



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**



**CLEUZILENE VIEIRA DA SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO PRODUZIDO POR  
PIRÓLISE RÁPIDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.**

**Uberlândia**  
**2013**

**CLEUZILENE VIEIRA DA SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO PRODUZIDO POR  
PIRÓLISE RÁPIDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, mestrado, do Instituto da Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Físico-química de macromoléculas e colóides.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção.

**Uberlândia  
2013**



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE Mestrado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE Mestrado Acadêmico, NÚMERO 169/COPGQ.

DATA: 01/03/2013

DISCENTE: Cleuzilene Vieira da Silva

MATRÍCULA: 11112QMI002

TÍTULO DO TRABALHO: Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar e do bio-óleo produzido através do processo de pirólise rápida.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

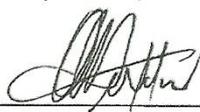
LINHA DE PESQUISA: Físico-química de Macromoléculas e Colóides.

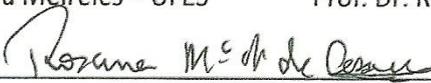
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Estudo da pirólise de resíduos agroindustriais: produção e caracterização do bio-óleo obtido.

Às oito horas do dia primeiro de março do ano dois mil e treze, no Auditório 50-C do Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Carla da Silva Meireles, da Universidade Federal do Espírito Santo, Reinaldo Ruggiero, do Instituto de Química da UFU e Rosana Maria Nascimento de Assunção, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO PRODUZIDO POR PIRÓLISE RÁPIDA DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de \_\_\_\_ dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às \_\_\_\_ horas e \_\_\_\_ minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

  
Profª Dra. Carla da Silva Meireles – UFES

  
Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero – IQUFU

  
Orientador(a): Profª Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção – IQUFU

Dedico este trabalho a minha amada mãe Creusa,  
hoje ausente, pelo amor e incentivo durante os anos  
em que estive ao meu lado, ensinando-me a caminhar.

## AGRADECIMENTOS

A DEUS por iluminar a minha vida, colocando em meu caminho pessoas especiais, e por sempre me estender as mãos em todos os momentos de dificuldades, dando-me força e coragem para prosseguir.

À minha amada mãe Creusa Vieira da Silva (*in memoriam*) que me conduziu com muito amor, carinho, paciência, apoio e ensinamentos, mostrando-me o sentido e a importância da vida. Às minhas Irmãs Edna, Cleusiane, Cleusimar e Cleuzilaine por todos os momentos de felicidade, união e pelo incentivo. Em especial à minha irmã Cleusiane, que esteve ao meu lado no momento mais difícil da minha vida com apoio financeiro, psicológico e afetivo.

Aos meus amigos que a todo o momento incentivam-me a prosseguir e jamais desistir.

Agradecimento ao técnico do Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química Roni Marcos dos Santos (IQUFU), Rondinele Alberto dos Reis Ferreira, Júlia Graciele Vieira e especialmente ao Marcos Nogueira Napolitano, que contribuíram com meus experimentos e conhecimentos.

Ao meu marido, Luiz André Benedito, pela força, carinho, incentivo, paciência, companheirismo, respeito e principalmente por todo amor dedicado.

Aos meus professores, Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção e Dr. Ricardo Reis Soares, pelas valiosas idéias, atenção, apoio, confiança e ensinamentos.

## RESUMO

No presente trabalho, o processo de decomposição térmica do Bagaço de Cana-de-Açúcar (BCA) foi utilizado para compreender o comportamento da matéria-prima para produção de bio-óleo (BO) a partir do processo de Pirólise Rápida. O estudo foi objetivado em duas frentes: i) Caracterização do BCA e ii) Caracterização do BO. O BCA foi caracterizado por análise elementar e tem sua composição química de acordo com a fórmula  $CH_{1,48}O_{0,71}N_{0,0054}$ . Os resultados da análise imediata do BCA mostraram que esta é uma fonte lignocelulósica potencialmente importante para a produção de BO, uma vez que este apresenta baixo teor de cinzas (3,7%) e elevado teor de materiais voláteis (81,8%), além disto, o poder calorífico do BCA foi de 15,9 MJ/kg, valor próximo ao obtido com outras fontes lignocelulósicas. A decomposição térmica do BCA foi avaliada através das curvas termogravimétricas em atmosfera inerte e em ar sintético. As curvas mostraram que a presença de oxigênio tem influência nos produtos finais de decomposição e nos valores obtidos de energia de ativação ( $E_a$ ) para o processo. O estudo cinético foi realizado a partir dos métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Vyazovkin (V). O presente estudo visou contribuir com informações quanto à cinética do processo de decomposição térmica do BCA na presença de oxigênio, considerando o processo em escala piloto, de pirólise oxidativa realizada com ar atmosférico, tornando-se auto-suficiente através da liberação de energia pela combustão de parte da biomassa para produção de energia. Para conversões da reação de decomposição superiores a 60%, a  $E_a$  do processo em ar sintético aumenta drasticamente, indicando que a presença de oxigênio deve levar a formação de produtos de oxidação de difícil decomposição. O BO produzido na planta de pirólise rápida (PPR) adquirida junto à empresa Bioware apresenta composição química compatível com a fórmula  $CH_{1,48}O_{0,39}N_{0,008}$ . Este resultado mostra uma redução na porcentagem de oxigênio, fato que melhora as características do BO para uso como combustível. O poder calorífico foi aumentado na produção do BO de 15,9 MJ/kg (BCA) para 20,4 MJ/kg, o que confirma o aumento da potencialidade do emprego do bio-óleo como combustível. Considerando este aspecto, para preservar a qualidade do BO e favorecer energeticamente o processo, menores concentrações de oxigênio deverão ser empregadas no processo de decomposição.

**Palavras-chave:** Biomassa. Bagaço de cana-de-açúcar. Bio-óleo. Pirólise.

## ABSTRACT

In the present work, the process of thermal decomposition of bagasse Cane Sugar (BCA) was used to understand the behavior of the raw material for the production of bio-oil (BO) from Fast Pyrolysis process. The study was objectified on two fronts: i) characterization of the BCA and ii) Characterization of BO. BCA was characterized by elemental analysis and has the chemical composition according to the formula  $\text{CH}_{1,48}\text{O}_{0,71}\text{N}_{0,0054}$ . The test results shown BCA shown that this is an important potential source lignocellulose for the production of BO, since this has a low ash content (3.7%) and high content of volatile materials (81.8%), moreover, the calorific value of the BCA was 15.9 MJ/kg, a value close to that obtained with other lignocellulosic sources. The thermal decomposition of BCA was assessed through thermogravimetric curves in inert atmosphere and in synthetic air. The curves show that the presence of oxygen has an influence on the final products of decomposition and the values of activation energy ( $E_a$ ) for the process. The kinetic study was performed using the methods isoconversionais Ozawa-Flynn-Wall (OFW) and Vyazovkin (V). The present study aimed to contribute information about the kinetics of thermal decomposition of BCA in the presence of oxygen, considering the process on a pilot scale, held oxidative pyrolysis with atmospheric air, becoming self-sufficient through the release of energy by combustion Part of biomass for energy production. For the decomposition reaction conversions higher than 60%, the  $E_a$  of the process in synthetic air increases dramatically, indicating that the presence of oxygen lead to the formation of oxidation products is difficult to decompose. The BO produced in fast pyrolysis plant (PPR) acquired by the company Bioware presents chemical composition compatible with the formula  $\text{CH}_{1,48}\text{O}_{0,39}\text{N}_{0,008}$ . This result shows a reduction in the percentage of oxygen, a fact that enhances the characteristics of BO for use as fuel. The calorific value is increased the production of BO 15,9 MJ/kg (BCA) to 20,4 MJ/kg, which confirms the increase of the potential use of bio-oil as fuel. Considering this aspect, to preserve the quality of BO and energetically promote the process, lower oxygen concentrations should be employed in the process of decomposition.

Keywords: Biomass. Bagasse cane sugar. Bio-oil. Pyrolysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Planta piloto de pirólise rápida (PPR).....	14
Figura 2-	Componentes gerais da biomassa lignocelulósica.....	17
Figura 3-	Estrutura parcial da celulose com representação da unidade repetitiva, celobiose.....	19
Figura 4-	Açúcares que compõem as unidades de hemicelulose.....	19
Figura 5-	Unidades estruturais precursoras da lignina: álcool coniferílico, sinapílico e $\rho$ -cumarílico.....	20
Figura 6-	Esquema estrutural proposto para a lignina de madeira dura.....	21
Figura 7-	Esquema estrutural proposto para a lignina de madeira mole.....	22
Figura 8-	Estrutura da fibra vegetal; (a) MEV fibra de eucalipto e (b) MEV fibra bagaço de cana.....	23
Figura 9-	Possíveis produtos formados na conversão termoquímica da biomassa.....	25
Figura 10-	Produtos gasosos, líquidos e sólidos obtidos da pirólise de biomassa lignocelulósica.....	26
Figura 11-	Mecanismo da pirólise da biomassa proposta em 1980.....	28
Figura 12-	Mecanismo da formação de voláteis.....	30
Figura 13-	Bio-óleo.....	31
Figura 14-	Principais produtos obtidos no tratamento térmicos dos componentes da biomassa lignocelulósica.....	34
Figura 15-	Mecanismo simplificado da celulose.....	35
Figura 16-	Compostos gerados a partir do levoglucosano.....	35
Figura 17-	Mecanismo simplificado da pirólise da celulose.....	37
Figura 18-	Reações de polimerização a partir de radicais livres.....	38
Figura 19-	Mecanismo proposto para formação de radicais a partir do guaiacol.....	39
Figura 20-	Curvas termogravimétricas para os componentes isolados dos materiais lignocelulósicos.....	40
Figura 21-	Curvas de DSC da celulose, hemicelulose e lignina.....	41
Figura 22-	Estufa utilizada para o cálculo da umidade.....	47

Figura 23-	Mufla (teor de voláteis).....	47
Figura 24-	CHNS/O 2400 Perkin Elmer para análise elementar.....	48
Figura 25-	Bomba calorimétrica IKA C2000.....	49
Figura 26-	Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	49
Figura 27-	Analisador termogravimétrico Shimadzu DTG 60.....	52
Figura 28-	Calorímetro exploratório diferencial DSC 2010.....	52
Figura 29-	Moinho de martelo.....	53
Figura 30-	Bagaço de cana-de-açúcar.....	53
Figura 31-	Caracterização química do bio-óleo: (a) Fluxograma do fracionamento do bio-óleo e (b) Cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-2010, acoplado a um espectrômetro de massa QP 2010 Plus.....	55
Figura 32-	Diagrama de Van Krevelen.....	58
Figura 33-	Espectro de FTIR do BCA.....	61
Figura 34-	Curvas termogravimétricas do bagaço de cana-de-açúcar (a) Curvas de DSC para BCA em atmosfera inerte(b).....	63
Figura 35-	Curvas de perda de massa e do grau conversão da decomposição: (a) BCA atmosfera inerte e (b) BCA ar sintético.....	65
Figura 36-	Representações de $\ln\beta$ versus $(1/T)$ : (a) BCA em atmosfera inerte (b) BCA em ar sintético.....	67
Figura 37-	Representações de $\ln(\beta/T^2)$ versus $(1/T)$ : (a) BCA em atmosfera inerte (b) BCA em ar sintético.....	67
Figura 38-	Energia ativação do BCA em atmosfera inerte e em ar sintético: (a) Método de Ozawa-Flynn-wall e (b) Método de Vyazovkin.....	68
Figura 39-	Amostra de bio-óleo.....	70
Figura 40-	Espectro de FTIR da bio-óleo.....	72
Figura 41-	Curvas termogravimétricas % perda de massa do bio-óleo.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Composição média percentual dos componentes majoritários de algumas biomassas lignocelulósicas.....	17
Tabela 2-	Principais elementos minerais presente na Biomassa lignocelulósica.....	18
Tabela 3-	Rendimentos dos produtos típicos obtidos por meio de diferentes formas de pirólise de biomassa lignocelulósica.....	27
Tabela 4-	Composição Química representativa de líquidos de pirólise rápida.....	32
Tabela 5-	Propriedades do bioóleo de biomassa lignocelulósica e óleo combustível.....	32
Tabela 6-	Composição das fibras lignocelulósicas do BCA.....	56
Tabela 7-	Análise elementar, análise imediata o poder calorífico do BCA.....	57
Tabela 8-	Os principais grupos funcionais presentes no BCA.....	62
Tabela 9-	Dados obtidos do BCA a partir das curvas termogravimétricas.....	66
Tabela 10-	Análise elementar pH e poder calorífico do bio-óleo.....	71
Tabela 11-	óleo de bagago de cana-de-açúcar.....	75

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ATG-	Análise termogravimétrica
DSC-	Calorimetria exploratória diferencial
BO-	Bio-óleo
BCA-	Bagaço de cana-de-açúcar
OFW-	Ozawa- Flynn- Wall
V-	Vyazovkin
EMBRAPA-	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ÚNICA-	União da indústria de cana-de-açúcar
ANEEL-	Agência nacional de energia elétrica
CONAB-	Companhia nacional de abastecimento
PCS-	Poder calorífico superior
MJ-	Mega joule
kJ-	Kilo joule
$D_p$ -	Diâmetro da partícula
T-	Temperatura
A-	Grau de conversão do processo,
t-	Tempo
$k(T)$ -	Constante de velocidade de conversão, dependente da temperatura.
$f(\alpha)$ -	Função que representa o modelo de reação
$E_a$	Energia de ativação
B-	Taxa de aquecimento
A-	Fator pré- exponencial
R-	Constante universal dos gases
$G(\alpha)$ -	Mecanismo da reação
FTIR-	Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier

# SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
2	<b>OBJETIVO</b> .....	15
3	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	16
3.1	<b>BIOMASSA</b> .....	16
3.2	<b>CANA-DE-AÇÚCAR</b> .....	22
3.3	<b>PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA</b> .....	24
3.4	<b>MECANISMOS DA PIRÓLISE DA BIOMASSA</b> .....	27
3.4.1	<b>Principais reações envolvidas no processo da pirólise da biomassa</b> .....	28
3.4.2	<b>Os principais produtos formados na pirólise da biomassa</b> .....	29
3.4.3	<b>Bio-óleo</b> .....	31
3.5	<b>A TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DA PIRÓLISE DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA</b> .....	33
3.5.1	<b>Pirólise de celulose</b> .....	34
3.5.2	<b>Pirólise da hemicelulose</b> .....	35
3.5.3	<b>Pirólise de lignina</b> .....	36
3.6	<b>AVALIAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA BIOMASSA USANDO ANÁLISE TÉRMICA</b> .....	39
3.7	<b>ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA</b> .....	42
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	46
4.1	<b>MATERIAIS</b> .....	46
4.1.1	<b>Amostras, gases e reagentes utilizados</b> .....	46
4.1.2	<b>Equipamentos utilizados</b> .....	46
4.2	<b>MÉTODOS</b> .....	47
4.2.1	<b>Análise imediata</b> .....	47
4.2.2	<b>Análise elementar</b> .....	48
4.2.3	<b>Determinação do poder calorífico</b> .....	48

4.2.4	<b>Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>49</b>
4.2.5	<b>Quantificação da lignina.....</b>	<b>50</b>
4.2.6	<b>Obtenção da holocelulose, hemicelulose e celulose.....</b>	<b>50</b>
4.2.7	<b>Análise termogravimétrica (ATG).....</b>	<b>51</b>
4.2.8	<b>Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</b>	<b>52</b>
4.2.9	<b>Bio-óleo.....</b>	<b>53</b>
4.2.10	<b>Caracterização química do bio-óleo em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM).....</b>	<b>54</b>
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>56</b>
5.1	<b>CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BCA).....</b>	<b>56</b>
5.1.1	<b>Composição, análise elementar, imediata e o poder calorífico.....</b>	<b>56</b>
5.1.2	<b>Espectroscopia na região do infravermelho.....</b>	<b>60</b>
5.1.3	<b>Avaliação das curvas termogravimétricas (ATG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</b>	<b>62</b>
5.1.4	<b>Estudo cinético da biomassa pelo o método de Ozawa–Flynn-Wall (OFW) e método de Vyazovkin (V).....</b>	<b>65</b>
5.2	<b>CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO (BO).....</b>	<b>70</b>
5.2.1	<b>Avaliação dos ensaios de análise elementar, pH e o poder calorífico.....</b>	<b>70</b>
5.2.2	<b>Espectroscopia na região do infravermelho.....</b>	<b>72</b>
5.2.3	<b>Avaliação das curvas termogravimétricas (ATG).....</b>	<b>73</b>
5.2.4	<b>Caracterização química do bio-óleo.....</b>	<b>75</b>
6	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>79</b>
7	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>80</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A biomassa é uma fonte de energia renovável, potencialmente sustentável e relativamente benigna ao ambiente. Quando utilizada em uma base sustentável, o dióxido de carbono gerado pela biomassa é absorvido no processo de fotossíntese das plantas, tornando o dióxido de carbono praticamente um gás neutro ao meio ambiente. Deste modo, a produção de energia pela biomassa para substituir os combustíveis fósseis, resulta numa redução efetiva nas emissões de gases do efeito estufa e na substituição de uma fonte não renovável de energia (DERMIBAS, 2001).

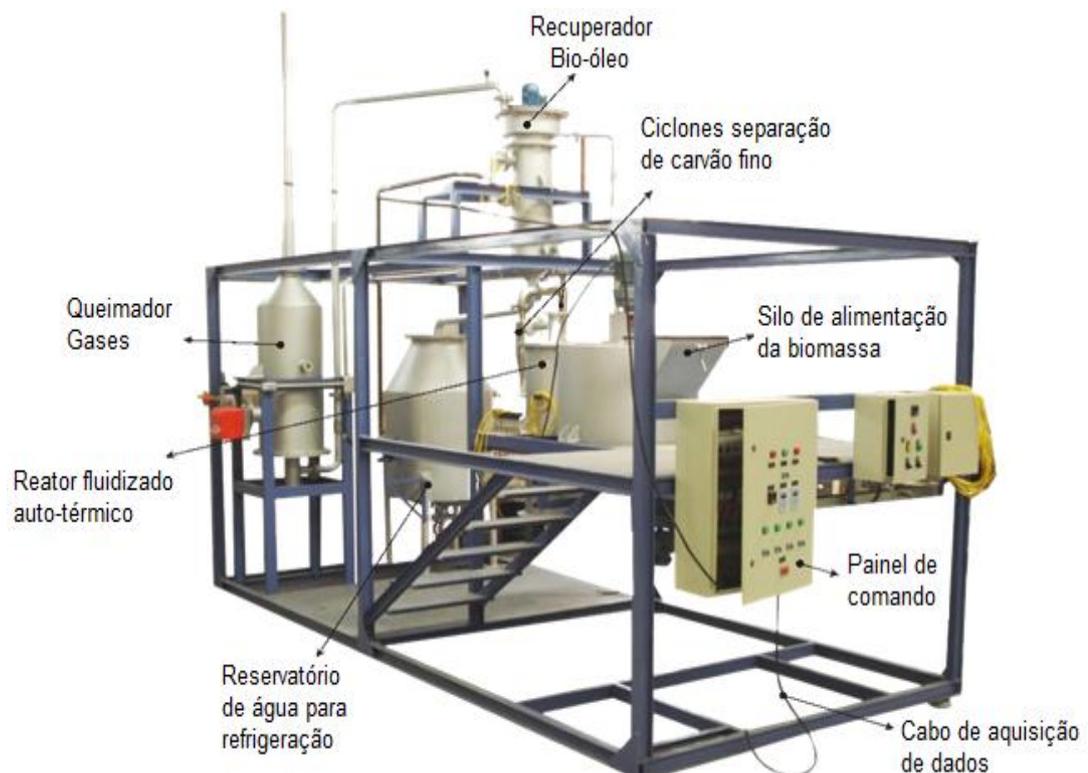
É importante ressaltar que esta temática vem sendo posta como discussão central do ponto de vista regional e das questões ambientais. Este aspecto pode ser observado considerando os financiamentos nestas linhas com a aprovação de uma emenda parlamentar na época do deputado federal Nárício Rodrigues (atual secretário de ciência e tecnologia do estado de MG) para a criação de um centro de desenvolvimento de biocombustíveis tendo como um dos pólos a cidade de Ituiutaba-MG. A biomassa empregada nos ensaios foi o bagaço de cana-de-açúcar resíduo do processo de produção de açúcar e álcool da usina Grupo JL Triálcool localizada no município do Canápolis/MG

Neste sentido, no presente trabalho estudou-se o emprego do bagaço de cana-de-açúcar na produção de bio-óleo (biocombustível) através do processo de pirólise rápida em uma planta piloto desenvolvida pela empresa Bioware, apresentado na Figura 1. O processo foi avaliado do ponto de vista das propriedades da biomassa e da avaliação do processo de decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar através da Análise Termogravimétrica (ATG) para compreender a cinética das reações nesta condição experimental (baixas taxas de aquecimento, diferente do processo de pirólise rápida) como forma de obter informações quanto aos principais parâmetros que precisam ser otimizados para o emprego da pirólise (rápida) na produção de bio-óleo. O bio-óleo produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar na planta piloto foi avaliado a partir de técnicas de análise elementar e imediata com intuito de verificar a descrição de suas propriedades visando em trabalhos futuros aperfeiçoar os processos para produção de energia.

Atualmente, uma planta piloto de pirólise rápida com capacidade de 15-30 kg/h de biomassa foi construída de modo a atender às necessidades operacionais e de

aquisição de dados com monitoramento online de temperatura e pressão ao longo do reator. Embora a pesquisa relacionada à produção de bio-óleo a partir do aproveitamento da biomassa possa ser realizada nesta planta de pirólise, o presente trabalho se concentra na caracterização da biomassa e na avaliação da cinética do processo de decomposição na presença e na ausência de oxigênio, assumindo que este aspecto é essencial para o desenvolvimento da pirólise auto térmica e sustentável devido a presença de biomassa de sacrifício que sofrerá o processo de combustão fornecendo energia suficiente para a continuidade das reações.

Figura 1- Planta piloto de pirólise rápida (PPR)



Fonte: adaptado de BIOWARE (2011).

## 2 OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de aproveitamento energético do bagaço de cana-de-açúcar (resíduo agroindustrial descartado pelas indústrias da região do Triângulo Mineiro) para produção de bio-óleo, pelo processo de pirólise rápida. Para esta finalidade são objetivos específicos:

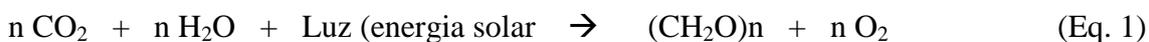
- i) Empregar o bagaço de cana-de-açúcar na produção de bio-óleo, contribuindo para a diminuição de impactos ambientais e como alternativa viável para as indústrias que produzem elevadas cargas deste resíduo.
- ii) Caracterizar a biomassa quanto à composição química em relação aos seus componentes majoritários: celulose, lignina e hemicelulose.
- iii) Avaliar o processo de pirólise através da análise termogravimétrica para obter informação do comportamento térmico e da cinética de decomposição da biomassa na presença ou ausência de oxigênio.
- iv) Caracterizar o bio-óleo produzido a partir do bagaço da cana-de-açúcar pelo processo de pirólise, considerando sua composição química e suas propriedades físico-químicas.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 BIOMASSA

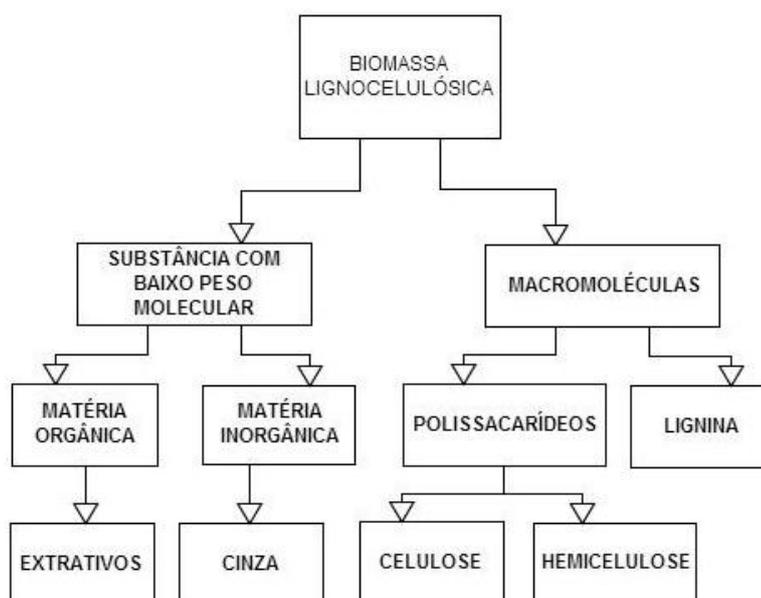
A biomassa são biopolímeros, o qual consiste principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre também pode estar presente, embora em menores proporções. Alguns tipos de biomassa também apresentam proporções significativas de espécies inorgânicas. A concentração na cinza destes compostos inorgânicos pode variar desde menos de 1% em madeiras macias até 15% em biomassa herbácea e resíduos agroindustriais. Deste modo, as pesquisas com biomassa incluem vários materiais naturais e derivados, tal como espécies lenhosas e herbáceas, resíduos de madeira, bagaço, resíduos industriais e agrícolas, resíduos da indústria de papel, resíduos sólidos municipais, serragem, bio sólidos, grama, resíduos provenientes da indústria alimentícia, resíduos animais, plantas aquáticas dentre outros (YAMAN, 2004).

Do ponto de vista energético, para fim de outorga de empreendimentos do setor elétrico, biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma indireta de energia solar. As plantas absorvem o dióxido de carbono e água do meio ambiente e os convertem em carboidratos e oxigênio usando a energia solar, através da fotossíntese, conforme se verifica na equação 1. Portanto, a energia solar é convertida em energia química, que é essencial para os processos biológicos de todos os seres vivos (ANEEL, 2007).



A biomassa lignocelulósica, essencialmente, é considerada um composto de fibra celulósica, construída por substâncias macromoleculares que se mantêm coesas por uma matriz constituída de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina, componentes majoritários da biomassa e por substâncias de baixo peso molar, como os extrativos orgânicos e minerais inorgânicos, na Figura 2 (SANTOS *et al.*, 2012; MOHAN *et al.*, 2006).

Figuras 2- Componentes gerais da biomassa lignocelulósica.



Fonte: adaptado de Mohan e outros, (2006).

Geralmente, os componentes majoritários da biomassa estão distribuídos na proporção de 20-35% de hemicelulose, 35-50% de celulose, 10-25% de lignina em massa e a presença de extrativos e materiais inorgânicos de 4%-10%. Entretanto, as porcentagens em massa de celulose, hemicelulose e lignina podem variar dentro de uma mesma espécie ou entre espécies diferentes, conforme mostrado na Tabela 1 (SANTOS *et al.*, 2012; VIEIRA *et al.*, 2007; MOHAN *et al.*, 2006).

Tabela 1- Composição média percentual dos componentes majoritários de algumas biomassas lignocelulósicas

<b>Biomassa lignocelulósica</b>	<b>% Celulose</b>	<b>% Hemicelulose</b>	<b>% Lignina</b>
Palha de cana	40-45	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31

Fonte: adaptado de Santos e outros, (2012).

Os compostos inorgânicos presentes na biomassa aparecem na forma de cinzas após a combustão. O teor dos principais elementos minerais presentes na biomassa está

representado na Tabela 2, e são importantes para qualquer processo de conversão termoquímica (MOHAN *et al.*, 2006).

Tabela 2- Principais elementos minerais presente na Biomassa lignocelulósica.

<b>Elemento</b>	<b>Porcentagem na matéria seca</b>
Potássio, K	0,100
Sódio, Na	0,015
Fosforo, P	0.020
Cálcio, Ca	0.200
Magnésio, Mg	0.040

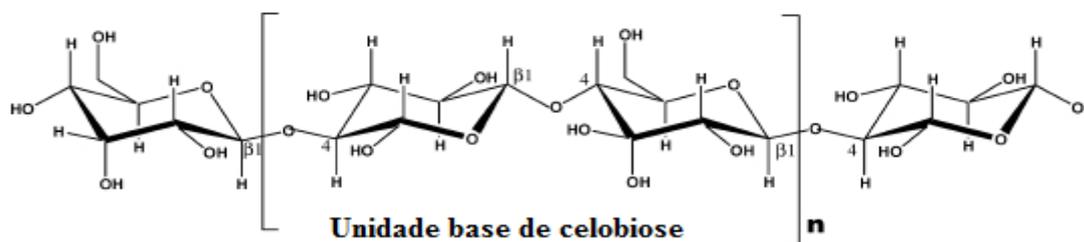
Fonte: Mohan e outros, (2006).

Os extrativos orgânicos podem ser extraídos, a partir de solventes polares (tal como água, cloreto de metileno ou etanol) ou solventes não polares (tais como tolueno ou hexano). São considerados Extrativos orgânicos as gorduras, ceras, proteínas, alcaloides, compostos fenólicos, açúcares simples, pectinas, mucilagens, gomas, resinas, terpenos, amidos, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais. Os Extrativos funcionam como intermediário no metabolismo reserva de energia, defesa microbiana e contra o ataque de insetos (MOHAN *et al.*, 2006).

### ***Celulose***

Segundo Araújo apud Silva (2009, p.663) a celulose é o material orgânico mais abundante na terra, com uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas. A celulose possui unidade repetitiva composta por duas moléculas de glicose esterificadas por ligações  $\beta$  (1,4) glicosídicas, conhecida como celobiose (Figura 3). Cada unidade repetitiva da celulose contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. A celulose possui uma forte tendência em formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos devido à presença das ligações de hidrogênio. O grau de cristalinidade da celulose pode variar de acordo com sua origem e processamento.

Figura 3- Estrutura parcial da celulose com representação da unidade repetitiva, celobiose.

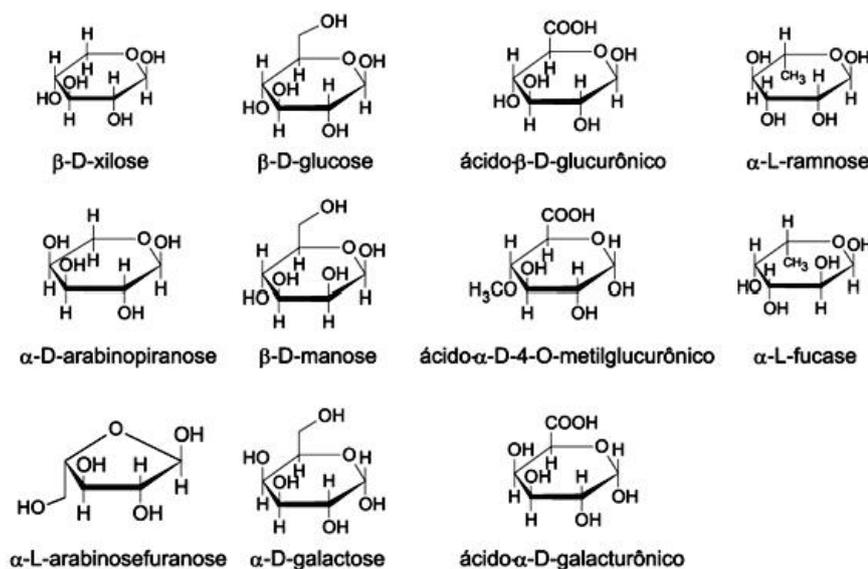


Fonte: Mohan e outros, (2006).

### *Hemicelulose*

Para Peng & Wu (2010, p. 605) “a hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais abundante da natureza”. Ela consiste de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo pentoses (como xilose e arabinose), hexoses (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galacturônico (Figura 4). A hemicelulose possui um considerável grau de ramificação entre suas cadeias, é bastante hidrofílica com natureza altamente amorfa e DP (grau de despolimerização) variando entre menos de 100 a no máximo 200 (SILVA *et al.*, 2009).

Figura 4- Açúcares que compõem as unidades de hemicelulose.

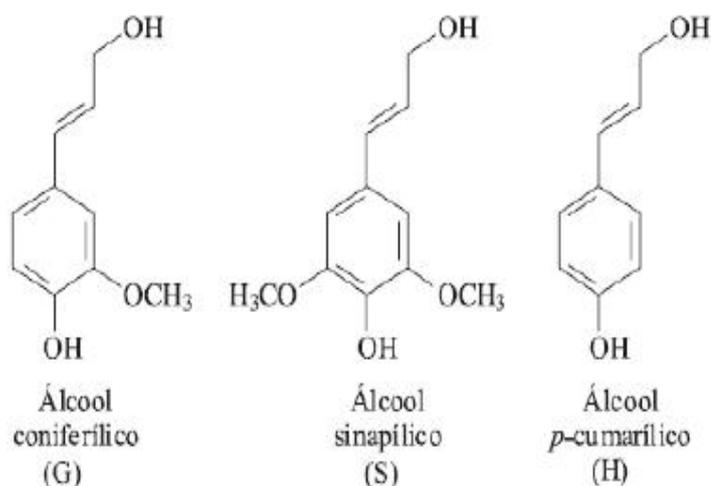


Fonte: Moraes e outros, (2005).

## Lignina

A lignina é uma macromolécula que tem sua origem na despolimerização desidrogenativa do álcool coniferílico, derivado de unidades fenilpropanóides, sendo as estruturas destas unidades C<sub>9</sub> que são repetidas de forma irregular. Essas unidades de fenil-propano monoméricas exibem a estrutura da guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H), derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, (Figura 5) (SALIBA *et al.*, 2001; BARBOSA *et al.*, 2008).

Figura 5- Unidades estruturais precursoras da lignina: álcool coniferílico, sinapílico e p-cumarílico.

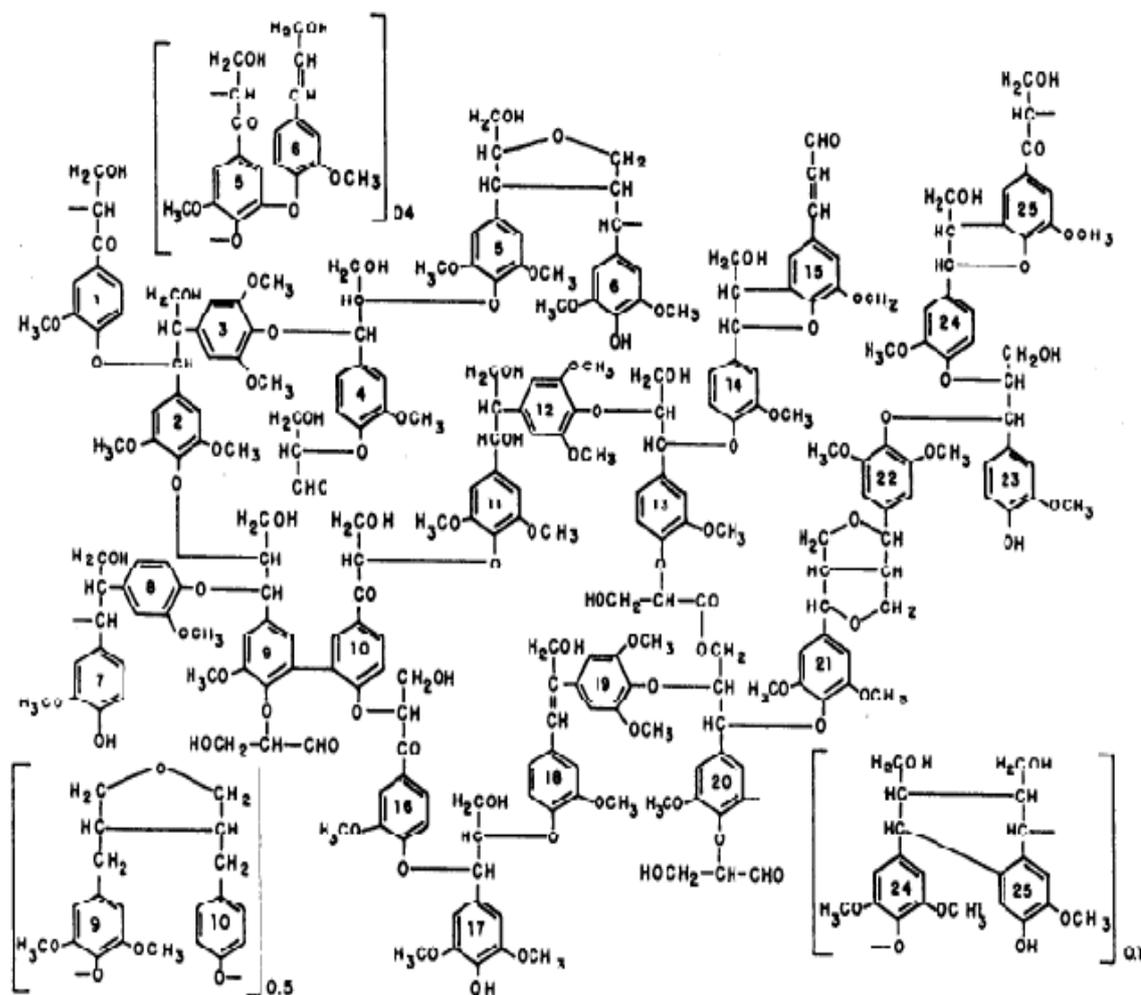


Fonte: Barbosa e outros, (2008).

Na madeira de eucalipto (madeira dura), a lignina é geralmente formada pelas unidades siringila e guaiacila (lignina S-G) (Figura 6), enquanto na madeira de coníferas (madeira mole) é formada por unidades guaiacila e p-hidroxifenila (lignina G-H) (Figura 7). Nas gramíneas, a formação da lignina envolve a polimerização dos três tipos de unidades monoméricas (lignina H-G-S) (BARBOSA *et al.*, 2008).

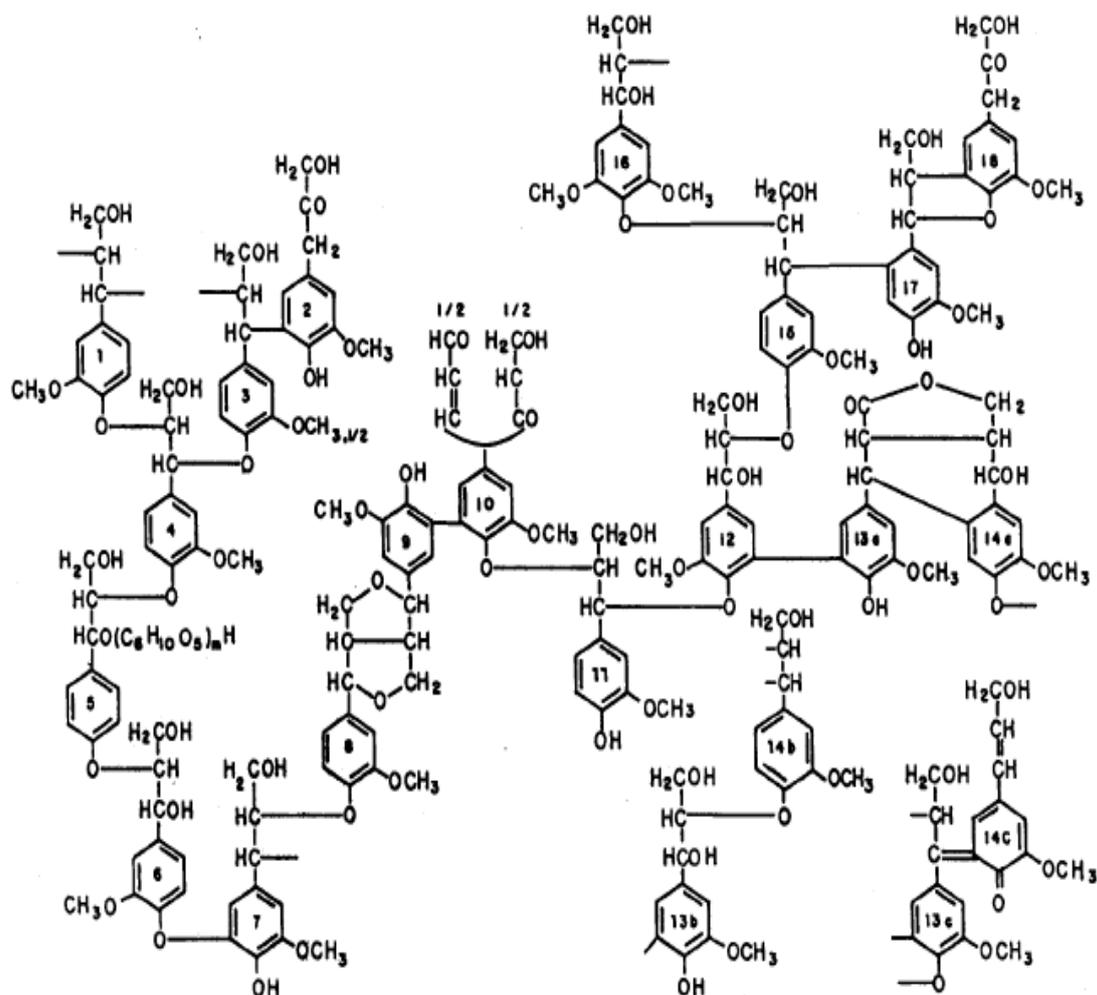
Segundo Silva e outros (2009), estas várias unidades de fenil-propano podem conter substituintes de grupos de hidroxila e metoxila no grupo fenil, o que classifica a lignina como um polifenol, ou seja, um material hidrofóbico, altamente ramificado com uma estrutura tridimensional.

Figura 6- Esquema estrutural proposto para a lignina de madeira dura.



Fonte: Piló-Veloso e outros, (1993).

Figura 7- Esquema estrutural proposto para a lignina de madeira mole.

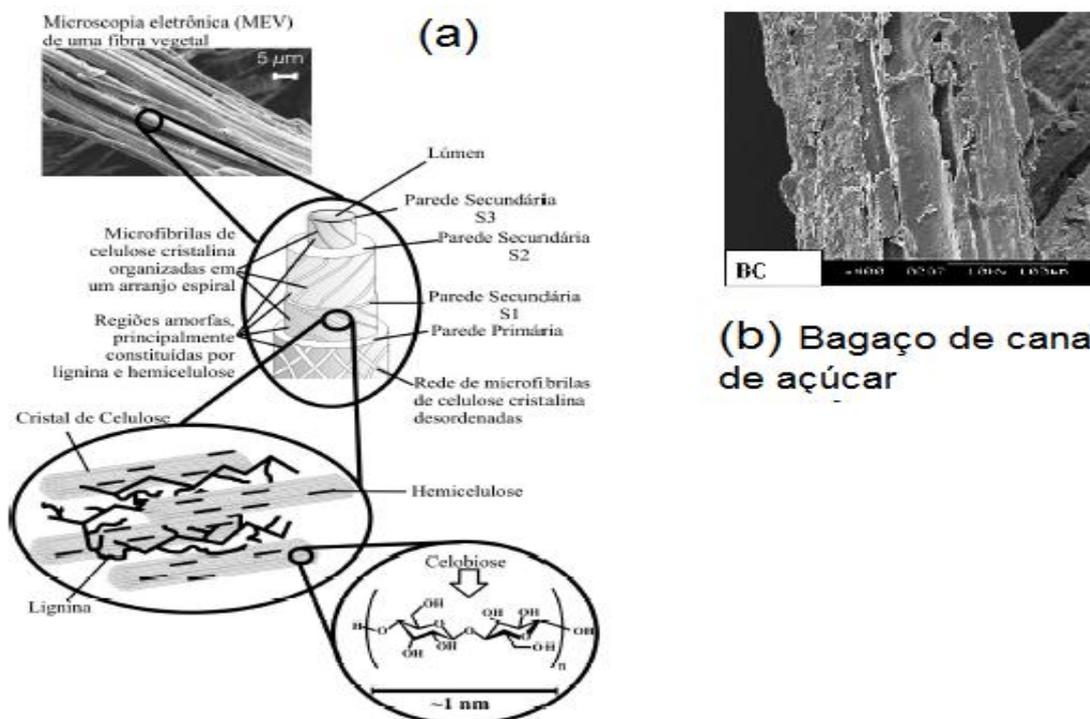


Fonte: Piló-Veloso e outros, (1993).

### 3.2 CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar é uma gramínea, que tem como resíduo da produção de açúcar e álcool o bagaço. Esse termo, “gramínea”, provém da palavra "gramina", que foi mencionado pela primeira vez por Linné, designando plantas semelhantes à grama (EMBRAPA, 2012). Estruturalmente a cana-de-açúcar pode ser considerada um composto de fibrilas de celulose, mantidas coesas por uma matriz constituída de hemicelulose e ligninas. A Figura 8 apresenta a estrutura da fibra lignocelulósica e a microscopia eletrônica de varredura de uma fibra de bagaço de cana-de-açúcar (SILVA *et al.*, 2009).

Figura 8- Estrutura da fibra vegetal; (a) MEV fibra de eucalipto e (b) MEV fibra bagaço de cana.



Fonte: Silva e outros, (2009); Cunha e outros, (2011).

Com cerca de 7 milhões de hectares ou cerca de 2% de toda a terra ocupada com o plantio de cana-de-açúcar, o Brasil é o maior produtor mundial, seguido pela Índia, Tailândia e Austrália. As maiores áreas de cultivo estão concentradas nas regiões Sudeste, Centro-Oeste, Sul e Nordeste, permitindo até duas safras por ano. Portanto, durante todo o ano o Brasil produz açúcar e etanol para o mercado interno e externo (UNICA, 2012).

As lavouras de cana-de-açúcar continuam em expansão todo o Brasil, principalmente nos estados da região Centro-Oeste, Sudeste e no Paraná na região Sul. E apresentou um crescimento de 2,1% ou 171,7 mil hectares em relação à safra de 2011. Porém, as condições climáticas que influenciaram a safra de 2011/ 2012, influenciarão também a safra 2012/2013. E estão divididas em dois períodos.

A cana-de-açúcar cultivada, que será colhida e destinada à atividade sucroalcooleira na safra 2012/13 está estimada em 8.527,8 mil hectares, distribuídas em todos estados produtores. O estado de São Paulo, o maior produtor com 51,82% (4.419,46 mil hectares), seguido por Minas Gerais com 8,46% (721,86 mil hectares), Goiás com 8,69% (741,38 mil hectares), Paraná com 7,13% (608,38 mil hectares), Mato

Grosso do Sul com 6,50% (554,29 mil hectares), Alagoas com 5,26% (448,86 mil hectares) e Pernambuco com 3,63% (309,74 mil hectares). Nos demais estados as áreas cultivadas são menores, com representações abaixo de 3%. A produtividade média brasileira está estimada em 69.963 kg/ha, 4,3% maior que na safra 2011/12, que foi de 67.060 kg/ha (CONAB, 2012).

Segundo Silva e outros, (2007) devido ao aumento da área plantada e da industrialização da cana-de-açúcar, o bagaço de cana-de-açúcar tem sido produzido cada vez em maiores quantidades, decorrente principalmente de investimentos públicos e privados na produção sucroalcooleira. Em consequência deste investimento, houve uma melhoria no balanço energético das antigas usinas e a entrada de atividade de um número cada vez maior de destilarias autônomas aumentou a porcentagem do resíduo da cana-de-açúcar consideravelmente. E o bagaço de cana-de-açúcar se tornou o resíduo agroindustrial obtido em maior quantidade no Brasil onde, para cada tonelada de cana-de-açúcar processada restam do processo cerca de 280 kg de bagaço (RODRIGUES *et al.*, 2007; VIEIRA *et al.*, 2007).

Estima-se que de todo bagaço de cana-de-açúcar gerado na produção de açúcar e álcool, cerca de 60 a 90% deste resíduo seja empregado pelas usinas para a geração de energia. Existindo assim, um excedente de bagaço de cana-de-açúcar que pode ser empregado na indústria de papel e celulose, na produção de derivados celulósicos, na indústria de construção civil e na produção de biocombustíveis, particularmente na produção de bio-óleo (CORRÊA *et al.*, 2002).

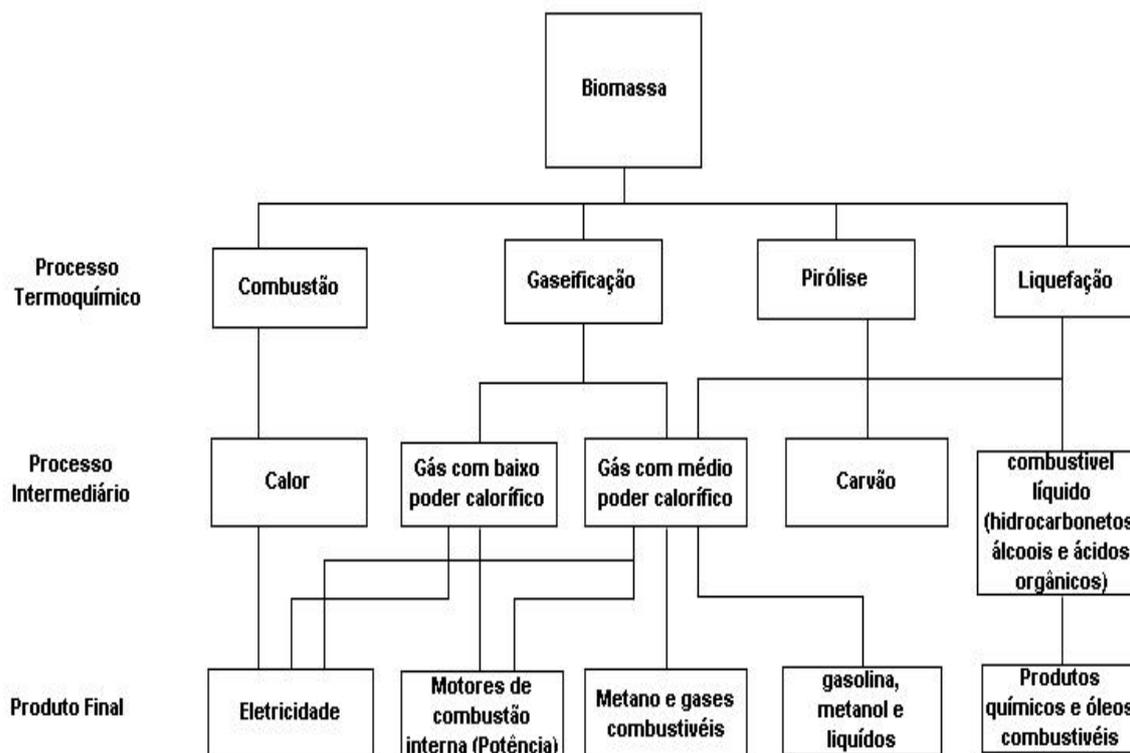
O bagaço de cana-de-açúcar possui as seguintes vantagens para ser aproveitado na geração de energia: é um recurso renovável, menos poluente que os combustíveis fósseis e sua produção esta geograficamente distribuída junto aos centros de consumo (SANTOS *et al.*, 2011).

### 3.3 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

A preocupação com o esgotamento dos combustíveis fósseis e a conservação ambiental, fez crescer o interesse pela utilização dos recursos da biomassa em todo o mundo. A conversão termoquímica da biomassa tornou-se uma das vias promissoras, podendo desempenhar um papel importante para a produção de biocombustíveis. (YANG, 2007).

No mercado se destacam quatro processos térmicos disponíveis para a conversão de biomassa em produtos úteis para a transformação em energia, que são a liquefação, pirólise, gaseificação e combustão, conforme apresenta a Figura 9.

Figura 9- Possíveis produtos formados na conversão termoquímica da biomassa.



Fonte: adaptada de Bridgwater, (1996); Mckendry, (2002); Bridgwater, (2012).

A combustão é um processo termoquímico que envolve várias reações de radicais livres mediante as quais o carbono e o hidrogênio presente no combustível reagem com o oxigênio formando  $\text{CO}_2$ , água e liberando calor útil. Comercialmente, a combustão é uma tecnologia bem estabelecida com aplicações nos países industrialmente desenvolvidos e nos países em desenvolvimento, onde também estão concentrados os maiores problemas ambientais.

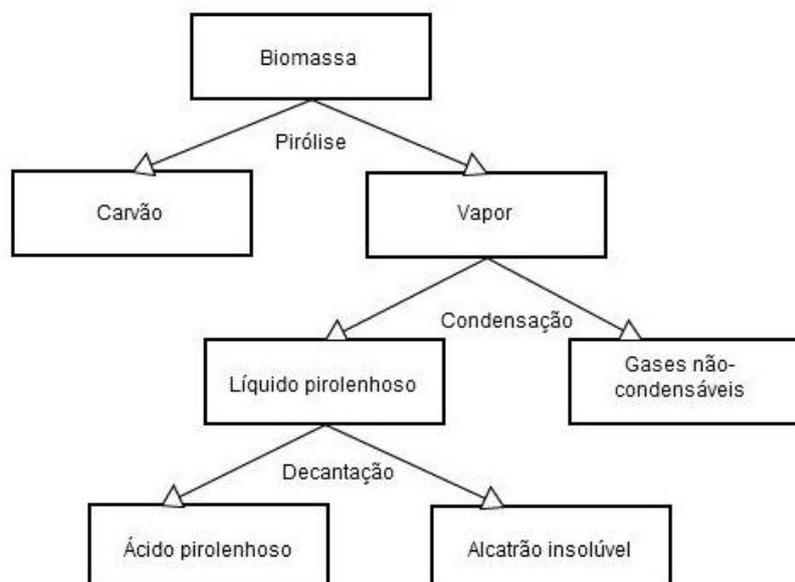
Gaseificação é um processo de termo conversão que transforma combustíveis sólidos ou líquidos em uma mistura combustível de gases por meio da oxidação parcial a elevada temperatura. Este processo tem sido praticado há muitos anos e, embora existam diversas tecnologias pré-comerciais, há ainda surpreendentemente poucas unidades operacionais bem-sucedidas (MESA *et al.*, 2003; BRIDGWATER, 2012).

A Liquefação é a transformação da biomassa em produtos líquidos através de

um processo a altas pressões e moderadas temperaturas. Nesse processo a carga é uma suspensão de biomassa em um solvente e a reação é conduzida em atmosfera redutora de hidrogênio e ou monóxido de carbono na presença ou não de catalisadores. O solvente normalmente usado é água, mas são também empregados outros solventes orgânicos como álcoois, fenóis, óleo creosoto e etileno glicol (HUBER *et al.*, 2006).

A Pirólise é uma tecnologia emergente que converte a biomassa sólida em líquidos, gás e carvão (resíduo sólido), quando esta é submetida à alta temperatura, em ausência completa de oxigênio ou em uma quantidade tal que a gaseificação não ocorra extensivamente (Figura 10). Prevê-se que os líquidos pirolíticos possam ser usados como combustíveis, diretamente ou pré-tratado, para o processamento em energia, calor, biocombustíveis e produtos químicos que possam ser transportados. Espera-se que surja uma tecnologia que ofereça uma contribuição considerável, em curto prazo em termos de versatilidade, maior eficiência e aceitabilidade ambiental (BRIDGWATER, 2012; MESA *et al.*, 2003).

Figura 10- Produtos gasosos, líquidos e sólidos obtidos da pirólise de biomassa lignocelulósica.



Fonte: Rocha, Perez & Cortez, (2004).

A pirólise flash, pirólise rápida e a pirólise lenta, esta última conhecida também como convencional, são consideradas variações do processo de pirólise e diferenciados

pelas proporções de gases, líquidos e sólidos produzidos, influenciados pelas condições operacionais, conforme mostrado na Tabela 3. Os produtos formados na pirólise dependem de muitos fatores tais como taxa de aquecimento, temperatura final, pressão operacional, tempo de residência dos vapores e conversão da biomassa. A pirólise lenta, convencionalmente é usada para a produção de carvão, em baixa temperatura, baixa taxa de aquecimento e curto tempo de residência variando de horas a dias. Na pirólise rápida, o processo é realizado em temperaturas moderadas no qual a biomassa é rapidamente aquecida (elevada taxa de aquecimento) na ausência de oxigênio e maximiza a produção de líquidos. Já, na pirólise flash o processo é realizado em temperatura relativamente alta, elevada taxas de aquecimento e maximiza a produção de gases combustíveis (MESA *et al.*, 2003). Além disso, várias propriedades da matéria-prima, tais como: densidade, tamanho, umidade, composição química e propriedades estruturais influenciam no processo e na composição dos produtos (WANG, 2006).

Tabela 3 – Rendimentos dos produtos típicos obtidos por meio de diferentes formas de pirólise de biomassa lignocelulósica.

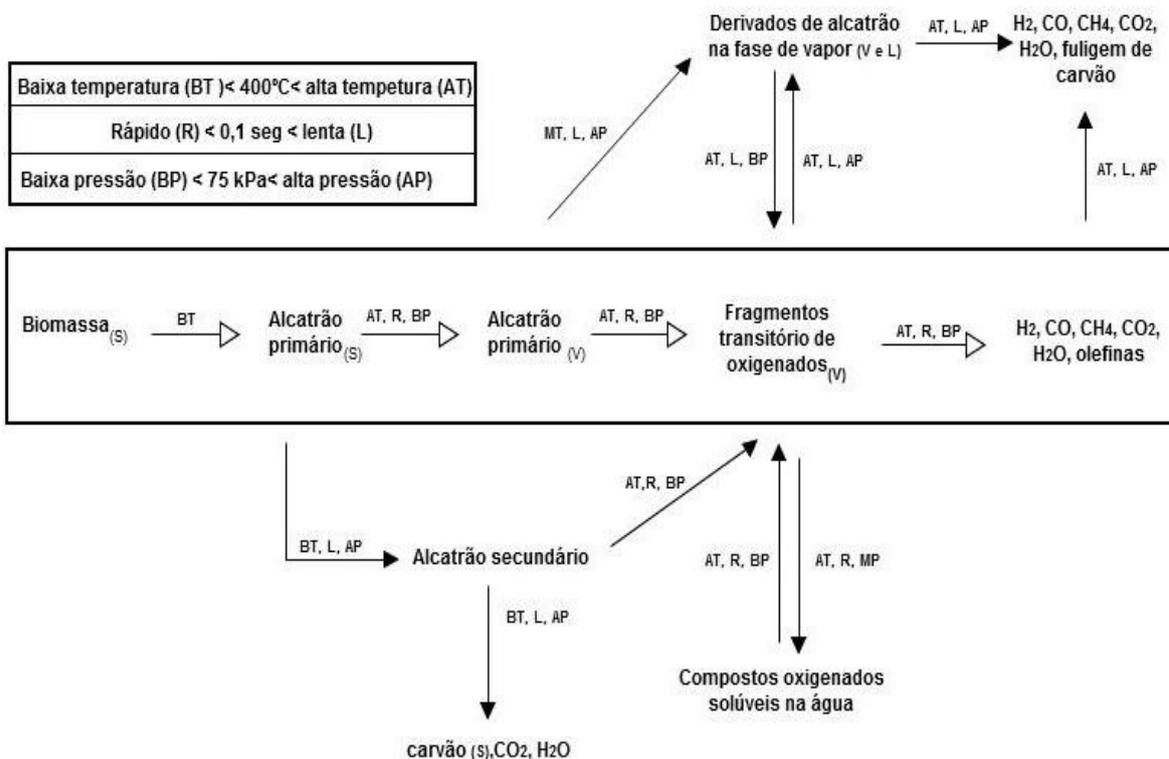
<b>Processo</b>	<b>Condições Operacionais</b>	<b>Líquido</b>	<b>Carvão</b>	<b>Gás</b>
<b>Pirólise lenta</b>	Baixa temperatura (400 – 450 °C) e curto tempo de residência, partículas grandes.	30%	35%	35%
<b>Pirólise Rápida</b>	Temperatura moderada (450 – 550 °C), curtos tempos de residência dos vapores e biomassa com baixa granulometria.	75%	12%	13%
<b>Pirólise <i>flash</i></b>	Alta temperatura (900 °C), longos tempos de residência dos vapores.	5%	10%	85%

Fonte: adaptado de Pérez, (2004); Aguado, (1999).

### 3.4 MECANISMOS DA PIRÓLISE DA BIOMASSA

Quando a biomassa é aquecida durante a pirólise, a energia disponível é suficiente para manter várias reações pirolíticas que resultam em uma série de reações complexas, que ocorrem repetidamente, produzindo uma variedade de produtos líquidos, sólidos e gases, conforme o mecanismo da pirólise da biomassa proposto em 1980, apresentado na Figura 11 (GÓMEZ *et al.*, 2008; LUENGO, *et al.*, 2008).

Figura 11- Mecanismo da pirólise da biomassa proposta em 1980.



Fonte: adaptado de Bridgwater, (1996).

Os outros mecanismos simplificados baseados na degradação da celulose como de Soltes (1983), Alves & Figueiredo (1988) e Di Blasi (1992) foram propostos para pirólise da biomassa com o intuito de estudo cinético.

### 3.4.1 Principais reações envolvidas no processo da pirólise da biomassa

A desidratação e a fragmentação são as principais reações envolvidas no processo de transformação da biomassa na pirólise. A desidratação é a reação dominante na pirólise lenta. Ocorrem em temperaturas abaixo de 300 °C, resultando na redução do peso molecular da biomassa e na formação de água, CO, CO<sub>2</sub> e carvão (SADAKA, 2012).

A fragmentação é a reação secundária e domina as temperaturas acima de 300 °C envolve a despolimerização da biomassa para anidro-glicose e outros compostos voláteis leves. Devido à gama de temperaturas envolvidas, a degradação é de maior interesse em processos de pirólise de flash e rápida (SADAKA, 2012).

### 3.4.2 Os principais produtos formados na pirólise da biomassa

A biomassa é complexa e heterogênea, portanto os produtos obtidos dependem das informações conhecidas da mesma, que muitas vezes é limitada a sua característica, e ao tratamento pirolítico que são submetidas.

Os produtos finais podem ser divididos em três categorias: líquidos (produtos de base), gases (formação dos voláteis) e sólidos (formação do carvão) (BRIDGWATER, 1996, SADAKA, 2012).

#### *Produtos de base*

Os produtos primários da pirólise são voláteis, seguindo do alcatrão que é constituído principalmente do levoglucosano (1,6-anidro-D-glucose), fragmentos instáveis e reativos (radicais livres). O caminho da reação depende da temperatura, tempo de residência, e da pressão do processo.

Longos tempos de residência de vapor, temperaturas médias (200-600°C) e altas pressões parciais favorecem a recombinação de produtos primários para posteriormente formação de produtos secundários de alcatrões estáveis. Nessas condições, as moléculas primárias estarão mais próximas, por períodos de tempo significativos na fase condensada. As frequentes colisões também podem ocorrer na fase de vapor. Observa-se, que a taxa de aquecimento lenta e baixa temperatura resultam na formação de carvão, água e CO<sub>2</sub> a partir dos alcatrões secundários, enquanto que em altas temperaturas, taxa de aquecimento rápido e baixa pressão, o alcatrão secundário é fragmentado para produzir hidrocarbonetos, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, e negro de carbono (BRIDGWATER, 1996; SADAKA, 2012).

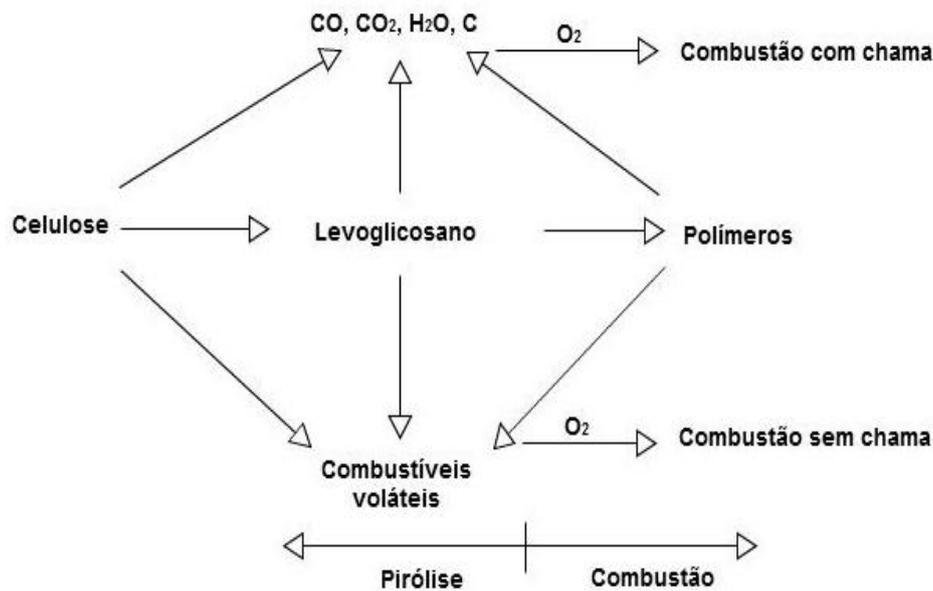
#### *Formação dos voláteis*

A pirólise pode tomar duas rotas distintas, que levam à produção de carvão, gases e voláteis. Essas duas rotas são mostradas na Figura 12, e o que as diferenciam é o aquecimento na ausência ou presença parcial de oxigênio (respectivamente pirólise e gaseificação).

O mecanismo de formação de voláteis inicia-se com aquecimento da biomassa lignocelulósica com a ausência ou presença parcial de oxigênio levando ao rompimento

de ligações químicas, resultando na formação de compostos orgânicos intermediários não muito voláteis. Esses compostos orgânicos intermediários sofrem reações secundárias de decomposição térmica formando produtos voláteis ou sofrem reações de polimerização, resultando em produtos de alto peso molecular, como o carvão. As reações primárias e secundárias de degradação térmica também podem gerar gases, como CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> (PEREZ *et al.*, 2009).

Figura 12- Mecanismo da formação de voláteis.



Fonte: adaptado de Sadaka, (2012).

### **Formação carvão**

Para Demirbas (2000), a formação de carvão ocorre a partir da lignina presente na biomassa, em condições reacionais suaves, resultando na quebra das ligações relativamente fracas, tais como das ligações aril-alquil-éteres, e a consequente formação de estruturas condensadas mais resistentes.

O aumento da temperatura reduz o rendimento de carvão, ou seja, relação de átomos de H e C do carvão diminuiu com a temperatura e também aumenta a aromatização de carbono puro, que é medido pelo teor de carbono dos ácidos aromáticos (YAMAN, 2004; SADAKA, 2012).

### ***Formação de hidrocarbonetos***

A rota pirolítica para a produção de hidrocarbonetos é claramente representada na Figura 11. Inicialmente, é necessário que o alcatrão seja formado. Subsequentemente, a temperatura elevada, a taxa de aquecimento rápido, e a pressão parcial de vapor baixa, promovendo a formação de hidrocarbonetos. A sequência da reação ocorre do seguinte modo: a vaporização de alcatrão primário, transformação do alcatrão vaporizado, e formação de fragmentos oxigenados transitórios para produzir hidrocarbonetos, CO, H<sub>2</sub>, e outros. Se o tempo de residência prevalecer longo, hidrocarbonetos e outros produtos relacionados tendem a reagir e formar negro de carbono, gases permanentes e vapores condensáveis que entram em equilíbrio. Para a produção dos hidrocarbonetos, portanto, as reações devem ser interrompidas por resfriamento rápido de intermediários antes do equilíbrio ser alcançado, obtendo produto líquido condensando conhecido como bio-óleo (BRIDGWATER, 1996, SADAKA, 2012).

#### **3.4.3 Bio-óleo**

O Bio-óleo é conhecido por muitos outros nomes, incluindo óleo de pirólise, bio-petróleo bruto, combustível bio-óleo, líquidos de madeira, óleo de madeira, líquido de fumo, destilados de madeira, pirolenhoso ácidos do alcatrão, pirolenhoso, e madeira líquida. O líquido pirólise bruto é marrom escuro, conforme se observa na Figura 13.

Figura 13- Bio-óleo



Fonte: Brasil escola, (2013).

Segundo Mesa e outros, (2003) o bio-óleo é composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos oxigenados contendo vários grupos químicos

funcionais, tais como carbonilas, carboxilas e fenólicos. Possui também uma proporção significativa de água, conforme se apresenta na Tabela 4.

Tabela 4- Composição Química representativa de líquidos de pirólise rápida

Componentes (%)	Massa (%)
Água	20-30
Fragmentos de lignina: Lignina pirolítica insolúvel.	15-30
Aldeídos: formaldeídos, acetaldeído, hidroxiacetaldeído, glioxal, metilglioxal.	10-20
Ácidos carboxílicos: fórmico, acético, propiônico, butírico, pentanóico, hexanóico, glicólico, hidroxiácidos.	10-15
Carboidratos: celobiosan, $\alpha$ -D-levoglucosan, oligosacarídeos, 1,6 anidroglucofuranose.	5-10
Fenóis: fenol, cresol, guaiacol, siringil.	2-5
Furfuróis.	1-4
Álcoois: metanol, etanol	2-5
Cetonas: acetol (1-hidroxi-2-propanona), ciclopentanonas.	1-5

Fonte: Mesa e outros, (2003).

O bio-óleo apresenta características significativamente diferentes dos óleos derivados do petróleo, conforme pode se observar na Tabela 5. Possui elevado teor de oxigênio, água e uma densidade maior quando comparando com óleo combustível. O poder calorífico superior baixo é próximo de 17 MJ/kg, que representa cerca de 40-45% do poder caloríficos dos óleos combustíveis convencionais que são em torno de 40 MJ/kg (MOHAN *et al.*, 2006).

Tabela 5- Propriedades do bio-óleo de biomassa lignocelulósica e óleo combustível.

<b>Propriedades</b>	<b>Bio-óleo</b>	<b>Óleo combustível</b>
Umidade (%p/p)	15-30	0.1
pH	2.5	-
Densidade (kg/L)	1.2	0.94
Viscosidade a 500 °C (cP)	40-100	180
Cinza (%p/p)	0-0.2	0.1
Sólidos (%p/p)	0.2-1.0	1.0
<b>Análise elementar (%p/p)</b>		
C	54-58	85
H	5.5-7.0	11
O	35-40	1.0
N	0-0.2	0.3

\*Fonte: adaptado de Bridgwater, (2003); Mohan e outros, (2006).

Os sólidos presentes no bio-óleo podem ser consequência da fuligem de carvão formado a partir da lignina e de metais alcalinos presentes de cinzas. O bio-óleo pode ser considerado como uma micro-emulsão em que a fase contínua é uma solução aquosa com moléculas de tamanhos diferentes derivadas dos produtos da despolimerização e fragmentação da celulose e da hemicelulose, que estabiliza a fase descontínua das macromoléculas da lignina pirolítica (BRIDGWATER, 2003; MOHAN *et al.*, 2006; BRIDGWATER, 2012).

Quanto a sua solubilidade, o bio-óleo é miscível com etanol e metanol, mas imiscível com hidrocarbonetos. O bio-óleo pode ser armazenado por bombagem e transportado sob uma forma semelhante à dos produtos a base de petróleo (MOHAN *et al.*, 2006).

O bio-óleo tem como vantagens o seu uso como combustíveis líquidos ou fonte de produtos químicos refinados de alto preço no varejo. Várias aplicações podem ser citadas para produtos provenientes de pirólise de materiais lignocelulósicos, dentre elas o emprego do furfural como solvente na refinação petroquímica para extração de dienos a partir de mistura de outros hidrocarbonetos; o uso de acetonas e fenóis para produção de resinas; do eugenol como expectorante, antisséptico, analgésico, componente de medicamentos contra asma e bronquite, entre outros. Outro exemplo é a produção de compostos utilizados como aditivos e aromas em alimentos, como o alil-siringol, o siringaldeído e o siringol. Tem-se sido dispensada atenção especial ao desenvolvimento de derivados fenólicos existentes no bio-óleo insolúvel principalmente derivados da despolimerização da lignina, para substituição de fenol petroquímico durante a formulação de resinas do tipo fenol-formaldeído (FACCINI *et al.*, 2012).

As principais desvantagens do uso do bio-óleo como combustível é a baixa volatilidade, alta viscosidade, corrosividade, presença de resíduos sólidos e ser de difícil ignição (CZERNICK e BRIDGWATER, 2004).

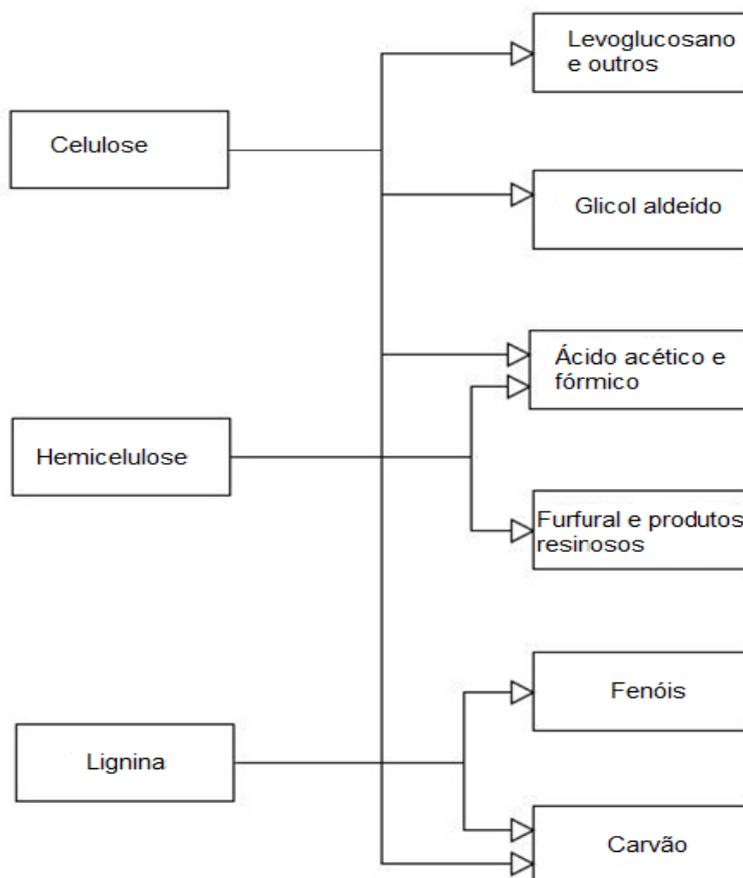
### 3.5 A TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA DA PIRÓLISE DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Segundo Pérez (2004), o processo de pirólise da biomassa lignocelulósica proporciona a quebra das ligações carbono-carbono e a formação de ligações carbono-oxigênio. Pode-se dizer que propiciam uma oxidação no primeiro momento e em um segundo momento uma redução, onde parte dos materiais é reduzida a carbono e a outra

parte sofre oxidação e hidrolização formando os fenóis, álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos, carboidratos e aldeídos.

A composição da biomassa apresenta um papel fundamental nos produtos da pirólise. Quando estes componentes são pirolisados separadamente eles fornecem produtos característicos, conforme apresentado na Figura 14, os quais serão estudados separadamente nos tópicos seguintes (GÓMEZ *et al.*, 2008; SANTOS *et al.*, 2011).

Figura 14- Principais produtos obtidos no tratamento térmico dos componentes da biomassa lignocelulósica.



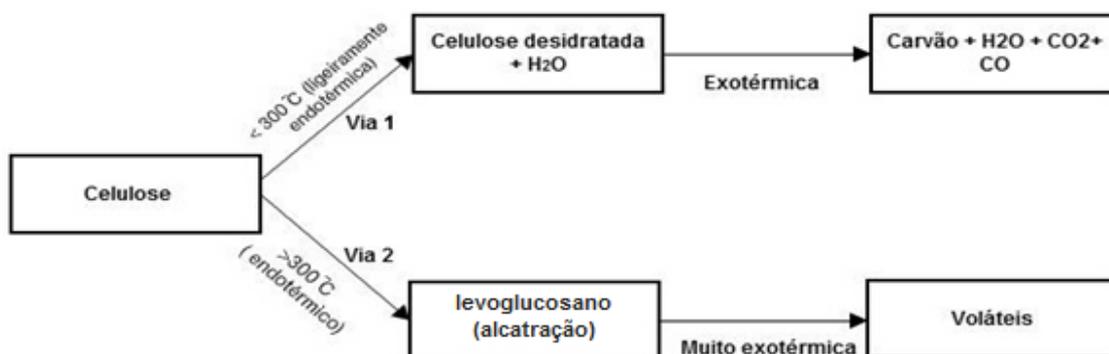
Fonte: Pérez, (2004).

### 3.5.1 Pirólise de celulose

Existem dois caminhos possíveis para o tratamento termoquímico da celulose: i) No primeiro caminho, com a predominância da temperatura inferior a 300°C, podem ocorrer as seguintes reações químicas: redução do peso molecular, o aparecimento de radicais livres, a oxidação, desidratação, descarboxilação e decarbonilação. Os

principais produtos são CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e um resíduo de carvão. ii) No segundo caminho, com temperatura superior a 300°C ocorre à decomposição da celulose e se inicia formação do alcatrão principalmente o levoglucosano. E à medida que a temperatura aumenta de 300°C a 500°C aumenta também a quantidade de produtos do alcatrão, que se volatilizam (BRIDGWATER, 1996; SADAKA, 2012; TOMÉ, 2012). O mecanismo simplificado da degradação da celulose está representado pela Figura 15.

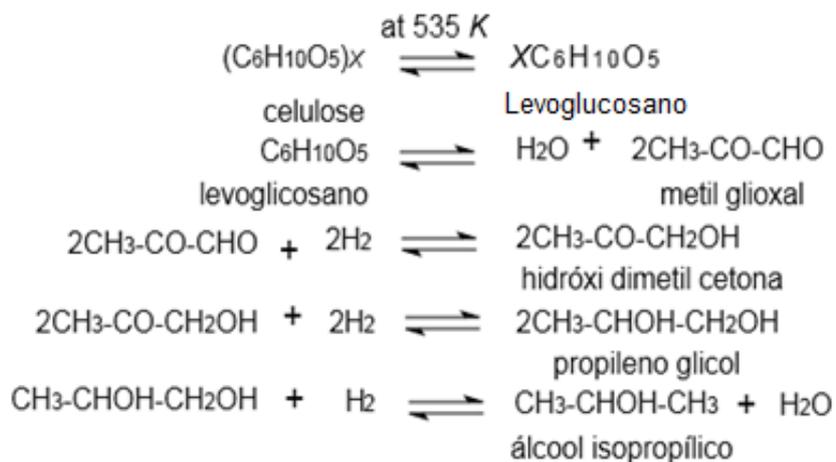
Figura 15- Mecanismo simplificado da degradação da celulose.



Fonte: adaptado de Bridgwater, (1996); Sadaka, (2012) e Tomé, (2012).

Segundo Demirbas (2000), a pirólise da celulose em condições de temperatura branda (máximo de 350 a 370°C) gera 62 a 72% de líquido e 10 a 18% de sólido. A fração líquida constitui-se basicamente de água; aldeídos, ácido acético, propiônico, acrílico e butírico; furano; dimetil cetona, butanodiona e metanol. O levoglucosano gera outros compostos que estão relacionados nas reações da Figura 16.

Figura 16- Compostos gerados a partir do levoglucosano.



Fonte: Demirbas, (2000).

O aumento da pressão durante a pirólise bloqueia a despolimerização, reduz a geração de gases combustíveis e aumenta o rendimento de alcatrão.

Em síntese, pode-se dizer que a celulose sofre fragmentação originando glicose que, em uma reação secundária, origina levoglucosano; este, por sua vez, origina moléculas menores, dando continuidade aos estágios da pirólise (DEMIRBAS, 2000; GÓMEZ *et al.*, 2008)

### 3.5.2 Pirólise da hemicelulose

A hemicelulose é o componente mais reativo da biomassa, decompõe no intervalo de temperatura de 225-325°C, levando à formação de furfural e derivado de furanos entre outros produtos de decomposição (DEMIRBAS, 2000; GÓMEZ *et al.*, 2008).

A instabilidade térmica da hemicelulose é provavelmente devido à falta de estrutura cristalina. A decomposição da hemicelulose na pirólise é postulada para ocorrer em duas etapas. A primeira é a desagregação do polímero em fragmentos solúveis em água, seguido por conversão para unidades monoméricas de decomposição e, finalmente, unidades de produtos voláteis. A hemicelulose produz mais gases, metanol e ácido acético e menos alcatrão do que a celulose (DEMIRBAS, 2000).

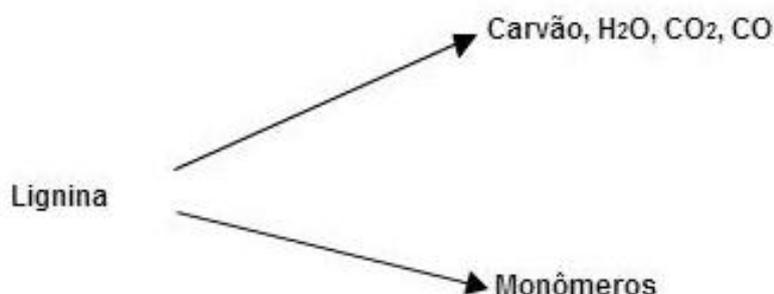
### 3.5.3 Pirólise de lignina

A lignina é o componente menos reativo da biomassa necessitando de temperaturas mais elevadas para a pirólise. Os produtos e a cinética da pirólise da lignina demonstram a complexidade de sua molécula, na qual diferentes unidades monoméricas estão unidas entre si por vários tipos de ligações etéreas e ligações C-C, que explica porque a pirólise da lignina não origina um produto principal, comparável com o levoglucosano obtido da pirólise da celulose. Em consequência, os modelos cinéticos que são válidos para a celulose não podem ser aplicados à decomposição térmica da lignina.

A pirólise da lignina produz carvão (85% de rendimento), alcatrão, destilado aquoso e gases. O resíduo do alcatrão é um mistura de compostos fenólicos, enquanto o destilado aquoso contém, entre outros compostos, água, metanol, ácido acético, e acetona (GÓMEZ *et al.*, 2008).

Segundo ANTAL JR.(1992, apud GÓMEZ e outros, 2008, p. 379), a lignina apresenta um mecanismo de pirólise com presença de pelo menos duas reações paralelas e competitivas (Figura 17).

Figura 17- Mecanismo simplificado da pirólise da celulose



Fonte: Anta Jr. e outros, (1992) apud Gómez e outros, (2008).

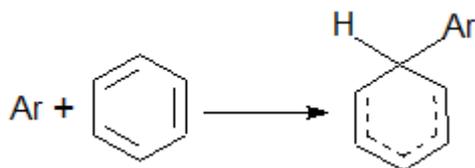
Demirbas (2000), relata que o termo lignina é usado para indicar complexos fenólicos, polímeros de fenil propanol ou protolignina que apresenta fórmula empírica  $C_9H_{8-x}O_2[H_2][< 1,0[OCH_3]_x]$ . Sua natureza aromática origina produtos como guaiacol. Compostos fenólicos provêm da quebra de unidades de fenil propano presentes na estrutura da lignina que também é portadora de éteres, álcool benzílico, siringil e guaiacil.

Sugere-se que fenóis e outros compostos aromáticos também possam ser formados por reações de recombinação e ciclização via condensação aldólica de fragmentos de  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_4$  gerados na degradação inicial. Em seguida, formam-se furanos, aldeídos e cetonas. A concentração de fenóis e hidrocarbonetos aromáticos diminui à medida que a concentração de aldeídos e cetonas aumenta, enquanto álcoois, ácidos, furanos e hidrocarbonetos alifáticos mantêm sua concentração aproximadamente inalterada.

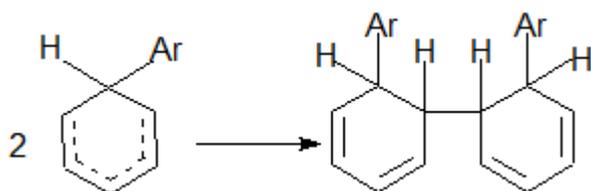
Os radicais arila podem reagir com anéis aromáticos através de reações de substituição originando compostos bifenílicos, conforme a equação 2.



O primeiro passo da polimerização envolve a etapa de ataque ao anel. Em seguida, ocorre a dimerização.



(Eq. 3)



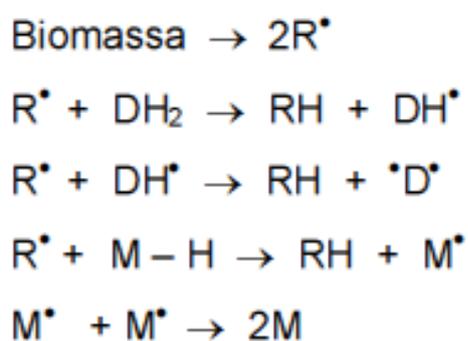
(Eq. 4)

Dimerização também ocorre entre dois radicais fenolato,  $\text{ArO}\cdot$ , como pode se observar na equação 5.



Logo em seguida, ocorrem reações de polimerização a partir de radicais livres ( $2\text{R}\cdot$ ) que se formam da biomassa, como apresentado na Figura 18. Estes radicais retiram hidrogênios de doadores ( $\text{DH}_2$ ) ou de frações com massa molecular elevada (M) alcançando, assim, sua estabilização.

Figura 18- Reações de polimerização a partir de radicais livres

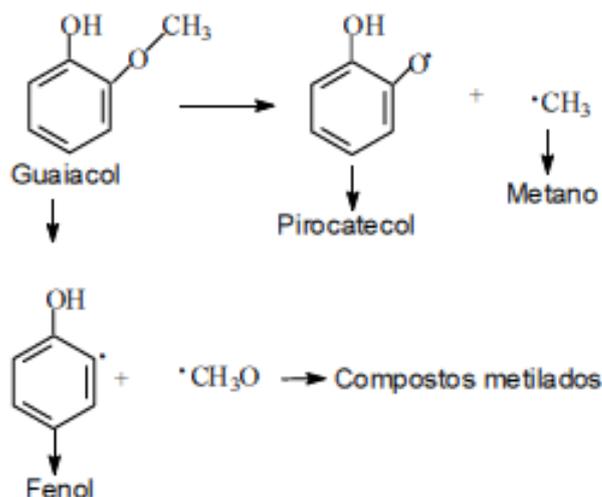


Fonte: Demirbas, (2000).

Após o rompimento de ligações C–O da lignina, ocorrem polimerizações e condensações originando componentes do bio-óleo. O radical metil formado pode

retirar H do guaiacol e originar metano e provavelmente também se liga a outro metil originando etano.

Figura 19- Mecanismo proposto para formação de radicais a partir do guaiacol.



Fonte: Demirbas, (2000).

Conforme o mecanismo proposto na Figura 19, o primeiro passo da reação é evidenciado pela dissociação monomolecular do guaiacol em radicais. A seletividade de formação pirocatecol é baixa menor que 20%. Óxidos de carbono presentes na fase gasosa podem ter sido originados pela quebra de moléculas de guaiacol.

### 3.6 AVALIAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA BIOMASSA USANDO ANÁLISE TÉRMICA

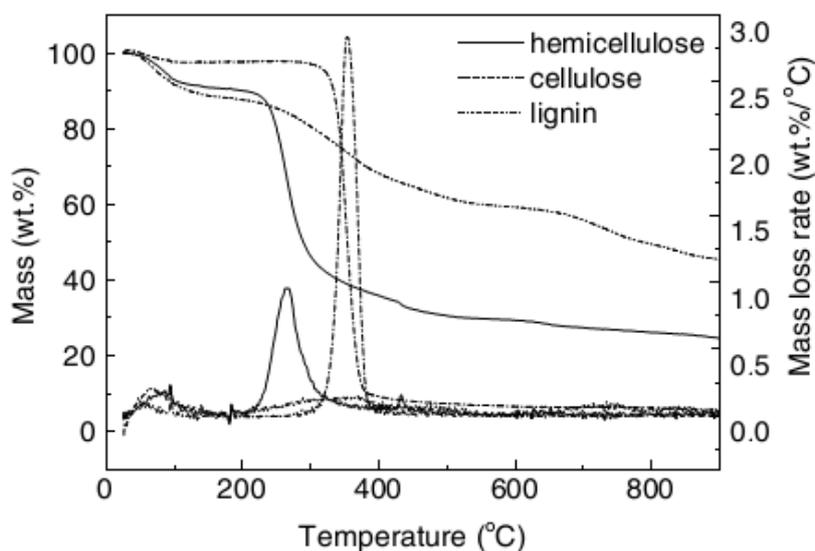
A análise térmica consiste de um conjunto de técnicas, tais como; Análise Termogravimétrica (ATG), Termogravimetria derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e outras, que permite medir mudanças de uma propriedade química ou física de uma substância, ou de um material em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

O estudo térmico de materiais sólidos permite observar uma curva típica de decomposição. A pirólise da biomassa pode ser dividida em quatro estágios: remoção de umidade (água adsorvida), decomposição da hemicelulose, decomposição da celulose e decomposição da lignina. O conhecimento das características destes três componentes é

essencial para o entendimento do processo de conversão térmica da biomassa durante a pirólise (YANG *et al.*, 2007; CAPONERO & TENÓRIO, 2012).

Para os componentes majoritários isolados, observa-se que cada componente principal da biomassa lignocelulósica apresenta características próprias no processo de decomposição e volatilização (perda de massa) com o aumento da temperatura. Esta diferença de perfil leva a um processo complexo de decomposição térmica da biomassa o que torna difícil a avaliação do perfil cinético do processo. A hemicelulose começa a se decompor com maior facilidade com o processo se iniciando a partir da temperatura de 220 °C aproximadamente, este processo continua e acaba por se integrar ao processo de decomposição térmica da celulose que se inicia por volta de 315 °C. A lignina apresenta um processo de decomposição mais difícil e complexo ocorrendo lentamente por toda faixa de temperatura até aproximadamente 600 °C (YANG *et al.*, 2007). A Figura 20 apresenta o perfil de decomposição térmica dos componentes isolados da biomassa.

Figura 20- Curvas Termogravimétricas para os componentes isolados dos materiais lignocelulósicos.



Fonte: Yang e outros, (2007).

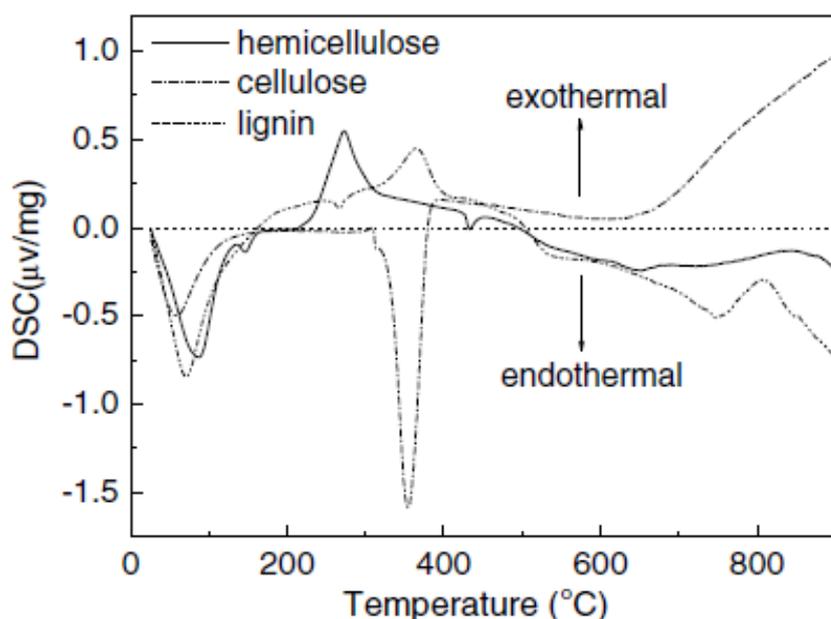
As curvas de DSC mostram informações quanto à propriedade de consumo de energia durante a decomposição térmica de cada componente da biomassa lignocelulósica, como apresentado na Figura 21. Os três componentes; celulose,

hemicelulose e lignina demonstram a mesma tendência em torno de 100°C. Apresentam um pico endotérmico, atribuído à remoção de umidade, quando a amostra é aquecida.

O perfil de DSC da celulose mostra um intenso pico endotérmico em aproximadamente 355°C, relacionado à volatilização rápida da celulose. Acima de 400°C apresenta um pico exotérmico relacionado com as diferentes reações da celulose durante a pirólise, de 500 a 700°C a curva de DSC da celulose se mostra estável, mas com o aumento da temperatura passa a ter um comportamento exotérmico, atribuído ao craqueamento de grupos funcionais de alguns resíduos de celulose.

Para a hemicelulose e lignina observam-se picos exotérmicos em 275 e 365°C que podem ser atribuídos à degradação de alguns resíduos gerados durante a pirólise destes dois componentes. Quando a temperatura de aquecimento foi superior a 500°C, os valores de hemicelulose e lignina diminuíram, indicando propriedades de reações endotérmicas. Na curva de DSC de pirólise da lignina observou-se um pico endotérmico em 750°C, relacionado à lignina secundária (YANG *et al.* 2007).

Figura 21- Curvas de DSC da celulose, hemicelulose e lignina.



Fonte: Yang e outros, (2007).

A apresentação do perfil de decomposição térmica dos componentes majoritários da biomassa isolados permite avaliar a natureza complexa dos processos que envolvem a fragmentação da biomassa para obtenção de substâncias complexas com elevado potencial químico agregado que precisa ainda ser explorado pela melhora na qualidade

do processo de pirólise e pela investigação da viabilidade econômica deste processo para produção de biocombustível. Para isto, neste trabalho foi realizada uma investigação do processo de pirólise usando técnicas como termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial, visando estabelecer um perfil cinético do processo.

Embora os ensaios aqui citados sejam realizados em uma condição muito diferente daquela empregada na planta de pirólise, alguns resultados poderão direcionar a realização dos processos na planta piloto. Para avaliar os parâmetros cinéticos do processo de decomposição térmica e realizar a caracterização da biomassa e do bio-óleo produzido, abaixo serão discutidas algumas das técnicas empregadas neste trabalho.

### 3.7 ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Segundo Gómez e outros (2008), no que se refere ao ponto de vista cinético, a pirólise da biomassa lignocelulósica é um processo muito complexo, pois os mecanismos das reações não são totalmente esclarecidos, já que é influenciada pela natureza do material lignocelulósico e pelas condições que são submetidos. Devido a estes fatores a pirólise a decomposição da biomassa geralmente é descrita por meio de modelos cinéticos. E cada um desses modelos cinéticos é expresso por uma função matemática.

O modelo cinético para a reação de decomposição térmica no estado sólido geralmente é determinado analisando-se os dados experimentais e utilizando-se a equação que promove um melhor ajuste da curva. Assim que o modelo cinético é determinado, a etapa seguinte é a determinação dos parâmetros cinéticos, os quais são frequentemente estipulados por métodos analíticos (YOSHIDA, 1993).

Com os resultados obtidos pela análise térmica, é possível prever o comportamento dos materiais em condições de temperatura constante (isotérmicas) ou em condições dinâmicas (não isotérmicas). Desta forma, são obtidas informações sobre energia de ativação, fator pré-exponencial, estabilidade oxidativa, envelhecimento, tempo de vida, além da possibilidade de poder otimizar os processos utilizados. Dentre os parâmetros obtidos no estudo cinético, os mais importantes são a energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ), onde a energia de ativação representa a barreira que deve ser transposta para que a reação tenha início e o fator pré-exponencial, em reações

homogêneas, está relacionado à frequência de colisões efetivas entre as moléculas reativas (MIRANDA, 2009).

De acordo Slopiecka e outros (2012), o modelo global de decomposição da biomassa assume que o fenômeno de volatilização admite uma única reação:



Onde os voláteis é a soma do gás e alcatrão e  $k$  é definido como a constante de velocidade de reação.

No geral, equação cinética pode ser descrita em função de  $k(T)$  e  $f(\alpha)$ :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde:

$\alpha$  = o grau de conversão do processo;

$t$  = tempo;

$T$  = temperatura;

$k(T)$  = constante de velocidade de conversão, dependente da temperatura;

$f(\alpha)$  = função que representa o modelo de reação.

A determinação do grau de conversão do processo é definida pela a equação 8.

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde  $m_0$ = massa inicial da amostra,  $m$ =massa da amostra no tempo ( $t$ ) e  $m_f$ =massa final da amostra.

Os parâmetros da reação cinética são baseados nos dados adquiridos na curva de TG, porque a variação da massa apresenta-se com maior confiabilidade no decorrer da conversão do reagente, havendo assim uma correlação entre a propriedade medida e o progresso da reação.

Ao monitorar a mudança da concentração do reagente, em função do tempo e da temperatura, podem-se determinar graficamente os valores do fator pré-exponencial a energia de ativação (ARAÚJO & MOTHÉ, 2003).

A dependência da constante de velocidade de conversão com a temperatura é

dada pelo a equação de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (Eq. 9)$$

A substituição da equação de Arrhenius, a equação 9 na equação 7, obtém a equação 10:

$$\frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (Eq. 10)$$

Onde A = fator pré-exponencial (s<sup>-1</sup>), Ea = energia de ativação (KJ /mol) e R = constante universal dos gases (8,314 J/mol.K).

A variação do grau de conversão do processo pode ser analisada como uma função da temperatura. Em experimento não isotérmico, em que a amostra é aquecida à taxa de aquecimento ( $\beta$ ), que possibilita aferir as mudanças das propriedades da amostra, constantemente.

Sabendo que  $\beta = dT/dt$ , fazendo o isolamento de dt e uma substituição na equação 10, tem-se a equação 11:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) dT \quad (Eq. 11)$$

Integrando-se a equação (11), obtém-se:

$$G(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) dT \quad (Eq. 12)$$

O mecanismo da reação é representado por G( $\alpha$ ) e o segundo termo da equação não possui solução analítica. Então, várias aproximações têm sido propostas e diferentes modelos cinéticos utilizados, com auxílio de técnicas termoanalíticas para determinar os parâmetros cinéticos (ARAÚJO & MOTHÉ, 2003; MIRANDA, 2009).

### **Métodos dos modelos livres não isotérmicos**

Existem vários métodos dos modelos livres não isotérmicos utilizados na determinação dos parâmetros cinéticos, que não levam em consideração a ordem da

reação como: Kissinger, Freeman, Carroll, Friedman, Coats, Ozawa-Flynn-Wall, Vyazovkin, entre outros.

Método de Ozawa-Flynn-Wall e o método Vyazovkin são Métodos isoconversionais, que se baseiam na conversão de um sinal (fluxo de calor ou perda de massa) em cada grau de conversão da decomposição da biomassa, sendo possível calcular os parâmetros cinéticos durante toda a decomposição térmica da amostra, com as aproximações feitas no segundo termo da equação 12 (SLOPIECKA *et al.*, 2012):

Estes métodos são aplicados a reações de sólidos mais complexas, com base em pelo menos três varreduras de temperatura em taxa de aquecimento diferente, fornecendo uma previsão sobre as energias de ativação de cada grau de conversão nas condições simuladas.

No método de Ozawa-Flynn-Wall, para o cálculo da integração da temperatura é usada a aproximação de Doyle (Doyle, 1961).

$$G(\alpha) = \frac{A}{\beta} 0,00484 \exp\left(-1,052 \frac{Ea}{RT}\right) \quad (Eq. 13)$$

Para tanto foi aplicado o logaritmo, isolado  $\beta$  e calculado  $\ln$  da equação 13, logo foi realizada a linearização resultando na equação 14:

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{AEa}{RG(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{Ea}{RT} \quad (Eq. 14)$$

Para o método de Vyazovkin, a aproximação de Coats-Redfern é usada para a integração da temperatura e a equação é convertida a:

$$G(\alpha) = \frac{A}{\beta} \cdot \frac{RT^2}{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (Eq. 15)$$

Aplicando o logaritmo e rearranjando a equação obtêm-se:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \left[\ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \ln G(\alpha)\right] - \frac{E}{RT_\alpha} \quad (Eq. 16)$$

A energia de ativação será obtida a partir da regressão linear dos gráficos de  $\ln\beta$  versus  $(1/T)$  para o método de Ozawa-Flynn-Wall ou  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $(1/T)$  para o método de Vyazovkin, para vários graus de conversão.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Amostras, gases e reagentes utilizados

Amostras e os gases utilizados durante os procedimentos experimentais foram:

- ✓ Bagaço de cana-de-açúcar obtido do processo de produção de açúcar e álcool da usina Grupo JL Triálcool localizada no município do Canápolis;
- ✓ Bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar;
- ✓ Hélio fornecido pela White Martins (pureza 99,999 %);
- ✓ Ar sintético fornecido pela White Martins (pureza 99,999 %);
- ✓ Oxigênio fornecido pela White Martins (pureza 99,999 %);
- ✓ Nitrogênio fornecido pela White Martins (pureza 99,999 %);
- ✓ Substâncias químicas: álcool metanol P.A. (VETEC), tolueno P.A. (SIGMA-ALDRICH), éter etílico P.A. (VETEC) e diclorometano P.A. (VETEC).

#### 4.1.2 Equipamentos utilizados

Para este trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- ✓ Mufla Microprocessado Lucadema - LUCA2000E-DMRP.
- ✓ Estufa Esterilização e Secagem Odontobrás - Modelo EL 1.3
- ✓ Analisador Termogravimétrico – Shimadzu DTG 60;
- ✓ Calorímetro Exploratório Diferencial – TA Instruments, modelo DSC 2010;
- ✓ Espectrofotômetro de Infravermelho – Shimadzu IR Prestige-21 FTIR Spectrophotometer;
- ✓ CHNS/O 2400 Perkin Elmer (Composição elementar);
- ✓ Rota vapor *fixatom*;
- ✓ Cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-2010, acoplado a um espectrômetro de massa QP 2010 Plus (CG/EM);

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Análise imediata

Para a análise imediata (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo), foram utilizados métodos descritos pelas normas ASTM E871-82, E872-82, E1534-93 e D3172. A análise de umidade foi determinada pelo cálculo da perda de massa em uma estufa, Figura 22, a uma temperatura de 110°C por 6 horas. Esse procedimento foi baseado no método ASTM E871-82. Para o teor de voláteis foi utilizado o método ASTM E872-82 com adaptação para mufla, Figura 23, onde a amostra foi submetida à temperatura de 950°C por 7 minutos em cadinho com tampa. O teor de cinzas foi determinado baseado nos métodos ASTM E1534-93 em que a amostra ficou 4 horas em uma mufla aquecida a 700°C. A análise de carbono fixo foi determinada por diferença utilizando as análises anteriores de acordo com o método ASTM Standard D3172.

Figura 22 - Estufa utilizada para o cálculo da umidade.



Fonte: Vidal, (2013).

Figura 23- Mufla (teor de voláteis).



Fonte: Hexasystems, (2013).

#### 4.2.2 Análise elementar

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio foram determinados utilizando um equipamento CHNS/O 2400 Perkin Elmer (Figura 24).

O teor de oxigênio foi determinado por diferença, conforme a Equação 17:

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \text{cinzas}) \text{ (Eq. 17)}$$

Figura 24- CHNS/O 2400 Perkin Elmer para análise elementar.



Fonte: Welltech Enterprises, Inc., (2013).

#### 4.2.3 Determinação do poder calorífico

Visando avaliar a adequação do bio-óleo à categoria de combustíveis foi feita a medida de poder calorífico. Este ensaio foi realizado também para a biomassa.

O poder calorífico foi determinado em uma bomba calorimétrica IKA C2000, Figura 25, baseado no método NBR 8633/NBR 11956. O poder calorífico é a quantidade de energia liberada na queima completa de uma amostra de combustível.

Figura 25- Bomba calorimétrica IKA C2000



Fonte: Labcontrol, (2013).

#### 4.2.4 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de bagaço de cana-de-açúcar foram submetidas à análise de espectrometria de absorção da região do infravermelho, Figura 26, para a determinação dos grupos funcionais presentes na biomassa.

As condições de determinação do espectro foram as seguintes:

- ✓ Pastilhas de KBr (1:100 m/m);
- ✓ Número de Varreduras: 32
- ✓ Resolução: 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 26- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).



Fonte: Mason Technology, (2013).

#### 4.2.5 Quantificação da lignina

Para determinação da lignina foi seguido o procedimento padrão TAPPI T 222 om-98.

A metodologia é descrita a seguir: 1,0 g da amostra foi transferida para um balão onde foram adicionados 15,0 mL de ácido sulfúrico (72%), lentamente e em agitação. A amostra foi então mantida durante 2 horas em um banho à temperatura ambiente (25°C) em agitação.

Ao conteúdo do balão foram então adicionados 560,0 mL de água destilada. O sistema foi colocado em refluxo a uma temperatura de 100°C, para que não ocorresse perda de água por evaporação, e conseqüentemente, alteração na concentração da solução de ácido. Após 4 horas, o sistema foi deixado em repouso para a sedimentação do material insolúvel. Este material foi filtrado em funil de placa porosa, previamente tarada, e lavado com 500,0 mL de água destilada quente. Em seguida, foi seco em estufa a 105°C, por 12 horas, e pesado para quantificação do resíduo insolúvel (lignina Klason).

#### 4.2.6 Obtenção da holocelulose, hemicelulose e celulose

A holocelulose, hemicelulose A e B e celulose foram determinados pelo método descrito por Browning (1967) apud Lima e outro, (2007). O procedimento foi realizado da seguinte forma: 5,0 g da amostra foram colocados em um balão e adicionou-se 100,0 mL de água destilada. O balão foi colocado em banho-maria, a 75°C e adicionou-se 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o balão para não ocorrer à perda do gás cloro produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavada com água destilada a 5 °C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada. O funil com o resíduo fibroso foi então seco em estufa a 105 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

Para obtenção da quantidade de celulose foi transferido 3,0 g de holocelulose para um erlenmeyer de 250,0 mL, adicionou-se 100,0 mL de solução de KOH (5%) e fez-se uma atmosfera inerte pela passagem de gás nitrogênio, durante os cinco minutos

iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O erlenmeyer foi vedado, e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi então filtrada em funil de placa porosa, lavada com 50,0 mL de solução de KOH (5%) e em seguida com 100,0 mL de água destilada. O filtrado foi então recolhido em um erlenmeyer de 1,0 L e precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer), obtendo-se assim a hemicelulose A.

Para a obtenção da hemicelulose B, o resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o erlenmeyer de 250,0 mL. O mesmo procedimento para a obtenção da hemicelulose A foi repetido utilizando solução de KOH (24 %). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, utilizou-se 25,0 mL de solução de KOH (24%), 50,0 mL de água destilada, 25,0 mL de ácido acético (10%) e 100,0 mL de água destilada, respectivamente. O filtrado recolhido em erlenmeyer de 1,0 L foi precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer), obtendo-se assim a hemicelulose B. Após a extração dos componentes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. O resíduo foi então lavado com 50,0 mL de acetona, seco a 105 °C, e pesado. Esse resíduo é denominado celulose.

#### 4.2.7 Análise termogravimétrica (ATG)

As condições de análise utilizadas neste trabalho para avaliar a perda de massa em função da temperatura em um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu DTG 60, Figura 27, foram:

- ✓ Razões de aquecimento: 5, 10 e 20°C/min;
- ✓ Atmosferas: inerte (gás N<sub>2</sub>) e ar sintético
- ✓ Fluxo de gás: 30 ml/min;
- ✓ Massa da amostra: aproximadamente 5 mg;
- ✓ Faixa de temperatura: 30 a 600°C.

Figura 27 – Analisador termogravimétrico Shimadzu DTG 60.



Fonte: Jenck S.A., (2013).

#### 4.2.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi utilizada com o objetivo de determinar as transições térmicas e o calor requerido para a conversão do bagaço de cana-de-açúcar. Para estas análises foi utilizado um Calorímetro Exploratório Diferencial, Figura 28.

As condições experimentais foram:

- ✓ Razões de aquecimento: 10°C/min;
- ✓ Atmosferas: inerte (gás He)
- ✓ Fluxo de gás: 50 ml/min;
- ✓ Massa da amostra: aproximadamente 5 mg;
- ✓ Faixa de temperatura: 30 a 600°C.

Figura 28 – Calorímetro exploratório diferencial DSC 2010.



Fonte: a autora, (2013).

#### 4.2.9 Matéria-prima

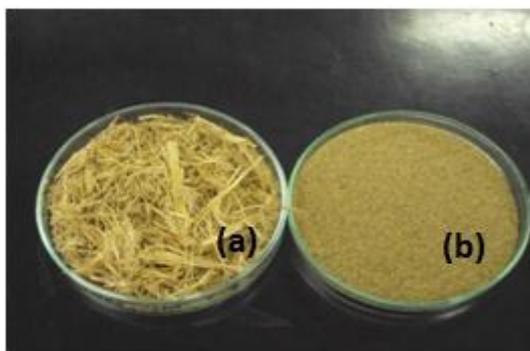
O bagaço de cana-de-açúcar, resíduo do processo de produção de álcool da usina Grupo JL Triálcool, Foi empregado nas etapas de caracterização e produção do bio-óleo. Para o preparo do bio-óleo, o bagaço de cana-de-açúcar foi inicialmente seco a temperatura ambiente com uma umidade próxima de 10% e sua granulometria reduzida, diâmetro de partícula ( $dp$ )  $< 0,42$  mm, com o uso de um moinho de martelo (Figura 29) para estocagem. Observam-se duas amostras da biomassa na Figura 30, onde (a) é o aspecto da amostra fornecida pela usina grupo JL Triálcool e (b) é o aspecto da amostra com a granulometria reduzida pelo moinho de martelo para a produção do bio-óleo na planta piloto de pirólise rápida (fabricado pela Bioware) em reator de leito fluidizado, com operação de 15-30 kg/h em uma temperatura que varia de 400-500 °C.

Figura 29- Moinho de martelo



Fonte: a autora, (2013).

Figura 30- Bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: a autora, (2013).

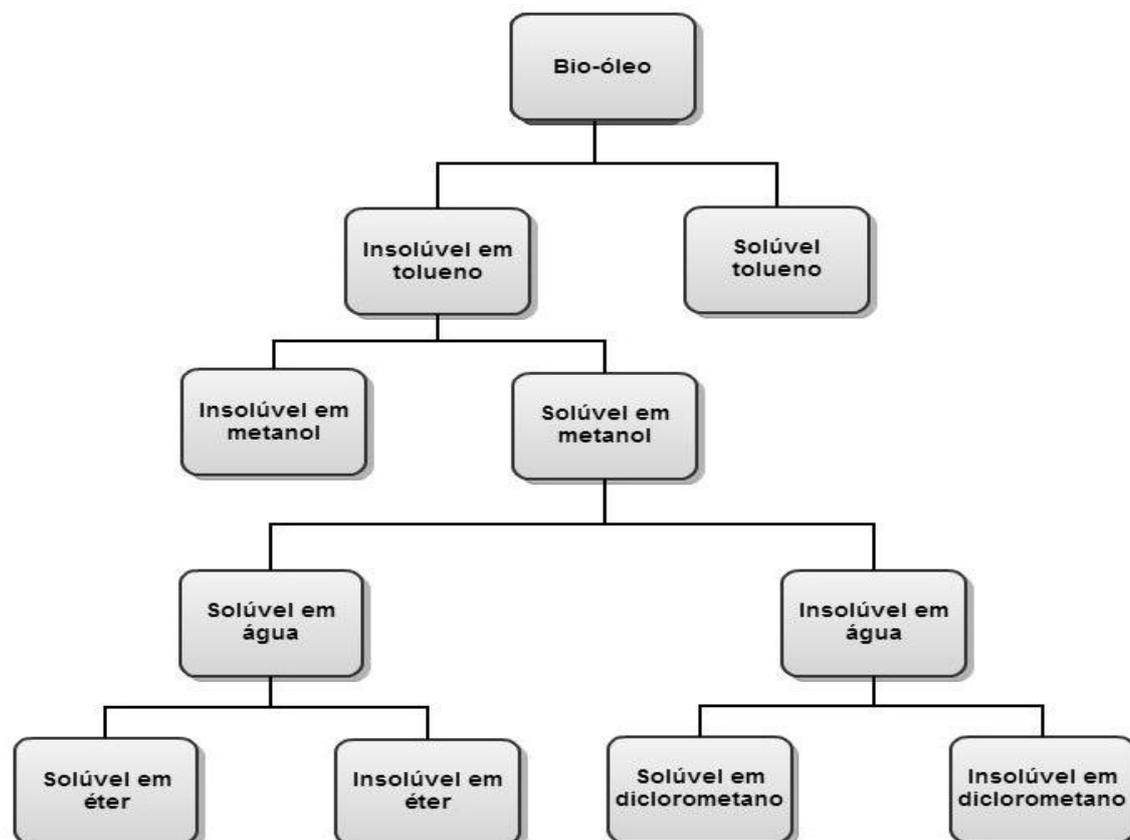
#### 4.2.10 Caracterização química do bio-óleo em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM)

A metodologia utilizada para o caracterização química do bio-óleo é apresentada no fluxograma da Figura 31(a), e foi realizada com base no que foi desenvolvido por Perez e outros (2007). Uma amostra de bio-óleo de 5,0 g foi adicionada a 50,0mL de tolueno, sob agitação constante. A mistura foi em seguida filtrada para separar os materiais em suspensão na fração solúvel em tolueno através de papel de filtro Framex 389<sup>3</sup> (faixa azul), o mesmo utilizado em todas as filtrações. A fração insolúvel em tolueno foi solubilizada com 100,0 mL de álcool metílico e filtrada, a fim de remover os sólidos. O filtrado foi levado para o rota-vapor para eliminação das substâncias de baixo peso molecular. O resíduo seco foi solubilizado novamente em álcool metílico (5,0 mL de álcool metílico por 1,0 g de resíduos). A 10,0 g da mistura foi adicionado em 200,0 mL de água destilada gelada sob agitação. A fração insolúvel em água foi removida por filtração. O resíduo sólido foi lavado com água destilada durante 1 h, em seguida, foi posteriormente extraída com diclorometano até que o filtrado ficasse transparente. O sólido remanescente no filtro foi seco a 105°C durante 12 horas. A fração solúvel em água foi novamente extraída com 150,0 mL de éter etílico em funil de separação. A fração solúvel em éter etílico e fração solúvel em diclorometano foram evaporadas em um evaporador rotativo na temperatura de 40°C, também para eliminação de substâncias de baixa massa molecular.

Uma pequena fração das amostras obtidas no fracionamento do bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar foi analisado em cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM), utilizando um cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-2010, acoplado a um espectrômetro de massa QP 2010 Plus, Figura 31(b). A coluna utilizada foi a Rtx®1701 (14 % cyanopropylphenyl/ 86% dimethyl polysiloxane), 60m x 0,25 mm, 0,25µm, Restek, utilizando hélio como gás de arraste a uma vazão de 3,0 ml/min. A temperatura programada da coluna foi de 45°C por 4 min, de 45 a 235°C com uma taxa de aquecimento de 3°C/min e mantida esta temperatura por 13 min. A temperatura do injetor e detector foi de 250°C e 235°C, respectivamente. As amostras foram diluídas em metanol, com fator de diluição de 1:100, injetadas com split de 1:50 e volume de injeção de 5µl.

Figura 31- Caracterização química do bio-óleo: (a) Fluxograma do fracionamento do bio-óleo e (b) Cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-2010, acoplado a um espectrômetro de massa QP 2010 Plus.

(a)



Fonte: Perez e outros, (2007).

(b)



Fonte: a autora, (2013).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BCA)

Neste tópico é apresentada a caracterização da biomassa empregada para a produção de bio-óleo no processo de pirólise.

#### 5.1.1 Composição, análise elementar, imediata e o poder calorífico.

Na Tabela 6 é apresentada a composição dos componentes majoritários do bagaço de cana-de-açúcar empregado neste trabalho.

Tabela 6-Composição das fibras lignocelulósicas do BCA.

% em massa da Biomassa seca	% Lignina	% Celulose	% hemicelulose
Bagaço de cana*	24,7	45,0	24,8
Bagaço de cana	25,8	50,0	25,0

Fonte: \*VIEIRA e outros, (2007).

O bagaço de cana-de-açúcar apresentou elevada porcentagem de celulose que varia em geral entre 40 a 50%, como pode ser observado na Tabela 6 para os dados obtidos neste trabalho e no trabalho de Vieira e outros (2007), que foi realizado no Grupo de Reciclagem de Polímeros, com o bagaço de cana-de-açúcar de outra fonte. Pode-se observar que as porcentagens de celulose 50,0%, hemicelulose 25,0% e lignina 25,8% foram próximas aos encontrados na literatura para o bagaço de cana-de-açúcar, e estas variações nos valores podem ser devido ao local de cultivo e safra da biomassa. É importante salientar que tanto as propriedades físicas como as propriedades químicas da biomassa apresentam um papel fundamental nas propriedades finais do bio-óleo que será produzido, este fato pode ser exemplificado em dois aspectos: i) biomassa com elevada porcentagem de água: pode levar a produção de grande quantidade de extrato ácido com redução da qualidade do bio-óleo, além de tornar inviável e oneroso o processo pela demanda maior de energia e tempo despendido para a secagem da biomassa; ii) e o elevado teor de lignina leva a uma maior formação de sólidos de carvão, (aspecto que será discutido mais adiante) levar a formação de maior teor de sólidos (carvão), é um aspecto indesejável considerando que o presente estudo visou mostrar o potencial na produção de bio-óleo, justificando a caracterização inicial da

biomassa empregada.

A Tabela 7 apresenta os resultados de análise elementar, análise imediata e o poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 7- Análise elementar, análise imediata e poder calorífico do BCA.

<b>Propriedade física analisada</b>	<b>BCA</b>	<b>*BCA</b>	<b>**BCA</b>
<b>Análise elementar</b> (%p/p)			
Carbono (C)	46,43	47,43	50,3
Hidrogênio (H)	5,77	5,21	6,3
Nitrogênio (N)	0,30	0,48	0,3
Enxofre (S)	-	-	0,07
Oxigênio (O) por diferença	43,82	44,68	43,1
<b>Análise Imediata</b> (%p/p)			
Umidade	8,0	7,8	6,8
Material Volátil	81,8	79,4	76,9
Carbono fixo	14,5	10,1	17,8
Cinza	3,7	2,7	5,3
<b>Poder calorífico</b>	15,9	-	17,5

\*Fonte: OUNAS e outros, (2011).

\*\*Fonte: ABOYADE e outros, (2002).

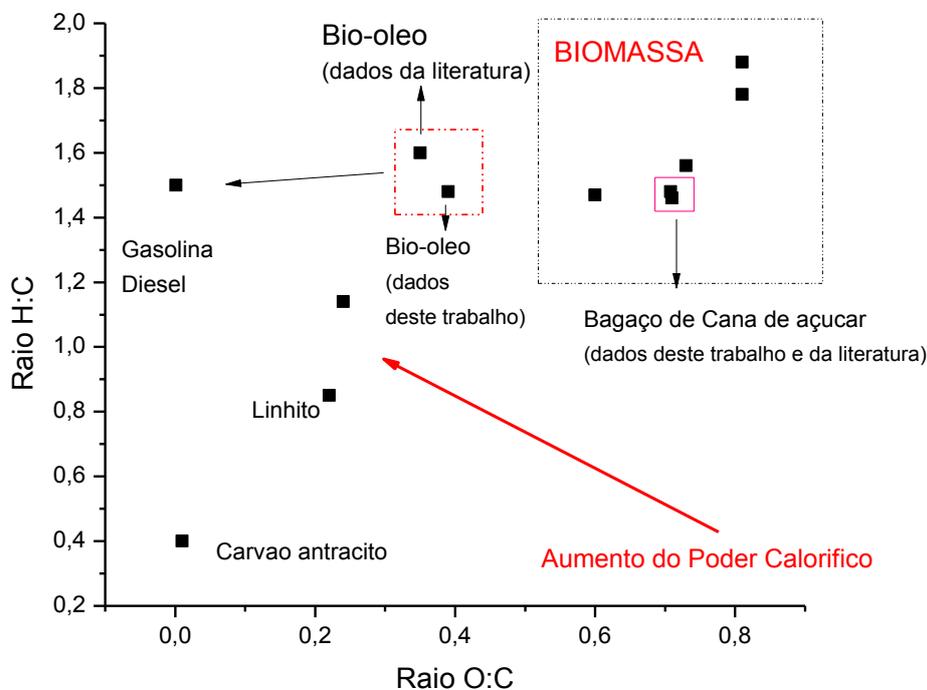
O bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho apresentou 46,43% de carbono, 5,77% de hidrogênio, 43,82% de oxigênio e 0,30% de nitrogênio em massa de biomassa seca. A diferença observada entre os resultados apresentados na literatura e aqueles obtidos neste trabalho pode estar relacionada às condições climáticas e geográficas das várias regiões onde o bagaço de cana-de-açúcar foi cultivado. Os resultados apresentados, no entanto, são próximos, como pode ser observado através dos valores obtidos por Aboyade e outros (2011), reportados na Tabela 7. A razão entre os átomos de C, H, O e N, em relação ao carbono para o BCA caracterizado neste trabalho estão de acordo com a fórmula  $CH_{1,48}O_{0,71}N_{0,0054}$ . O resultado obtido por Aboyade e seu colaboradores está de acordo com a fórmula  $CH_{1,49}O_{0,64}N_{0,005}$ .

As razões H:C e O:C fornecem informações relevantes quanto ao potencial do emprego da biomassa na produção de combustíveis. Elevados teores de O e H comparados ao teor de carbono, reduz o valor energético de um dado combustível devido à menor quantidade de energia contida nas ligações C – O e C – H em relação às ligações C – C (MCKENDRY, 2002).

A relação entre o poder calorífico de várias biomassas e de combustíveis sólidos e líquidos pode ser observada no diagrama de Van Krevelen apresentado na

Figura 32.

Figura 32- Diagrama de Van Krevelen.



Fonte: adaptado de Senoz & Kaymar, (2006); Asadullahe outros, (2007); Mirada e outros, (2012).

A biomassa tem maior conteúdo de oxigênio e hidrogênio em comparação à quantidade de carbono, este fato pode ser observado no diagrama de Van Krevelen na região ressaltada no gráfico onde se observou maior relação H:C e O:C quando comparado a outros combustíveis sólidos como o carvão antracito que possui menores valores das razões H:C e O:C. O poder calorífico do carvão antracito é de cerca de 30,8 MJ/kg enquanto para a biomassa este valor varia entre 14 a 22 MJ/kg, sendo este valor igual a 15,9 MJ/kg para o bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho. O bio-óleo obtido a partir da biomassa deve possuir maior poder calorífico devido à fragmentação das macromoléculas presentes na biomassa em moléculas de menor tamanho com maior potencial energético das ligações carbono-carbono, o que pode ser observado no diagrama de Van Krevelen para as razões H:C e O:C para o bio-óleo obtido a partir de dados da literatura e deste trabalho.

O teor de cinzas no bagaço de cana-de-açúcar foi de 3,7%, sendo superior ao

valor encontrado por Ounas e outros (2011), de 2,7%. Entretanto foi inferior ao bagaço de cana-de-açúcar estudado por Aboyade e outros (2002), que foi de 5,3%, ao observado para algumas fontes lignocelulósicas como a casca de arroz que foi de 13,6% no estudo realizado por Zhaosheng e outros (2008). O aumento do teor de cinzas pode causar perda de energia no processo e sua presença afeta também a transferência de calor no reator pirolítico, interferindo na produção do bio-óleo (STREHLER, 2000 apud KLAUTAU, 2008).

Nas cinzas estão presentes vários elementos, dentre eles, os metais alcalinos. Para Scott e outros (2001), os metais alcalinos presentes na biomassa catalisam as reações de decomposição da biomassa durante o processo de pirólise gerando fragmento de monômeros, despolimerização, desidratação da celulose presente na biomassa, formando hidroxiacetaldeído (glicol aldeído), ácido acético, acetol (hidroxiacetona), entre outros, interferindo na qualidade do BO. Já, segundo Yaman, (2004), durante a pirólise da biomassa, estes compostos inorgânicos, especialmente K e Ca, podem catalisar as reações de decomposição da biomassa formando fuligem de carvão, que acabam difundindo no bio-óleo, como partículas submicrométricas suspensas afetando também a sua qualidade.

O teor de umidade encontrado no bagaço de cana-de-açúcar analisado foi de 8,03%, próximo ao valor citado por Ounas e outros (2011), que foi de 7,8%. O bagaço de cana-de-açúcar encontrado na usina de produção de açúcar e álcool pode chegar a uma umidade de cerca de 50%. Após a secagem no sol ao ar livre, o ideal é que a umidade da biomassa seja inferior a 10% para ser transformada em biocombustível através da pirólise, para evitar a água no bio-óleo produzido, já que a presença de água interfere no valor do poder calorífico da biomassa e do bio-óleo (ASADULLAH *et al.*, 2007) e acarreta em custos de produção. Este aspecto pode ser avaliado considerando que a evaporação de água é um processo altamente endotérmico, embora o processo de combustão da biomassa libere calor (no caso do emprego de biomassa de sacrifício) para a manutenção de um processo de pirólise auto térmica, parte deste calor será empregado no processo de decomposição térmica da biomassa (parte que será convertida em bio-óleo) e na evaporação da água adsorvida na biomassa, diminuindo a viabilidade energética do processo.

Observou-se que os valores de carbono fixo 14,5% e material volátil 81,8% foram superiores ao citado por Ounas e outros (2011), que foram de 10,1% e 79,4%, sendo o material volátil muito importante no processo termoquímico na ignição e no

processo inicial da combustão (CORTEZ *et al.*, 2008). É importante salientar que os voláteis são produzidos principalmente em decorrência da decomposição da celulose e da hemicelulose, sendo formados por gases não condensáveis e gases condensáveis que formarão predominantemente o bio-óleo. O carbono fixo é o sólido restante do processo de volatilização da biomassa excluindo as cinzas, sendo este derivado predominantemente da lignina, que favorece a produção de carvão. Portanto, elevada porcentagem de celulose e de hemicelulose na biomassa pode favorecer o aumento do rendimento na produção de bio-óleo.

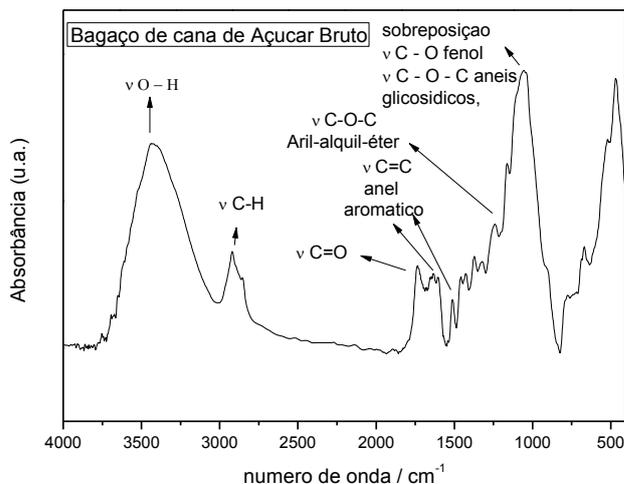
O poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar estudado neste trabalho foi de 15,93 MJ/kg. Segundo Aboyade e outros (2002), o poder calorífico para o bagaço de cana-de-açúcar estudado por ele e seus colaboradores foi de 17,5 MJ/kg para uma umidade de 6,8%. A diferença do poder calorífico obtido no presente estudo ser um pouco menor, quando comparado com o da literatura, pode estar associado ao teor da umidade de 8,03% que é superior. Este fato reforça a necessidade de controlar a umidade da biomassa antes do processo de termo conversão.

Considerando os aspectos discutidos acima, o bagaço de cana-de-açúcar é uma fonte lignocelulósica viável para produção de bio-óleo.

### **5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho.**

Os principais grupos funcionais e tipos de ligações presentes no bagaço de cana-de-açúcar bruto podem ser identificados através da espectroscopia na região do infravermelho conforme observado na Figura 33 e na Tabela 8.

Figura 33- Espectro de FTIR do BCA



Fonte: a autora, (2013).

O espectro do bagaçõ de cana-de-açúcar apresenta contribuições em relaçaõ aos grupos funcionais dos 3 componentes majoritários do bagaçõ de cana-de-açúcar (lignina, celulose e hemicelulose).

A natureza complexa dos materiais lignocelulósicos pode ser observada no espectro apresentado na Figura 33. Na regiãõ próxima a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , observa-se o estiramento da ligaçaõ O–H que pode estar associada às unidades de açúcares presentes na celulose e nas hemiceluloses, como anidroglicose na celulose e uma série de unidades de açúcares presentes nas hemiceluloses tais como glicose, manose, galactose, xilose e arabinose; ácido 4-o-metil glucorônico e ácido galacturônico. Além destes grupos existem contribuições dos grupos funcionais presentes na lignina (alcoóis coniferílico, sinapílico e p-cumarílico); a regiãõ em aproximadamente  $2900\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento do grupo C–H, associado a várias moléculas presentes nos componentes dos materiais lignocelulósicos; observa-se ainda as bandas em  $1730$  e  $1680\text{ cm}^{-1}$  associada ao estiramento C=O de ésteres e ácidos carboxílicos presentes em ligninas e hemicelulose. A natureza aromática das unidades moleculares presentes nas ligninas pode ser inferida através da presença das bandas em  $1620$ ,  $1600$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$  associada ao estiramento C=C do anel aromático,  $1240\text{ cm}^{-1}$  associada ao estiramento do grupo C–O–C das unidades de fenil propano das ligninas e bandas entre  $1180$  a  $1050\text{ cm}^{-1}$  associadas ao estiramento C–O–C dos anéis piranosídicos. A Tabela 8 resume as

observações feitas no espectro do bagaço de cana-de-açúcar (BILBA & OUENSANGA, 1996; YANG *et al.*, 2007).

Tabela 8- Os principais grupos funcionais presentes no BCA

Numero de onda (cm-1)	Grupos funcionais	Alguns componentes associados
3100-3600 (f)	Estiramento OH	Ácido, metanol
2925 (m) e 2860 (mf)	C-H <sub>n</sub> estiramento	Alil, alifático, aromático.
1722 (m) e 1703 (fr)	Estiramento C=O	Cetona e carbonila
1632 (m)	Estiramento C=C	anel do benzeno.
1608 (mf)	Estiramento C=C	Esqueleto Aromático.
1552 (fr) e 1516 (m)	CO + aromático	Esqueleto Aromático.
1454 (mf) e 1402 (m)	CH	
1323-1333 (fr)	O-H, C-C, C=O	
1279 (m)		
1232 (m)	Estiramento C-O-C, C=O	aril-alquilo ligação éter
1170 (m)	C-O-C, O-OH	
1108 (fr)	OH	
1082 (mf)	C-O-C esqueleto vibracional	
1060 (mf)	Estiramento C-O e deformação C-O	C-OH (etanol)
700 900 (m)	C-H aromático	
700 400 (mf)	Estiramento C-C.	Hidrogênio aromático

(f) forte, (m) médio, (fr) fraco, e (mf), muito fraco.

Fonte: adaptado de Bilba & Ouensanga, (1996); Yang e outros, (2007).

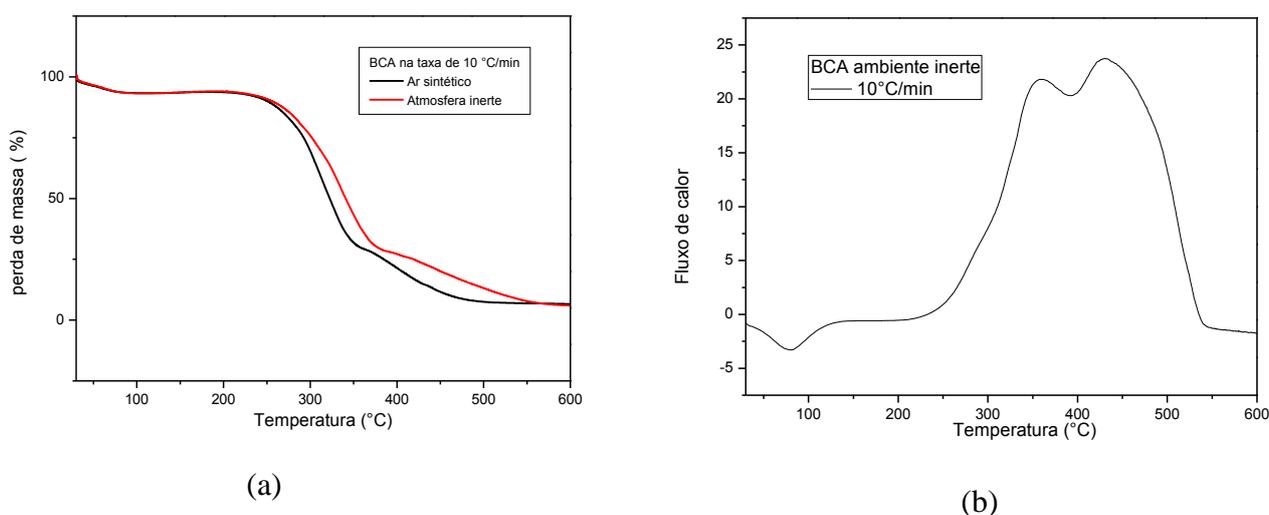
### 5.1.3 Avaliação das curvas termogravimétricas (ATG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para o melhor aproveitamento da biomassa é necessário um estudo preliminar sobre o comportamento térmico e avaliação dos parâmetros cinéticos durante o processo de decomposição. Diante deste fato, neste tópico, o comportamento térmico do bagaço de cana-de-açúcar foi avaliado através de duas técnicas: Análise Termogravimétrica (ATG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A análise termogravimétrica (ATG) em atmosfera inerte permite simular aproximadamente a pirólise, na ausência de oxigênio, que visa apenas à fragmentação das macromoléculas em moléculas menores com potencial para serem utilizadas na produção de energia. Entretanto, este processo não simula a condição experimental em uma planta de pirólise rápida, uma vez que a taxa de aquecimento é baixa e o tempo de residência é muito grande; no entanto, a termogravimetria permite compreender os processos de conversão termoquímica da biomassa considerando a natureza complexa de sua estrutura macromolecular.

O perfil das curvas termogravimétricas do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera inerte ( $N_2$ ) e em ar sintético para uma taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$ , pode ser observado na Figura 34 (a) e o perfil da curva de DSC para o bagaço de cana-de-açúcar na taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$  em atmosfera inerte (He) é apresentado na Figura 34 (b).

Figura 34- Curvas termogravimétricas do bagaço de cana-de-açúcar (a) e Curvas de DSC para BCA em atmosfera inerte(b).



Fonte: a autora, (2013).

Nas curvas termogravimétricas expostas na Figura 34 (a), observam-se três eventos nítidos de perda de massa: i) no primeiro evento em torno de  $100^\circ C$  a perda de massa de 7%, é atribuída à eliminação de água do bagaço de cana-de-açúcar. O teor de umidade observada através da curva termogravimétrica está próximo ao valor obtido através da análise imediata apresentada na Tabela 7. ii) O segundo evento entre  $200-360^\circ C$ , associado predominantemente à decomposição da hemicelulose e celulose. Neste evento também ocorre à quebra das ligações glicosídicas dos polissacarídeos, dando lugar a uma grande emissão de voláteis, compostos por vapores orgânicos como  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$ , verificando-se também a formação de vapores condensáveis constituídos de ácido acético, metanol e acetona. O alcatrão começa a se tornar predominante com o aumento da temperatura neste evento. iii) último evento, iniciado por volta de  $360^\circ C$  predomina a degradação térmica da lignina (YAMAN, 2004; GÓMEZ *et al.*, 2008; SANTOS *et al.*, 2011; ABOYADE *et al.*, 2011).

Um resíduo de aproximadamente 7% da massa foi observado a 600°C para as curvas termogravimétricas. Este resíduo corresponde a cinza da biomassa que pode ser constituída por óxidos metálicos de elementos como: cálcio, potássio, sódio, magnésio, silício, ferro e de fósforo (ZANDERSONS *et al.*, 1999; PÈREZ, 2004; ZHAOSHENG *et al.*, 2008).

Os eventos observados na curva termogravimétrica para o bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera inerte também são observados para o bagaço de cana-de-açúcar em ar sintético (Figura 34 (a)), entretanto observa-se um deslocamento das temperaturas com valores mais baixos indicando que o oxigênio favorece reações de combustão.

A pirólise em uma planta comercial como a usada neste trabalho, inicia o processo na presença de pequena quantidade oxigênio e as reações de combustão da biomassa reduzem o potencial energético dos produtos, como o bio-óleo.

Este aspecto é um dos pontos fundamentais na condição experimental para a realização dos processos de pirólise em escala piloto. Neste processo, parte da biomassa é empregada como material de sacrifício oferecendo a condição energética necessária para a manutenção do processo através da liberação da energia provocada pelas reações de combustão. Constata-se que, no processo de pirólise da biomassa existem reações endotérmicas e exotérmicas.

Neste sentido, o ensaio de DSC foi conduzido da temperatura ambiente até a temperatura de 600°C, com a finalidade de avaliar a viabilidade energética dos eventos térmicos observados para o bagaço de cana-de-açúcar. Na Figura 34 (b), da curva de DSC para bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera inerte, verificou-se que o primeiro evento é endotérmico, compreendendo da temperatura ambiente até por volta de 100°C e refere-se à absorção de calor pela biomassa para a liberação de água adsorvida no material lignocelulósico.

O pico exotérmico centrado em 350°C está relacionado com as reações que envolvem os três componentes (hemicelulose, celulose e lignina), sendo que o perfil resultante é predominantemente a degradação térmica que envolve a hemicelulose e a lignina (ESCALERA *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2011). Segundo Yang e outros (2007), a degradação térmica da celulose pura ocorre na temperatura próxima de 355°C, apresentando um evento endotérmico que não é observado na curva de DSC do bagaço de cana-de-açúcar. O último pico exotérmico na temperatura 425°C é atribuído à degradação térmica da celulose, lignina e a formação de resíduos sólidos (ESCALERA *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2011). Então, se verifica que os processos

exotérmicos da decomposição da biomassa podem garantir a autossuficiência do processo de pirólise. Entretanto, o controle deste processo ainda não é eficiente no sentido de garantir que este seja auto térmico e que os produtos obtidos, neste caso o bio-óleo tenha boa qualidade.

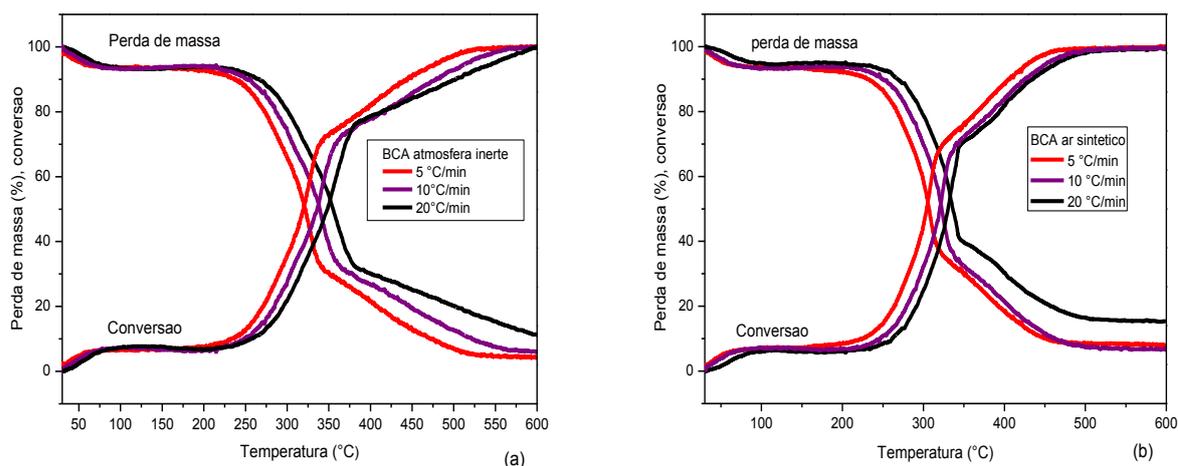
#### 5.1.4 Estudo cinético da biomassa pelo o método de Ozawa–Flynn-Wall (OFW) e método de Vyazovkin (V).

O estudo da cinética da biomassa tornou-se uma das referências para avaliar a viabilidade e o potencial energético da decomposição desta no processo de pirólise, para ser transformado em outros produtos.

As energias de ativação para as reações de decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar foram obtidas usando o método de Isoconversão aplicando o método de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e o método de Vyazovkin (V).

A Figura 35 apresenta as curvas termogravimétricas e o grau de conversão ( $\alpha$ ) da reação de decomposição do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera inerte e em ar sintético para três taxas de aquecimento.

Figura 35- Curvas de perda de massa e do grau conversão da decomposição: (a) BCA atmosfera inerte e (b) BCA ar sintético.



Fonte: a autora, (2013).

O estudo cinético baseou-se inicialmente no cálculo de cada grau de conversão da decomposição do bagaço de cana-de-açúcar, de 10% a 90% utilizando a equação 8 e os dados do TG nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min, gerando três curvas de grau de conversão da decomposição do bagaço de cana-de-açúcar, como pode ser observado na Figura 35(a) e 35 (b).

A Tabela 9 apresenta as temperaturas em kelvin, extraídas das taxas de aquecimento para cada grau de conversão da decomposição do bagaço de cana-de-açúcar, das curvas construídas nos gráficos da Figura 36 e 37.

Tabela 9- Dados obtidos do BCA a partir das curvas termogravimétricas.

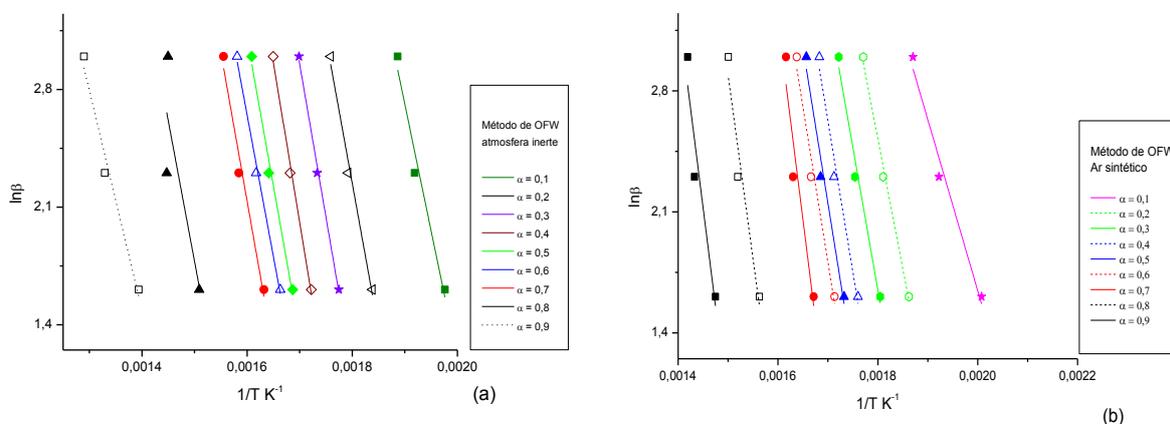
Taxa aquecimento (K min <sup>-1</sup> )		BCA atmosfera inerte			BCA ar sintético		
		5	10	20	5	10	20
T <sub>α</sub> (K) <sup>a</sup>	10%	507,32	521,31	529,17	499	520	543,8
	20%	544,05	558,08	568,55	537,03	552,05	564,74
	30%	563,53	576,92	588,69	554,23	569,86	580,77
	40%	580,69	594,95	606,18	568,07	583,88	594,25
	50%	592,82	609,3	621,53	577,24	593,26	603,55
	60%	601,37	618,39	632,4	583,64	600,12	610,59
	70%	612,81	630,36	642,92	598,31	613,47	618,95
	80%	663,22	691,06	686,49	640,12	658,31	666,3
	90%	775,8	752,27	717,49	678,06	698,17	708,65

<sup>a</sup> Temperatura correspondente a cada grau de conversão ( $\alpha$ )

Fonte: a autora, (2013).

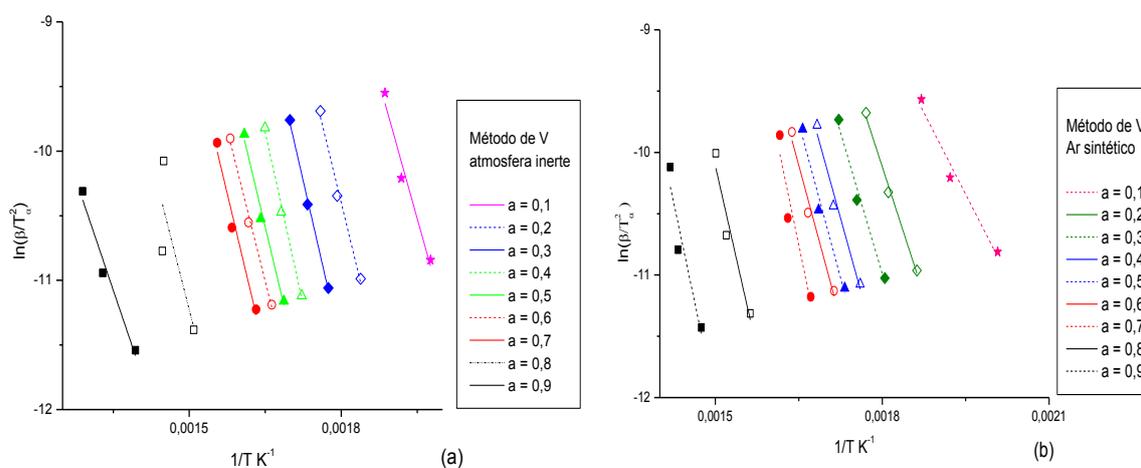
As Figuras 36 e 37 apresentam os ajustes lineares do gráfico de  $\ln \beta$  ( $\beta$ =taxa de aquecimento) versus  $1/T$  ( $T$ =Temperatura correspondente a cada grau de conversão) no método de Ozawa-Flynn-Wall e do gráfico de  $\ln (\beta/T^2)$  versus  $1/T$  no método de Vyazovkin, respectivamente, para obtenção da inclinação de cada reta para calcular as energias de ativação para cada grau de conversão do processo de decomposição do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera inerte e ar sintético. Com o valor da inclinação das retas foi possível calcular a energia de ativação pelo método de Ozawa-Flynn-Wall e método de Vyazovkin através coeficientes angulares da Equação 14 e da Equação 16.

Figura 36- Representações de  $\ln \beta$  versus  $(1/T)$ : (a) BCA em atmosfera inerte (b) BCA em ar sintético.



Fonte: a autora, (2013).

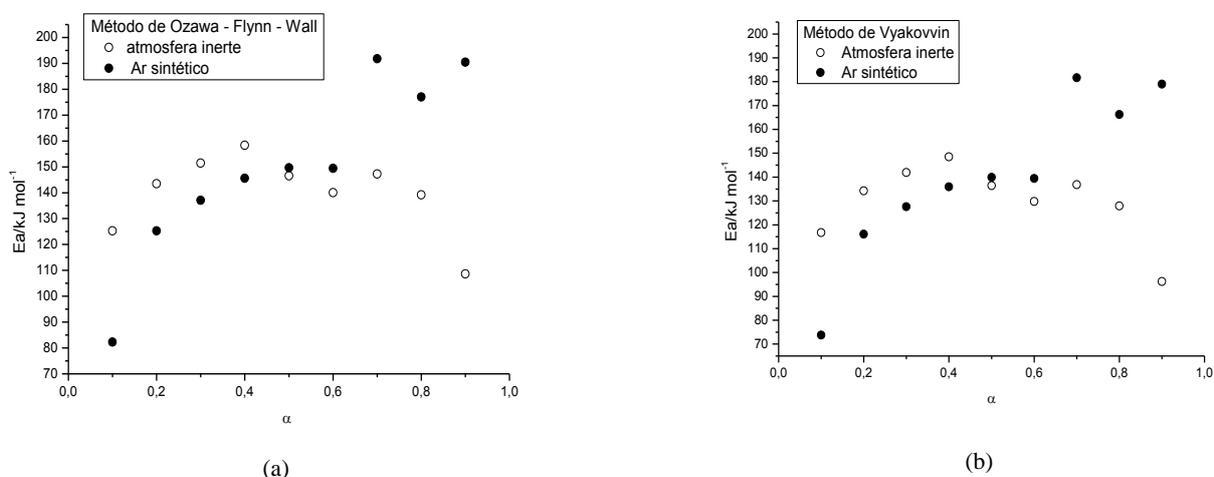
Figura 37- Representações de  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $(1/T)$ : (a) BCA em atmosfera inerte (b) BCA em ar sintético.



Fonte: a autora, (2013).

Os resultados obtidos pelo método de Ozawa-Flynn-Wall estão resumidos na Figura 38, onde se observa os valores da energia de ativação em função do grau de conversão da biomassa para atmosfera inerte e ar sintético em dois métodos distintos. Os valores da energia de ativação variaram entre 108 e 160  $\text{kJ mol}^{-1}$ , dependendo do grau de conversão ( $\alpha$ ) para atmosfera inerte e de 96 a 150  $\text{kJ mol}^{-1}$  em ar sintético.

Figura 38- Energia ativação do BCA em atmosfera inerte e em ar sintético: (a) Método de Ozawa-Flynn-Wall e (b) Método de Vyazovkin.



Fonte: a autora, (2013).

O comportamento da decomposição térmica dos materiais lignocelulósicos é amplamente conhecido e extremamente dependente da composição percentual dos componentes majoritários. Neste sentido, os cálculos da energia ativação ( $E_a$ ) são considerados como sendo dos pseudo-componentes formados.

Os diversos valores para  $E_a$  podem ocorrer devido à complexidade das diferentes reações químicas e das diferentes transformações físicas da biomassa no tratamento termoquímico (OURNAS *et al.*, 2011).

Observam-se nitidamente duas regiões na Figura 38 (a). Pode-se atribuir a formação das duas regiões à contribuição dos componentes majoritários da biomassa.

Na primeira região entre 10 e 40% de conversão, em atmosfera inerte observou-se que o processo apresentou os valores mais baixos de  $E_a$  que aumentaram à medida que a conversão da degradação do material lignocelulósico aumentou. Esta região coincide com o evento de decomposição da hemicelulose. O aumento da  $E_a$  pode estar relacionado ao início de decomposição da celulose, um polímero natural semicristalino de massa molecular elevada em comparação à hemicelulose e, portanto menor acessibilidade. Observa-se na sequência do processo que os valores de  $E_a$  diminuem quando a decomposição da lignina passa a ser uma etapa fundamental (ABOYADE *et al.*, 2011; OUNAS *et al.*, 2011).

Para o processo realizado em ar sintético observa-se que a energia de ativação para a reação de decomposição apresenta valores inferiores aos obtidos para o processo

em atmosfera inerte para a conversão entre 10 a 40%. Um dos fatores que explica a diminuição da energia de ativação é o fato do oxigênio atuar nas reações de combustão da biomassa, sendo a hemicelulose mais acessível que a celulose. No entanto, para a decomposição térmica da celulose, nesta concentração de oxigênio, a energia de ativação apresenta valores semelhantes aos observados no processo em atmosfera inerte (OUNAS *et al.*, 2011). Para conversões da reação de decomposição superiores a 60% a  $E_a$  do processo em ar sintético aumenta drasticamente, indicando que a presença de oxigênio deve levar a formação de produtos de oxidação de difícil decomposição.

O mesmo resultado foi observado na aplicação do método de Vyazovkin, na Figura 38 (b). Os valores das energias de ativação obtidos pelo método de Ozawa-Flynn-Wall são ligeiramente superiores aos encontrados pelo método Vyazovkin. Entretanto o perfil de comportamento do resultado é o mesmo mostrando que os dois métodos estão de acordo. As pequenas diferenças encontradas são devido às duas diferentes aproximações matemáticas empregadas para a integração da temperatura.

Estes resultados mostram que o processo de decomposição térmica em atmosfera inerte e em ar sintético da biomassa é complexo e seu conhecimento é importante para otimizar os parâmetros de operação da planta piloto de pirólise operando em condição oxidativa, visando alcançar o regime auto térmico pois esta condição permite adaptar o processo de pirólise a condições industriais. (AMUTIO *et al.* 2012)

Considerando a necessidade de se adequar os processos em plantas piloto de pirólise para alcançar o regime auto térmico, um estudo da quantidade de oxigênio necessária para o processo é fundamental, uma vez que os resultados obtidos nas curvas termogravimétricas neste trabalho mostram que elevada porcentagem de oxigênio (ar atmosférico 21% de  $O_2$  V/V leva a um aumento da energia de ativação do processo devido à formação de compostos mais oxigenados resultantes do rearranjo dos compostos de maior massa molar. Assim estes resultados mostram que o processo deve ser realizado com menor teor de oxigênio visando obter uma condição favorável energeticamente e produtos de melhor qualidade, o que foi demonstrado no estudo realizado por Ferreira (2012), que estudou a variação da porcentagem de oxigênio no processo de pirólise rápida, a variação do fluxo total de gás e taxas de aquecimento objetivando a otimização da planta piloto de pirólise rápida, utilizando como biomassa na palha de cana-de-açúcar.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO (BO)

Neste tópico é apresentada a caracterização do bio-óleo produzido com o bagaço cana-de-açúcar.

O bio-óleo produzido a partir do processo de pirólise é uma mistura complexa formada por compostos de moléculas de diferentes tamanhos, que são derivados primeiramente de reações de despolimerização e fragmentação dos 3 componentes majoritários da biomassa (MOHAN *et al.*, 2006). O aspecto visual do bio-óleo produzido na planta piloto de pirólise rápida é observado na Figura 39.

Figura 39- Amostra de bio-óleo.



Fonte: a autora, (2013).

### 5.2.1 Avaliação dos ensaios de análise elementar, pH e o poder calorífico

Pode se observar claramente a mudança nas características químicas da biomassa  $\text{CH}_{1,48}\text{O}_{0,71}\text{N}_{0,0054}$  original para a produção do bio-óleo produzido na medida em que a proporção entre átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio se altera, de acordo com os resultados da análise elementar, apresentados na Tabela 10. A composição química do bio-óleo produzido é compatível com a fórmula  $\text{CH}_{1,48}\text{O}_{0,39}\text{N}_{0,008}$ .

A composição do bio-óleo, no entanto é muito variável e dependente da fonte de biomassa empregada. Miranda e outros (2012) reportaram que a composição química do bio-óleo produzido a partir da casca de noz e da casca de laranja é  $\text{CH}_{1,67}\text{O}_{0,35}\text{N}_{0,004}$  e  $\text{CH}_{1,33}\text{O}_{0,55}\text{N}_{0,001}$ , respectivamente. Além do tipo de fonte, fatores como teor de umidade, teor de cinzas e as condições de processamento na planta de pirólise têm grande influência nos resultados.

Tabela 10–Análise elementar pH e poder calorífico do bio-óleo.

Análise	BO de bagaço cana-de-açúcar	BO de biomassa lignocelulósico (madeira)*	Oleo pesado**
<b>Análise elementar</b> (%p/p)			
Carbono (C)	60,2	55–58	85,0
Hidrogênio (H)	7,5	5,5–7,0	11,0
Nitrogênio (N)	0,5	0–0,2	0,3
Oxigênio (O) por diferença	31,7	35-40	1,0
Cinza	0,08	0-0,2	0,1
<b>pH</b>	3,0	2,5	-
<b>Poder calorífico</b> (MJ/Kg)	20,4	16-19	40,0

\*Fonte: BRIDGWATER (2003).

\*\*Fonte: MOHAN *et al.*, (2006).

A razão H:C praticamente não foi alterada na produção do bio-óleo do bagaço cana-de-açúcar, entretanto observou-se uma redução significativa da razão O:C de 0,71 para 0,39. Este resultado é significativo, pois indica uma diminuição na porcentagem de oxigênio, melhora as características do bio-óleo para uso como combustível. Este aspecto pode ser observado na Figura 32, no diagrama de Van Krevelen, combustíveis líquidos como o diesel e a gasolina tem relação H:C de 1,5 a 2,0 e relação O:C próximo de zero. Outro aspecto fundamental que deve ser ressaltado é o aumento observado no poder calorífico de 15,9 da biomassa para 20,4 MJ/kg do bio-óleo produzido a partir desta biomassa, fato que confirma o aumento da potencialidade do emprego do bio-óleo como combustível.

Observou-se teor elevado de oxigênio, típico no bio-óleo, já que este está presente na maioria dos compostos como: fenóis, aldeídos, ácidos carboxílicos, entre outros compostos que se formam pelo rompimento das ligações dos componentes majoritários da biomassa durante o processo termoquímico.

Os resultados obtidos são auspiciosos embora ainda tenha muito que ser resolvido no sentido de aperfeiçoar o processo de produção de bio-óleo como melhorar o produto do ponto de vista da aplicação, uma vez que o poder calorífico do bio-óleo analisado é de 20,39 MJ/kg, superior ao bio-óleo da biomassa da madeira da literatura que está de 16-19 MJ/kg. Porém, ele é cerca de 50% inferior ao óleo combustível derivado do petróleo, que é de 40 MJ/kg. O baixo poder calorífico do bio-óleo é consequência do alto teor de oxigênio, da presença de água proveniente da umidade e da desidratação da biomassa no tratamento termoquímico. Quanto ao valor do pH do bio-

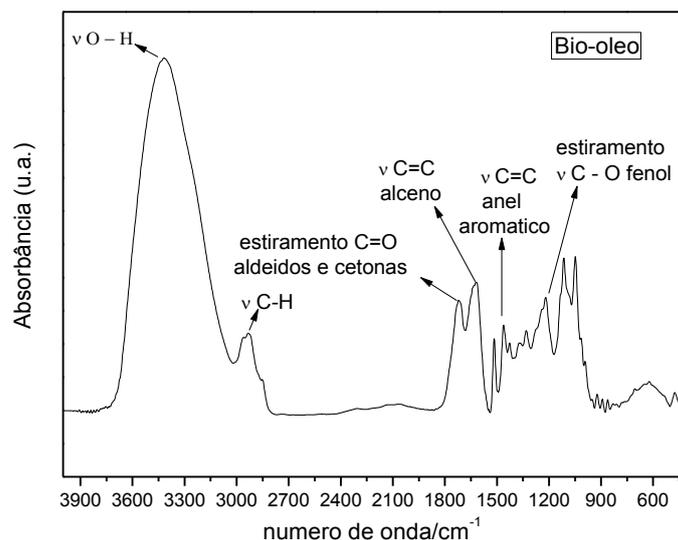
óleo igual a 3, mostra que este possui um caráter ácido, dificultando sua aplicação devido a possíveis danos em equipamentos e nas instalações do reator. (BRIDGWATER, 2003; MOHAN *et al.*, 2006; BERTERO *et al.*, 2011).

Aspectos como a presença de carvão suspenso e de metais alcalinos, baixo pH, presença de água, elevada viscosidade, elevada sensibilidade a temperatura entre outros, dificultam a aplicação mais efetiva do bio-óleo para produção de energia (MOHAN *et al.* 2006), uma vez que estes aspectos podem gerar danos nos equipamentos, além do bio-óleo ser instável com o aumento da temperatura modificando suas características químicas e físicas. Entretanto é importante ressaltar que alguns destes problemas possuem soluções que são e/ou poderão ser empregadas na otimização do processo de produção e melhoria na aplicação.

### 5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho.

A Figura 40 apresenta o espectro na região do infravermelho do bio-óleo obtido do processo de pirólise rápida do BCA.

Figura 40- Espectro de FTIR do Bio-óleo



Fonte: a autora, (2013).

As principais bandas nos espectros fornecem algumas informações importantes quanto aos grupos funcionais presentes nas substâncias complexas do bio-óleo. A região entre 3300 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação O – H indica a presença de

substâncias que possuem grupos hidroxilas, como ácidos carboxílicos, álcoois e compostos fenólicos. A presença desta banda, também pode ser um indício da presença de água como impureza no bio-óleo.

O estiramento da ligação C-H entre 2840 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  e as ligações de deformação C-H entre 1365 e 1475  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de ligações C – H de alcanos. O estiramento da ligação C=O na região entre 1650 e 1740  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de cetonas ou aldeídos. Os picos de absorvância entre 1512 e 1637  $\text{cm}^{-1}$  representam estiramento da ligação C=C indicativo de aromáticos e alcenos. Uma banda de estiramento da ligação C-O na região de 1250-1200  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de fenóis (ONAY *et al.*, 2001).

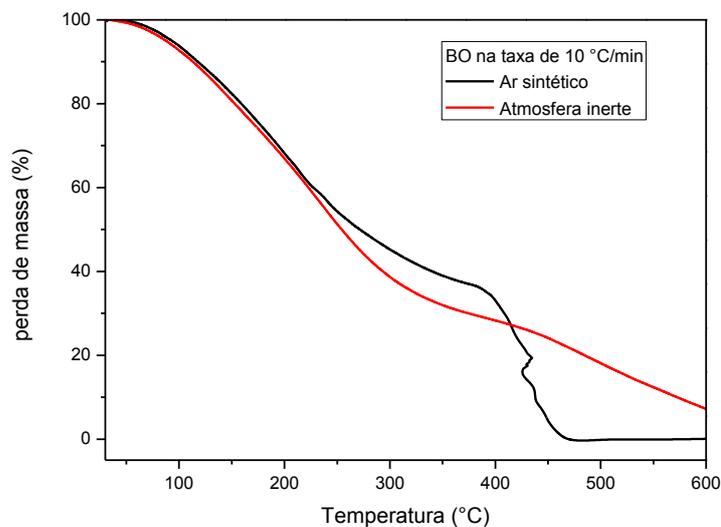
### 5.2.3 Avaliação das curvas termogravimétricas (ATG)

A Figura 41 apresenta a curva termogravimétrica para o bio-óleo do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera inerte e ar sintético em uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

A curva termogravimétrica do bio-óleo apresenta um perfil de múltiplas reações ocorrendo e dois estágios principais de perda de massa:

- i) Volatilização de umidade, hidrocarbonetos, aldeídos, ácidos carboxílicos e álcoois leves. Este processo inicia-se a temperatura de 50°C e se estende até a temperatura de cerca de 200°C;
- ii) O segundo estágio é atribuído à decomposição térmica de moléculas de maior massa molar como fenóis, eugenol, vanilina entre outras, que normalmente estão presentes no bio-óleo. Este processo se inicia com temperaturas superiores a 200°C.
- iii) Para a curva termogravimétrica registrada em atmosfera inerte, observa-se um resíduo a 600 °C de 7% em massa.

Figura 41- Curvas termogravimétricas do bio-óleo.



Fonte: a autora, (2013).

O resíduo observado está relacionado à presença de carvão suspenso que foi produzido durante o processo de pirólise. O aspecto observado para curva termogravimétrica é o esperado para o bio-óleo uma vez que este é resultado da fragmentação da biomassa originando espécies de menor massa molar. As duas etapas observadas estão consistentes com o fato da biomassa ter uma composição dependente da porcentagem dos componentes majoritários hemicelulose, celulose e lignina com a produção de compostos de menor massa molar (compostos leves) que mostram rápida perda de massa a baixas temperaturas e compostos de maior massa molar (compostos pesados) com de perda de massa a temperatura mais elevadas (GHETTI *et al.*, 1996).

Em ar sintético, observou-se inicialmente a volatilização e degradação de alguns componentes seguidos por processos de combustão. Observou-se neste caso que não há resíduo a 600°C, o que é um indício das reações de combustão do carbono remanescente.

Embora o perfil das curvas termogravimétricas de bio-óleos na literatura sejam muito parecidos com o bio-óleo produzido neste trabalho, observou-se que a posição dos eventos e o número destes é dependente da natureza da biomassa em questão e segundo Ghetti e outros (1996) está relacionado ao teor de lignina da fonte no que diz respeito aos componentes mais pesados.

As características finais do bio-óleo produzido são importantes para estabelecer seu potencial de aplicação. Os parâmetros avaliados permitiram concluir que o bio-óleo, embora ainda um substituto muito aquém dos combustíveis fósseis tradicionais, poderá no futuro com maior desenvolvimento e investimento no desenvolvimento de reatores e de técnicas de bio-refino, se tornar uma substância de elevado valor para produção de energia.

#### 5.2.4 Caracterização química do bio-óleo

Com a finalidade de identificar os principais compostos presentes no bio-óleo do bagaço de cana-de-açúcar, foi realizado seu fracionamento nos seguintes solventes orgânicos; tolueno, metanol, éter dietílico e diclorometano, também na água destilada, como descrito na figura 31(a).

Segundo Silvério e outros (2006), os compostos solúveis em solventes orgânicos serão os pertencentes às classes dos ácidos e ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, esteroides, compostos fenólicos e glicosídeos. Os compostos solúveis em água serão principalmente açúcares, polissacarídeos e alguns sais ou minerais inorgânicos.

As amostras resultantes do fracionamento foram injetadas no CG/EM e os principais compostos separados por classes, como apresentado na Tabela 11.

Tabela 11-Principais componentes identificados no fracionamento químico bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar.

<b>Tolueno</b>	<b>Solúvel em metanol</b>	<b>Solúvel em éter etílico</b>	<b>Solúvel em diclorometano</b>	<b>Solúvel em água</b>
<b>Alcoóis</b>				
2,7-dimetil-1-octanol	1,2-Etanodiol	-	-	2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanediol
Álcool benzílico	-	-	-	-
(E)3-hepten-1-ol	-	-	-	-
2,7-dimetil-1-octanol	-	-	-	-
<b>Ácidos</b>				
Ácido acético	Ácido acético	Ácido acético	Ácido acético	Ácido acético
-	Ácido propanoico	-	Ácido 3,5-dimetilfenil ftálico	-
-	Ácido fórmico	-	-	-
-	Ácido hexanóico	-	-	-
<b>Cetonas</b>				
2-pentanona	2-ciclopenten-1-ona	1,2-ciclopentanodiona	2,3-butanodiona	1-hidroxi-2-propanona
Levoglucosenone	-	-	2,3-heptanodiona	-

4-metil-2,3-pentanodiona	-	-	-	-
<b>hidrocarbonetos</b>				
-	-	-	ciclohexano	-
2-metilpropil-ciclopentano	-	-	2,2-dimetil-butano	-
Etil-ciclopentano	-	-		-
1,3-dimetil-trans-ciclopentano,	-	-	3,4,5,6-tetrametil-octano	-
Metil-ciclo-hexano	-	-	-	-
2,7-dimetil-ciclo-hexano	-	-	-	-
Metil-ciclo-octano	-	-	-	-
1-undeceno	-	-	-	-
1,2-dimetil-trans-ciclo-hexano	-	-	-	-
Xileno	-	-	-	-
<b>Furanos</b>				
2,5-di-hidro-3,4-dimetil-Furano	furfural	Furfural	-	-
Furfural	2-(5H)-furano	2,3-di-hidro-benzofurano		-
2-(5H)-furano	2,5-di-hidro-furano	-	-	-
2-furano metanol	Acido 2-hidroxi-gama-butirolactona	-	-	-
-	2,3-di-hidro-benzofurano	-	-	-
<b>Fenóis</b>				
2-metil-Fenol,	2-metil-fenol	2-metil-Fenol	-	-
4-etil-fenol	3-etil-fenol	3-etil- Fenol	-	-
-	Fenol	3,4-dimetil-Fenol	-	-
<b>Siringol</b>				
-	2,6-dimetoxi-fenol	2,6-dimetoxi-Fenol	-	-
-	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído (Siringaldeído)	-	-
-		1 -(4-hidroxi-3 ,5-dimetoxi-fenil)-etanona	-	-
-		3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propenal		
<b>Açúcares</b>				
1,4:3,6-dianidro- $\alpha$ -d-glucopiranoose	1,4:3,6-dianidro- $\alpha$ -d-glucopiranoose	-	-	Isossorbida
-	sacarose	-	-	1,4:3,6-dianidro- $\alpha$ -d-glucopiranoose
-	1,6-Anidro - $\beta$ - d-glucopiranoose (Levoglucoano)	-	-	1,6-Anidro - $\beta$ - d-glucopiranoose (Levoglucoano)
-	Metil 3,6-anidro- $\alpha$ -d-	-		

	glucopirranose			
<b>Guaiaacols</b>				
2-metoxi-fenol	-	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-Fenol	-	-
2-metóxi-4-(2 propepil) fenol (eugenol)	-	2-metóxi-4-(2 propepil) fenol (eugenol)	-	-
<b>Compostos Oxigenados</b>				
benzaldeído	hidroxi-acetaldeído	valinina	4-metil-benzaldeído	pentanal
4-hidroxi-3,5-dimetoxi-Benzaldeído	2-hidroxi-3-metil-fenol	2-metóxi-fenol	1,2-etanodiol diformato	heptanal
	2-metoxi-4-(1-propenil)-fenol	1,1-dietoxi-etano	-	3-hidroxi-betanal
1-(acetiloxi)-2-propanona	valinina	2-etoxi-butano	-	-
valinina	2-meti-1,4-benzenodiol	4-hidroxi-benzaldeído	-	-
4-metil-2,5-dimetoxibenzaldeído	hidroquinona	-	-	-
<b>Ésteres</b>				
heptilo éster	Acetato de metila	Acetato de metila	Butil éster	Etil acetato
acetato	butirolactona			

Fonte: a autora, (2013).

Segundo Hassan e outros (2009), compostos como o Furfural, 5-furfural-hidroximetilo, 2-furanometanol, 2-metil-2-ciclopenteno-1-ona, 2-(5H)-furano, 5-metil-2-furano-carboxaldeído, 3-metil-2-ciclopenteno-1-acetaldeído, hidroxiacetaldeído, levoglucosano e ácido acético são alguns produtos de degradação da celulose e hemicelulose, estes compostos são identificados nas classes de determinadas frações.

Observa-se na tabela 11, na fração de tolueno, a presença de compostos oxigenados de cadeias longas e principalmente se destacar a identificação de hidrocarbonetos, que são compostos com alto poder calorífico e potencial para ser utilizado como combustível. Já na fração de metanol, se destacam ácidos como; ácido acético, ácido propanóico, ácido fórmico e hexanóico, furanos como; furfural, 2-(5H)-furano, 2,5-di-hidro-furano, alguns fenóis, açúcares, compostos oxigenados, entre outros.

É interessante ressaltar, que o ácido acético está presente em todas as frações, sendo o composto principal no grupo ácido, contribuindo na acidez encontrada no bio-óleo, que apresentou pH 3,0 dificultando o uso do bio-óleo como combustível, uma vez que acarretaria em possíveis corrosões e aumentaria o custo de um pós-processamento.

Verifica-se na tabela 11, que os monômeros da lignina são identificados nas frações de tolueno, metanol e principalmente na fração de éter etílico que demonstra a

presença de Siringaldeído (4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído), eugenol (4-Alil-2-Metoxifenol) e compostos fenólicos metóxi-substituídos (2-metóxi-fenol) derivados das reações primárias da lignina, além de outros compostos aromáticos substituídos. Na fração solúvel em água se confirma a presença de açúcares como; Isossorbida, 1,4:3,6-dianidro- $\alpha$ -d-glucopiranosose e Levoglucosano (MARTINS *et al.*,2007; HASSAN *et al.*, 2009;).

Estes compostos identificados são tentativas de separação desses em grupode famílias semelhantes,objetivando no futuro o desenvolvimento de processos de bio-refinodestes produtos, como por exemplo as reações catalíticas de descarboxilação de ácidos carboxílicos ou a hidrodessoxigenação (HDO) de açúcares para hidrocarbonetos visando combustíveis líquidos (KUNKES *et al.*, 2008), bem como a produção de hidrogênio, visualizando futuras aplicações na indústria.

## 6 CONCLUSÃO

Concluiu-se que na caracterização do bagaço de cana-de-açúcar através da análise elementar, observou-se que a composição química é dada pela fórmula  $CH_{1,48}O_{0,71}N_{0,0054}$  valor esperado para materiais lignocelulósicos. Já o baixo teor de cinza (3,7%) e o elevado teor de materiais voláteis, determinado pela análise imediata, indicaram que o BCA é uma biomassa adequada para a produção de BO. Uma vez que, a cinza contém metais que interferem no poder calorífico e na qualidade do BO, no bom desempenho do reator pirolítico e os materiais voláteis são importantes na ignição.

Através dos valores obtidos da energia de ativação foi possível constatar que os componentes majoritários da biomassa (lignina, celulose e a hemicelulose) e a presença ou ausência de oxigênio influenciam nas reações de decomposição da biomassa.

Na caracterização do BO através da análise elementar foi observado a diminuição do oxigênio na composição química da fórmula,  $CH_{1,48}O_{0,39}N_{0,008}$  quando comparando com o BCA, fato favorável para o uso BO como óleo combustível. Outro aspecto importante é o poder calorífico ter aumentado na produção do BO de 15,9 (BCA) para 20,4 MJ/kg

Os resultados mostram que o processo de pirólise é efetivo na fragmentação da biomassa para a produção de substâncias com elevado valor agregada. Mas, ainda existe um grande caminho a ser trilhado para otimizar os processos e propor trabalhos para o desenvolvimento de uma tecnologia eficiente e viável da separação das substâncias que fazem parte do bio-óleo.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

✓ Realizar a separação dos componentes presentes no bio-óleo para um futuro desenvolvimento de outros combustíveis líquidos.

✓ Realizar o processo de pirólise auto térmica com diferentes percentagens de oxigênio, visando otimizar e garantir a qualidade do bio-óleo, utilizando outros resíduos agroindustriais.

✓ Efetuar a análise da energia de ativação com modelos mais complexos, visando esclarecer o modelo cinético separado de cada constituinte majoritário da biomassa.

## REFERÊNCIAS

- ABOYADE, A. O.; HUGO, T. J.; CARRIER, M.; MEYER, E. L.; STAHL, R.; KNOETZE, J.H.; GÖRGEN, J. F. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. **Thermochimica Acta**. v. 517, n.2, p. 81–89, 2011.
- Acompanhamento da safra Brasileira cana-de-açúcar safra 2012/2013. **Companhia nacional de abastecimento-CONAB**. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>> acesso em novembro de 2012.
- AGUADO, R. Z.,(1999) **Combustion and Pirolisis de Residuos de Madera en Spouted Bed Conico**, Tese de Doutorado, Universidade del País Vasco, Euskal Herriko Unibertsitatea, 1999.
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; AGUADO, R.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Biomass oxidative flash pyrolysis: autothermal operation, yields and product properties. **Energy Fuels**, v. 2, n. 26, p. 1353-1362, 2012.
- ARAÚJO, C.R. & MOTHÉ, C.G. Uso de programa computacional aliado às técnicas de análise térmica para determinação de parâmetros cinéticos de compósitos de PU/Fibra de Curauá. **Revista Analytica**, Rio de Janeiro, n.4, p.37-43, 2003.
- ASADULLAH, M.; RAHMAN, M. A.; ALI, M. M.; RAHMAN, M. S.; MOTIN, M. A.; SULTAN, M. B. ; ALAM M. R. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. **Fuel**, v. 86, n.16, p. 2514–2520, 2007.
- BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (pi-cg/em). **Química Nova**, São Paulo, v. 8, n. 31, p. 2035-2041, 2008.
- BARNETO, A. G.; CARMONA, J. A.; ALFONSO, J.E.M.; FERRER, J.A.C. Use of Thermogravimetry/Mass Spectrometry analysis to explain the origin of volatiles produced during Biomass pyrolysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, p.7430 – 7436, 2009.
- BERTERO, M.; de la PUENTE, G.; SEDRAN, U. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. **Fuel**, v.95, p. 263–271, 2012.
- BILBA, K.; OUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 38, n.(1–2), p. 61–73, 1996.
- Biomassa. **Agência nacional de energia elétrica – ANEEL**. Disponível em:

<[http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas\\_par2\\_cap4.pdf](http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par2_cap4.pdf)> Acesso em janeiro de 2013.

BRASIL ESCOLA. **Bio-óleo**. Disponível em:<<http://www.brasilecola.com/geografia/biooleo.htm>> Acesso em: 09 de janeiro de 2013.

BRIDGWATER A. Thermal biomass conversion and utilization - biomass information system. Luxembourg: **Office for Official Publications of the European Communities**, 1ª edição, p. 147, 1996.

BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of Biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38 , n. 3, p. 68-94, 2012.

CAPONERO, M. S. J.; TENÓRIO, J. A. S. **Técnicas de Análises Térmicas**. Disponível em: <[http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_9\\_ANALISE\\_TERMICA\\_PMI-2201.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_9_ANALISE_TERMICA_PMI-2201.pdf)> p.2. Acesso em: 19 set. 2012.

Caracterização da Biomassa. Disponível em: <<ftp://ftp.fem.unicamp.br/pub/IM338/Gaseif-Cap2.pdf>> Acesso em outubro de 2001.

CORRÊA NETO, V; RAMON, D. **Análise de Opções Tecnológicas para Projetos de Co-geração no Setor Sucroalcooleiro**. 2002. 116p. Sustainable Energy Technology Assistance Program (Setap). Brasília, Distrito Federal. 2002. Disponível em:<[http://www.ie.ufrj.br/infosucro/biblioteca/bim\\_CorreaNeto\\_OpcoesCogeracao.pdf](http://www.ie.ufrj.br/infosucro/biblioteca/bim_CorreaNeto_OpcoesCogeracao.pdf)>. Acesso em: 20 de abril de 2010.

CUNHA, J. A.; PEREIRA, M. M.; VALENTE, L. M. M.; PISCINA, P. R.; HOMS, N.; SANTOS, M. R. L. Waste biomass to liquids: Low temperature conversion of sugarcane bagasse to bio-oil. The effect of combined hydrolysis treatments. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, p. 2106-2116, 2011.

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

DEMIRAL, İ.; AYAN, E. A. Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3946-3951, 2011.

DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion & Management**, v. 41, n. 6, p. 633–646, 2000.

DERMIBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for

fuels and chemicals. **Energy Conversion & Management**, n. 42, p. 1357-1378, 2001.

Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. Disponível em: <ftp://ftp.fem.unicamp.br/pub/IM338/TGA.pdf> Acesso em janeiro de 2013.

FACCINI, C. S.; VECCHIA, I. D.; CARAMÃO, E. B.; LIMA, N.; ZINI, C. A. Caracterização de Bio-Óleo obtido de Resíduo de Processo Kraft utilizando Cromatografia Gasosa Monodimensional e Bidimensional Abrangente com Detector de Espectrometria de Massa. **O Papel** (São Paulo), v. 73, n.4, p. 65-73, 2012.

FERREIRA, R. A. R. **Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise auto térmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria**. 2012. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia. 2012.

GARCA-PEREZ M.; CHAALA A.; YANG J., ROY C. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: Thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 80, n. 9, p. 1245-1258, 2001.

GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C.. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part II. Product yields and properties. **Fuel**, v. 81, n.7, p. 893-907, 2002.

GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; KRETCHMER, D.; ROY, C. Characterization of bio-oils in chemical families. **Biomass Bioenergy**, v.31, n.4, p. 222–242, 2007.

GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. **Fuel**, v. 75, n. 5, p. 565–573, 1996.

GÓMEZ, E.O.; ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M.; PÉREZ, L. E. B. Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para a obtenção de bioóleo. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, p.353-418, 2008.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GOUVEIA, E.R.; NASCIMENTO, R.T.; SOUTO-MAIOR, A.; ROCHA, G.J.M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **QuímicaNova**, São Paulo, v. 32, n.6, p.1500-1503, 2009.

HASSAN, EL-B. M.; STEELE, P. H.; INGRAM, L. Characterization of fast pyrolysis bio-oils produced from pretreated pine wood. **Applied Biochemistry & Biotechnology**, v. 154, 1-3, p. 182-192, 2009.

HEXASYSTENS. **Mufla**. Disponível em  
<<http://www.hexasystems.com.br/produto/forno-mufla-microprocessado-luca2000e-dmrp-lucadema.aspx>> Acesso em: 08 de janeiro de 2013.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

Impacto Ambiental da Cana-de-Açúcar. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-EMBRAPA**. Disponível em:  
<<http://www.cana.cnpm.embrapa.br/agroeco.html>> Acesso em janeiro de 2012.

JENCK S.A. **Analizador termogravimétrico Shimadzu DTG 60**. Disponível em:<<http://www.jenck.com/productos/?idSubtecnica=47&idProducto=86&idMarca=1&PHPSESSID=iljzfhqhsr>> Acesso em: 08 de janeiro de 2013.

KARAYILDIRIM, T.; YANIKA, J.; YUKSELB, M.; BOCKHORNC, H. Characterization of products from pyrolysis of waste sludges. **Fuel**, v.85, n.10-11, p.1498-1508, 2006.

KLAUTAU, J. V. P. **Análise experimental de uma fornalha a lenha de fluxo cocorrente para secagem de grãos**. 2008. 192f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Departamento de Hidráulica e Saneamento. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2008.

KUNKES, E.L.; SIMONETTI, D. A.; WEST, R. M. ; SERRANO-RUIZ, J. C.; GÄRTNER, C. A.; DUMESIC, J. A. Catalytic Conversion of Biomass to Monofunctional Hydrocarbons and Targeted Liquid-Fuel Classes. **Science**, v. 322 n. 5900, p. 417-421, 2008.

LABCONTROL. **Bomba calorimétrica IKA C2000** Disponível em  
<<http://www.labcontrol.com.br/labcontrol-products/bomba-calorimetria-c-2000>>  
Acesso em: 08 de janeiro de 2013.

LIMA, S. R.; OLIVEIRA, G. S.; MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; CHANG, R. Estudo dos constituintes macromoleculares, extrativos voláteis e compostos fenólicos da madeira de candeia – *Moquinia polymorpha* (Less) DC. **Ciencia Florestal**, Santa Maria, v. 17, n.2, p.145-155, 2007.

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

MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p.873-878, 2007.

MASON TECHNOLOGY. **Shimadzu IR Prestige-21 FTIR Spectrophotometer.**

Disponível

em:<<http://www.masontechnology.ie/product/Shimadzu/SpectroscopyFTIR/IRPrestige21>> Acesso em: 08 de janeiro de 2013.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass.

**Bioresource technology**, v.83, n.1, p. 37–46, 2002.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies.

**Bioresource Technology**, v. 83, n.1, p. 47–54. 2002.

MESA, J. M.; ROCHA, J. D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L. A.; BROSSARD, L.E.; BROSSARD JUNIOR, L. E. Pirólise Rápida Em Leito Fluidizado: Uma Opção Para Transformar Biomassa Em Energia Limpa. **Revista Analytica**. n.4, p. 32-36, 2003.

MIRANDA, I. C. **Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa:**

**bagaçõ e palha de cana-de-açúcar.** 2009. 199 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MIRANDA, R.; SOSA, C.; BUSTOS, D.; CARRILLO, E.; RODRÍGUEZ-CANTÚ, M. (2012). **Characterization of Pyrolysis Products Obtained During the Preparation of Bio-Oil and Activated Carbon**, Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment, Dr. Virginia Hernández Montoya (Ed.), ISBN: 978-953-51-0197-0, InTech, Disponível em:< <http://www.intechopen.com/books/lignocellulosic-precursors-used-in-the-synthesis-of-activated-carbon-characterization-techniques-and-applications-in-the-wastewater-treatment/no-title-specified-4>> Acesso em: 09 de janeiro de 2013.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U., JR.; 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.; NASCIMENTO, E. A.; DE MELO, D. C. Análise da madeira de pinus oocarpa parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 3, n. 29, p. 461-470, 2005.

MORI, C. L. S. O. *et al.* Influência das características tecnológicas na cor da madeira de eucaliptos. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 14, n. 2, p. 123-132, 2004.

MOTHÉ, C. G. & AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. I - editora, São Paulo – SP, 300p, 2002.

NASSAR, M. M.; ASHOUR, E. A. WAHID, S. S. Thermal characteristics of bagasse. **Journal of applied polymer science**, v. 61, p. 885-890, 1996.

ONAY, Ö.; BEIS, S.H.; KOÇKAR, Ö.M. Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 58–59, p. 995–1007, 2001.

OUNAS A.; ABOULKAS A.; EL HARFI K.; BACAOUI A.; YAACOUBI A. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. **Bioresource technology**, v. 102, n. 24, p. 11.234-11.238, 2011.

PENG, Y.; WU, S. Fast pyrolysis characteristics of sugarcane bagasse hemicelluloses. **Cellulose chemistry and technology**, v.45 n.9-10, p. 605-612, 2011.

PEREZ, G.; KESHAV C. DAS; ADAMS, T. T. **Conversão Termoquímica de Biomassa em Biorefinarias**. In: TEIXEIRA, W.G.; KERN, D.C.; MADARI, B.E.; LIMA, H.N.; WOODS, W.I. (eds.). Como Terras Pretas de Índio da Amazônia: Caracterização Suá e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas, Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. p. 328-335. <[http://www.biochar.org/joomla/images/stories/Cap\\_26\\_Garcia.pdf](http://www.biochar.org/joomla/images/stories/Cap_26_Garcia.pdf)>acesso em dezembro de 2012.

PÉREZ, J. M. M. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização**. 2004 189 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, p. 435-448, 1993

RAMAJO-ESCALERA, B.; ESPINA, A.; GARCÍA, J. R.; SOSA-ARNAOB, J. H. ; NEBRAC, S. A. Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. **Thermochimica Acta**, v. 448, n. 2, p.111–116, 2006.

RIEGEL, I., MOURA, A. B. D., MORISSO, F. D. P., MELLO, F. S. Análise Termogravimétrica da Pirólise da Acácia – Negra (*Acacia mearnsii* de Wild) Cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.32, n.3, p.533-543, 2008.

ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M.; CORTEZ, L. A. B., Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa, **Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool”**, UNIFEI, Itajubá, 2004.

RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; VIEIRA, J.G.; MEIRELES, C.S.; CERQUEIRA, D.A.; BARUD, H.S.; RIBEIRO, S.J.L; MESSADDEQ, Y. Characterization of Methylcellulose produced from sugar cane bagasse: Crystalinity and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n.2, p. 205 – 210, 2007.

SADAKA, S. **Pyrolysis and bio-oil**. University of Arkansas division of agriculture, Disponível em: < [http://www.uaex.edu/Other\\_Areas/publications/PDF/FSA-1052.pdf](http://www.uaex.edu/Other_Areas/publications/PDF/FSA-1052.pdf)> acesso em Agosto de 2012.

SADAKA, S. **Pyrolysis Sungrant Bioweb**. Disponível em: <<http://bioweb.sungrant.org/NR/rdonlyres/57BCB4D0-1F59-4BC3-A4DD-4B72E9A3DA30/0/Pyrolysis.pdf> > acesso em abril de 2012.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. DE; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M; RESENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p.1004-1010, 2012.

SANTOS, M. L.; LIMA, O. J.; NASSAR, E. J. ; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**. v.34, n. 3, p.507-511, 2011.

SCOTT, D. S.; PATERSON, L.; PISKORZ, J. RADLEIN, D. Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: Rate of cation removal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 57, n.2, p. 169-176, 2001.

ŞENSÖZ, S.; KAYNAR, I. Bio-oil production from soybean (*Glycine max L.*); fuel properties of Bio-oil. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n.1, p. 99-105, 2006.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GOMEZ, E. O. **Estudo cinético da biomassa uma resultados partir de termogravimétricos** . Em: ENCONTRO DE ENERGIA. NO MEIO RURAL, 3, 2003, Campinas. **Anais eletrônicos**. Disponível em: <[http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200022&script=sci\\_arttext&tlng=pt](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200022&script=sci_arttext&tlng=pt)> Acesso em: 01 de janeiro de 2013.

SILVA, G.; NAKAMURA, N. M.; IHA, K. Estudo cinético da decomposição térmica do pentaeritrol-tetranitrado (PETN). **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.8, p. 2060-2064, 2008.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S.K.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n. 3, p.661–671, 2009.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S. Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de materiais e processos**, v. 2, p. 27-32, 2007.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P.; PILÓ-VELOSO, D. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto, **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.30, n.6, p.1009-1016, 2006.

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, 2012.

Tecnologia da gaseificação. Disponível em:  
<<ftp://ftp.fem.unicamp.br/pub/IM338/tecGascap5.pdf>> Acesso em julho de 2012

TOMÉ, M. **Pirólise da celulose**. Disponível em: <  
<http://www.ci.esapl.pt/ecoesa/Boletim%20a%20coruja/Marco/arctmartom.htm>> acesso em dezembro de 2012.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR- ÚNICA -**Bioeletricidade**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>> Acesso em novembro de 2012.

Vidal M. **Estufa**. Disponível em < [www.marcelovidal.com.br](http://www.marcelovidal.com.br)> Acesso em: 08 de janeiro de 2013.

VIEIRA, R. G. P., RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., MEIRELES, C. S., VIEIRA, J. G., OLIVEIRA, G. S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugarcane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v.67, n.2, p.182–189, 2007.

WANG, X., “*Biomass Fast Pyrolysis in a Fluidized Bed - Product cleaning by in-situ Filtration*”, Tese de Doutorado, geboren te Xishui, Hubei China, 2006.

WELLTECH ENTERPRISES, INC. **CHNS/O 2400 Perkin Elmer para análise elementar**. Disponível em <<http://portuguese.alibaba.com/product-tp/perkin-elmer-pe-2400-series-ii-chns-o-analyzer-135272771.html>> Acesso em: 08 de janeiro de 2013.

XIUJUAN, G.; SHURONG W.; QI, W.; ZUOGANG, G.; ZHONGYANG, L. Properties of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Rice Husk. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n.1, p.116–121, 2011.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion & Management**, n. 45, p.651-671, 2004.

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

YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, n. 93, p. 90-98, 2008.

YOSHIDA, M. I. **Cinética e mecanismo de reação de decomposição térmica no estado sólido: Influências e variações estruturais no ligante sobre os parâmetros cinéticos**, Tese de Doutorado, ICEX-UFMG, Belo Horizonte, 1993.

ZANDERSONS J.; GRAVITIS J.; KOKOREVICS, A.; ZHURINSH, A.; BIKOVENS, O.; TARDENAKA, A.; SPINCE, B. Studies of the Brazilian sugarcane bagasse carbonization process and products properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 17, n. 3, p. 209-219, 1999.

ZHAOSHENG, Y.; XIAOQIAN, M.; AO, L. Kinetic studies on catalytic combustion of rice and wheat straw under air- and oxygen-enriched atmospheres, by using thermogravimetric analysis. **Biomass and bioenergy**, v. 32, n.11, p.1046–1055, 2008.

ZHAOSHENG, Y.; XIAOQIAN, M.; AO, L. Thermogravimetric analysis of rice and wheat straw catalytic combustion in air- and oxygen-enriched atmospheres. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 3, p. 561-566, 2009.