else DE/rand/2/bin
strategy = 7
// report   intermediate output will be produced after "report"
//           iterations. No intermediate output will be produced
//           if report is < 1
report = 5;

disp('*** C A L C U L A N D O ....')
[p_opt,fc,nf] =
DiffEvol(f_custo_discreto,VTR,D,XVmin,XVmax,y,NP,itermax,F,CR,strategy,report);
//pode mostrar a solução atual, o valor da função no ponto e quantas vezes calculou a
//função
lista=list(funX,p_opt)
xcalc_opt=ode([x0],t0,t_obs,lista)
for i=1:length(t_obs)
  Xcalc_opt(i)=c'*xcalc_opt(:,i);
end

//-----Função para valores ótimos encontrados-----
-
for i=1:length(t_obs)
  yL=xcalc_opt(1,i);
  yH=xcalc_opt(2,i);
  yC=xcalc_opt(3,i);

  dm1(i)=((p_opt(1)*10^5)*exp((-p_opt(2)*10^5)/(8.314*(373.84+15/60*t_obs(i))))*(1-yL)^(p_opt(3)*10))*c(1)*(m(1)-m(2))
  dm2(i)=((p_opt(4)*10^13)*exp((-p_opt(5)*10^6)/(8.314*(373.84+15/60*t_obs(i))))*(1-yH)^(p_opt(6)*10))*c(2)*(m(1)-m(2))
  dm3(i)=((p_opt(7)*10^17)*exp((-p_opt(8)*10^6)/(8.314*(373.84+15/60*t_obs(i))))*(1-yC)^(p_opt(9)*10))*c(3)*(m(1)-m(2))
end

dXcalc_opt=diff(Xcalc_opt);
dMcalc_opt=dXcalc_opt.*(m(1)-m(2));
Mcalc_opt=m(1)-(Xcalc_opt*(m(1)-m(2)));

for i=1:length(p)
  p_opt2(i)=p_opt(i)*v(i);
end
disp(p_opt2)
t=t_obs(22:1654);
//-----R2 e Desvio-----

```

```

//Curvas TG
Erro=sum((Mcalc_opt'-M_obs)^2);
A = length(Mcalc_opt);
Media_M_obs = mean(M_obs);
R2 = 1-((norm(Mcalc_opt'-M_obs))^2/(norm(M_obs-Media_M_obs))^2);
Desvio= 100*(Erro/A)^0.5/max(M_obs);
printf("Os valores de R2 e Desvio para o ajuste das curvas TG são: R2 = %g e Desvio =
%g\n",R2,Desvio)

//Curvas DTG
Erro1=dMcalc_opt(22:1654)'-dMdt_obs;
S_Erro = sum(Erro1.*Erro1);
B = length(dMcalc_opt);
Media_dM_obs = mean(dMdt_obs);
R21 = 1-((norm(dMcalc_opt(22:1654)'-dMdt_obs))^2/(norm(dMdt_obs-
Media_dM_obs))^2);
Desvio1= 100*(S_Erro/B)^0.5/norm(max(dMdt_obs));
printf("Os valores de R2 e Desvio para o ajuste das curvas DTG são: R2 = %g e Desvio
= %g\n",R21,Desvio1)

//-----Gráficos-----
scf(1)
clf()
plot(Temp_obs,dm1,'r-.')
plot(Temp_obs,dm2,'b-.')
plot(Temp_obs,dm3,'g-.')

plot(Temp_obs(2:1674),dMcalc_opt,'m-')
plot(Temp_obs(22:1654),dMdt_obs,'k-');
scf(2)
clf()
//plot(Temp_obs,X_obs,'b')
//plot(Temp_obs,Xcal_opt,'r-.')
plot(Temp_obs,M_obs,'b')
plot(Temp_obs,Mcalc_opt,'r-.')
disp(' F I M ')

//-----Salvar dados-----
M15=[Temp_obs(22:1654)',M_obs(22:1654)',Mcalc_opt(22:1654),dMdt_obs'];
dM15=[dm1(22:1654),dm2(22:1654),dm3(22:1654),dMcalc_opt(22:1654)];

fprintfMat('sorgosacarino15dM.dat',dM15);
fprintfMat('sorgosacarino15M.dat',M15);

```

ALGORITMO 4

EVOLUÇÃO DIFERENCIAL

```

mode(-1)

function [optarg, optval, nfeval]=DiffEvol(fct, VTR, D, XVmin, XVmax,
USERDATA, NP, itermax, F, CR, strategy, report);

// Algoritmo de evolução diferencial de Rainer Storn
// (http://www.icsi.berkeley.edu/~storn/code.html)
//
// Colaboradores para o desenvolvimento do código: Ken Price and Arnold Neumaier.
//
// Estratégias com cruzamento exponencial, testes com variáveis de entrada e nome
// da função arbitrária implementadas por Jim Van Zandt <jrv@vanzandt.mv.com>, 12/97.
//
// Versão do Scilab de Walter Di Carlo <walter.dicarlo@jrc.it> 03/04/99
// modificada por Helmut Jarausch <jarausch@igpm.rwth-aachen.de> 01/03/06

mode(0);

//Check input variables-----
err=[];
nargin = argn(2);
if nargin<1, error('DiffEvol 1st argument must be function name'); else
  if type(fct) ~= 13; err(1,length(err)+1)=1; end; end;
if nargin<2, VTR = 1.e-6; else
  if length(VTR)~=1; err(1,length(err)+1)=2; end; end;
if nargin<3, D = 2; else
  if length(D)~=1; err(1,length(err)+1)=3; end; end;
if nargin<4, XVmin = [-2 -2]';else
  if size(XVmin,1)~=D; err(1,length(err)+1)=4; end; end;
if nargin<5, XVmax = [2 2]'; else
  if size(XVmax,1)~=D; err(1,length(err)+1)=5; end; end;
if nargin<6, y=[]; end;
if nargin<7, NP = 10*D; else
  if length(NP)~=1; err(1,length(err)+1)=7; end; end;
if nargin<8, itermax = 200; else
  if length(itermax)~=1; err(1,length(err)+1)=8; end; end;
if nargin<11, strategy = 7; else
  if length(strategy)~=1; err(1,length(err)+1)=11; end; end;
if nargin<9, F = [0.8;0.6]; else
  if modulo(strategy,5) == 3
    if length(F)~=2; err(1,length(err)+1)=9; end;
    Lam= F(2);
  else

```

```

if length(F)~=1; err(1,length(err)+1)=9; end;
end
end;
F= F(1);
if nargin<10, CR = 0.5; else
  if length(CR)~=1; err(1,length(err)+1)=10; end; end;
if nargin<12, report = 10; else
  if length(report)~=1; err(1,length(err)+1)=12; end; end;

if length(err)>0
  printf('error in parameter %d\n', err);
  x_message('DiffEvol
(function,scalar,scalar,vector,vector,any,integer,integer,scalar,scalar,integer,integer)');
end;

if (NP < 5)
  NP=5;
  printf(' NP increased to minimal value 5\n');
end;
if ((CR < 0) | (CR > 1))
  CR=0.5;
  printf('CR should be from interval [0,1]; set to default value 0.5\n');
end;
if (itermax <= 0)
  itermax = 200;
  printf('itermax should be > 0; set to default value 200\n');
end;
report = floor(report);

//----Initialize population and some arrays-----
pop = zeros(D,NP); //initialize pop to gain speed

//----pop is a matrix of size NPxD. It will be initialized-----
//----with random values between the min and max values of the-----
//----parameters-----

for i=1:NP
  pop(:,i) = XVmin + grand(D,1,'def').*(XVmax - XVmin); //rand(D,1).*(XVmax -
XVmin);
end;

popold = zeros(pop); // toggle population
val = zeros(NP,1); // create and reset the "cost array"
optarg = zeros(D,1); // best population member ever
optarget = zeros(D,1); // best population member in iteration
nfeval = 0; // number of function evaluations

//----Evaluate the best member after initialization-----

```

```

ibest = 1;           // start with first population member
val(1) = fct(pop(:,ibest),y);

optval = val(1);      // best objective function value so far
nfeval = nfeval + 1;
for i=2:NP           // check the remaining members
    val(i) = fct(pop(:,i),y);
    nfeval = nfeval + 1;
    if (val(i) < optval)    // if member is better
        ibest = i;           // save its location
        optval = val(i);
    end;
end;
optargit = pop(:,ibest); // best member of current iteration
optvalit = optval;       // best value of current iteration

optarg = optargit;      // best member ever

-----DE-Minimization-----
//-----popold is the population which has to compete. It is-----
//-----static through one iteration. pop is the newly-----
//-----emerging population.-----

pm1 = zeros(D,NP);      // initialize population matrix 1
pm2 = zeros(D,NP);      // initialize population matrix 2
pm3 = zeros(D,NP);      // initialize population matrix 3
pm4 = zeros(D,NP);      // initialize population matrix 4
pm5 = zeros(D,NP);      // initialize population matrix 5
bm = zeros(D,NP);       // initialize optargber matrix
ui = zeros(D,NP);       // intermediate population of perturbed vectors
mui = zeros(D,NP);      // mask for intermediate population
mpo = zeros(D,NP);      // mask for old population
rot = (0:1:NP-1)';      // rotating index array (size NP)
rotd= (0:1:D-1)';       // rotating index array (size D)
rt = zeros(NP,1);        // another rotating index array
rtd = zeros(D,1);        // rotating index array for exponential crossover
a1 = zeros(NP,1);        // index array
a2 = zeros(NP,1);        // index array
a3 = zeros(NP,1);        // index array
a4 = zeros(NP,1);        // index array
a5 = zeros(NP,1);        // index array
ind = zeros(4,1);

iter = 1;
while ((iter < itermax) & (optval > VTR))
    popold = pop;           // save the old population

    ind = grand(1,'prm',(1:4)'); // index pointer array

```

```

a1 = grand(1,'prm',(1:NP)); // shuffle locations of vectors
rt = modulo(rot+ind(1),NP); // rotate indices by ind(1) positions
a2 = a1(rt+1); // rotate vector locations
rt = modulo(rot+ind(2),NP);
a3 = a2(rt+1);
rt = modulo(rot+ind(3),NP);
a4 = a3(rt+1);
rt = modulo(rot+ind(4),NP);
a5 = a4(rt+1);

pm1 = popold(:,a1); // shuffled population 1
pm2 = popold(:,a2); // shuffled population 2
pm3 = popold(:,a3); // shuffled population 3
pm4 = popold(:,a4); // shuffled population 4
pm5 = popold(:,a5); // shuffled population 5

// population filled with the best member
bm= optarget*ones(1,NP); // of the last iteration

// for i=1:NP
// bm(:,i) = optarget; // of the last iteration
// end;

mui = (rand(D,NP) < CR) * 1; // all random numbers < CR are 1, 0 otherwise

if (strategy > 5)
  st = strategy-5; // binomial crossover
else
  st = strategy; // exponential crossover
mui=sort(mui); // transpose, collect 1's in each column
for i=1:NP
  n=floor(rand()*D);
  if n > 0
    rtd = modulo(rotd+n,D);
    mui(:,i) = mui(rtd+1,i); //rotate column i by n
  end;
end;
end;
mpo = (mui < 0.5) * 1; // inverse mask to mui

select st
case 1 // DE/best/1
  ui = bm + F*(pm1 - pm2); // differential variation
  ui = popold.*mpo + ui.*mui; // crossover
case 2 // DE/rand/1
  ui = pm3 + F*(pm1 - pm2); // differential variation
  ui = popold.*mpo + ui.*mui; // crossover
case 3 // DE/rand-to-best/1

```

```

ui = popold + Lam*(bm-popold) + F*(pm1 - pm2);
ui = popold.*mpo + ui.*mui;           // crossover
case 4                                // DE/best/2
  ui = bm + F*(pm1 - pm2 + pm3 - pm4); // differential variation
  ui = popold.*mpo + ui.*mui;           // crossover
else                                    // DE/rand/2
  ui = pm5 + F*(pm1 - pm2 + pm3 - pm4); // differential variation
  ui = popold.*mpo + ui.*mui;           // crossover
end;

// Change made by LCOL, 2008-----
for ii=1:D
  for jj=1:NP
    if ui(ii,jj)<XVmin(ii);
      ui(ii,jj)=XVmin(ii);
    end
    if ui(ii,jj)>XVmax(ii);
      ui(ii,jj)=XVmax(ii);
    end
  end
end

//-----end
//----Select which vectors are allowed to enter the new population-----
for i=1:NP
  tempval = fct(ui(:,i),y); // check cost of competitor
  nfeval = nfeval + 1;
  if (tempval <= val(i)) // if competitor is better than value in "cost array"
    pop(:,i) = ui(:,i); // replace old vector with new one (for new iteration)
    val(i) = tempval; // save value in "cost array"

  //----we update optval only in case of success to save time-----
  if (tempval < optval) // if competitor better than the best one ever
    optval = tempval; // new best value
    optarg = ui(:,i); // new best parameter vector ever
  end;
end;
end; //---end for imember=1:NP

optargit = optarg; //freeze the best member of this iteration for the coming
// iteration. This is needed for some of the strategies.

//----Output section-----
if (report > 0)
  if (modulo(iter,report) == 0)
    printf('Iteration: %d, Best: %f, F: %f, CR: %f, NP: %d\n', iter, optval, F, CR, NP);
    for n=1:D
      printf('best(%d) = %f\n', n, optarg(n));
    end;
  end;

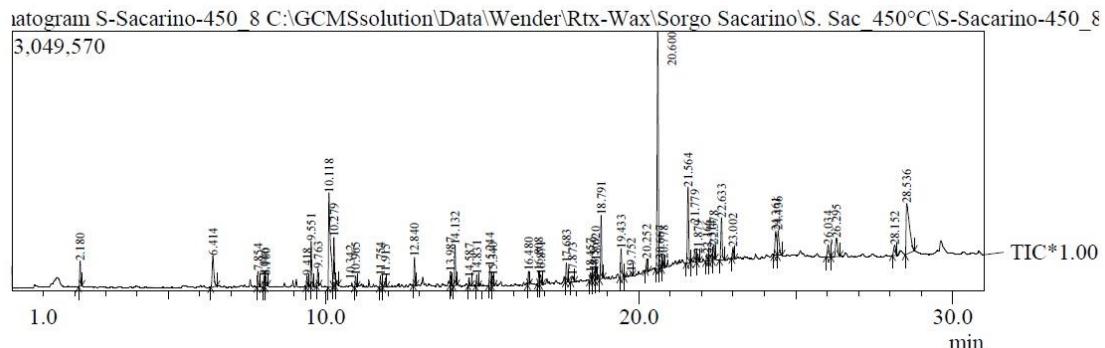
```

```
end;  
    iter = iter + 1;  
end; //---end while ((iter < itermax) ...  
endfunction
```


APÊNDICE B

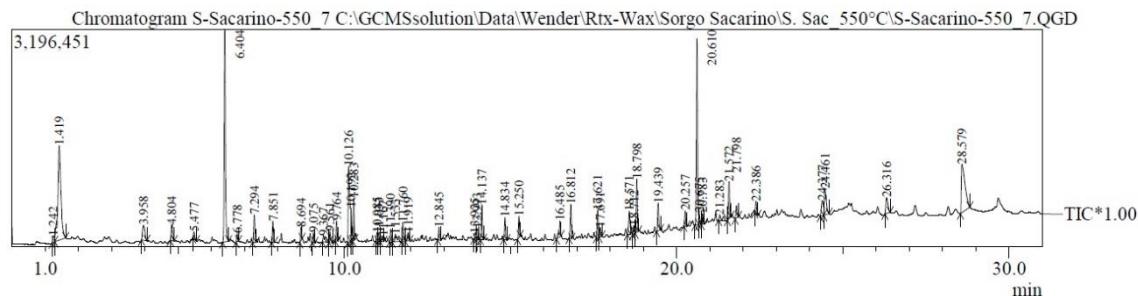
CROMATOGRAMAS DO BAGAÇO DE SORGO SACARINO PURO

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo 450°C



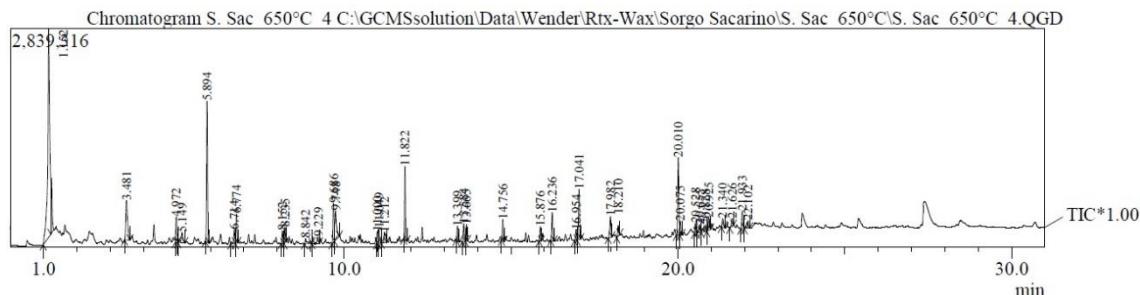
Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	2.180	601396	1.43	295212	2.01	Ethyl alcohol
2	6.414	1353147	3.22	367366	2.50	Limonene
3	7.854	432918	1.03	182164	1.24	Allyl mercaptan
4	8.046	312383	0.74	119978	0.82	Hexadecane
5	8.100	265688	0.63	117516	0.80	2-Amino-1,3-propanediol
6	9.418	236606	0.56	129772	0.88	2,2'-Bioxirane, (R*,R*)(-./+.-)
7	9.551	1129182	2.69	527215	3.59	Tetradecane
8	9.763	380112	0.91	197250	1.34	Butanediol
9	10.118	4379593	10.43	1106522	7.53	Acetic acid
10	10.279	1232079	2.93	571923	3.89	Furfural
11	10.342	195488	0.47	70201	0.48	5,9-Dodecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E,E)
12	10.965	269381	0.64	125678	0.86	Pentadecane
13	11.754	343267	0.82	131846	0.90	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
14	11.915	226513	0.54	105045	0.71	2-Cyclopentene-1,4-dione
15	12.840	604312	1.44	325644	2.22	2-Furanmethanol
16	13.987	353427	0.84	165047	1.12	2(5H)-Furanone
17	14.132	1030961	2.46	477847	3.25	1,2-Cyclopentanedione
18	14.587	213813	0.51	93525	0.64	2-Cyclohexen-1-ol
19	14.831	281242	0.67	132371	0.90	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
20	15.244	487906	1.16	220966	1.50	Phenol, 2-methoxy-
21	15.340	251084	0.60	114833	0.78	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
22	16.480	305918	0.73	153809	1.05	1-Dodecanol
23	16.808	359191	0.86	156563	1.07	Phenol
24	16.871	305256	0.73	110202	0.75	1-Pentadecanamine, N,N-dimethyl-
25	17.683	453896	1.08	221053	1.50	3-Butene-1,2-diol
26	17.873	269865	0.64	61232	0.42	2-Methylbutanoic anhydride
27	18.457	226350	0.54	95553	0.65	Formic acid, 2-propenyl ester
28	18.569	322178	0.77	102762	0.70	Phenol, 3-ethyl-
29	18.620	456634	1.09	227309	1.55	Myristic acid isobutyl ester
30	18.791	1516395	3.61	746868	5.08	2-Methoxy-4-vinylphenol
31	19.433	838214	2.00	336486	2.29	Phenol, 2,6-dimethoxy-
32	19.752	192953	0.46	45806	0.31	[1,1'-Bicyclopolypropyl]-2-octanoic acid, 2'-hexy-
33	20.252	299342	0.71	138444	0.94	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate
34	20.600	7045282	16.78	2793417	19.01	Benzofuran, 2,3-dihydro-
35	20.667	211935	0.50	103312	0.70	1,4,3,6-Dianhydro-alpha-d-glucopyranose
36	20.778	229544	0.55	99898	0.68	3-Pyridinecarboxylic acid, 4-hydroxy-
37	21.564	2346458	5.59	891723	6.07	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
38	21.779	489780	1.17	147546	1.00	Dodecanoic acid
39	21.879	214329	0.51	92307	0.63	Tetratetracontane
40	22.166	185906	0.44	84947	0.58	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methyl
41	22.314	384485	0.92	74752	0.51	
42	22.378	451171	1.07	176624	1.20	3',5'-Dimethoxyacetophenone
43	22.633	1388851	3.31	496974	3.38	Octadecanoic acid, 2-methylpropyl ester
44	23.002	300576	0.72	131716	0.90	Eicosane
45	24.361	1071889	2.55	278451	1.89	Eicosane
46	24.436	1073252	2.56	289394	1.97	Tetradecanoic acid
47	26.034	485341	1.16	136638	0.93	Tetratetracontane
48	26.295	981465	2.34	214853	1.46	Pentadecanoic acid
49	28.152	496974	1.18	116714	0.79	Tetratetracontane
50	28.536	4503015	10.72	594650	4.05	Pentadecanoic acid
		41986943	100.00	14697924	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo 550°C



Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.242	352694	0.58	90199	0.44	Ethyl alcohol
2	1.419	8830550	14.50	1388289	6.82	Isoprene
3	3.958	1057715	1.74	216123	1.06	1,3,5-Cycloheptatriene
4	4.804	705765	1.16	224480	1.10	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (S)-
5	5.477	266022	0.44	101778	0.50	o-Xylene
6	6.404	8080750	13.27	3122859	15.35	Limonene
7	6.778	249865	0.41	114451	0.56	trans-3-Cyclopropyl-7-(2-methoxyethyl)norcarane
8	7.294	1051233	1.73	402966	1.98	Styrene
9	7.851	613767	1.01	306399	1.51	Ethyl aminomethylformimidate
10	8.694	358418	0.59	192643	0.95	2-Cyclopenten-1-one
11	9.075	252065	0.41	143237	0.70	Silane, trimethyl(1-phenylethyl)-
12	9.367	407375	0.67	73573	0.36	2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene, E,E-
13	9.561	411988	0.68	154500	0.76	Hexadecane
14	9.764	536159	0.88	292717	1.44	Butanediol
15	10.126	3533273	5.80	1108953	5.45	Acetic acid
16	10.192	962615	1.58	488008	2.40	1-Alanine, N-methoxycarbonyl-, butyl ester
17	10.283	1234749	2.03	617990	3.04	Furfural
18	10.985	327854	0.54	129688	0.64	Hexadecane
19	11.033	236378	0.39	120721	0.59	Pyrrole
20	11.167	235912	0.39	83908	0.41	2-Butanone, 3,3-dimethyl-
21	11.390	387437	0.64	183502	0.90	Propanoic acid
22	11.533	477825	0.78	109961	0.54	1H-Pyrrole, 3-methyl-
23	11.760	716541	1.18	277095	1.36	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
24	11.919	288155	0.47	116535	0.57	2-Cyclopentene-1,4-dione
25	12.845	447004	0.73	183575	0.90	2-Furammethanol
26	13.925	251015	0.41	80693	0.40	Guanidine carbonate
27	13.993	330374	0.54	162524	0.80	2(5H)-Furanone
28	14.137	1146287	1.88	505842	2.49	1,2-Cyclopentanedione
29	14.834	670266	1.10	324609	1.60	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
30	15.250	592359	0.97	308675	1.52	Phenol, 2-methoxy-
31	16.485	576733	0.95	226366	1.11	1-Dodecanol
32	16.812	1217479	2.00	500238	2.46	Phenol
33	17.621	851265	1.40	390372	1.92	Phenol, 3-methyl-
34	17.691	322297	0.53	140549	0.69	1-Octen-3-ol
35	18.571	1003322	1.65	341437	1.68	Phenol, 3-ethyl-
36	18.712	238653	0.39	118516	0.58	Propan-2-ol, 1-(2-isopropyl-5-methylcyclohexyl
37	18.798	1641330	2.69	781263	3.84	2-Methoxy-4-vinylphenol
38	19.439	930585	1.53	406149	2.00	Phenol, 2,6-dimethoxy-
39	20.257	495212	0.81	225652	1.11	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate
40	20.610	6241367	10.25	2735965	13.45	Benzofuran, 2,3-dihydro-
41	20.675	347826	0.57	173583	0.85	1,4:3,6-Dianhydro-alpha-d-glucopyranose
42	20.783	355855	0.58	159502	0.78	7-Octen-3-ol, 2,6-dimethyl-
43	21.283	357574	0.59	69199	0.34	2,5-Pyrrolidinedione
44	21.572	1329854	2.18	546308	2.69	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
45	21.798	460773	0.76	179476	0.88	Dodecanoic acid
46	22.386	405771	0.67	182691	0.90	3',5'-Dimethoxyacetophenone
47	24.377	966426	1.59	225341	1.11	Tetratetracontane
48	24.461	1538316	2.53	377538	1.86	Tetradecanoic acid
49	26.316	985404	1.62	228634	1.12	Pentadecanoic acid
50	28.579	5627879	9.24	707954	3.48	Pentadecanoic acid
		60906331	100.00	20343226	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo 650°C

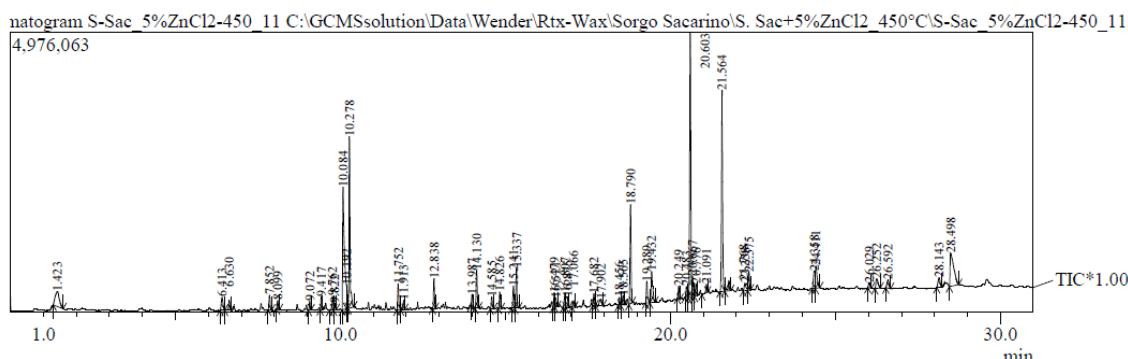


Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.152	11497397	30.69	2709990	19.66	Isoprene
2	3.481	1894102	5.06	513732	3.73	Toluene
3	4.972	812600	2.17	329324	2.39	o-Xylene
4	5.149	521251	1.39	132917	0.96	1-Undecene
5	5.894	3599326	9.61	1831984	13.29	D-Limonene
6	6.714	407798	1.09	178955	1.30	1-Dodecene
7	6.774	732914	1.96	378887	2.75	Styrene
8	8.152	321649	0.86	165074	1.20	2-Cyclopenten-1-one
9	8.235	381614	1.02	203593	1.48	1-Tridecene
10	8.842	260007	0.69	56500	0.41	1H-Cycloprop[c]inden-7-ol, octahydro-
11	9.229	379257	1.01	85824	0.62	Butanediol
12	9.686	1194919	3.19	505051	3.66	1-Dodecanethiol
13	9.748	1312093	3.50	378510	2.75	Furfural
14	11.000	318011	0.85	156509	1.14	1H-Pyrrole, 2-methyl-
15	11.049	466603	1.25	195956	1.42	3-Hexadecene, (Z)-
16	11.212	431330	1.15	137177	1.00	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
17	11.822	1718262	4.59	955495	6.93	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-
18	13.399	385959	1.03	190845	1.38	2-Butenoic acid, 2-methyl-
19	13.584	536483	1.43	231720	1.68	Cyclohexanone, 2-ethyl-
20	13.665	376926	1.01	208259	1.51	Formamide, N,N-dibutyl-
21	14.756	471738	1.26	276836	2.01	1-Octadecene
22	15.876	334582	0.89	184808	1.34	Propan-2-ol, 1-(2-isopropyl-5-methylcyclohexyl-
23	16.236	785000	2.10	363949	2.64	Phenol
24	16.954	275869	0.74	133415	0.97	1-Nonadecene
25	17.041	1457755	3.89	651407	4.73	Phenol, 3-methyl-
26	17.982	684999	1.83	273233	1.98	5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl-, (E)-
27	18.210	357505	0.95	143185	1.04	2-Methoxy-4-vinylphenol
28	20.010	2325375	6.21	1010085	7.33	Benzofuran, 2,3-dihydro-
29	20.075	393255	1.05	182519	1.32	Pentadecanenitrile
30	20.528	300998	0.80	125247	0.91	Indole
31	20.655	272293	0.73	102069	0.74	2,5-Pyrrolidinedione
32	20.828	343730	0.92	84207	0.61	1-Nonadecene
33	20.925	508697	1.36	166827	1.21	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
34	21.340	334372	0.89	113015	0.82	Dodecanoic acid
35	21.626	260948	0.70	101609	0.74	Decanoic acid, decyl ester
36	21.933	532265	1.42	228087	1.66	1-Heptadecanol
37	22.102	278013	0.74	94276	0.68	Octadecanenitrile
		37465895	100.00	13781076	100.00	

APÊNDICE C

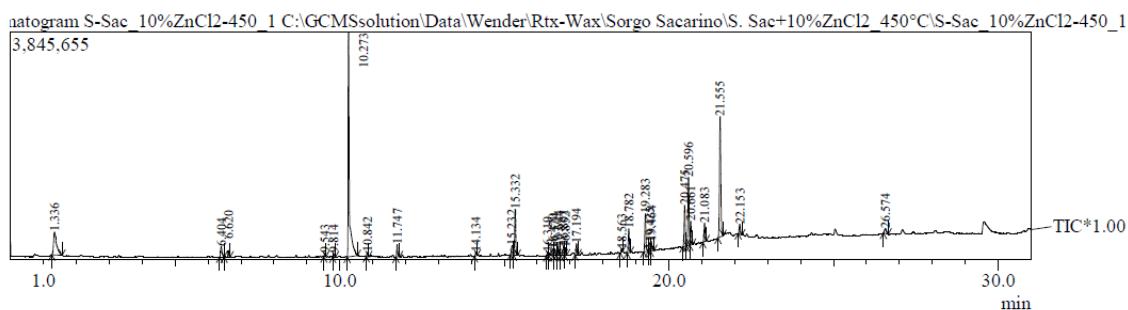
CROMATOGRAMAS DO BAGAÇO DE SORGO
SACARINO IMPREGNADO COM $ZnCl_2$

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo impregnado com 5% de ZnCl₂ a 450°C



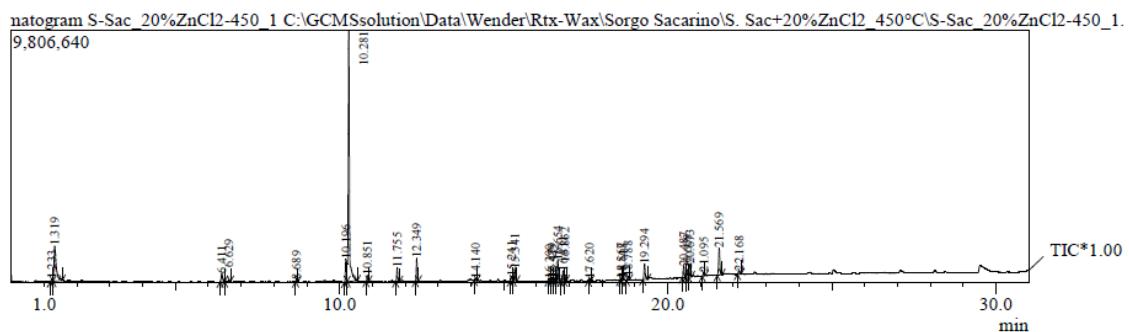
Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.423	2298704	3.08	265238	0.97	Methane, chloro-
2	6.413	814142	1.09	225635	0.82	Limonene
3	6.630	493057	0.66	173032	0.63	Furan, 2-methyl-
4	7.852	600424	0.80	264613	0.97	Allyl mercaptan
5	8.099	305924	0.41	152752	0.56	2-Amino-1,3-propanediol
6	9.072	306083	0.41	162834	0.60	Silane, tetramethyl-
7	9.417	424659	0.57	231290	0.85	2,2'-Bioxirane, (R*,R*)-(+/-)-
8	9.762	544779	0.73	240776	0.88	Butanodial
9	9.822	342643	0.46	110433	0.40	3-Furaldehyde
10	10.084	7944360	10.64	2179374	7.97	Acetic acid
11	10.192	791697	1.06	426776	1.56	l-Alanine, N-methoxycarbonyl-, isobutyl ester
12	10.278	6777406	9.08	3047946	11.14	Furfural
13	11.752	1052197	1.41	464704	1.70	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
14	11.913	372977	0.50	164764	0.60	2-Cyclopentene-1,4-dione
15	12.838	1017924	1.36	528684	1.93	2-Furanmethanol
16	13.987	450645	0.60	225865	0.83	2(5H)-Furanone
17	14.130	1512389	2.03	678947	2.48	1,2-Cyclopentanedione
18	14.585	472422	0.63	210763	0.77	2-Cyclohexen-1-ol
19	14.826	604837	0.81	289114	1.06	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
20	15.241	896944	1.20	392002	1.43	Phenol, 2-methoxy-
21	15.337	1519501	2.03	708308	2.59	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
22	16.479	492298	0.66	248567	0.91	1-Dodecanol
23	16.521	374684	0.50	160620	0.59	2,5-Furandicarboxaldehyde
24	16.807	703827	0.94	251441	0.92	Phenol
25	16.875	640148	0.86	195923	0.72	1-Undecanamine, N,N-dimethyl-
26	17.066	297253	0.40	111403	0.41	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone
27	17.682	432224	0.58	209465	0.77	Propanoic acid, 2,2-dimethyl-
28	17.902	575698	0.77	109779	0.40	Glycyl-dl-serine
29	18.456	324288	0.43	136304	0.50	Formic acid, 2-propenyl ester
30	18.565	480230	0.64	167796	0.61	Phenol, 3-ethyl-
31	18.790	3666171	4.91	1757195	6.42	2-Methoxy-4-vinylphenol
32	19.289	1018370	1.36	382774	1.40	4-Methyl-2-oxopentanenitrile
33	19.432	1818421	2.44	550760	2.01	Phenol, 2,6-dimethoxy-
34	20.249	465898	0.62	229546	0.84	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate
35	20.483	406264	0.54	195144	0.71	2-Acetyl-9-[3-deoxy-.beta.-d-ribouranosyl
36	20.603	10828477	14.50	4703537	17.19	Benzofuran, 2,3-dihydro-
37	20.667	754065	1.01	374202	1.37	1,4,3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
38	20.776	577094	0.77	218750	0.80	3-Pyridinecarboxylic acid, 4-hydroxy-
39	21.091	333084	0.45	146351	0.53	.beta.-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate
40	21.564	9373522	12.55	3570867	13.05	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
41	21.768	582726	0.78	180114	0.66	Dodecanoic acid
42	22.258	743287	1.00	132581	0.48	1,3-Propanediol, 2-(hydroxymethyl)-2-nitro-
43	22.375	782725	1.05	314192	1.15	3',5'-Dimethoxyacetophenone
44	24.358	1169948	1.57	309539	1.13	Eicosane
45	24.411	1279944	1.71	395782	1.45	Tetradecanoic acid
46	26.029	295348	0.40	93461	0.34	Tetratetracontane
47	26.252	769595	1.03	170639	0.62	Pentadecanoic acid
48	26.592	627286	0.84	140575	0.51	1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-
49	28.143	711598	0.95	168856	0.62	Tetratetracontane
		74678314	100.00	27356771	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo impregnado com 10% de ZnCl₂ a 450°C

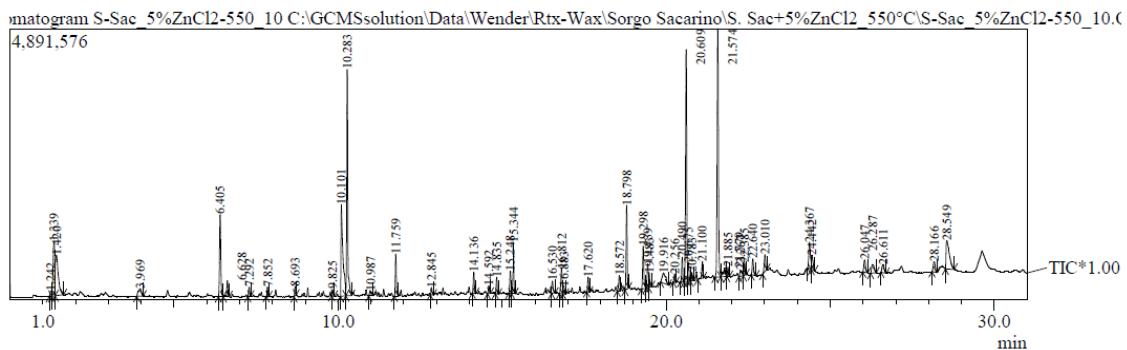


Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.336	2503429	7.29	383690	2.95	Methane, chloro-
2	6.404	604405	1.76	171556	1.32	Limonene
3	6.620	253336	0.74	111152	0.85	Furan, 2-methyl-
4	9.543	97147	0.28	56129	0.43	Tetradecane
5	9.814	143205	0.42	60289	0.46	3-Furaldehyde
6	10.273	10557103	30.75	3806117	29.24	Furfural
7	10.842	129340	0.38	69158	0.53	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
8	11.747	435127	1.27	211508	1.62	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
9	14.134	165679	0.48	65918	0.51	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
10	15.232	442416	1.29	154517	1.19	Phenol, 2-methoxy-
11	15.332	1677702	4.89	777834	5.98	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
12	16.319	135168	0.39	58372	0.45	Aziridine, 2-(1,1-dimethylethyl)-3-methyl-1-
13	16.470	296222	0.86	108365	0.83	1-Dodecanol
14	16.524	308263	0.90	115933	0.89	2,5-Furandicarboxaldehyde
15	16.644	330821	0.96	148718	1.14	Levoglucosenone
16	16.801	410440	1.20	162562	1.25	Phenol
17	16.852	269476	0.78	126883	0.97	Furyl hydroxymethyl ketone
18	17.194	397545	1.16	192205	1.48	Pentanedinitrile, 2-methylene-
19	18.563	106365	0.31	48433	0.37	Phenol, 3-ethyl-
20	18.782	864938	2.52	406860	3.13	2-Methoxy-4-vinylphenol
21	19.283	1461618	4.26	639551	4.91	4-Methyl-2-oxopentanenitrile
22	19.425	320934	0.93	139378	1.07	Phenol, 2,6-dimethoxy-
23	19.464	433795	1.26	158152	1.21	Anhydro-d-mannosan
24	20.475	1507671	4.39	693431	5.33	2-Acetyl-9-[3-deoxy-.beta.-d-ribouranosyl
25	20.596	2718934	7.92	1153177	8.86	Benzofuran, 2,3-dihydro-
26	20.661	904172	2.63	400419	3.08	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
27	21.083	696219	2.03	312804	2.40	1,3-Dioxan-4-one, 2-(1-methylethyl)-5-methyl
28	21.555	5412186	15.76	2036291	15.64	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
29	22.153	418454	1.22	166846	1.28	Dodecanoic acid
30	26.574	334466	0.97	81255	0.62	1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-
		34336576	100.00	13017503	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo impregnado com 20% de ZnCl₂ a 450°C

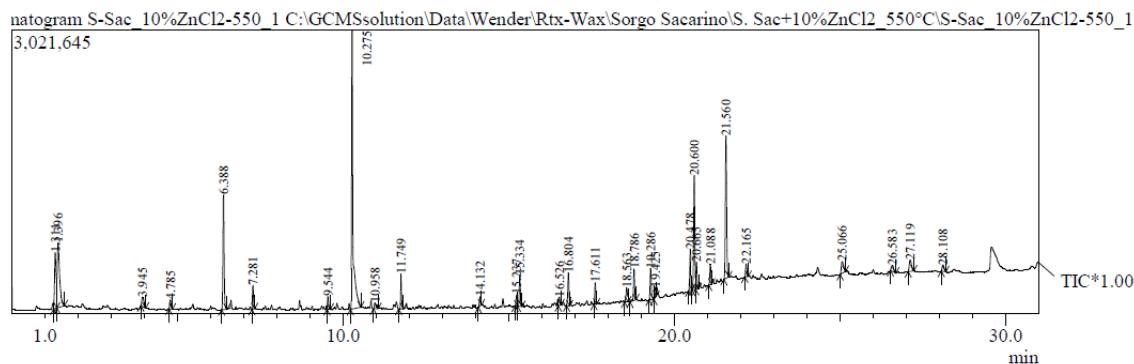


Pirólise analítica – Bagaço de sorgo impregnado com 5% de ZnCl₂ a 550°C



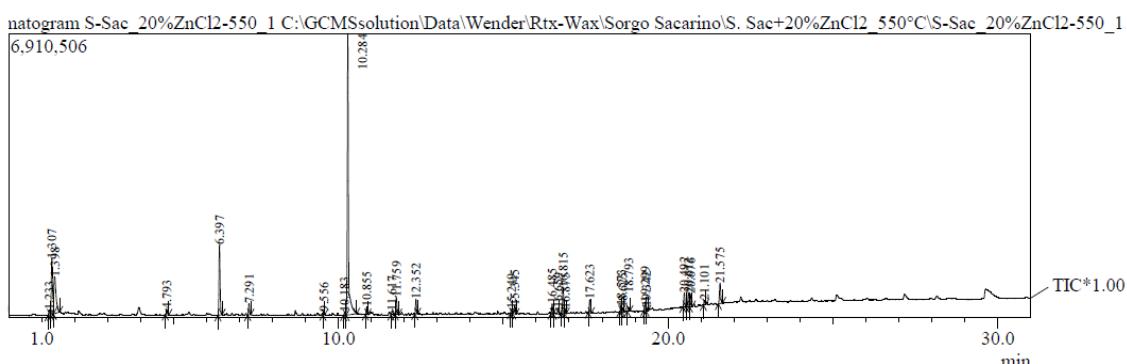
Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.242	341897	0.39	90709	0.29	Ethyl alcohol
2	1.339	4108575	4.69	976787	3.16	Methane, chloro-
3	1.420	4231125	4.83	729859	2.36	Isoprene
4	3.969	824873	0.94	134282	0.43	Benzyl isopentyl ether
5	6.405	3936906	4.49	1481573	4.79	Limonene
6	6.628	643586	0.73	286142	0.92	Furan, 2-methyl-
7	7.292	389969	0.45	166751	0.54	Styrene
8	7.852	350380	0.40	169868	0.55	Ethyl aminomethylformimidate
9	8.693	311137	0.36	167018	0.54	2-Cyclopenten-1-one
10	9.825	296283	0.34	113922	0.37	3-Furaldehyde
11	10.101	6674659	7.62	1659212	5.36	Acetic acid
12	10.283	8776016	10.02	4087696	13.21	Furfural
13	10.987	355424	0.41	79028	0.26	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
14	11.759	1571930	1.79	758127	2.45	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
15	12.845	301969	0.34	128776	0.42	2-Furanmethanol
16	14.136	853659	0.97	382148	1.24	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-
17	14.592	317251	0.36	142654	0.46	2-Cyclohexen-1-ol
18	14.835	610276	0.70	297391	0.96	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
19	15.248	938995	1.07	405113	1.31	Phenol, 2-methoxy-
20	15.344	2045634	2.33	923078	2.98	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
21	16.530	526369	0.60	213929	0.69	2,5-Furandicarboxaldehyde
22	16.812	1253065	1.43	454180	1.47	Phenol
23	16.883	384931	0.44	135222	0.44	1-Undecanamine, N,N-dimethyl-
24	17.620	554652	0.63	265803	0.86	Phenol, 3-methyl-
25	18.572	726916	0.83	279740	0.90	Phenol, 3-ethyl-
26	18.798	3234694	3.69	1511576	4.89	2-Methoxy-4-vinylphenol
27	19.298	1844861	2.11	765330	2.47	4-Methyl-2-oxopentanenitrile
28	19.439	1088165	1.24	432326	1.40	Phenol, 2,6-dimethoxy-
29	19.483	543128	0.62	256781	0.83	2,3-Anhydro-d-mannosan
30	19.916	1295781	1.48	182136	0.59	Squalene
31	20.256	330806	0.38	150793	0.49	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate
32	20.490	926720	1.06	441601	1.43	2-Acetyl-9-[3-deoxy-beta-d-ribouranosyl]h
33	20.609	9997233	11.41	4193428	13.55	Benzofuran, 2,3-dihydro-
34	20.675	658612	0.75	337118	1.09	1,4:3,6-Dianhydro-alpha-d-glucopyranose
35	20.783	368797	0.42	145618	0.47	3-Pyridinecarboxylic acid, 4-hydroxy-
36	21.100	775024	0.88	303665	0.98	1,3-Dioxan-4-one, 2-(1-methylethyl)-5-methyl
37	21.574	12053914	13.76	4485574	14.50	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
38	21.779	833619	0.95	157610	0.51	Dodecanoic acid
39	21.885	342948	0.39	162856	0.53	Heneicosane
40	22.267	540400	0.62	107241	0.35	1,2,4,5-Cyclohexanetetrol,1.alpha.,2
41	22.385	537171	0.61	220258	0.71	3',5'-Dimethoxyacetophenone
42	22.640	841163	0.96	292429	0.95	Octadecanoic acid, 2-methylpropyl ester
43	23.010	875514	1.00	301159	0.97	Tetraatricontane
44	24.367	1605779	1.83	474514	1.53	Tetraetracontane
45	24.442	855695	0.98	262736	0.85	Tetradecanoic acid
46	26.047	797150	0.91	222285	0.72	Tetraetracontane
47	26.287	834548	0.95	152997	0.49	Pentadecanoic acid
48	26.611	697175	0.80	148190	0.48	1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-
49	28.166	771170	0.88	185842	0.60	Tetraetracontane
		87617320	100.00	30937425	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo impregnado com 10% de ZnCl₂ a 550°C



Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.311	2027893	5.76	592888	4.63	Methane, chloro-
2	1.396	3345280	9.50	688539	5.38	Isoprene
3	3.945	431525	1.23	100997	0.79	Toluene
4	4.785	262926	0.75	93476	0.73	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-
5	6.388	2897139	8.23	1217982	9.51	Limonene
6	7.281	530542	1.51	247983	1.94	Styrene
7	9.544	285523	0.81	136531	1.07	Hexadecane
8	10.275	8351140	23.72	2966680	23.17	Furfural
9	10.958	247660	0.70	60764	0.47	Hexadecane
10	11.749	789332	2.24	369485	2.89	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
11	14.132	218839	0.62	96573	0.75	1,2-Cyclopentanedione
12	15.237	300344	0.85	117746	0.92	Phenol, 2-methoxy-
13	15.334	797692	2.27	328572	2.57	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
14	16.526	220654	0.63	87331	0.68	2,5-Furandicarboxaldehyde
15	16.804	876518	2.49	351650	2.75	Phenol
16	17.611	454265	1.29	228986	1.79	Phenol, 3-methyl-
17	18.563	459466	1.30	149879	1.17	Phenol, 3-ethyl-
18	18.786	771755	2.19	332975	2.60	2-Methoxy-4-vinylphenol
19	19.286	817121	2.32	336453	2.63	4-Methyl-2-oxepentanenitrile
20	19.425	245411	0.70	108054	0.84	Phenol, 2,6-dimethoxy-
21	20.478	1006637	2.86	439566	3.43	2-Acetyl-9-[3-deoxy-.beta.-d-ribouranosyl]
22	20.600	2823534	8.02	1212830	9.47	Benzofuran, 2,3-dihydro-
23	20.665	609533	1.73	286654	2.24	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
24	21.088	507562	1.44	218574	1.71	.beta.-d-Lyxofuranoside, thio-decyl-
25	21.560	3927017	11.15	1517155	11.85	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
26	22.165	354222	1.01	137673	1.08	Dodecanoic acid
27	25.066	571158	1.62	125462	0.98	Tetradecanoic acid
28	26.583	278904	0.79	64803	0.51	1,3-Propanediol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-
29	27.119	548569	1.56	121187	0.95	Eicosanoic acid
30	28.108	252386	0.72	65512	0.51	Tetratetracontane
		35210547	100.00	12802960	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo impregnado com 20% de ZnCl₂ a 550°C

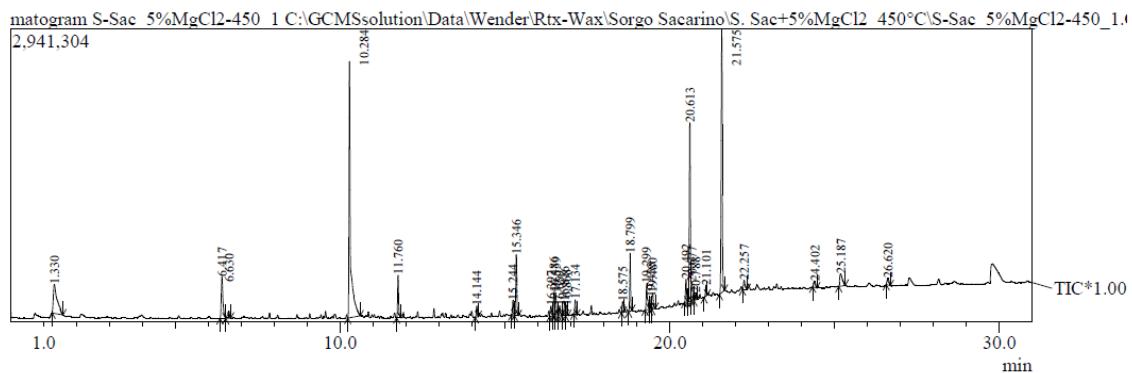


Peak Report TIC						
Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.233	377549	0.91	116115	0.70	Ethyl alcohol
2	1.307	4035549	9.76	1359600	8.25	Methane, chloro-
3	1.398	4113330	9.94	900085	5.46	Isoprene
4	4.793	391529	0.95	138621	0.84	Cyclobutane, 1,2-bis(1-methylethyl)-, trans-
5	6.397	3933534	9.51	1712557	10.40	Limonene
6	7.291	601701	1.45	277001	1.68	Styrene
7	9.556	129113	0.31	72585	0.44	Hexadecane
8	10.183	126729	0.31	64087	0.39	1-Tridecanol
9	10.284	16673848	40.31	6851352	41.59	Furfural
10	10.855	345944	0.84	179271	1.09	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
11	11.617	180152	0.44	76419	0.46	Propanoic acid
12	11.759	884320	2.14	427575	2.60	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
13	12.352	650322	1.57	357048	2.17	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-
14	15.249	240636	0.58	103499	0.63	Phenol, 2-methoxy-
15	15.345	506047	1.22	203846	1.24	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
16	16.485	445047	1.08	237325	1.44	1-Dodecanol
17	16.659	406876	0.98	141419	0.86	Levoglucosenone
18	16.815	1345371	3.25	608178	3.69	Phenol
19	16.875	217337	0.53	108690	0.66	Furyl hydroxymethyl ketone
20	17.623	639940	1.55	319297	1.94	Phenol, 3-methyl-
21	18.573	350934	0.85	144086	0.87	Phenol, 3-ethyl-
22	18.625	180058	0.44	87914	0.53	1-Dodecanol
23	18.793	227417	0.55	99088	0.60	
24	19.299	497028	1.20	215725	1.31	4-Methyl-2-oxopentanenitrile
25	19.342	175530	0.42	104634	0.64	Ethanol, 2-(eicosyloxy)-
26	20.492	710573	1.72	337643	2.05	2-Acetyl-9-[3-deoxy-.beta.-d-ribouranosyl
27	20.612	759938	1.84	325776	1.98	Benzofuran, 2,3-dihydro-
28	20.676	716035	1.73	302064	1.83	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
29	21.101	215325	0.52	103555	0.63	.beta.-d-Lyxofuranoside, thio-decyl-
30	21.575	1290094	3.12	496617	3.01	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
		41367806	100.00	16471672	100.00	

APÊNDICE D

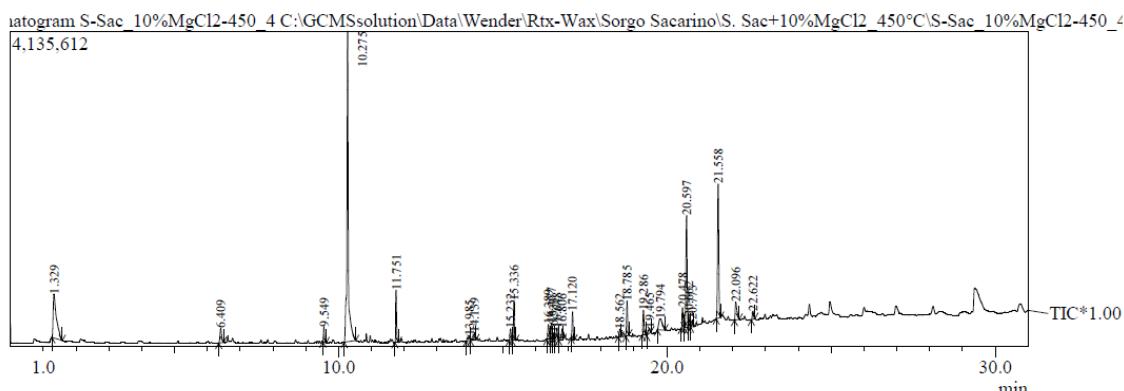
CROMATOGRAMAS DO BAGAÇO DE SORGO SACARINO IMPREGNADO COM MgCl₂

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo impregnado com 5% de MgCl₂ a 450°C



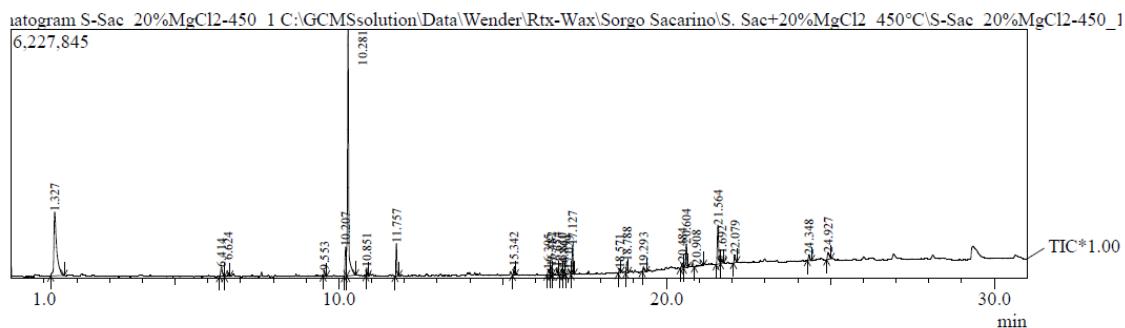
Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.330	2312208	6.74	292031	2.36	Methane, chloro-
2	6.417	1415071	4.12	417949	3.38	Limonene
3	6.630	197510	0.58	71116	0.58	Furan, 2-methyl-
4	10.284	8095262	23.59	2577749	20.87	Furfural
5	11.760	873257	2.54	426505	3.45	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
6	14.144	244174	0.71	109432	0.89	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
7	15.244	394821	1.15	149128	1.21	
8	15.346	1366343	3.98	609108	4.93	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
9	16.397	292775	0.85	100340	0.81	Maltool
10	16.486	474302	1.38	239875	1.94	1-Dodecanol
11	16.539	700004	2.04	234113	1.90	2,5-Furandicarboxaldehyde
12	16.659	285987	0.83	100939	0.82	Levoglucosenone
13	16.816	356138	1.04	139740	1.13	Phenol
14	16.868	209726	0.61	101097	0.82	1H-Pyrazole-4-carboxylic acid
15	17.134	292686	0.85	144912	1.17	2(1H)-Pyridinone, 5-methyl-
16	18.575	277820	0.81	111796	0.91	Phenol, 3-ethyl-
17	18.799	1232700	3.59	585847	4.74	2-Methoxy-4-vinylphenol
18	19.299	776247	2.26	270227	2.19	4-Methyl-2-oxopentanenitrile
19	19.433	300583	0.88	120662	0.98	Phenol, 2,6-dimethoxy-
20	19.480	385167	1.12	157709	1.28	Anhydro-d-mannosan
21	20.492	489941	1.43	228549	1.85	2-Acetyl-9-[3-deoxy-.beta.-d-ribouranosyl
22	20.613	4204104	12.25	1795981	14.54	Benzofuran, 2,3-dihydro-
23	20.677	382713	1.12	188390	1.53	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
24	20.788	175645	0.51	71180	0.58	3-Pyridinecarboxylic acid, 4-hydroxy-
25	21.101	235042	0.68	107932	0.87	1,3-Dioxan-4-one, 2-(1-methylethyl)-5-methyl-
26	21.575	6798488	19.81	2651961	21.47	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
27	22.257	321004	0.94	94147	0.76	Dodecanoic acid
28	24.402	268931	0.78	63345	0.51	
29	25.187	698730	2.04	121816	0.99	Tetradecanoic acid
30	26.620	263092	0.77	65674	0.53	2-Formyl-9-[.beta.-d-ribofuranosyl]hypoxanthine
		34320471	100.00	12349250	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo impregnado com 10% de MgCl₂ a 450°C



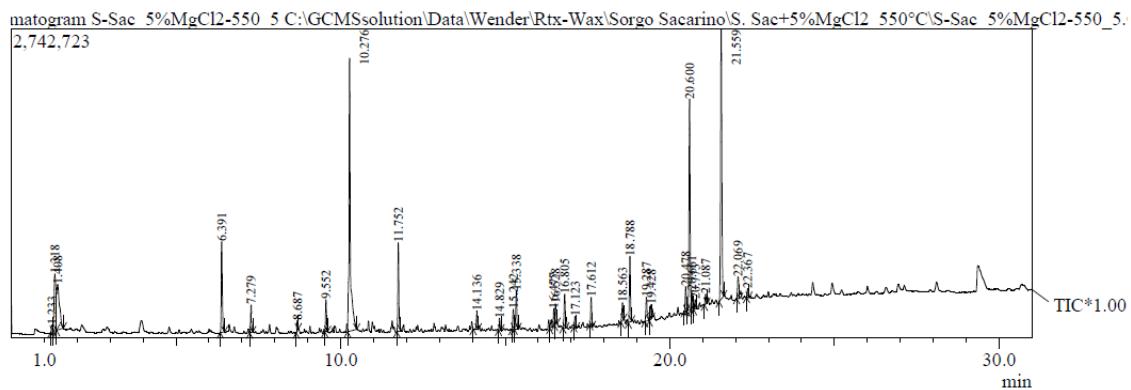
Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.329	3904594	10.56	575614	4.47	Methane, chloro-
2	6.409	655637	1.77	190434	1.48	Limonene
3	9.549	406085	1.10	198556	1.54	Tetradecane
4	10.275	12169188	32.91	4078058	31.67	Furfural
5	11.751	1358669	3.67	686434	5.33	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
6	13.985	256671	0.69	66606	0.52	2(5H)-Furanone
7	14.139	272595	0.74	91365	0.71	Cyclopentanone, 2-methyl-
8	15.232	380376	1.03	151500	1.18	
9	15.336	1147467	3.10	523536	4.07	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
10	16.389	543876	1.47	194592	1.51	Maltol
11	16.477	433950	1.17	215778	1.68	1-Dodecanol
12	16.533	198420	0.54	82670	0.64	2,5-Furandicarboxaldehyde
13	16.648	366106	0.99	151726	1.18	Levoglucosenone
14	16.806	352156	0.95	141812	1.10	Phenol
15	17.120	727667	1.97	355696	2.76	2(1H)-Pyridinone, 5-methyl-
16	18.562	268771	0.73	104315	0.81	Phenol, 3-ethyl-
17	18.785	971780	2.63	460427	3.58	2-Methoxy-4-vinylphenol
18	19.286	832404	2.25	329304	2.56	4-Methyl-2-oxopentanenitrile
19	19.465	269070	0.73	69021	0.54	2-Propyl-tetrahydropyran-3-ol
20	19.794	1136698	3.07	144125	1.12	Squalene
21	20.478	582646	1.58	266388	2.07	2-Acetyl-9-[3-deoxy-.beta.-d-ribouranosyl
22	20.597	3581722	9.69	1469864	11.42	Benzofuran, 2,3-dihydro-
23	20.662	311320	0.84	136569	1.06	1,4,3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
24	20.773	220861	0.60	89123	0.69	3-Pyridinecarboxylic acid, 4-hydroxy-
25	21.558	4478192	12.11	1762050	13.69	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
26	22.096	854559	2.31	234668	1.82	Dodecanoic acid
27	22.622	291892	0.79	105427	0.82	Octadecanoic acid, 2-methylpropyl ester
		36973372	100.00	12875658	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo impregnado com 20% de $MgCl_2$ a 450°C



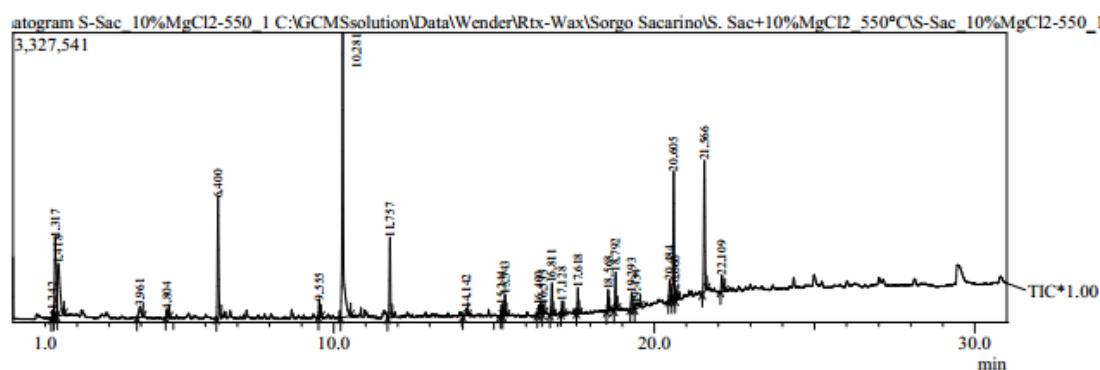
Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.327	9347053	22.09	1597146	10.98	Methane, chloro-
2	6.414	818717	1.93	229705	1.58	Limonene
3	6.624	288249	0.68	87611	0.60	Furan, 2-methyl-
4	9.553	284494	0.67	142445	0.98	Tetradecane
5	10.207	2683580	6.34	729472	5.01	Acetic acid
6	10.281	14752054	34.86	6174495	42.43	Furfural
7	10.851	343304	0.81	190573	1.31	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
8	11.757	1598273	3.78	811436	5.58	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
9	15.342	418138	0.99	199874	1.37	1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'
10	16.395	394367	0.93	134335	0.92	Maltol
11	16.482	374506	0.88	194665	1.34	1-Dodecanol
12	16.654	560008	1.32	173391	1.19	Levoglucosanone
13	16.810	381037	0.90	162030	1.11	Phenol
14	16.861	274726	0.65	126056	0.87	Furyl hydroxymethyl ketone
15	17.029	334590	0.79	104914	0.72	1-Nonadecanamine, N,N-dimethyl-
16	17.127	1463018	3.46	712394	4.90	2(1H)-Pyridinone, 5-methyl-
17	18.571	312026	0.74	105763	0.73	Phenol, 3-ethyl-
18	18.788	651101	1.54	280568	1.93	3-Penten-2-one, 3-(2-furanyl)-
19	19.293	264610	0.63	94841	0.65	4-Methyl-2-oxepentanenitrile
20	20.484	370547	0.88	130305	0.90	2-Acetonyl-9-[3-deoxy-.beta.-d-
21	20.604	1508395	3.56	596811	4.10	Benzofuran, 2,3-dihydro-
22	20.908	301950	0.71	33822	0.23	Tridecanol, 2-ethyl-2-methyl-
23	21.564	2715972	6.42	976111	6.71	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
24	21.692	237349	0.56	56611	0.39	Carbonic acid, hexadecyl phenyl ester
25	22.079	515514	1.22	189909	1.31	Dodecanoic acid
26	24.348	423684	1.00	142710	0.98	Eicosane
27	24.927	703643	1.66	172953	1.19	Tetradecanoic acid
		42320905	100.00	14550946	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo impregnado com 5% de MgCl₂ a 550°C



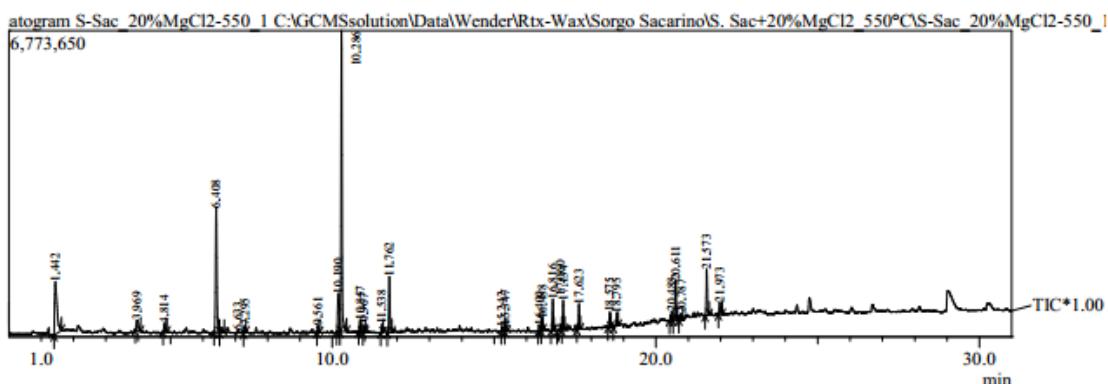
Peak#	R.Time	Area	Area%	Peak Report TIC		
				Height	Height%	Name
1	1.233	190495	0.53	56951	0.42	Ethyl alcohol
2	1.318	2255077	6.27	507165	3.75	Methane, chloro-
3	1.408	2236309	6.21	405774	3.00	Isoprene
4	6.391	2000472	5.56	805733	5.95	Limonene
5	7.279	546921	1.52	240664	1.78	Styrene
6	8.687	169342	0.47	88494	0.65	2-Cyclopenten-1-one
7	9.552	533783	1.48	284436	2.10	Tetradecane
8	10.276	7515639	20.88	2424798	17.91	Furfural
9	11.752	1634333	4.54	787624	5.82	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
10	14.136	390043	1.08	164065	1.21	6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one
11	14.829	232679	0.65	105279	0.78	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-meth-
12	15.242	404573	1.12	174415	1.29	Phenol, 2-methoxy-
13	15.338	822209	2.28	341357	2.52	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
14	16.477	444077	1.23	150800	1.11	1-Dodecanol
15	16.528	413096	1.15	182399	1.35	2,5-Furandicarboxaldehyde
16	16.805	765415	2.13	300883	2.22	Phenol
17	17.123	177669	0.49	97103	0.72	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
18	17.612	488942	1.36	249036	1.84	Phenol, 3-methyl-
19	18.563	355876	0.99	157488	1.16	Phenol, 3-ethyl-
20	18.788	1260680	3.50	582521	4.30	2-Methoxy-4-vinylphenol
21	19.287	568818	1.58	211180	1.56	4-Methyl-2-oxopentanenitrile
22	19.428	288061	0.80	124038	0.92	Phenol, 2,6-dimethoxy-
23	20.478	460421	1.28	217835	1.61	2-Acetyl-9-[3-deoxy-.beta.-d-ribouranos
24	20.600	4142588	11.51	1874262	13.84	Benzofuran, 2,3-dihydro-
25	20.661	364583	1.01	168230	1.24	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranos
26	20.773	182956	0.51	84737	0.63	Bicyclo[2.2.1]heptane, 2-(1-methylpropyl)
27	21.087	183767	0.51	86116	0.64	.beta.-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate
28	21.559	6203881	17.24	2396899	17.70	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl
29	22.069	588578	1.64	190378	1.41	Dodecanoic acid
30	22.367	170975	0.48	77476	0.57	6-Methoxycoumaran-7-ol-3-one
		35992258	100.00	13538136	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo impregnado com 10% de MgCl₂ a 550°C



Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.242	260328	0.69	85535	0.63	Ethyl alcohol
2	1.317	3585348	9.53	916069	6.79	Methane, chloro-
3	1.418	3394590	9.03	601646	4.46	Isoprene
4	3.961	672453	1.79	120181	0.89	1,3,5-Cycloheptatriene
5	4.804	288755	0.77	89099	0.66	Limonene
6	6.400	3470647	9.23	1376949	10.21	Limonene
7	9.555	381355	1.01	191153	1.42	Hexadecane
8	10.281	9219727	24.52	3268329	24.24	Furfural
9	11.757	1887414	5.02	921776	6.84	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
10	14.142	268989	0.72	86620	0.64	Cyclopentanone, 2-methyl-
11	15.244	292562	0.78	121033	0.90	Phenol, 2-methoxy-
12	15.343	613498	1.63	242483	1.80	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
13	16.400	318999	0.85	102463	0.76	Maltool
14	16.533	227582	0.61	104838	0.78	2,5-Furandicarboxaldehyde
15	16.811	890102	2.37	363796	2.70	Phenol
16	17.128	292378	0.78	147179	1.09	2(1H)-Pyridinone, 5-methyl-
17	17.618	562943	1.50	289207	2.14	Phenol, 3-methyl-
18	18.568	668298	1.78	244540	1.81	Phenol, 3-ethyl-
19	18.792	934954	2.49	432914	3.21	2-Methoxy-4-vinylphenol
20	19.293	456288	1.21	187125	1.39	4-Methyl-2-oxopentanenitrile
21	19.434	315959	0.84	56871	0.42	Phenol, 2,6-dimethoxy-
22	20.484	502650	1.34	239649	1.78	2-Vinyl-9-[3-deoxy-.beta.-d-
23	20.605	3436321	9.14	1481972	10.99	Benzofuran, 2,3-dihydro-
24	20.666	234234	0.62	117087	0.87	1,4,3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
25	21.566	3819514	10.16	1507562	11.18	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
26	22.109	612554	1.63	186969	1.39	Dodecanoic acid
		37608442		100.00	13483045	100.00

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo impregnado com 20% de MgCl₂ a 550°C

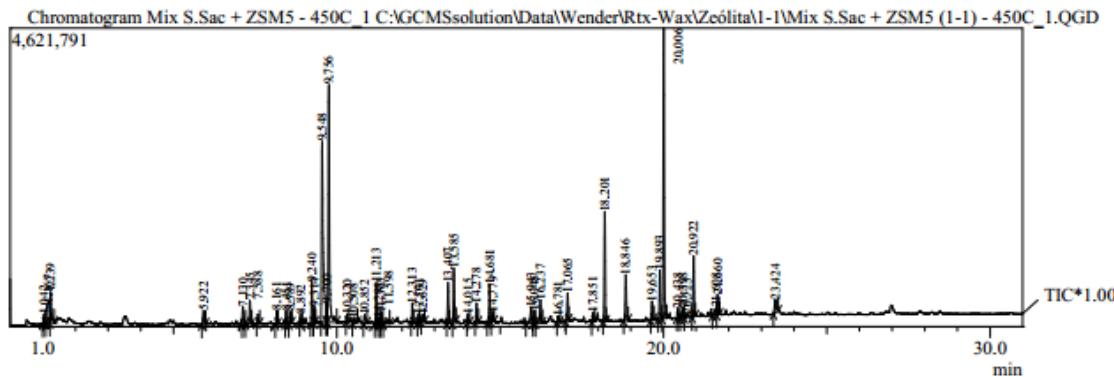


Peak#	R.Time	Peak Report TIC			
		Area	Area%	Height	Height% Name
1	1.442	5918548	11.31	1171593	5.93 Methane, chloro-
2	3.969	1055016	2.02	227539	1.15 Toluene
3	4.814	593795	1.14	187189	0.95 Cyclobutane, 1,2-bis(1-methylethyl)-, trans-
4	6.408	7446854	14.24	2761914	13.98 Limonene
5	6.633	257264	0.49	57272	0.29 Furan, 2-methyl-
6	7.295	332361	0.64	140345	0.71 1,3,5,7-Cyclooctatetraene
7	9.561	289901	0.55	153574	0.78 Tetradecane
8	10.190	3666528	2.01	853706	4.32 Hexadecane
9	10.286	14725117	22.15	6675499	33.78 Furfural
10	10.857	461325	0.88	255022	1.29 Ethanone, 1-(2-furanyl)-
11	10.967	259769	0.50	77350	0.39 Pentadecane
12	11.538	479366	0.92	185199	0.94 1H-Pyrrole, 3-methyl-
13	11.762	2699529	5.16	1236345	6.26 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
14	15.242	363970	0.70	84215	0.43
15	15.347	289805	0.55	137554	0.70 1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'-te
16	16.400	427684	0.82	118227	0.60 Maltol
17	16.488	495049	0.95	246783	1.25 1-Dodecanol
18	16.816	1571087	3.00	694570	3.51 Phenol
19	17.060	395840	0.76	128988	0.65 1,3-Propanediamine, N,N,N',N'-tetramethyl-
20	17.134	1365180	2.61	658397	3.33 2(1H)-Pyridinone, 5-methyl-
21	17.623	1137131	2.17	564075	2.85 Phenol, 3-methyl-
22	18.575	941245	1.80	339427	1.72 Phenol, 3-ethyl-
23	18.795	754225	1.44	298051	1.51 5-Acetoxymethyl-2-furaldehyde
24	20.488	610341	1.17	197133	1.00 Sulfurous acid, 2-propyl undecyl ester
25	20.611	2058429	3.93	879394	4.45 Benzofuran, 2,3-dihydro-
26	20.787	333483	0.64	128354	0.65 7-Octen-3-ol, 2,6-dimethyl-
27	21.573	2631886	5.03	1027718	5.20 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
28	21.973	750277	1.43	275632	1.39 Dodecanoic acid
		52311005	100.00	19761065	100.00

APÊNDICE E

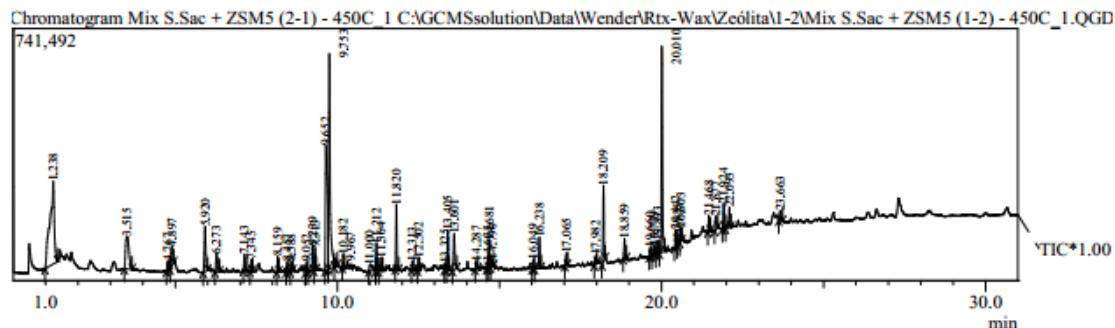
CROMATOGRAMAS DO BAGAÇO DE SORGO SACARINO ADICIONADO DE ZSM-5

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: ZSM-5 (1:1) a 450°C

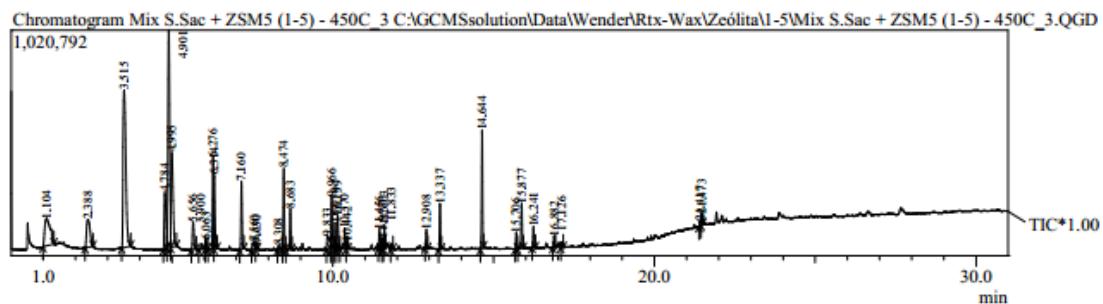


Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.042	598467	0.93	138694	0.53	Acetic acid, oxo-
2	1.167	2215922	3.44	310976	1.19	Isoprene
3	1.239	1349475	2.09	483732	1.85	Toluene
4	5.922	623050	0.97	206026	0.79	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, acetate
5	7.130	725016	1.12	271426	1.04	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
6	7.345	755674	1.17	360720	1.38	Allyl mercaptan
7	7.588	280215	0.43	132396	0.51	2-Amino-1,3-propanediol
8	8.161	439579	0.68	210513	0.81	2-Cyclopenten-1-one
9	8.451	434420	0.67	215797	0.83	1-Hydroxy-2-butanone
10	8.589	326881	0.51	182568	0.70	N,N-Methylenebis(formamide)
11	8.892	283471	0.44	152029	0.58	2,2-Bioxirane, (R*,R*)-(.+/-)-
12	9.240	1194454	1.85	628570	2.41	Butanedral
13	9.314	509011	0.79	252625	0.97	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
14	9.548	10136717	15.72	2804550	10.75	Acetic acid
15	9.700	649813	1.01	302842	1.16	l-Alanine, N-methoxycarbonyl-, isobutyl ester
16	9.756	8402016	13.03	3674544	14.09	Furfural
17	10.320	213502	0.33	121475	0.47	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
18	10.508	228881	0.35	65350	0.25	2,4-Azetidinedione, 3,3-diethyl-
19	10.852	353032	0.55	126654	0.49	Propanoic acid
20	11.213	1306624	2.03	633192	2.43	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
21	11.295	212036	0.33	91448	0.35	6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one
22	11.365	331948	0.51	167989	0.64	2-Cyclopentene-1,4-dione
23	11.598	247287	0.38	52674	0.20	3-[N-Aziridyl]propionyl hydrazide
24	12.313	567518	0.88	303952	1.17	2-Furanmethanol
25	12.501	258888	0.40	144227	0.55	2(5H)-Furanone, 5-methyl-
26	12.629	318056	0.49	103182	0.40	2-Propenoic acid, undec-10-enyl ester
27	13.407	1293637	2.01	628834	2.41	2(5H)-Furanone
28	13.585	1790214	2.78	842451	3.23	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
29	14.015	292924	0.45	139484	0.53	2-Cyclohexen-1-ol
30	14.278	629616	0.98	295336	1.13	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
31	14.681	1276353	1.98	587190	2.25	Phenol, 2-methoxy-
32	14.779	357607	0.55	155667	0.60	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
33	15.943	749421	1.16	241579	0.93	2,5-Furandicarboxaldehyde
34	16.048	429228	0.67	188813	0.72	Levoglucosenone
35	16.237	999391	1.55	357406	1.37	Phenol
36	16.781	223872	0.35	91710	0.35	Allyl isovalerate
37	17.065	935639	1.45	424563	1.63	Propanoic acid, 2,2-dimethyl-
38	17.851	306538	0.48	147254	0.56	2-Hydroxy-gamma-butyrolactone
39	18.201	3500743	5.43	1691562	6.49	2-Methoxy-4-vinylphenol
40	18.846	1685331	2.61	703471	2.70	Phenol, 2,6-dimethoxy-
41	19.653	596818	0.93	285122	1.09	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
42	19.893	1514071	2.35	750003	2.88	Diethyl Phthalate
43	20.006	9837751	15.25	4491721	17.22	Benzofuran, 2,3-dihydro-
44	20.438	370328	0.57	150547	0.58	1-(4-Hydroxybenzylidene)acetone
45	20.598	438017	0.68	156634	0.60	1-(4-Hydroxybenzylidene)acetone
46	20.725	230388	0.36	54280	0.21	(S)-(+)-2',3'-Dideoxyribonolactone
47	20.922	2090405	3.24	937155	3.59	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
48	21.608	287066	0.45	103583	0.40	Vanillin
49	21.660	814705	1.26	309187	1.19	3',5'-Dimethoxyacetophenone
50	23.424	876795	1.36	207279	0.79	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
		64488811	100.00	26078982	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: ZSM-5 (1:2) a 450°C

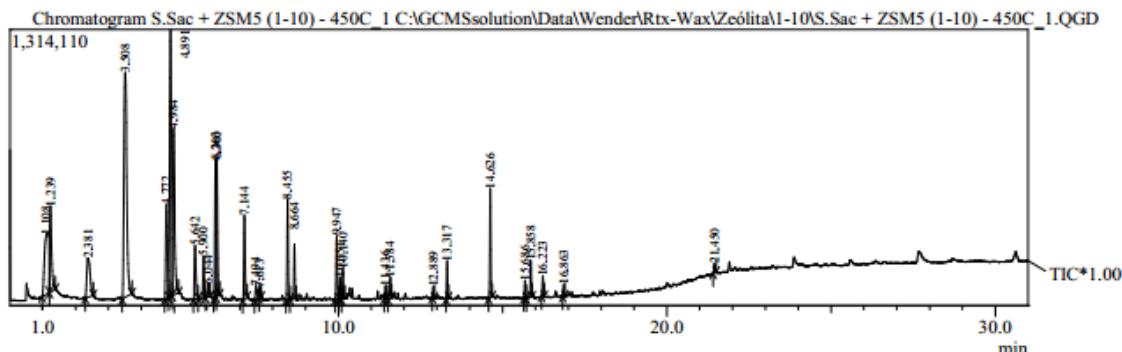


Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: ZSM-5 (1:5) a 450°C



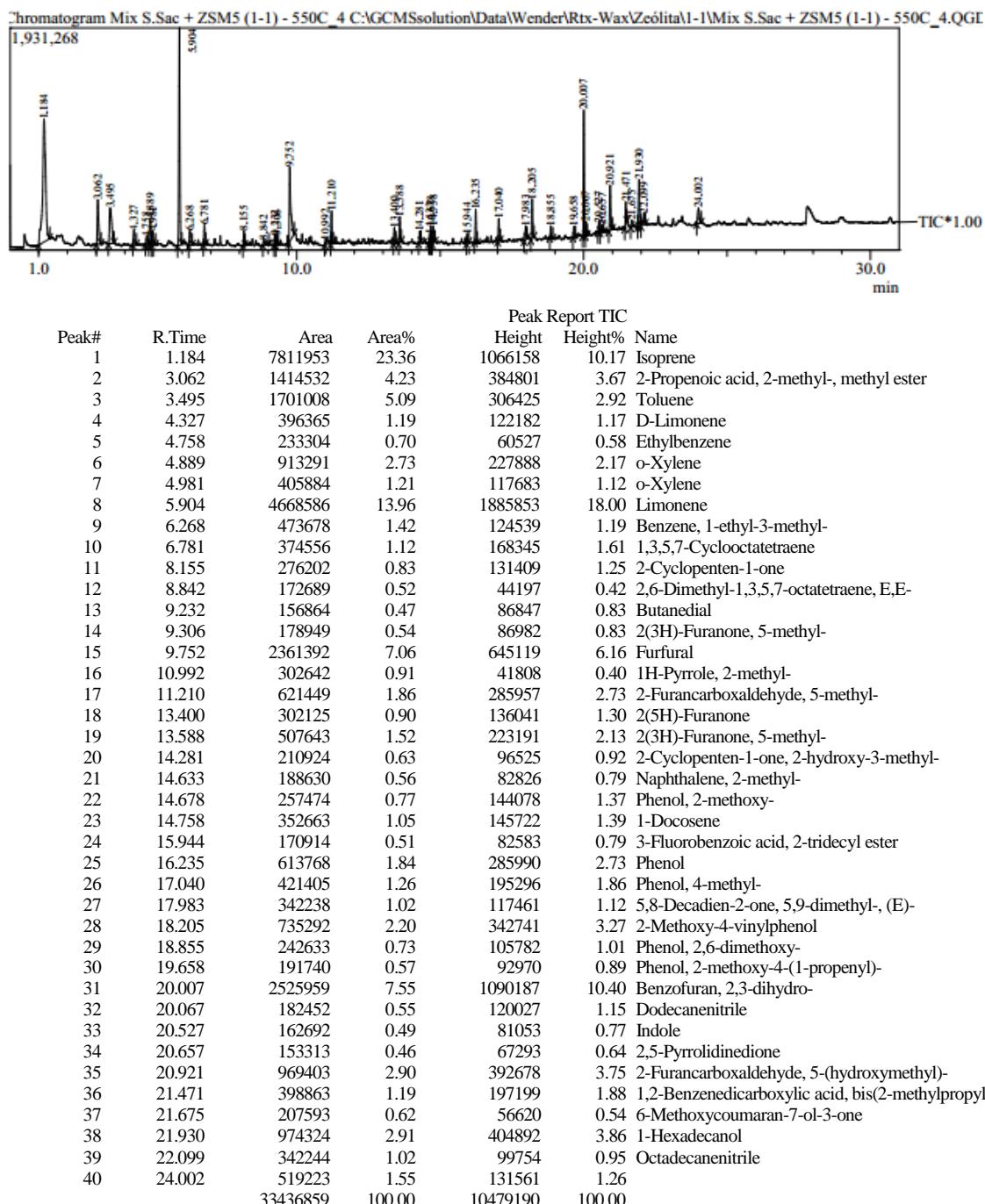
Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.104	1427314	6.35	123973	1.81	Isoprene
2	2.388	942572	4.19	126041	1.84	Benzene
3	3.515	4262197	18.97	713304	10.43	Toluene
4	4.784	939155	4.18	257739	3.77	Ethylbenzene
5	4.901	3625377	16.13	984429	14.39	Benzene, 1,3-dimethyl-
6	4.995	1750925	2.79	427170	6.25	Benzene, 1,3-dimethyl-
7	5.656	420551	1.87	125230	1.83	o-Xylene
8	5.900	98693	0.44	22207	0.32	D-Limonene
9	6.063	107505	0.48	41816	0.61	Benzene, propyl-
10	6.276	1038998	4.62	417308	6.10	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
11	6.314	733512	3.26	331895	4.85	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
12	7.160	736251	3.28	307390	4.49	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
13	7.560	151429	0.67	30914	0.45	Benzene, 1-methyl-4-propyl-
14	7.630	51165	1.23	27644	0.40	Benzene, 1,2-diethyl-
15	8.308	42018	1.19	17204	0.25	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl-
16	8.474	757056	3.37	367718	5.38	Indane
17	8.683	361447	1.61	186850	2.73	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-
18	9.833	353275	1.57	63417	0.93	Acetic acid
19	9.966	523126	2.33	239243	3.50	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-
20	10.070	262805	1.17	121518	1.78	Indene
21	10.159	358586	1.60	153912	2.25	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-
22	10.370	232441	1.03	95248	1.39	Benzofuran
23	10.442	75135	0.33	35186	0.51	Benzene, (1-ethyl-1-propenyl)-
24	11.456	202690	1.90	86823	1.27	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
25	11.557	89618	0.40	49027	0.72	Benzofuran, 2-methyl-
26	11.603	194079	2.86	105625	1.54	2-Methylindene
27	11.833	51615	0.23	26331	0.38	
28	12.908	154911	0.69	86166	1.26	1H-Indene, 1,3-dimethyl-
29	13.337	406536	1.81	209074	3.06	Naphthalene
30	14.644	1036225	4.61	533233	7.80	Naphthalene, 2-methyl-
31	15.706	145299	0.65	74549	1.09	Naphthalene, 2-ethyl-
32	15.877	418322	1.86	205705	3.01	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
33	16.241	205779	0.92	95257	1.39	Phenol
34	16.882	104905	0.47	54633	0.80	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-
35	17.126	47353	0.21	24777	0.36	Phenol, 3-methyl-
36	21.417	63867	0.28	22222	0.32	Dodecanoic acid
37	21.473	100600	0.45	49399	0.72	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)
		22473332	100.00	6840177	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: ZSM-5 (1:10) a 450°C

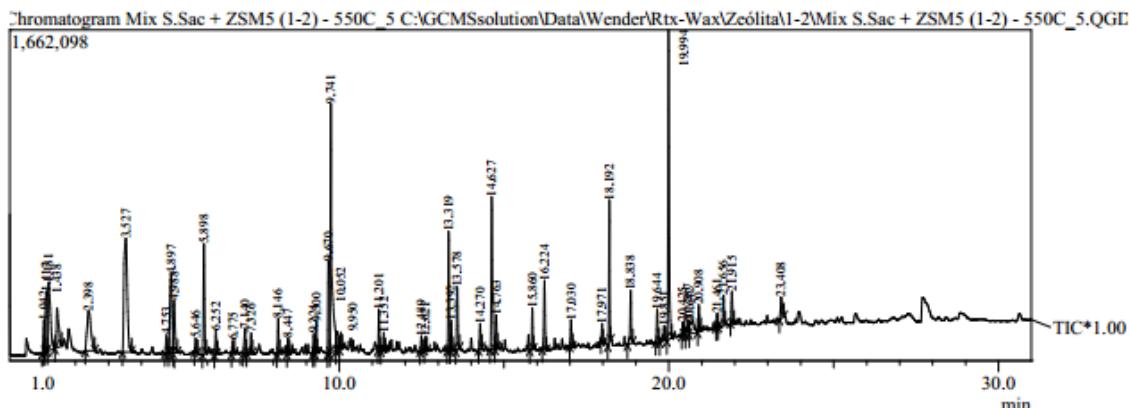


Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.108	2869755	8.61	284180	3.01	Isoprene
2	1.239	1519711	4.56	409629	4.33	2-Butene
3	2.381	1347301	4.04	185564	1.96	Benzene
4	3.508	6493713	19.49	1071140	11.33	Toluene
5	4.772	1695354	5.09	444651	4.71	Ethylbenzene
6	4.891	4569199	13.72	1270092	13.44	Benzene, 1,3-dimethyl-
7	4.984	3287354	9.87	793196	8.39	o-Xylene
8	5.642	843196	2.53	254292	2.69	o-Xylene
9	5.900	547070	1.64	198167	2.10	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
10	6.044	170913	0.51	63083	0.67	Benzene, propyl-
11	6.263	1703473	5.11	651192	6.89	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
12	6.300	1513765	4.54	652093	6.90	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
13	7.144	973157	2.92	399910	4.23	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
14	7.494	252412	0.76	59727	0.63	Benzene, 1,3-diethyl-
15	7.613	85561	0.26	46650	0.49	Benzene, 1,4-diethyl-
16	8.455	1023770	3.07	478867	5.07	Indane
17	8.664	522980	1.57	263391	2.79	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-
18	9.947	663524	1.99	301596	3.19	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-
19	10.051	220649	0.66	104213	1.10	Indene
20	10.140	307071	0.92	147962	1.57	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-
21	11.436	148793	0.45	63276	0.67	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
22	11.584	218863	0.66	101076	1.07	2-Methylindene
23	12.889	95790	0.29	52539	0.56	1H-Indene, 1,3-dimethyl-
24	13.317	330997	0.99	179243	1.90	Naphthalene
25	14.626	987038	2.96	518272	5.48	Naphthalene, 2-methyl-
26	15.686	159759	0.48	83611	0.88	Naphthalene, 2-ethyl-
27	15.858	342168	1.03	175752	1.86	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
28	16.223	204916	0.62	97072	1.03	Phenol
29	16.863	107672	0.32	55842	0.59	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-
30	21.450	108359	0.33	44212	0.47	Phthalic acid, butyl undecyl ester
		33314283	100.00	9450490	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: ZSM-5 (1:1) a 550°C

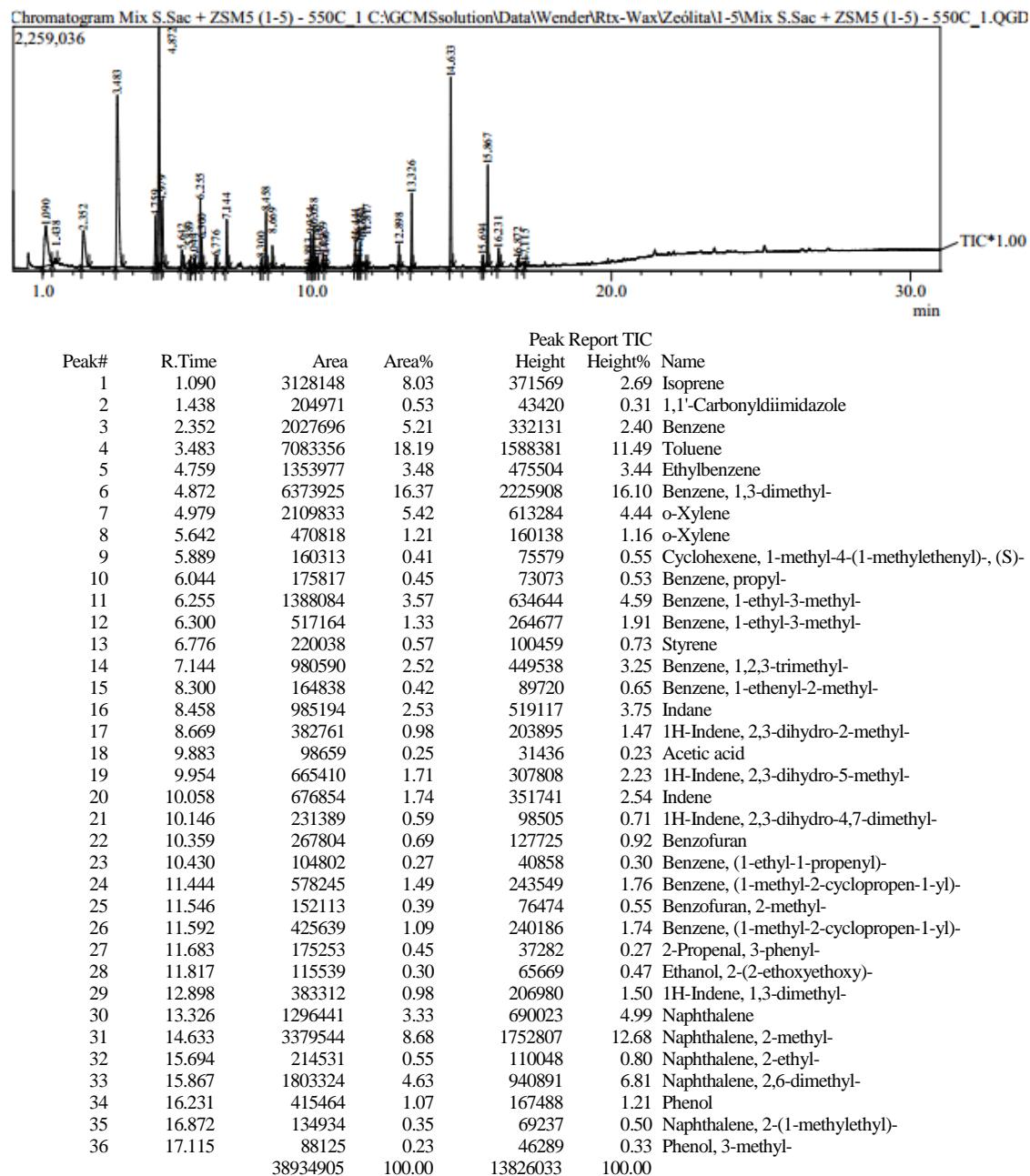


Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: ZSM-5 (1:2) a 550°C

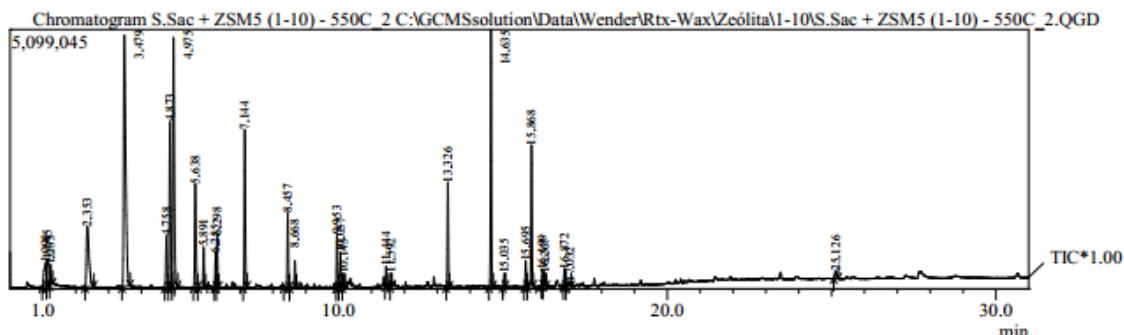


Peak#	R.Time	Area	Area%	Peak Report TIC		
				Height	Height%	Name
1	1.042	509669	1.28	162824	1.26	Acetic acid, oxo-
2	1.117	1292075	3.23	301463	2.34	2-Propenoic acid,
3	1.181	1897455	4.75	342135	2.65	Isoprene
4	1.438	957040	2.39	199080	1.54	Furan
5	2.398	1688000	4.22	201537	1.56	2,4-Hexadiyne
6	3.527	4056768	10.15	570778	4.43	Toluene
7	4.753	290394	0.73	87520	0.68	Ethylbenzene
8	4.897	1800121	4.50	394115	3.06	Benzene, 1,3-dimethyl-
9	4.988	1000596	2.50	260480	2.02	o-Xylene
10	5.646	207644	0.52	69752	0.54	o-Xylene
11	5.898	1338731	3.35	552902	4.29	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-,
12	6.252	291548	0.73	116898	0.91	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
13	6.775	147480	0.37	63505	0.49	Styrene
14	7.140	345389	0.86	123424	0.96	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
15	7.326	190495	0.48	103257	0.80	Allyl mercaptan
16	8.146	357342	0.89	175794	1.36	2-Cyclopenten-1-one
17	8.447	192205	0.48	80375	0.62	Indane
18	9.224	179893	0.45	98849	0.77	Butanodial
19	9.300	310304	0.78	157794	1.22	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
20	9.670	1470110	3.68	466356	3.62	Acetic acid
21	9.741	4309565	10.78	1251445	9.71	Furfural
22	9.950	401720	1.01	91263	0.71	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-
23	10.052	175899	0.44	82218	0.64	Indene
24	11.201	411164	1.03	205441	1.59	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
25	11.352	228671	0.57	96070	0.75	2-Cyclopentene-1,4-dione
26	12.489	155829	0.39	79969	0.62	2(5H)-Furanone, 5-methyl-
27	12.621	149533	0.37	65197	0.51	Isoxazole, 4-(chloromethyl)-3,5-dimethyl-
28	13.319	1165942	2.92	597772	4.64	Naphthalene
29	13.392	332073	0.83	149552	1.16	2(5H)-Furanone
30	13.578	719980	1.80	316825	2.46	1,2-Cyclopentanedione
31	14.270	310834	0.78	128074	0.99	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
32	14.627	2022250	5.06	767860	5.96	Naphthalene, 2-methyl-
33	14.763	396732	0.99	165147	1.28	1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'-
34	15.860	407298	1.02	209787	1.63	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
35	16.224	830436	2.08	347095	2.69	Phenol
36	17.030	317416	0.79	134166	1.04	Phenol, 4-methyl-
37	17.971	174925	0.44	92271	0.72	Phenol, 3-ethyl-
38	18.192	1470085	3.68	718620	5.57	2-Methoxy-4-vinylphenol
39	18.838	685649	1.72	265333	2.06	Phenol, 2,6-dimethoxy-
40	19.644	357580	0.89	163162	1.27	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
41	19.851	199806	0.50	73241	0.57	2-Acetonyl-9-[3-deoxy-.beta.-d-ribouranosyl
42	19.994	3612762	9.04	1554987	12.06	Benzofuran, 2,3-dihydro-
43	20.425	148126	0.37	65199	0.51	1-(4-Hydroxybenzylidene)acetone
44	20.587	269750	0.67	72123	0.56	6-Methoxy-3-methylbenzofuran
45	20.642	535947	1.34	54497	0.42	Octane, 1-isocyanato-
46	20.908	336681	0.84	136010	1.05	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
47	21.461	159347	0.40	64339	0.50	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpro
48	21.656	361533	0.90	149715	1.16	6-Methoxycoumaran-7-ol-3-one
49	21.915	393182	0.98	160026	1.24	1-Heptadecanol
50	23.408	400256	1.00	106644	0.83	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
		39964230	100.00	12892886	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: ZSM-5 (1:5) a 550°C

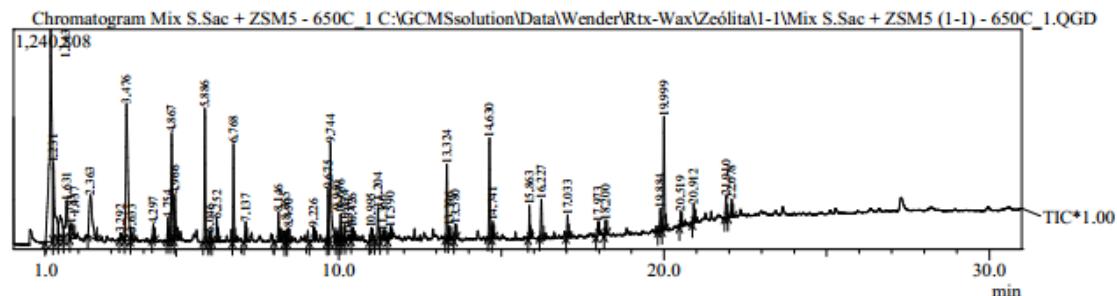


Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: ZSM-5 (1:10) a 550°C



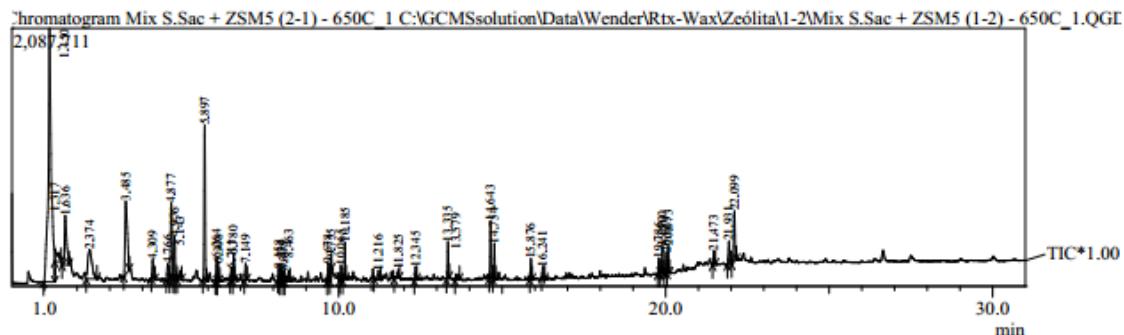
Peak#	R.Time	Area	Area%	Peak Report TIC		
				Height	Height%	Name
1	1.090	2174162	2.00	450184	1.11	3-Buten-1-ol, 2-methyl-
2	1.145	2370415	2.18	516828	1.27	Isoprene
3	1.235	1007034	0.93	400308	0.98	Carbon disulfide
4	2.353	6739740	6.19	1186168	2.91	Benzene
5	3.479	21389209	19.65	4939456	12.14	Toluene
6	4.758	2531700	2.33	1006235	2.47	Ethylbenzene
7	4.873	2231745	2.48	5144877	7.97	Benzene, 1,3-dimethyl-
8	4.975	20105317	18.96	4999356	12.04	Benzene, 1,3-dimethyl-
9	5.638	5338096	4.90	2030695	4.99	o-Xylene
10	5.891	1578486	1.45	788158	1.94	Limonene
11	6.255	1385854	1.27	660826	1.62	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
12	6.298	1936963	1.78	1013667	2.49	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-
13	7.144	6341839	5.83	3102985	7.62	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
14	8.457	2773898	2.55	1469484	3.61	Indane
15	8.668	942974	0.87	526368	1.29	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-
16	9.953	2020010	1.86	1038225	2.55	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-
17	10.057	1298447	1.19	683631	1.68	Indene
18	10.145	546323	0.50	273147	0.67	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-
19	11.444	869208	0.80	385742	0.95	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
20	11.592	456231	0.42	267269	0.66	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-
21	13.326	3885097	3.57	2059068	5.06	Naphthalene
22	14.635	9781379	8.99	5052782	12.41	Naphthalene, 2-methyl-
23	15.035	499223	0.46	255797	0.63	Naphthalene, 2-methyl-
24	15.695	990345	0.91	510960	1.26	Naphthalene, 2-ethyl-
25	15.868	5424925	4.98	2778743	6.83	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
26	16.199	675401	0.62	312590	0.77	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
27	16.267	1011493	0.93	261215	0.64	Naphthalene, 1,8-dimethyl-
28	16.872	676910	0.62	349979	0.86	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-
29	17.032	351011	0.32	88896	0.22	Phenol, 4-methyl-
30	25.126	524465	0.48	147158	0.36	1H-Cyclopropa[1]phenanthrene, 1a,9b-dihydro-
		108857900	100.00	40700797	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: ZSM-5 (1:1) a 650°C



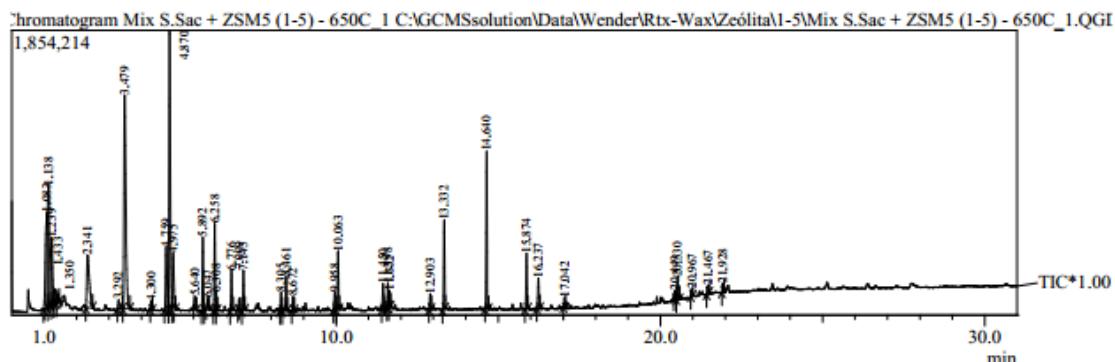
Peak#	R.Time	Area	Area%	Peak Report TIC		
				Height	Height%	Name
1	1.143	6601424	18.86	1197490	10.85	Isoprene
2	1.231	1796802	5.13	443723	4.02	Carbon disulfide
3	1.437	1068472	3.05	140430	1.27	(+)-3,4-Dehydroproline amide
4	1.631	1236313	3.53	220007	1.99	1-Heptene, 3-methyl-
5	1.783	429462	1.23	86620	0.78	Furan, 2-methyl-
6	2.363	1599940	4.57	235920	2.14	2,4-Hexadiyne
7	3.292	163506	0.47	36980	0.33	Propanenitrile
8	3.476	3331735	9.52	771717	6.99	Toluene
9	3.633	178003	0.51	46425	0.42	1-Decene
10	4.297	202164	0.58	87243	0.79	Limonene
11	4.754	364315	1.04	123416	1.12	Ethylbenzene
12	4.867	1684009	4.81	604494	5.48	Benzene, 1,3-dimethyl-
13	4.966	721778	2.06	258531	2.34	o-Xylene
14	5.886	1521590	4.35	754683	6.84	Limonene
15	6.046	174535	0.50	52472	0.48	3-(Benzoyloxymethyl)hex-5-ene-1,2-diol
16	6.252	362303	1.03	130197	1.18	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
17	6.768	1064881	3.04	551651	5.00	Styrene
18	7.137	274890	0.79	110943	1.00	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
19	8.146	327983	0.94	165497	1.50	2-Cyclopenten-1-one
20	8.365	150691	0.43	65143	0.59	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
21	8.450	186089	0.53	81123	0.73	Tetracyclo[3.3.1.0(2,8).0(4,6)]-non-2-ene
22	9.226	182738	0.52	80904	0.73	Butanediol
23	9.675	772926	2.21	298068	2.70	2-Dodecanol
24	9.744	1796738	5.13	556942	5.04	Furfural
25	9.950	168793	0.48	56903	0.52	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-
26	10.056	310443	0.89	151097	1.37	Indene
27	10.174	201274	0.57	89146	0.81	1-Hexanol, 2-ethyl-
28	10.310	153288	0.44	35938	0.33	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
29	10.426	155132	0.44	70082	0.63	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
30	10.995	211999	0.61	74101	0.67	1H-Pyrrole, 3-methyl-
31	11.204	467250	1.33	189127	1.71	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
32	11.360	197376	0.56	59447	0.54	2-Cyclopentene-1,4-dione
33	11.590	156792	0.45	67694	0.61	2-Methylindene
34	13.324	830904	2.37	422705	3.83	Naphthalene
35	13.396	195581	0.56	76987	0.70	2(5H)-Furanone
36	13.580	207865	0.59	85129	0.77	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
37	14.630	1184808	3.38	566781	5.13	Naphthalene, 2-methyl-
38	14.741	168057	0.48	98853	0.90	E-15-Heptadecenal
39	15.863	367937	1.05	187886	1.70	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
40	16.227	495983	1.42	218113	1.98	Phenol
41	17.033	274266	0.78	127078	1.15	Phenol, 4-methyl-
42	17.973	198895	0.57	77681	0.70	Phenol, 3-ethyl-
43	18.200	191196	0.55	85454	0.77	2-Methoxy-4-vinylphenol
44	19.884	267445	0.76	129878	1.18	Diethyl Phthalate
45	19.999	1389098	3.97	643117	5.83	Benzofuran, 2,3-dihydro-
46	20.519	202704	0.58	89907	0.81	Indole
47	20.912	289914	0.83	110591	1.00	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
48	21.910	281281	0.80	125339	1.14	1-Heptadecanol
49	22.078	244158	0.70	100159	0.91	Octadecanenitrile

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: ZSM-5 (1:2) a 650°C

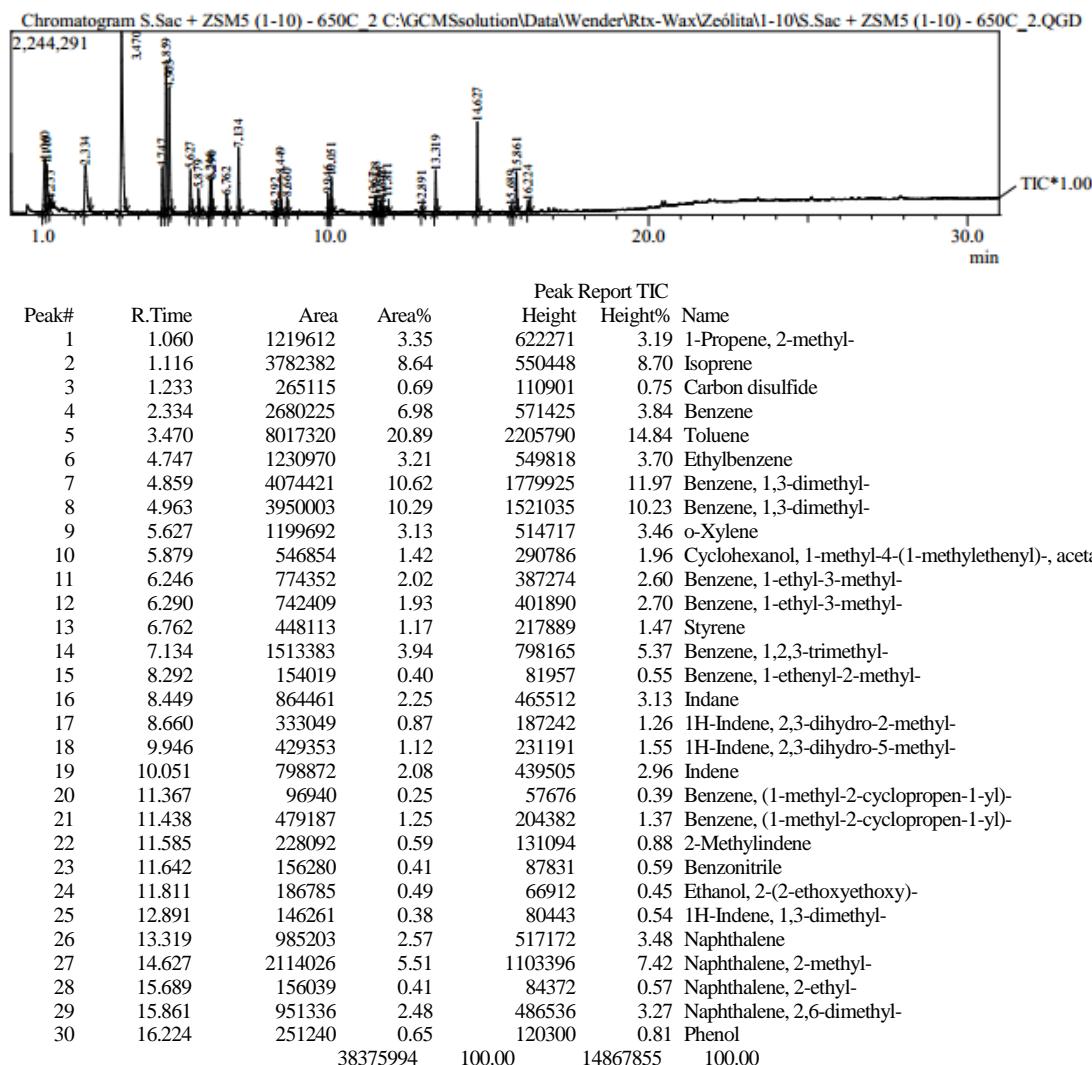


Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.150	13112684	35.34	2051290	18.86	Isopreno
2	1.317	654354	1.76	95149	0.87	Heptane, 4-chloro-
3	1.636	1767872	4.76	399262	3.67	Heptane, 3-methylene-
4	2.374	2034282	5.48	235915	2.17	Pyridine, 2-nitro-
5	3.485	2723377	7.34	592469	5.45	Toluene
6	4.309	379133	1.02	156802	1.44	1,5-Cyclooctadiene, 1,5-dimethyl-
7	4.766	445472	1.20	124676	1.15	Ethylbenzene
8	4.877	1995913	5.38	618975	5.69	o-Xylene
9	4.976	1030440	2.78	352002	3.24	o-Xylene
10	5.143	239559	0.65	73659	0.68	1-Undecene
11	5.897	2580026	6.95	1257061	11.56	Limonene
12	6.264	427465	1.15	188147	1.73	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
13	6.308	336815	0.91	144587	1.33	1-Methoxy-2-propyl acetate
14	6.711	169482	0.46	95805	0.88	1-Dodecene
15	6.780	414391	1.12	204345	1.88	Styrene
16	7.149	279600	0.75	137475	1.26	Benzene, 1,2,3-trimethyl-
17	8.158	167976	0.45	96545	0.89	2-Cyclopenten-1-one
18	8.234	190951	0.51	106565	0.98	1-Tridecene
19	8.308	172579	0.47	86895	0.80	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl-
20	8.463	300984	0.81	88006	0.81	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl-
21	9.678	267675	0.72	147155	1.35	3-Hexadecene, (Z)-
22	9.755	227318	0.61	132798	1.22	Furfural
23	10.065	238185	0.64	125844	1.16	Indene
24	10.185	526834	1.42	300018	2.76	1-Hexanol, 2-ethyl-
25	11.216	158890	0.43	74693	0.69	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
26	11.825	192523	0.52	70815	0.65	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-
27	12.345	189515	0.51	106530	0.98	E-14-Hexadecenal
28	13.335	558386	1.50	299063	2.75	Naphthalene
29	13.579	175889	0.47	41965	0.39	E-14-Hexadecenal
30	14.643	953810	2.57	468055	4.30	Naphthalene, 2-methyl-
31	14.754	528347	1.42	287480	2.64	E-15-Heptadecenal
32	15.876	310942	0.84	167855	1.54	Naphthalene, 2,6-dimethyl-
33	16.241	191686	0.52	95497	0.88	Phenol
34	19.786	261142	0.70	126485	1.16	Octadecanal
35	19.900	429795	1.16	220859	2.03	Diethyl Phthalate
36	20.019	360850	0.97	170411	1.57	Benzofuran, 2,3-dihydro-
37	20.073	445276	1.20	226322	2.08	Hexadecanenitrile
38	21.473	225765	0.61	112065	1.03	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)
39	21.931	441952	1.19	186088	1.71	1-Heptadecanol
40	22.099	994822	2.68	408731	3.76	Nonadecanenitrile
		37102957	100.00	10874359	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: ZSM-5 (1:5) a 650°C



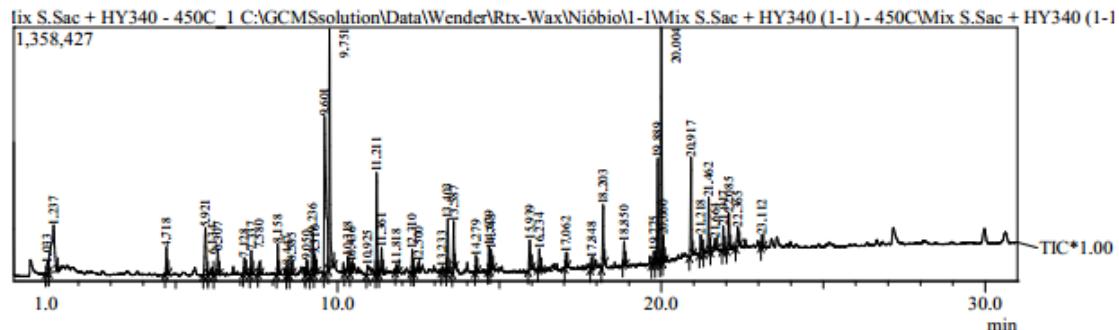
Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: ZSM-5 (1:10) a 650°C



APÊNDICE F

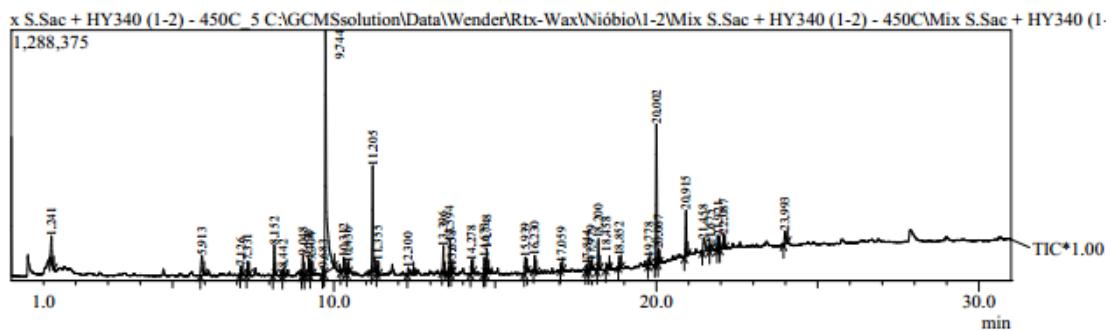
CROMATOGRAMAS DO BAGAÇO DE SORGO
SACARINO ADICIONADO DE HY-340

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: HY-340 (1:1) a 450°C



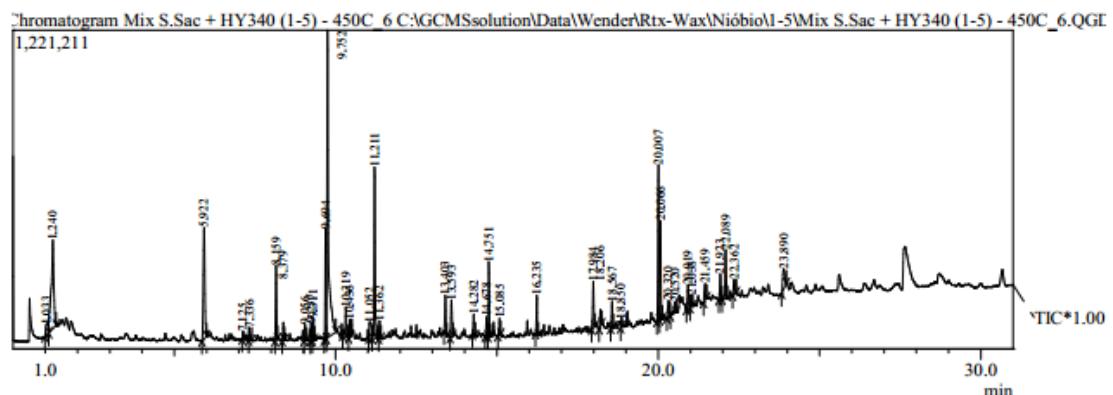
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.033	250503	0.94	50794	0.49	Propanedioic acid, dihydroxy-
2	1.237	1911811	7.15	249061	2.42	Isoprene
3	4.718	315223	1.18	142324	1.38	2-Propanol, 1-methoxy-
4	5.921	799293	2.99	249182	2.42	Limonene
5	6.134	153428	0.57	40757	0.40	Furan, 2-methyl-
6	6.307	295764	1.11	126700	1.23	Propanol, methoxy-, acetate
7	7.128	190404	0.71	82433	0.80	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
8	7.337	274851	1.03	126106	1.23	Allyl mercaptan
9	7.580	127334	0.48	60480	0.59	2-Amino-1,3-propanediol
10	8.158	323386	1.21	163095	1.59	2-Cyclopenten-1-one
11	8.447	117035	0.44	56261	0.55	1-Hydroxy-2-butanone
12	8.585	123932	0.46	70394	0.68	N,N'-Methylenebis(formamide)
13	9.050	147989	0.55	76838	0.75	Hexadecane
14	9.236	481804	1.80	223451	2.17	Butanediol
15	9.310	210348	0.79	98755	0.96	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
16	9.601	3568645	13.35	837781	8.15	Acetic acid
17	9.751	3043642	11.38	1287053	12.52	Furfural
18	10.318	214661	0.80	86596	0.84	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
19	10.436	103525	0.39	54830	0.53	Cyclohexanol, 2-methyl-, cis-
20	10.925	348793	1.30	48094	0.47	Propanoic acid
21	11.211	1109664	4.15	542944	5.28	Furfural, 5-methyl-
22	11.361	336749	1.26	138004	1.34	2-Cyclopentene-1,4-dione
23	11.818	130061	0.49	40374	0.39	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-
24	12.310	232729	0.87	120527	1.17	2-Furanmethanol
25	12.500	144140	0.54	54112	0.53	2(5H)-Furanone, 5-methyl-
26	13.233	98005	0.37	26355	0.26	2-Cyclohexene-1,4-dione #
27	13.403	618656	2.31	286560	2.79	2(5H)-Furanone
28	13.587	584636	2.19	261576	2.54	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
29	14.279	194194	0.73	86363	0.84	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
30	14.679	273023	1.02	129064	1.26	Phenol, 2-methoxy-
31	14.748	271656	1.02	107549	1.05	Hexadecen-1-ol, trans-9-
32	15.939	465724	1.74	158211	1.54	2,5-Furan dicarboxaldehyde
33	16.234	228845	0.86	111199	1.08	Phenol
34	17.062	167537	0.63	75763	0.74	Propanoic acid, 2,2-dimethyl-
35	17.848	132899	0.50	63151	0.61	2-Hydroxy-gamma-butyrolactone
36	18.203	739937	2.77	329098	3.20	2-Methoxy-4-vinylphenol
37	18.850	263530	0.99	121082	1.18	Phenol, 2,6-dimethoxy-
38	19.775	133495	0.50	68692	0.67	Octadecanal
39	19.889	1137691	4.26	562868	5.47	Diethyl Phthalate
40	20.004	2772429	10.37	1257426	12.23	Benzofuran, 2,3-dihydro-
41	20.060	260809	0.98	140996	1.37	Hexadecanenitrile
42	20.917	1152811	4.31	526742	5.12	5-Hydroxymethylfurfural
43	21.218	296771	1.11	101436	0.99	Eicosanoic acid
44	21.462	630484	2.36	289850	2.82	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis
45	21.664	171078	0.64	61402	0.60	6-Methoxycoumaran-7-ol-3-one
46	21.917	286281	1.07	129237	1.26	1-Heptadecanol
47	22.085	451501	1.69	194059	1.89	Nonadecanenitrile
48	22.365	303196	1.13	103885	1.01	Oleanitrile
49	23.112	145383	0.54	62828	0.61	Dimethyl phthalate

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: HY-340 (1:2) a 450°C



Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.241	386272	2.85	134270	2.50	Isoprene
2	5.913	325887	2.41	100994	1.88	Limonene
3	7.126	109518	0.81	44380	0.83	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
4	7.331	146143	1.08	67793	1.26	Allyl mercaptan
5	8.152	319465	2.36	155825	2.90	2-Cyclopenten-1-one
6	8.442	71966	0.53	37365	0.69	1-Hydroxy-2-butanone
7	9.048	206848	1.53	104092	1.94	Hexadecane
8	9.230	206128	1.52	87383	1.62	Butanodial
9	9.304	150134	1.11	69405	1.29	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
10	9.683	63968	0.47	31924	0.59	l-Alanine, N-methoxycarbonyl-
11	9.744	4121474	30.44	1248101	23.21	Furfural
12	10.312	185389	1.37	79648	1.48	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
13	10.436	106277	0.79	54877	1.02	Pentadecane
14	11.205	1052887	7.78	543144	10.10	Furfural, 5-methyl-
15	11.355	128176	0.95	69004	1.28	2-Cyclopentene-1,4-dione
16	12.300	146944	1.09	36930	0.69	2-Furanmethanol
17	13.396	293584	2.17	140135	2.61	2(5H)-Furanone
18	13.594	408418	3.02	163755	3.04	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
19	13.658	75556	0.56	38228	0.71	Formamide, N,N-dibutyl-
20	14.278	138550	1.02	65850	1.22	2-Cyclopenten-1-one, 2
21	14.673	162464	1.20	82470	1.53	Phenol, 2-methoxy-
22	14.748	249222	1.84	125657	2.34	E-15-Heptadecenal
23	15.939	184606	1.36	79234	1.47	2,5-Furandicarboxaldehyde
24	16.230	163709	1.21	81068	1.51	Phenol
25	17.059	78746	0.58	40815	0.76	Propanoic acid, 2,2-dimethyl-
26	17.844	67590	0.50	31298	0.58	2-Hydroxy-gamma-butyrolactone
27	17.979	122501	0.90	48182	0.90	Phenol, 3-ethyl-
28	18.200	351343	2.60	160054	2.98	2-Methoxy-4-vinylphenol
29	18.458	73533	0.54	26734	0.50	Tridecane, 1-iodo-
30	18.852	132655	0.98	57314	1.07	Phenol, 2,6-dimethoxy-
31	19.778	87254	0.64	41722	0.78	Octadecanal
32	20.002	1571667	11.61	718252	13.35	Benzofuran, 2,3-dihydro-
33	20.067	147925	1.09	73037	1.36	Hexadecanenitrile
34	20.915	529863	3.91	236594	4.40	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
35	21.458	271415	2.00	61958	1.15	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methyl
36	21.675	116327	0.86	30052	0.56	6-Methoxycoumaran-7-ol-3-one
37	21.921	162873	1.20	69774	1.30	1-Heptadecanol
38	22.087	194019	1.43	76335	1.42	Octadecanenitrile
39	23.993	226338	1.67	64824	1.21	
		13537634	100.00	5378477	100.00	

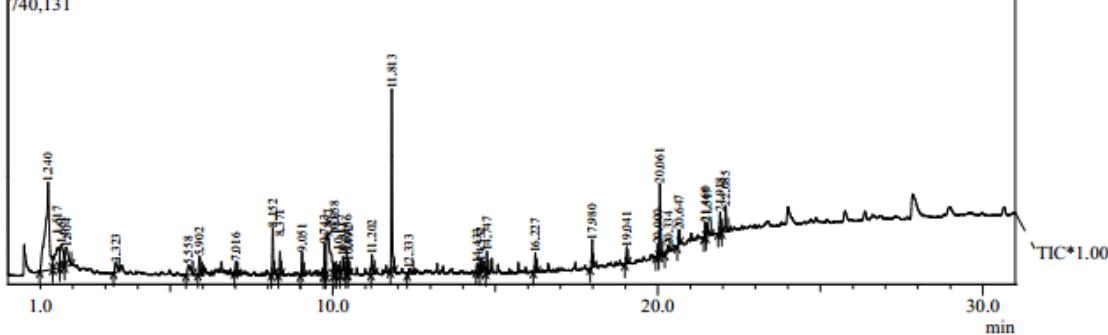
Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: HY-340 (1:5) a 450°C



Peak#	R.Time	Area	Area%	Peak Report TIC		
				Height	Height%	Name
1	1.033	252818	1.33	38494	0.55	Acetic acid, methoxy-
2	1.240	1942525	10.23	339098	4.83	Isoprene
3	5.922	1340787	7.06	426843	6.08	Limonene
4	7.125	126248	0.66	27836	0.40	Dianhydromannitol
5	7.336	118692	0.62	46825	0.67	Allyl mercaptan
6	8.159	567199	2.99	284621	4.05	2-Cyclopenten-1-one
7	8.379	137633	0.72	67907	0.97	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
8	9.056	133842	0.70	62764	0.89	Undecane
9	9.237	135041	0.71	68759	0.98	Butanediol
10	9.311	173744	0.91	83318	1.19	1,1'-Bicycloheptyl
11	9.694	1006440	5.30	423464	6.03	Acetic acid
12	9.752	3914749	20.61	1178377	16.78	Furfural
13	10.319	288751	1.52	114687	1.63	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
14	10.436	126757	0.67	66303	0.94	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
15	11.052	267413	1.41	61921	0.88	Propanoic acid
16	11.211	1400303	7.37	655499	9.33	Furfural, 5-methyl-
17	11.362	125807	0.66	66575	0.95	2-Cyclopentene-1,4-dione
18	13.403	310501	1.63	146847	2.09	2(5H)-Furanone
19	13.593	354280	1.87	141161	2.01	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
20	14.282	165664	0.87	78311	1.12	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
21	14.678	164741	0.87	75003	1.07	Phenol, 2-methoxy-
22	14.751	513389	2.70	287385	4.09	E-15-Heptadecenal
23	15.085	121424	0.64	62979	0.90	E-15-Heptadecenal
24	16.235	305522	1.61	149005	2.12	Phenol
25	17.984	364301	1.92	177014	2.52	5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl-, (E)-
26	18.206	139477	0.73	64328	0.92	2-Methoxy-4-vinylphenol
27	18.567	188373	0.99	101711	1.45	Hexadecanoic acid, methyl ester
28	18.850	115629	0.61	32307	0.46	Phenol, 2,6-dimethoxy-
29	20.007	1319562	6.95	596147	8.49	Benzofuran, 2,3-dihydro-
30	20.066	700404	3.69	377165	5.37	Hexadecanenitrile
31	20.320	223216	1.18	59852	0.85	Oleanitrile
32	20.520	124736	0.66	41247	0.59	Indole
33	20.919	241444	1.27	89989	1.28	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
34	21.038	121496	0.64	43871	0.62	2-Propenamide, 3-(3,4-dihydro-2H-pyrrrol-5-yl)-
35	21.459	205284	1.08	63210	0.90	Phthalic acid, butyl undecyl ester
36	21.923	242197	1.28	98514	1.40	1-Heptadecanol
37	22.089	461379	2.43	189349	2.70	Octadecanenitrile
38	22.362	200521	1.06	56132	0.80	Oleanitrile
39	23.890	351356	1.85	77136	1.10	Tetradecanoic acid
		18993645	100.00	7021954	100.00	

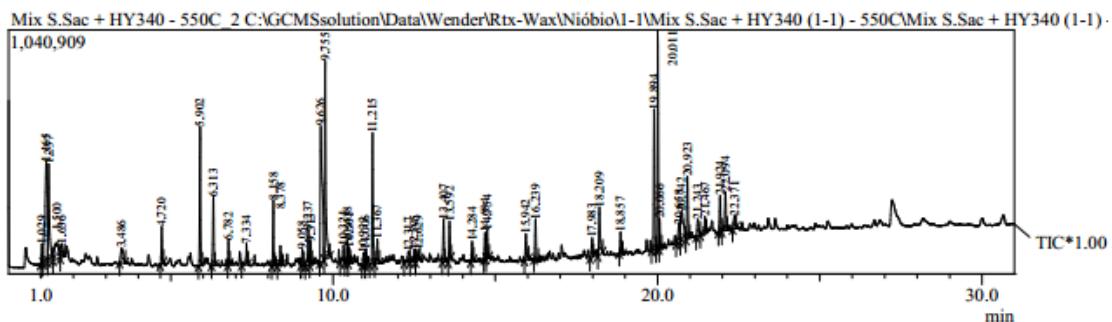
Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: HY-340 (1:10) a 450°C

S.Sac + HY340 (1-10) - 450C_10 C:\GCMSsolution\DATA\Wender\Rtx-Wax\Nióbio\1-10\S.Sac + HY340 (1-10) - 450C\S.Sac + HY340 (1-10) - 740,131



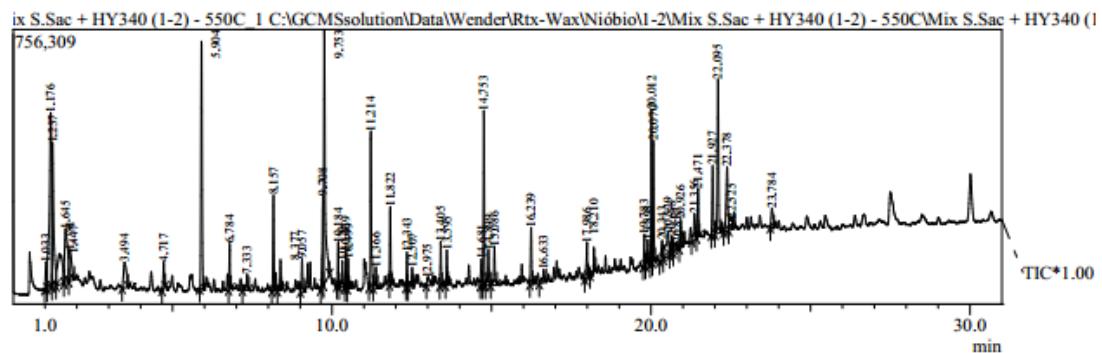
Peak#	R.Time	Area	Area%	Peak Report TIC		
				Height	Height%	Name
1	1.240	1900199	22.09	222439	9.42	Isoprene
2	1.517	515015	5.99	49328	2.09	(+)-3,4-Dihydroproline amide
3	1.651	382779	4.45	57735	2.44	4-Octene, (E)-
4	1.804	308609	3.59	47577	2.01	Furan, 2-methyl-
5	3.323	112201	1.30	24606	1.04	Propanenitrile
6	5.558	168012	1.95	25344	1.07	Boron, trihydro(pyridine)-, (T-4)-
7	5.902	144820	1.68	46665	1.98	Limonene
8	7.016	75447	0.88	31916	1.35	Benzene, 1-methyl-2-(
9	8.152	239720	2.79	119284	5.05	2-Cyclopenten-1-one
10	8.371	118936	1.38	58321	2.47	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
11	9.051	129061	1.50	59477	2.52	Tridecane
12	9.743	154363	1.79	80121	3.39	Acetic acid
13	9.867	863028	10.03	93776	3.97	Furfural
14	10.058	98264	1.14	26910	1.14	Eicosanoic acid, 2-ethyl-2-methyl-
15	10.175	116663	1.36	25204	1.07	1-Hexanol, 2-ethyl-
16	10.311	160971	1.87	45040	1.91	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
17	10.436	146622	1.70	61398	2.60	Tetracontane
18	10.492	63482	0.74	34326	1.45	Pyrrole
19	11.202	138355	1.61	49479	2.09	Furfural, 5-methyl-
20	11.813	346129	1.00	461639	19.54	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-
21	12.333	71385	0.83	13783	0.58	1-Hexadecanol
22	14.433	82350	0.96	20714	0.88	1-Hexadecanol
23	14.552	69009	0.80	27388	1.16	5-Eicosene, (E)-
24	14.747	101731	1.18	55196	2.34	E-15-Heptadecenal
25	16.227	101854	1.18	48381	2.05	Phenol
26	17.980	153953	1.79	70606	2.99	Tetradecanenitrile
27	19.041	97799	1.14	42892	1.82	Pentadecanenitrile
28	20.000	986898	11.01	31695	1.34	Benzofuran, 2,3-dihydro-
29	20.061	366156	4.26	184589	7.81	Hexadecanenitrile
30	20.334	62176	0.72	14433	0.61	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-
31	20.647	81150	0.94	37745	1.60	2,5-Pyrrolidinedione
32	21.460	85580	0.99	39117	1.66	1,2-Benzenedicarboxylic acid,
33	21.517	135123	1.57	35748	1.51	Dodecanoic acid
34	21.918	130075	1.51	53009	2.24	1-Heptadecanol
35	22.085	194726	2.26	66290	2.81	Octadecanenitrile
		8602641	100.00	2362171	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: HY-340 (1:1) a 550°C



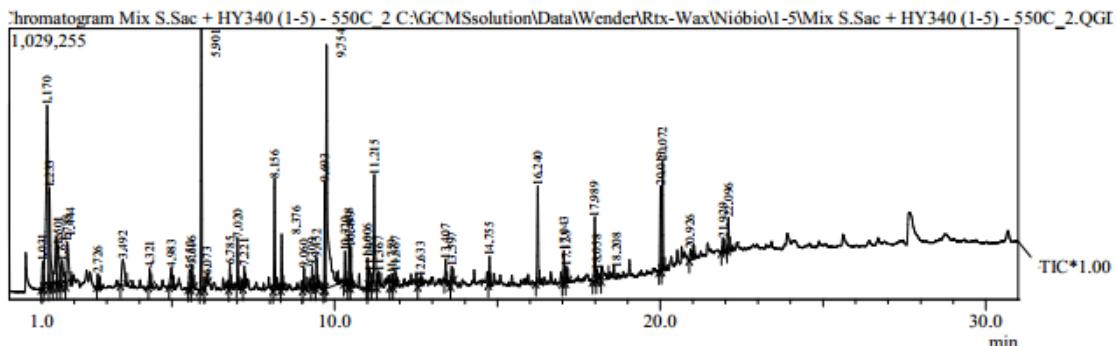
Peak#	R.Time	Peak Report TIC				Height%	Name
		Area	Area%	Height			
1	1.029	245605	0.93	83020	0.86	Ethyl alcohol	
2	1.165	2256471	8.54	429606	4.47	Isoprene	
3	1.237	1331123	5.04	416446	4.33	Carbon disulfide	
4	1.500	608054	2.30	68481	0.71	Dimethylamine, N	
5	1.636	239723	0.91	59048	0.61	1-Pentene, 3,4-dimethyl-	
6	3.486	342384	1.30	62338	0.65	Benzyl isopentyl ether	
7	4.720	331873	1.26	159288	1.66	2-Propanol, 1-methoxy-	
8	5.902	1332247	5.04	594503	6.19	Limonene	
9	6.313	612238	2.32	290617	3.02	Propanol, methoxy-, acetate	
10	6.782	208411	0.79	103840	1.08	Cyclohexane, 1,4-bis(methylene)-	
11	7.334	223871	0.85	92001	0.96	Ethyl aminomethylformimidate	
12	8.158	559821	2.12	280913	2.92	2-Cyclopenten-1-one	
13	8.378	195162	0.74	85880	0.89	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	
14	9.058	140027	0.53	68381	0.71	Undecane	
15	9.237	348238	1.32	152567	1.59	Butanediol	
16	9.313	207920	0.79	96948	1.01	2(3H)-Furanone, 5-methyl-	
17	9.626	2463339	9.32	579539	6.03	Acetic acid	
18	9.755	2164036	8.19	847521	8.82	Furfural	
19	10.321	205373	0.78	74470	0.77	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	
20	10.438	193353	0.73	92838	0.97	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	
21	10.501	144810	0.55	69443	0.72	Pyrrole	
22	10.933	187716	0.71	52349	0.54	Propanoic acid	
23	11.006	140735	0.53	65855	0.69	1H-Pyrrole, 2-methyl-	
24	11.215	1169946	4.43	560248	5.83	Furfural, 5-methyl-	
25	11.367	291473	1.10	105507	1.10	2-Cyclopentene-1,4-dione	
26	12.317	182357	0.69	45013	0.47	2-Furanmethanol	
27	12.505	144432	0.55	54380	0.57	2(5H)-Furanone, 5-methyl-	
28	12.629	159741	0.60	44453	0.46	Hydrazinecarboximidamide, 2,2'-	
29	13.407	392554	1.49	182738	1.90	2(5H)-Furanone	
30	13.592	381712	1.44	166697	1.73	2(3H)-Furanone, 5-methyl-	
31	14.284	193328	0.73	84993	0.88	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	
32	14.684	221296	0.84	111272	1.16	Phenol, 2-methoxy-	
33	14.754	269573	1.02	121202	1.26	E-15-Heptadecenal	
34	15.942	305130	1.15	111199	1.16		
35	16.239	384053	1.45	174361	1.81	Phenol	
36	17.983	238905	0.90	81488	0.85	Phenol, 3-ethyl-	
37	18.209	564404	2.14	203228	2.11	2-Methoxy-4-vinylphenol	
38	18.857	216929	0.82	91181	0.95	Phenol, 2,6-dimethoxy-	
39	19.894	1218769	4.61	599572	6.24	Diethyl Phthalate	
40	20.011	2083442	2.89	934618	9.72	Benzofuran, 2,3-dihydro-	
41	20.066	234571	0.89	128608	1.34	Heptadecanenitrile	
42	20.658	371326	1.41	76257	0.79	2,5-Pyrrolidinedione	
43	20.742	759322	2.87	126103	1.31	Di-n-octyl phthalate	
44	20.923	634681	7.40	264953	2.76	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	
45	21.243	236079	0.89	71796	0.75	Dodecanoic acid	
46	21.467	139725	0.53	70715	0.74	1,2-Benzeneddicarboxylic acid, bis	
47	21.924	366386	1.39	155056	1.61	1-Heptadecanol	
48	22.094	418509	1.58	166899	1.74	Nonadecanenitrile	
49	22.371	157834	0.60	53461	0.56	Oleanitrile	
		26419007	100.00	9611890	100.00		

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: HY-340 (1:2) a 550°C

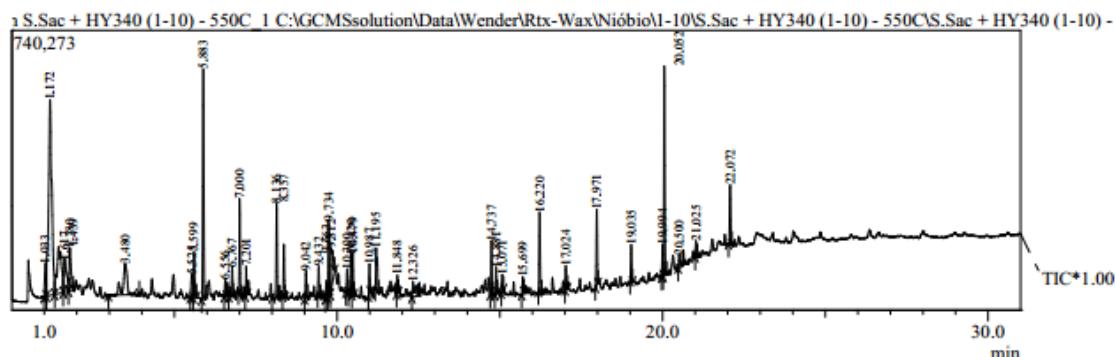


Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.033	262528	1.05	73529	0.86	Acetic acid, methoxy-
2	1.176	2495781	9.95	481399	5.66	Isoprene
3	1.237	1337250	5.33	396135	4.66	Carbon disulfide
4	1.447	905429	3.61	85061	1.00	Proline, 3,4-didehydro-
5	1.645	935163	3.73	147675	1.74	2-Octene, (Z)-
6	1.781	486854	1.94	87188	1.02	Furan, 2-methyl-
7	3.494	407394	1.62	69741	0.82	Benzyl isopentyl ether
8	4.717	160306	0.64	74649	0.88	2-Propanol, 1-methoxy-
9	5.904	1606860	6.41	682427	8.02	Limonene
10	6.784	266947	1.06	126046	1.48	Styrene
11	7.333	164704	0.66	45423	0.53	Ethyl aminomethylformimidate
12	8.157	518066	2.07	264013	3.10	2-Cyclopenten-1-one
13	8.377	180313	0.72	83486	0.98	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
14	9.057	202549	0.81	90506	1.06	Tridecane
15	9.708	636708	2.54	249398	2.93	Acetic Acid
16	9.753	2084857	8.31	699561	8.22	Furfural
17	10.184	218562	0.87	119943	1.41	1-Hexanol, 2-ethyl-
18	10.320	201931	0.81	73167	0.86	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
19	10.439	234627	0.94	102928	1.21	Cyclohexanol, 2-methyl-, cis-
20	10.499	156193	0.62	83255	0.98	Pyrrole
21	11.214	946242	3.77	430304	5.06	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
22	11.366	169561	0.68	58569	0.69	2-Cyclopentene-1,4-dione
23	11.822	392765	1.57	213776	2.51	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-
24	12.343	184058	0.73	97191	1.14	1-Hexadecene
25	12.507	173335	0.69	54967	0.65	2(5H)-Furanone, 5-methyl-
26	12.975	166096	0.66	19504	0.23	1-Cyclopenten-3-one, 1-(ethoxycarbonyloxy)-
27	13.405	282880	1.13	122359	1.44	2(5H)-Furanone
28	13.595	258533	1.03	95594	1.12	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
29	14.681	198667	0.79	72343	0.85	Phenol, 2-methoxy-
30	14.753	900132	3.59	481419	5.66	E-15-Heptadecenal
31	14.899	279274	1.11	98895	1.16	1-Hexadecene
32	15.086	278293	1.11	107082	1.26	E-15-Heptadecenal
33	16.239	349457	1.39	155112	1.82	Phenol
34	16.633	164797	0.66	36195	0.43	2-(4-Benzyl-5-cyclopropyl-4H-[1,2,4]triazol- 3-ylsulfanyl)-
35	17.986	262995	1.05	97135	1.14	5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl-, (E)-
36	18.210	154034	0.61	68832	0.81	2-Methoxy-4-vinylphenol
37	19.783	193856	0.77	87923	1.03	Octadecanal
38	19.898	174494	0.70	70009	0.82	Diethyl Phthalate
39	20.012	959174	3.83	422311	4.96	Benzofuran, 2,3-dihydro-
40	20.070	660293	2.63	334870	3.94	Hexadecanenitrile
41	20.343	186934	0.75	53187	0.63	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-
42	20.529	450589	1.80	65906	0.77	Indole
43	20.658	173874	0.69	49718	0.58	2,5-Pyrrolidinedione
44	20.817	161034	0.64	20904	0.25	2-Ethyl-1-dodecanol
45	20.926	257079	1.03	78811	0.93	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
46	21.356	277260	1.11	71099	0.84	Dodecanoic acid
47	21.471	292640	1.17	133433	1.57	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester
48	21.927	445420	1.78	189849	2.23	1-Hexadecanol
49	22.095	1080018	4.31	425440	5.00	Octadecanenitrile
50	22.378	675544	2.69	176365	2.07	Oleanitrile
51	22.525	218246	0.87	30886	0.36	Oleanitrile
52	23.784	243638	0.97	53874	0.63	Tetradecanoic acid

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: HY-340 (1:5) a 550°C

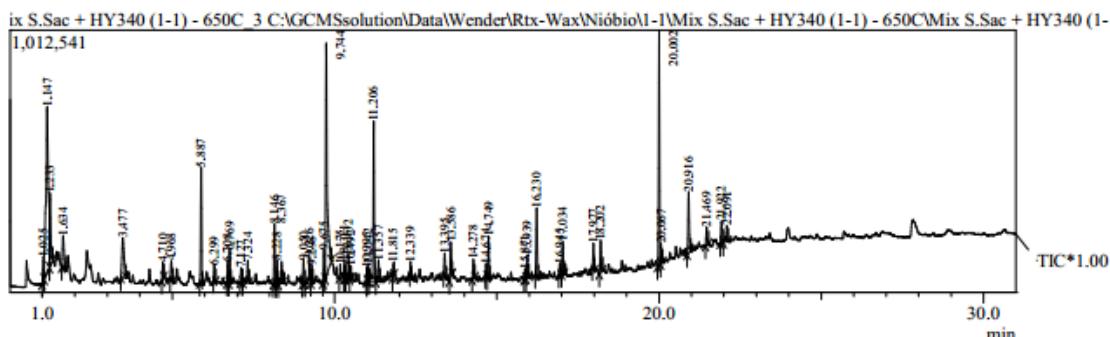


Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: HY-340 (1:10) a 550°C



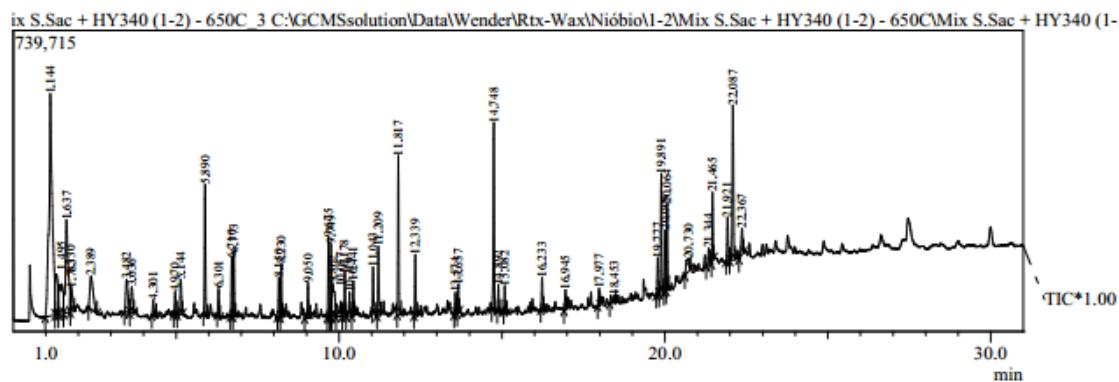
Peak Report TIC					
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height% Name
1	1.033	312948	1.91	86758	1.59 Acetic acid, methoxy-
2	1.172	3598586	21.92	517124	9.50 Isoprene
3	1.439	1166363	7.10	123224	2.26 (+)-3,4-Dehydroproline amide
4	1.617	557066	3.39	84645	1.55 2-Octene
5	1.780	497148	3.03	113796	2.09 Furan, 2-methyl-
6	3.480	687309	4.19	83150	1.53 Toluene
7	5.525	215643	1.31	59485	1.09 Pyridine
8	5.599	314510	1.92	120123	2.21 Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene, 3,7,7-
9	5.883	1284479	7.82	608139	11.17 Limonene
10	6.556	90014	0.55	45593	0.84 Pentanenitrile, 4-methyl-
11	6.767	209256	1.27	77624	1.43 Styrene
12	7.000	515400	3.14	253111	4.65 Benzene, 1-methyl-2-
13	7.201	144588	0.88	75923	1.39 Cyclohexene, 1-methyl-4-
14	8.136	489301	2.98	252796	4.64 2-Cyclopenten-1-one
15	8.357	255587	1.56	139066	2.55 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
16	9.042	152703	0.93	74160	1.36 Tridecane
17	9.432	141803	0.86	77698	1.43 Benzene, 1-methyl-4-
18	9.663	84742	0.52	45325	0.83 3-Hexadecene, (Z)-
19	9.734	346610	2.11	198671	3.65 Furfural
20	9.812	484893	2.95	109621	2.01 Acetic acid
21	10.300	111240	0.68	61976	1.14 Ethanone, 1-(2-furanyl)-
22	10.420	249244	1.52	102455	1.88 2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
23	10.479	200492	1.22	110134	2.02 Pyrrole
24	10.987	132380	0.81	79258	1.46 1H-Pyrrole, 2-methyl-
25	11.195	348960	2.13	109049	2.00 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
26	11.848	82993	0.51	47646	0.88 1H-Pyrrole, 1-ethyl-
27	12.326	272410	1.66	41480	0.76 1-Hexadecene
28	14.737	261028	1.59	143584	2.64 E-15-Heptadecenal
29	14.881	126785	0.77	71501	1.31 1-Hexadecene
30	15.071	82708	0.50	44964	0.83 E-15-Heptadecenal
31	15.699	79460	0.48	43920	0.81 Dodecanenitrile
32	16.220	458164	2.79	211281	3.88 Phenol
33	17.024	118531	0.72	62737	1.15 Phenol, 4-methyl-
34	17.971	396309	2.41	200744	3.69 Dodecanenitrile
35	19.035	181486	1.11	97629	1.79 Pentadecanenitrile
36	19.994	178575	1.09	84045	1.54 Benzofuran, 2,3-dihydro-
37	20.052	1074716	6.55	554538	10.18 Hexadecanenitrile
38	20.500	91764	0.56	31227	0.57 Indole
39	21.025	83208	0.51	44125	0.81 Heptadecanenitrile
40	22.072	340208	2.07	156807	2.88 Octadecanenitrile
		16419610	100.00	5445132	100.00

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: HY-340 (1:1) a 650°C



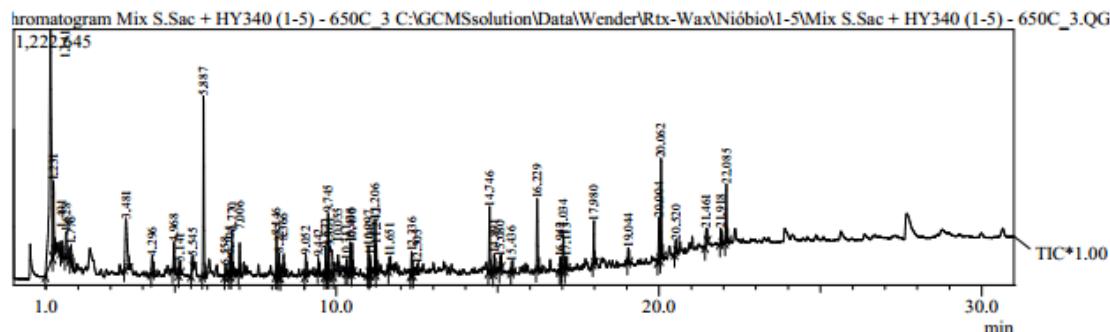
Peak Report TIC					
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height% Name
1	1.025	263687	1.29	90690	1.15 Ethyl alcohol
2	1.147	3468163	16.94	640265	8.11 Isoprene
3	1.233	642334	3.14	281919	3.57 Carbon disulfide
4	1.634	388963	1.90	125253	1.59 1-Pentene, 3,4-dimethyl-
5	3.477	668970	3.27	153173	1.94 Toluene
6	4.710	122242	0.60	65020	0.82 2-Propanol, 1-methoxy-
7	4.968	168778	0.82	72272	0.92 o-Xylene
8	5.887	912684	4.46	449304	5.69 Limonene
9	6.299	122402	0.60	60986	0.77 1-Methoxy-2-propyl acetate
10	6.708	155597	0.76	79371	1.00 1-Dodecene
11	6.769	246246	1.20	125360	1.59 Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene
12	7.127	143847	0.70	54388	0.69 2-(2-Diethylaminoethyl)pyridine
13	7.324	203650	0.99	85413	1.08 Ethyl aminomethylformimidate
14	8.146	454724	2.22	231091	2.93 2-Cyclopenten-1-one
15	8.228	178917	0.87	93373	1.18 1-Tridecene
16	8.367	208077	1.02	83842	1.06 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
17	9.050	183040	0.89	92223	1.17 Undecane
18	9.226	218871	1.07	102879	1.30 Butanediol
19	9.298	130524	0.64	67735	0.86 1-Pyrrolidinecarbonitrile
20	9.675	226607	1.11	120753	1.53 3-Hexadecene, (Z)-
21	9.744	2794652	13.65	897584	11.36 Furfural
22	10.175	141598	0.69	50735	0.64 1-Hexanol, 2-ethyl-
23	10.311	123454	0.60	72076	0.91 Ethanone, 1-(2-furanyl)-
24	10.432	198391	0.97	93651	1.19 Cyclohexanol, 2-methyl-, cis-
25	10.492	86052	0.42	52485	0.66 Pyrrole
26	10.995	97539	0.48	53931	0.68 1H-Pyrrole, 2-methyl-
27	11.042	117881	0.58	66177	0.84 9-Octadecene, (E)-
28	11.206	1425972	6.97	617738	7.82 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
29	11.357	216459	1.06	83243	1.05 2-Cyclopentene-1,4-dione
30	11.815	76990	0.38	51042	0.65 Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-
31	12.339	68213	0.33	53017	0.67 1-Hexadecene
32	13.395	190187	0.93	88906	1.13 2(5H)-Furanone
33	13.586	350889	1.71	138307	1.75 Cyclooctanone, 2-bromo-
34	14.278	165202	0.81	73712	0.93 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
35	14.674	82434	0.40	49497	0.63 Phenol, 2-methoxy-
36	14.749	285217	1.39	161041	2.04 E-15-Heptadecenal
37	15.871	69234	0.34	37494	0.47 Acetic acid, chloro-, octadecyl ester
38	15.939	197088	0.96	88239	1.12 6-Methyl-2-pyrazinylmethanol
39	16.230	581298	2.84	263562	3.34 Phenol
40	16.945	83471	0.41	44331	0.56 Acetic acid, chloro-, octadecyl ester
41	17.034	247113	1.21	126228	1.60 Phenol, 4-methyl-
42	17.977	188265	0.92	99677	1.26 Phenol, 3-ethyl-
43	18.202	297560	1.45	124479	1.58 2-Methoxy-4-vinylphenol
44	20.002	2032659	9.93	906793	11.48 Benzofuran, 2,3-dihydro-
45	20.067	136310	0.67	76093	0.96 Pentaadecanenitrile
46	20.916	561621	2.74	236356	2.99 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
47	21.469	173713	0.85	69440	0.88 Phthalic acid, butyl undecyl ester
48	21.922	201209	0.98	84343	1.07 1-Heptadecanol
49	22.091	168696	0.82	62574	0.79 Octadecanenitrile
		20467690	100.00	7898061	100.00

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: HY-340 (1:2) a 650°C



Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height% Name
1	1.144	3737794	19.62	545383	8.52 Isoprene
2	1.330	5708000	3.00	99696	1.56 Cyclopentane, 1,2-dimethyl-
3	1.495	578079	3.03	72373	1.13 Propanenitrile, 3-(dimethylamino)-
4	1.637	555021	2.11	227708	3.56 Hexane, 2-methyl-4-methylene-
5	1.783	265910	1.40	60264	0.94 Furan, 2-methyl-
6	2.389	588409	3.09	80222	1.25 4-Nonene
7	3.482	364064	1.91	79059	1.24 Toluene
8	3.636	250136	1.31	63819	1.00 1-Decene
9	4.301	112173	0.59	38478	0.60 Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethethyl)-
10	4.970	133144	0.70	54793	0.86 o-Xylene
11	5.144	209658	1.10	84645	1.32 1-Undecene
12	5.890	626015	3.29	320001	5.00 Limonene
13	6.301	141711	0.74	67066	1.05 1-Methoxy-2-propyl acetate
14	6.710	282456	1.48	142040	2.22 1-Dodecene
15	6.773	303270	1.59	157399	2.46 Styrene
16	8.150	179891	0.94	96183	1.50 2-Cyclopenten-1-one
17	8.230	240134	1.26	129431	2.02 1-Dodecene
18	9.050	209769	1.10	86188	1.35 Tridecane
19	9.675	349268	1.83	196569	3.07 3-Hexadecene, (Z)-
20	9.749	331626	1.74	179944	2.81 Furfural
21	9.802	466100	2.45	82047	1.28 Acetic acid
22	10.057	209581	1.10	36518	0.57 Indene
23	10.178	219441	1.15	104057	1.63 1-Hexanol, 2-ethyl-
24	10.319	163079	0.86	58673	0.92 Cyclohexanol, 3,3-dimethyl-
25	10.441	179136	0.94	85084	1.33 Pentadecane
26	11.043	204688	1.07	107951	1.69 9-Octadecene, (E)-
27	11.209	351674	1.85	168971	2.64 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
28	11.817	707630	3.71	390016	6.09 Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-
29	12.339	282555	1.48	149513	2.34 1-Hexadecene
30	13.574	102693	0.54	53139	0.83 1-Hexadecanol
31	13.657	124789	0.65	69180	1.08 Formamide, N,N-dibutyl-
32	14.748	869732	4.56	462415	7.22 E-15-Heptadecenal
33	14.892	118495	0.62	63480	0.99 E-15-Heptadecenal
34	15.082	126090	0.66	64658	1.01 1-Docosene
35	16.233	164447	0.86	79290	1.24 Phenol
36	16.945	137434	0.72	48210	0.75 7-Hexadecenal, (Z)-
37	17.977	97434	0.51	42026	0.66 4-Isopropylcyclohexanone
38	18.453	102244	0.54	19852	0.31 Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-
39	19.777	198012	1.04	89387	1.40 Octadecanal
40	19.891	616651	3.24	293141	4.58 Diethyl Phthalate
41	20.009	325036	1.71	149857	2.34 Benzofuran, 2,3-dihydro-
42	20.064	421615	2.21	212023	3.31 Hexadecanenitrile
43	20.730	231874	1.22	30997	0.48 Di-n-octyl phthalate
44	21.344	111123	0.58	39316	0.61 Dodecanoic acid
45	21.465	341905	1.79	169008	2.64 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis
46	21.921	259451	1.36	106567	1.66 1-Heptadecanol
47	22.087	891068	4.68	379805	5.93 Octadecanenitrile
48	22.367	200874	1.05	64942	1.01 Oleanitrile
	19054179		100.00	6401384	100.00

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: HY-340 (1:5) a 650°C



Peak Report TIC						
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	1.141	5295139	23.38	1116967	12.76	Isoprene
2	1.231	833441	3.68	355430	4.06	Carbon disulfide
3	1.491	133853	0.59	67445	0.77	3-Buten-1-amine, N,N-dimethyl-
4	1.628	439639	1.94	122406	1.40	1-Heptene, 3-methyl-
5	1.776	273439	1.21	86992	0.99	Furan, 2-methyl-
6	3.481	1003466	4.43	238858	2.73	Toluene
7	4.296	198940	0.88	87767	1.00	D-Limonene
8	4.968	339077	1.50	138156	1.58	Benzene, 1,3-dimethyl-
9	5.141	138030	0.61	61759	0.71	1-Undecene
10	5.545	204785	0.90	68477	0.78	Nickel, (eta.-2-2-diallyl ether)(pyridine)
11	5.887	1703120	7.52	861774	9.84	Limonene
12	6.558	144054	0.64	52537	0.60	Pentanenitrile, 4-methyl-
13	6.705	184674	0.82	99065	1.13	1-Dodecene
14	6.770	418244	1.85	211163	2.41	Styrene
15	7.006	271456	1.20	148191	1.69	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-
16	8.146	360075	1.59	190862	2.18	2-Cyclopenten-1-one
17	8.227	207376	0.92	114381	1.31	1-Tridecene
18	8.366	311286	1.37	106081	1.21	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
19	9.052	199653	0.88	102140	1.17	Tridecane
20	9.442	112253	0.50	69462	0.79	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
21	9.672	256415	1.13	136510	1.56	3-Hexadecene, (Z)-
22	9.745	578752	2.56	298821	3.41	Furfural
23	9.801	859945	3.80	138911	1.59	Acetic acid
24	10.055	465665	2.06	95938	1.10	Indene
25	10.311	98242	0.43	57330	0.65	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
26	10.438	304297	1.34	140596	1.61	Hexadecane
27	10.490	240009	1.06	144326	1.65	Pyrrole
28	10.997	260964	1.15	134695	1.54	1H-Pyrrole, 2-methyl-
29	11.042	155402	0.69	88383	1.01	1-Hexadecene
30	11.206	599025	2.65	260408	2.97	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
31	11.242	223694	0.99	143003	1.63	1H-Pyrrole, 3-methyl-
32	11.651	116826	0.52	60961	0.70	Benzonitrile
33	12.336	218731	0.97	109399	1.25	9-Eicosene, (E)-
34	12.505	208730	0.92	45473	0.52	9-Octadecenal
35	14.746	573298	2.53	316018	3.61	E-15-Heptadecenal
36	14.891	165111	0.73	89037	1.02	1-Hexadecene
37	15.080	103030	0.45	62587	0.71	E-15-Heptadecenal
38	15.436	92299	0.41	54285	0.62	Benzyl nitrile
39	16.229	749709	3.31	337278	3.85	Phenol
40	16.942	124884	0.55	63775	0.73	3-Methyl-4-(phenylthio)-2-prop-2-enyl-2,
41	17.034	347196	1.53	169395	1.93	Phenol, 4-methyl-
42	17.113	131247	0.58	59349	0.68	Phenol, 3-methyl-
43	17.980	400407	1.77	205642	2.35	5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl-, (E)-
44	19.044	118368	0.52	67789	0.77	Pentadecanenitrile
45	20.004	472296	2.09	206422	2.36	Benzofuran, 2,3-dihydro-
46	20.062	949182	4.19	481401	5.50	Hexadecanenitrile
47	20.520	134667	0.59	61724	0.70	Indole
48	21.461	170017	0.75	76410	0.87	Phthalic acid, butyl undecyl ester
49	21.918	158412	0.70	73388	0.84	1-Heptadecanol
50	22.085	596170	2.63	276640	3.16	Octadecanenitrile
		22644990	100.00	8755807	100.00	

Pirólise analítica – Bagaço de sorgo: HY-340 (1:10) a 650°C

