



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



*EFEITO CATALÍTICO DE ZEÓLITA  
ZSM-5 E ÁCIDO NIÓBICO HY-340 NA  
PIRÓLISE E HIDROPIRÓLISE DE  
LIGNINAS KRAFT INDUSTRIAIS*

José Alair Santana Júnior

Uberlândia – MG

2018



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

*EFEITO CATALÍTICO DE ZEÓLITA  
ZSM-5 E ÁCIDO NIÓBICO HY-340 NA  
PIRÓLISE E HIDROPIRÓLISE DE  
LIGNINAS KRAFT INDUSTRIAIS*

José Alair Santana Júnior

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique  
Ataíde

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia – MG

2018

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

---

S232e Santana Júnior, José Alair, 1985-  
2018 Efeito catalítico de zeólita ZSM-5 e ácido nióbbico HY-340 na  
pirólise e hidropirólise de ligninas kraft industriais / José Alair Santana  
Júnior. - 2018.  
116 f. : il.

Orientador: Carlos Henrique Ataíde.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.768>  
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Lignina - Teses. 3. Pirólise -  
Teses. 4. Hidrocarbonetos - Teses. I. Ataíde, Carlos Henrique. II.  
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química. III. Título.

---

CDU: 66.0

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR  
EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM ABRIL DE 2018.

BANCA EXAMINADORA



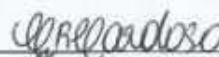
Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde  
(Orientador – PPGEQ – FEQUI – UFU)



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



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



Prof. Dr.<sup>a</sup>. Cassia Regina Cardoso  
(DEA – UFTM)



Prof. Dr. Wender Santana Carvalho  
(DEQ – UFSCAR)



# AGRADECIMENTOS

---

---

A Deus por me conceder o dom da vida, por me dar a oportunidade de realizar o Doutorado e força para superar as dificuldades e não desistir.

Aos meus pais, José Alair Santana e Maria Elizabet de Oliveira Santana, por todo apoio, carinho, compreensão, incentivo e por sempre acreditarem em minha capacidade. A vocês, minha eterna gratidão.

Aos meus filhos, Aylla Sophia Moura Santana e Davi Gabriel Alves Maciel, vocês tem sido minha fonte de força e encorajamento.

A minha noiva Rita de Cássia Alves Martins, pelo apoio, incentivo, paciência, amor e por todos os sacrifícios que fez durante essa caminhada.

Às minhas irmãs, Livia Cyrila Santana e Lígia Valéria Santana Duarte, sempre presentes em todos os momentos.

Ao Prof. Carlos Henrique Ataíde, pela orientação, por seu apoio, confiança, bem como por me proporcionar uma excelente atmosfera para realizar minha pesquisa. Seu vasto conhecimento e modo de pensar me ajudaram durante todo este processo. Foi um prazer trabalhar com ele; as lições que ele me ensinou vão muito além do que está escrito nesta tese.

Gostaria também de agradecer a todos os meus colegas do grupo de pesquisa e de laboratório por compartilhar seus conhecimentos e ideias que foram valiosos para a execução deste trabalho.

Aos demais professores e funcionários da FEQUI/UFU que de alguma forma contribuíram para conclusão deste trabalho.

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





# SUMÁRIO

---

---

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Símbolos	xxi
Resumo	xxiii
Abstract	xxv
Capítulo 1 .....	1
1.1 OBJETIVOS .....	4
Capítulo 2 .....	5
2.1 LIGNINA.....	5
2.2 PIRÓLISE.....	11
2.2.1 Pirólise Lenta.....	13
2.2.2 Pirólise Rápida.....	13
2.2.3 Pirólise Catalítica.....	18
2.3 BIO-ÓLEO.....	21
2.4 PIRÓLISE DA LIGINA .....	25
2.5 PIRÓLISE ANALÍTICA .....	28
2.6 HIDROPIRÓLISE .....	30
Capítulo 3 .....	39
3.1 MATERIAL UTILIZADO .....	39
3.1.1 Lignina Kraft industrial .....	39
3.1.2 Catalisadores.....	40

---

3.2	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	40
3.2.1	Análise de distribuição de tamanho por difração de raio <i>laser</i> .....	40
3.2.2	Análise de imagem .....	41
3.2.3	Densidade .....	43
3.2.4	Poder Calorífico.....	44
3.2.5	Análise imediata .....	45
3.2.6	Análise elementar .....	46
3.3	ADIÇÃO DOS CATALISADORES À BIOMASSA .....	46
3.4	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS .....	50
3.5	PIRÓLISE ANALÍTICA .....	50
3.6	HIDROPIRÓLISE .....	52
Capítulo 4	.....	57
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS LIGNINAS KRAFT INDUSTRIAIS .....	57
4.1.1	Densidade .....	57
4.1.2	Análise da distribuição de tamanho.....	58
4.1.3	Análise de imagem .....	59
4.1.4	Poder calorífico superior .....	62
4.1.5	Análise imediata .....	63
4.1.6	Análise elementar .....	63
4.2	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS .....	64
4.3	PIRÓLISE ANALÍTICA .....	67
4.3.1	Efeito da temperatura na pirólise analítica das ligninas Kraft industriais.	67
4.3.2	Efeito da presença de ZSM-5 na pirólise analítica das ligninas Kraft industriais. ....	70

---

4.3.3	Efeito da presença de HY-340 na pirólise analítica das ligninas Kraft industriais .....	72
4.4	HIDROPIRÓLISE .....	75
4.4.1	Efeito da temperatura na hidropirólise das ligninas Kraft industriais. ....	75
4.4.2	Efeito da presença de ZSM-5 na hidropirólise das ligninas Kraft industriais. ....	77
4.4.3	Efeito da presença de HY-340 na hidropirólise das ligninas Kraft industriais. ....	79
4.4.4	Comparação entre os resultados obtidos nos testes de pirólise analítica e hidropirólise.....	81
Capítulo 5	.....	83
5.1	CONCLUSÕES .....	83
5.1.1	Caracterização das ligninas Kraft industriais. ....	83
5.1.2	Análises termogravimétricas .....	84
5.1.3	Pirólise analítica .....	84
5.1.4	Hidropirólise.....	85
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	.....	87
APÊNDICE A	.....	101



# LISTA DE FIGURAS

---

---

Figura 2.1 – Representação esquemática da estrutura molecular e localização da lignina em biomassas (adaptado de ZAKZESKI et al., 2010).....	6
Figura 2.2 – Monolignóis básicos que formam o polímero da lignina.....	7
Figura 2.3 – Estrutura sugerida para lignina de coníferas (adaptado de HENRIKSSON, 2009).....	7
Figura 2.4 – Unidades estruturais da lignina. ....	8
Figura 2.5 – $\beta$ -O-4 éter aríla. ....	8
Figura 2.6 – Processos de conversão de biomassa (adaptado de NAIK et al., 2010).....	12
Figura 2.7 – Reações representativas de pirólise (adaptado de DICKERSON; SORIA, 2013).....	15
Figura 2.8 – Reator de leito fluidizado: (1) sistema de alimentação; (2) leito fluidizado; (3) painel de instrumentação; (4) ciclones; (5) condensador helicoidal; (6) condensadores do tipo <i>cold-traps</i> . ....	18
Figura 2.9 – Esquema simplificado de um pirolisador (adaptado de MOLDOVEANU, 2005).....	30
Figura 2.10 – Processos para integração com uma unidade de hidropirólise (adaptado de AGRAWAL; SINGH, 2009).....	32
Figura 2.11 – Possíveis configurações para sistemas de hidropirólise rápida (adaptado de RESENDE, 2016). ....	33
Figura 3.1 – Amostras de lignina Kraft industriais. ....	40
Figura 3.2 – Distribuição acumulativa para os catalisadores. ....	49
Figura 3.3 – Esquema do sistema do micropirolisador CDS (adaptado de ZMIEWSKI et al. 2015).....	51
Figura 3.4 – Etapa inicial da hidropirólise em que ocorre a formação dos vapores.....	54

---

Figura 3.5 – Etapa final da hidropirólise em que ocorre a de dessorção e arraste para o GC/MS.....	54
Figura 4.1 – Distribuição acumulativa para as ligninas.....	58
Figura 4.2 – Distribuição de circularidade das partículas de lignina 1.....	60
Figura 4.3 – Distribuição de circularidade das partículas de lignina 2.....	60
Figura 4.4 – Distribuição de razão de aspecto das partículas de lignina 1.....	61
Figura 4.5 – Distribuição de razão de aspecto das partículas de lignina 2.....	61
Figura 4.6 – Curvas TG e DTG para a lignina 1. ....	65
Figura 4.7 – Curvas TG e DTG para a lignina 2. ....	65
Figura 4.8 – Efeito da temperatura na pirólise analítica da lignina 1.....	68
Figura 4.9 – Efeito da temperatura na pirólise analítica da lignina 2.....	68
Figura 4.10 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na pirólise analítica da lignina 1.....	70
Figura 4.11 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na pirólise analítica da lignina 2.....	71
Figura 4.12 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na pirólise analítica da lignina 1.....	73
Figura 4.13– Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na pirólise analítica da lignina 2.....	73
Figura 4.14 – Efeito da temperatura na hidropirólise da lignina 1.....	75
Figura 4.15 – Efeito da temperatura na hidropirólise da lignina 2.....	76
Figura 4.16 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na hidropirólise da lignina 1.....	77
Figura 4.17 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na hidropirólise da lignina 2.....	78
Figura 4.18 –Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na hidropirólise da lignina 1.....	79

---

Figura 4.19 –Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na hidropirólise da lignina 2.....	80
---	----





# LISTA DE TABELAS

---

---

Tabela 2.1 – Frequências de diferentes tipos de ligação na lignina de coníferas (adaptado de SJÖSTRÖM, 1993).....	9
Tabela 2.2 – Visão geral das características de reatores de pirólise rápida (IEA BIOENERGY).....	17
Tabela 2.3 – Propriedades físicas de bio-óleo e óleos combustíveis (adaptado de CHIARAMONTI; OASMAA; SOLANTAUSTA, 2007).....	24
Tabela 3.1 Modelos de distribuição granulométrica utilizados.....	41
Tabela 3.2 – Propriedades físicas dos catalisadores.....	47
Tabela 3.3 – Propriedades texturais do ácido nióbio calcinado em diferentes temperaturas (adaptado de RADE et al., 2018).....	47
Tabela 3.4 – Acidez total do ácido nióbio calcinado a diferentes temperaturas (adaptado de RADE et al., 2018).....	48
Tabela 3.5 –Resultados para os modelos de distribuição granulométrica para o ZSM-5.....	49
Tabela 3.6 –Resultados para os modelos de distribuição granulométrica para o HY-340.....	49
Tabela 4.1 – Densidade real e aparente para as amostras de lignina.....	57
Tabela 4.2 – $d_{10}$ , $d_{50}$ e $d_{90}$ para as ligninas.....	58
Tabela 4.3 –Resultados para os modelos de distribuição granulométrica para a lignina 1.....	59
Tabela 4.4 –Resultados para os modelos de distribuição granulométrica para a lignina 2.....	59
Tabela 4.5 – Morfologia das partículas.....	62
Tabela 4.6 – Poder calorífico superior para as ligninas Kraft industriais.....	62

---

Tabela 4.7 – Análise imediata para as ligninas. ....	63
Tabela 4.8 – Análise elementar para as ligninas Kraft industriais. ....	64
Tabela 4.9 – Mínima e máxima seletividade para hidrocarbonetos obtidos nos testes de pirólise analítica.....	81
Tabela 4.10 – Mínima e máxima seletividade para hidrocarbonetos obtidos nos testes de hidropirólise.....	81
Tabela A.1 – Efeito da temperatura na pirólise da lignina 1. ....	103
Tabela A.2 – Efeito da temperatura na pirólise da lignina 2. ....	103
Tabela A.3 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:1 na pirólise analítica da lignina 1.....	104
Tabela A.4 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:5 na pirólise analítica da lignina 1.....	104
Tabela A.5 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:10 na pirólise analítica da lignina 1.....	105
Tabela A.6 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:1 na pirólise analítica da lignina 2.....	105
Tabela A.7 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:5 na pirólise analítica da lignina 2.....	106
Tabela A.8 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:10 na pirólise analítica da lignina 2.....	106
Tabela A.9 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:1 na pirólise analítica da lignina 1.....	107
Tabela A.10 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:5 na pirólise analítica da lignina 1.....	107
Tabela A.11 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:10 na pirólise analítica da lignina 1.....	108
Tabela A.12 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:1 na pirólise analítica da lignina 2.....	108

---

Tabela A.13 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:5 na pirólise analítica da lignina 2.....	109
Tabela A.14 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:10 na pirólise analítica da lignina 2.....	109
Tabela A.15 – Efeito da temperatura na hidropirólise da lignina 1.....	109
Tabela A.16 – Efeito da temperatura na hidropirólise da lignina 2.....	110
Tabela A.17 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:1 na hidropirólise analítica da lignina 1. ....	110
Tabela A.18 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:5 na hidropirólise analítica da lignina 1. ....	111
Tabela A.19 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:10 na hidropirólise analítica da lignina 1. ....	111
Tabela A.20 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:1 na hidropirólise analítica da lignina 2. ....	112
Tabela A.21 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:5 na hidropirólise analítica da lignina 2. ....	112
Tabela A.22 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:10 na hidropirólise analítica da lignina 2. ....	113
Tabela A.23 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:1 na hidropirólise analítica da lignina 1. ....	113
Tabela A.24 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:5 na hidropirólise analítica da lignina 1. ....	114
Tabela A.25 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:10 na hidropirólise analítica da lignina 1. ....	114
Tabela A.26 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:1 na hidropirólise analítica da lignina 2. ....	115
Tabela A.27 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:5 na hidropirólise analítica da lignina 2. ....	115

Tabela A.28 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:10 na hidropirólise analítica da lignina 2. .... 116

# LISTA DE SÍMBOLOS

---

---

TGA – Análise termogravimétrica

Py-GC/MS – Micropirolisador acoplado a um cromatógrafo gasoso e um espectrômetro de massas.

GC/MS – Cromatógrafo gasoso e um espectrômetro de massas

$Rd$  – Circularidade [-]

$A$  – Área do elipsoide da mesma projeção da partícula [ $\text{mm}^2$ ]

$P$  – Perímetro da partícula [mm]

$RA$  – Razão de aspecto [-]

$DFe_{max}$  – Diâmetro máximo de Feret [mm]

$Pw$  – Comprimento máximo do segmento de reta posicionado em direção a medida [mm]

$Pw_s$  – Menor valor de  $Pw$  considerando todas as direções de medição analisadas [mm]

$\rho_{ap}$  – Densidade aparente das partículas [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

$m_{sol}$  – Massa de sólidos no picnômetro [g]

$V_p$  – Volume do picnômetro [ $\text{cm}^3$ ]

$V_e$  – Volume do éter de petróleo adicionado [ $\text{cm}^3$ ]

$X$  – Fração acumulativa das partículas [-]

$d_{10}$  – 10% das partículas com diâmetro igual ou menor que  $d_{10}(\mu\text{m})$

$d_{50}$  – 50% das partículas com diâmetro igual ou menor que  $d_{50}(\mu\text{m})$

$d_{90}$  – 90% das partículas com diâmetro igual ou menor que  $d_{90}(\mu\text{m})$

$d'$  – Parâmetro a ser estimado para a distribuição granulométrica [ $\mu\text{m}$ ]

$d_p$  – Diâmetro da partícula [ $\mu\text{m}$ ]

$w$  – Parâmetro a ser estimado para a distribuição granulométrica [-]

TG – Curva de perda porcentual de massa

DTG – Derivada da curva de perda de massa

PCI – Poder Calorífico Inferior [MJ/kg]

# RESUMO

---

---

A dependência contínua do petróleo para a produção de energia e diversos materiais tem aumentado a cada dia. A biomassa é uma fonte de energia renovável que pode substituir parcialmente as fontes fósseis para a produção de produtos químicos e energia. Grandes quantidades de lignina são produzidas na indústria de papel e celulose e não são utilizadas de uma forma mais valiosa. A lignina possui um grande potencial como matéria-prima renovável para energia e produtos químicos de alto valor. O presente trabalho teve como objetivo estudar o processo de pirólise analítica e hidropirólise de diferentes ligninas Kraft industriais e avaliar a influência da temperatura de operação e da adição de dois catalisadores ácidos: uma zeólita comercial amplamente conhecida (ZSM-5) e um catalisador ácido relativamente inexplorado (HY-340) que possui propriedades desejáveis, além de ter um baixo custo comparado aos catalisadores tradicionais de pirólise. Os dados da composição do vapor foram determinados por um micropirólisador acoplado a um cromatógrafo de gás e a um espectrômetro de massa (Py-GC/MS). Os efeitos de parâmetros operacionais, como a temperatura e a concentração do catalisador adicionado às duas ligninas, também foram investigados. Além disso, para um melhor entendimento da decomposição térmica das biomassas estudadas, foram realizadas análises termogravimétricas em diferentes taxas de aquecimento. Os resultados obtidos sugeriram que o uso de ZSM-5 como catalisador nas reações de pirólise e hidropirólise de ambas as ligninas promove a formação de hidrocarbonetos aromáticos. Na pirólise analítica este aumento na seletividade para hidrocarbonetos atingiu um máximo de 91% de área para a lignina 1 e de 89% para a lignina 2, enquanto que na hidropirólise a seletividade atingiu um máximo de 98% de área para a lignina 1 e de 99% para a lignina 2. A adição de HY-340 nas reações de pirólise e hidropirólise resultou em um aumento na seletividade de hidrocarbonetos, principalmente alcanos, que atingiu um máxima de 92% de área para lignina 1 e 82% para lignina 2, enquanto que na hidropirólise a seletividade atingiu um máximo de 93% de área para a lignina 1 e de 92% para a lignina 2.

**Palavras-chave:** lignina; pirólise; hidropirólise; efeito catalítico; *in situ*.





# ABSTRACT

---

---

The continued dependence of petroleum for the production of energy and various materials has increased every day. Biomass is a renewable energy source that could partially replace fossil sources for the production of chemicals and energy. Large amounts of lignin are produced in the pulp and paper industry and are not used in a more valuable way. Lignin has a great potential as a renewable raw material for energy and high value chemicals. This work aimed to study the analytical pyrolysis and hydrolysis process of industrial Kraft lignins evaluating the influence of the operating temperature and the addition of two acid catalysts: a commercially known zeolite (ZSM-5) and a relatively acidic catalyst (HY-340) which has desirable properties, and has a low cost compared to traditional pyrolysis catalysts. Vapor composition data were determined by a micropyrolyzer coupled to a gas chromatograph and a mass spectrometer (Py GC/MS). The effects of operational parameters such as pyrolysis temperature and concentration of the catalyst added to the two lignins were also investigated. In addition, for a better understanding of the thermal decomposition kinetics of the studied biomasses, thermogravimetric analyses were also carried out at different heating rates. The results obtained showed that the use of ZSM-5 as a catalyst in the pyrolysis and hydrolysis reactions of both lignins promotes the formation of aromatic hydrocarbons. In analytical pyrolysis this increase in the selectivity for hydrocarbons reached a maximum of 91% of area for lignin 1 and 89% for lignin 2, whereas in the hydrolysis the selectivity reached a maximum area of 98% area for lignin 1 and 99% for lignin 2. The addition of HY-340 in the pyrolysis and hydrolysis reactions resulted in an increase in the selectivity of hydrocarbons, mainly alkanes, which reached a maximum of 92% of area for lignin 1 and 82% for lignin 2, whereas in hydrolysis the selectivity reached a maximum of 93% area for lignin 1 and 92% for lignin 2.

**Keywords:** lignin; pyrolysis, hydrolysis; catalytic effect; *in situ*.



---

# CAPÍTULO 1

---

---

## INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios atuais é a dependência de combustíveis e produtos químicos de origem fósseis não renováveis. A demanda por energia e materiais provenientes de petróleo está aumentando todos os dias e há a necessidade de encontrar novos recursos e tecnologias de geração de energia para atender a este requisito. O crescente interesse em tecnologias renováveis levou ao desenvolvimento de usinas hidrelétricas, solares, de ondas, geotérmicas e eólicas que potencialmente podem deslocar a produção de energia baseada em combustíveis fósseis (DEMIRBAŞ, 2006). No entanto, além de energia, o setor industrial necessita também de compostos extraídos de fontes fósseis, principalmente hidrocarbonetos, que são usados para a fabricação de diversos produtos. Na busca de alternativas renováveis, a biomassa ganhou maior atenção, como fonte de energia e como matéria-prima para produtos derivados do petróleo.

Para evitar a concorrência com o uso da terra e dos recursos utilizados para a produção de alimentos, recomenda-se a utilização da denominada biomassa de segunda geração para a produção de energia e produtos químicos. A biomassa lignocelulósica, um exemplo típico de segunda geração, oferece muitas possibilidades como matéria-prima para o setor de energia e para a indústria química devido à sua composição e disponibilidade abundante. A lignina obtida através de biomassa lignocelulósica tem um grande potencial para ser utilizada para essas finalidades.

No processo tradicional de produção de celulose, a lignina é um dos componentes, ao lado da hemicelulose, do chamado "licor negro", um líquido cuja queima em caldeiras é utilizada de forma intensiva pela indústria de celulose e papel para a produção de energia. O licor negro é considerado um resíduo tóxico e poluente que causa um potencial impacto ambiental principalmente na forma de emissões de enxofre e outros poluentes durante a sua combustão. Alternativamente, a lignina Kraft, com poder calorífico que corresponde a aproximadamente dois terços do óleo combustível médio, pode ser obtida ou separada do licor negro resultante do processo de cozimento da madeira.

A lignina possui um grande potencial na fabricação de alguns materiais, combustíveis e produtos químicos que são derivados da indústria do petróleo. Entre os materiais promissores que podem ser produzidos a partir da lignina estão a fibra de carbono, os plásticos e alguns materiais que podem ser utilizados como aditivos. A lignina é amplamente utilizada como aditivo nas indústrias de cimento e concreto, além de ser atraente também por propriedades adesivas podendo substituir de 30 a 50% do fenol em resinas utilizadas como adesivo de madeira compensada (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

A quantidade total de lignina e resíduos contendo lignina gerada da indústria de papel e celulose é estimada em cerca de 50 milhões toneladas por ano (HU; ZHANG; LEE, 2018). Cerca de 80% dessa lignina é originada em indústrias que utilizam o processo Kraft. A maior parte da lignina é incinerada para a produção de calor para o processo de produção de papel e celulose.

Apenas uma parte do grande potencial da lignina é aproveitada atualmente. Atualmente estima-se que menos de 2% da lignina proveniente da indústria de papel é utilizada na produção bases ou compostos químicos mais valiosos (KIM et al., 2015). Razões econômicas e falta de tecnologias são barreiras que impedem a utilização da lignina como opção significativa para substituição de produtos de origem petroquímica em larga escala. Essa informação mostra que existe um campo vasto a ser explorado no sentido de desenvolver novas tecnologias para a conversão da lignina em produtos químicos de elevado valor agregado.

Uma variedade de processos está sendo estudada para melhorar a conversão e seletividade da lignina em produtos de alto valor agregado. O craqueamento da lignina, a hidrólise, a fusão alcalina, a redução catalítica e a pirólise são algumas das rotas de transformação da lignina em produtos químicos valiosos. É necessário um grande esforço para desenvolver novas tecnologias para a valorização da lignina, convertendo-a, pelo menos em parte, em produtos químicos com alto valor agregado (ZAKZESKI et al., 2010).

A pirólise e hidropirólise da lignina são processos promissores para transformar a lignina obtida a partir de biomassa lignocelulósica em produtos químicos mais valiosos.

A pirólise é definida como a degradação térmica de materiais orgânicos, na ausência parcial ou total de oxigênio, para converter biomassa em produtos químicos ou combustível. A pirólise vem se destacando como um processo eficiente de conversão termoquímica.

A hidropirólise é um processo de degradação térmica em que a biomassa é pirolisada na atmosfera de hidrogênio, promovendo reações de desoxigenação e hidrogenação (MELLIGAN et al., 2012). A hidropirólise, tecnologia relativamente recente, vem sendo estudada para formação de produtos de melhor qualidade em comparação com a pirólise.

A micropirólise é uma técnica analítica rápida e confiável que fornece informações preliminares úteis para o desenvolvimento do processo complexo de produção de bio-óleo (OLIVEIRA; CARDOSO; ATAÍDE, 2015). A micropirólise também é usada para investigar a influência de catalisadores na produção de hidrocarbonetos e outros produtos químicos desejáveis antes de realizar experimentos em equipamentos em maior escala (BOATENG et al., 2010).

A pirólise catalítica é uma rota promissora de conversão termoquímica da biomassa em que são gerados produtos químicos e combustíveis compatíveis com a atual infraestrutura petroquímica (DICKERSON; SORIA, 2013). O uso da catálise heterogênea nos processos de pirólise aumenta a seletividade para certos tipos de produtos.

Muitos pesquisadores defendem que o futuro da pirólise rápida da biomassa lignocelulósica está na produção de químicos importantes e não propriamente na obtenção do bio-óleo para combustíveis. Nesse caso, a conversão da biomassa em produtos aromáticos, por exemplo, deve acontecer na presença de catalisadores (SANTANA JÚNIOR, 2013).

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese foi avaliar a influência da zeólita ZSM-5 e do ácido nióbio HY-340 nos produtos resultantes da micropirólise e hidropirólise de ligninas Kraft industriais, empregando-se cromatografia gasosa e espectrometria de massas para identificação dos produtos.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Determinação de propriedades físicas e químicas das ligninas Kraft industriais.
- Obtenção de dados experimentais de decomposição térmica, obtidos através da análise termogravimétrica (TGA).
- Avaliação da influência da temperatura e diferentes razões biomassa/catalisador na micropirólise e hidropirólise das ligninas.

---

# CAPÍTULO 2

---

---

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 LIGNINA

A biomassa lignocelulósica é composta por três componentes principais: lignina, celulose e hemicelulose. A lignina, geralmente, é o segundo componente da biomassa mais abundante, variando de 18 a 40% em peso de madeira seca (FENGEL; WEGENER; EBRARY, 1984). O teor de lignina varia em diferentes tipos de biomassa e diminui da seguinte forma: coníferas > folhosas > gramíneas (ZAKZESKI et al., 2010).

A estrutura polifenólica da lignina fornece rigidez estrutural e resistência à degradação biológica e química para a biomassa. Isto é devido à sua natureza hidrofóbica e à sua insolubilidade em sistemas aquosos que impedem o acesso a produtos químicos e organismos degradantes (RINALDI et al., 2016). Uma representação da lignina na biomassa é mostrada na Figura 2.1.

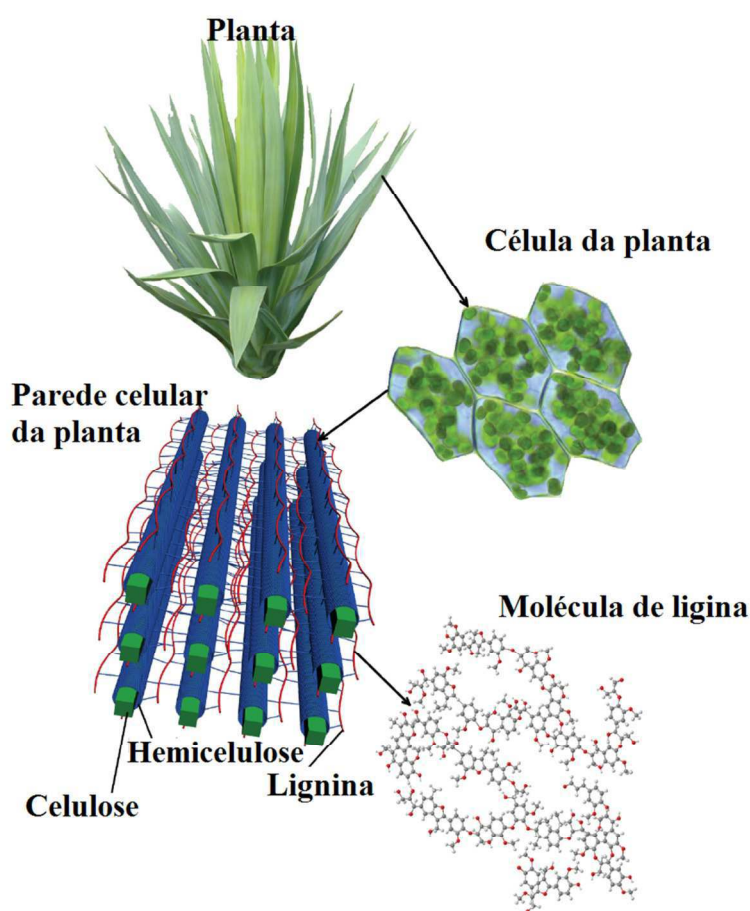


Figura 2.1 – Representação esquemática da estrutura molecular e localização da lignina em biomassas (adaptado de ZAKZESKI et al., 2010).

As ligninas são construídas a partir de três monolignóis básicos através de reações de acoplamento fenólico oxidativo para gerar o polímero da lignina (RALPH; BRUNOW; BOERJAN, 2007). O álcool p-cumaril, álcool coniferil e álcool sinápil, mostrados na Figura 2.2, são unidades de construção de todas as ligninas (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). A proporção destas unidades dentro do polímero de lignina varia dependendo da sua fonte.

O álcool p-cumaril, álcool coniferil e álcool sinápil estão ligados entre si por diferentes ligações éter e carbono-carbono formando uma rede tridimensional como apresentado na Figura 2.3.



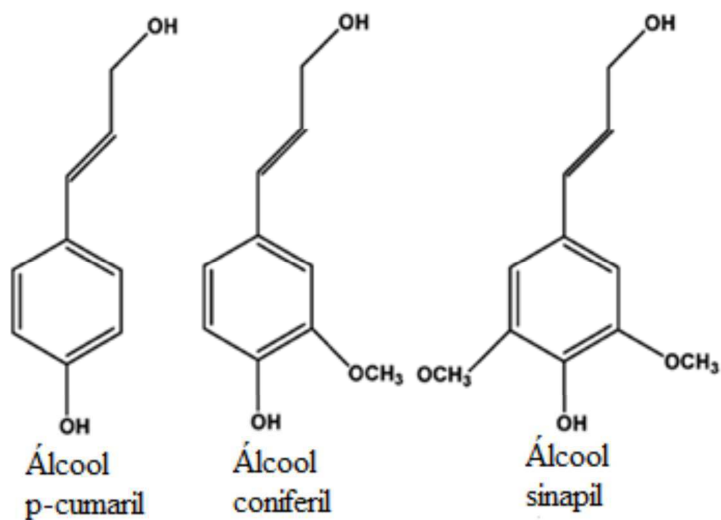


Figura 2.2 – Monolignóis básicos que formam o polímero da lignina.

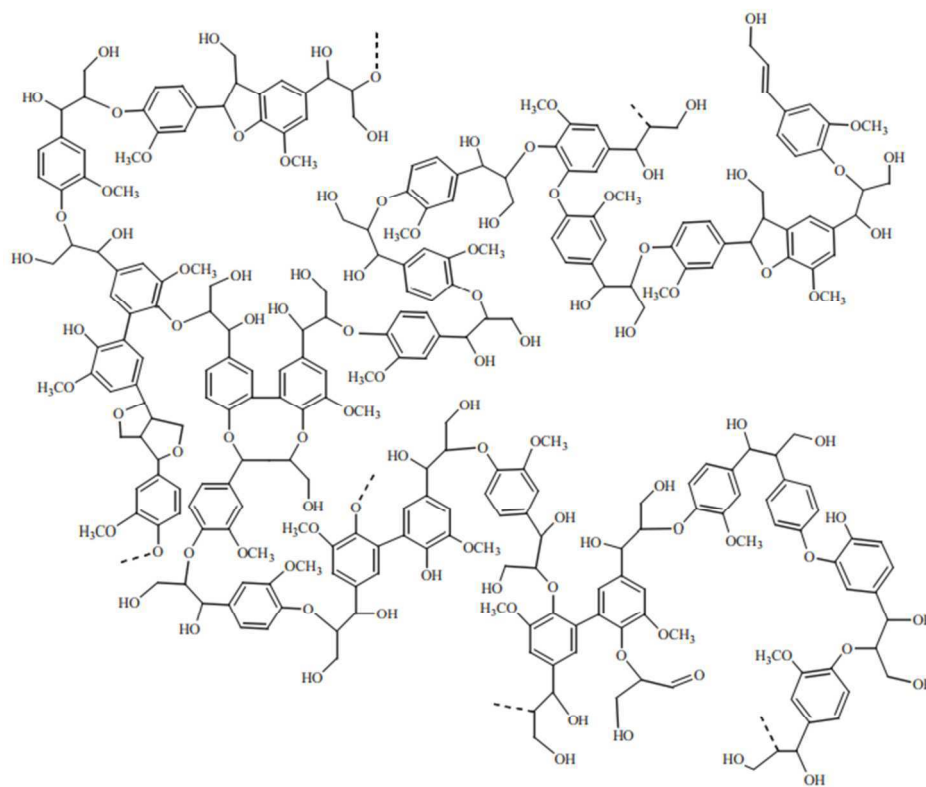


Figura 2.3 – Estrutura sugerida para lignina de coníferas (adaptado de HENRIKSSON, 2009).

Na estrutura de lignina, os monolignóis são apresentados sob a forma dos monômeros siringila- (S), guaiacila- (G) e p-hidroxifenila- (H), mostrados na Figura 2.4, derivados do álcool sinápil, álcool coniferil e álcool p-cumaril, respectivamente.

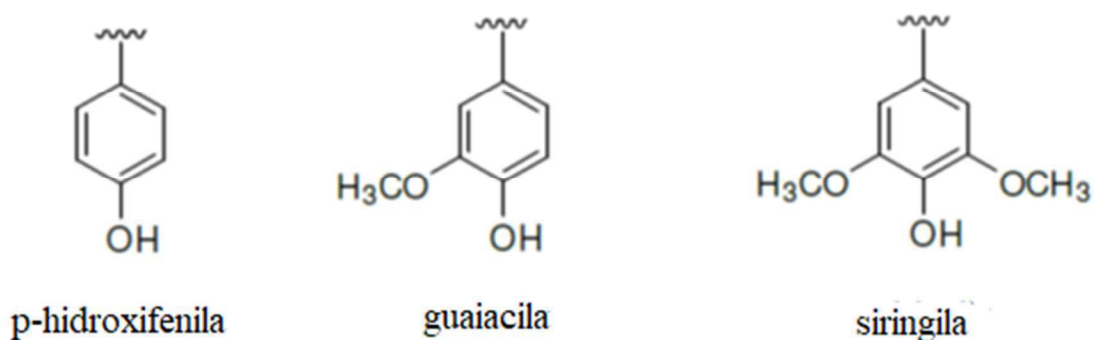


Figura 2.4 – Unidades estruturais da lignina.

A heterogeneidade dos polímeros de lignina existe na composição molecular e nos tipos de ligação entre os monômeros. Dentre os vários tipos de ligações químicas que fazem a ligação dos monolignóis podem ser encontrados ligações do tipo  $\alpha$ -O-4 éter arila,  $\beta$ -O-4 éter arila, 4-O-5 éter diarila, 5-5 bifenil,  $\beta$ -5 fenilcoumaril,  $\beta$ - $\beta$ -(resinol) e  $\beta$ -1-(1,2-diarilpropano). A ligação mais abundante na lignina é a ligação  $\beta$ -O-4, mostrada na Figura 2.5, que compreende mais de metade das estruturas de ligação da lignina (DORRESTIJN et al., 2000; WILD; HUIJGEN; GOSELINK, 2014).

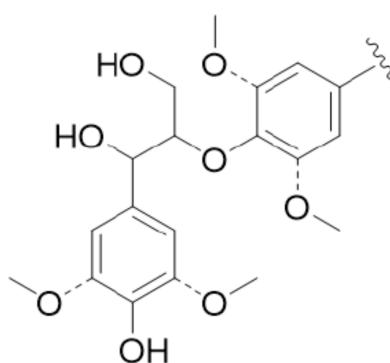


Figura 2.5 –  $\beta$ -O-4 éter arila.

As ligações mais importantes de éter e carbono-carbono são mostradas na Tabela 2.1. Cerca de dois terços das ligações em um polímero de lignina são ligações éter, e cerca de um terço são ligações de carbono-carbono.

Tabela 2.1 – Frequências de diferentes tipos de ligação na lignina de coníferas (adaptado de SJÖSTRÖM, 1993).

Nome	Tipo de ligação	Coníferas
$\beta$ éter arila	$\beta$ -O-4	50
$\alpha$ éter arila	$\alpha$ -O-4	2-8
Éter diarila	4-O-5	4
Fenilcoumaril	$\beta$ -5	9-12
Bifenil e Dibenzodioxina	5-5'	10-11
1,2 Diarilpropano	$\beta$ -1	7
Resinol	$\beta$ - $\beta$	2

Os números e os tipos dessas ligações em uma determinada amostra de lignina dependem da fonte e fatores ambientais sofridos pelas árvores durante seu crescimento (TYMCHYSHYN, 2015). Assim, a estrutura e a composição química da lignina podem variar significativamente mesmo dentro da mesma espécie de árvore (PANDEY; KIM, 2011).

A identificação e quantificação das várias estruturas da lignina é um desafio uma vez que a molécula de lignina é complexa e muito sensível às técnicas de isolamento. Vários procedimentos foram desenvolvidos para separar a lignina de materiais lignocelulósicos, tais procedimentos podem levar a configurações e características diferentes e a diferentes graus de pureza (GOSSELINK et al., 2004). Os métodos de isolamento que resultam em tipos resistentes de lignina de alta qualidade e pureza são altamente desejáveis.

Os principais métodos de separação da lignina ocorrem através de tratamentos físico, químicos e biológicos. Os diferentes tratamentos separam os principais componentes da biomassa e materiais relacionados, degradam o polímero a compostos menores e ocasionalmente causam outras transformações químicas, como a

incorporação de enxofre (ZAKZESKI et al., 2010). Os vários tratamentos utilizam diferentes condições e técnicas de degradação, incluindo temperaturas, pressões, solventes e faixas de pH, que alteram a estrutura química e as ligações da lignina.

Os métodos químicos de isolamento da lignina podem ser divididos em duas categorias principais (JIANG; NOWAKOWSKI; BRIDGWATER, 2010; PANDEY; KIM, 2011):

- dissolução da lignina em uma solução enquanto a celulose e a hemicelulose são removidas como resíduo insolúvel;
- hidrólise da celulose e hemicelulose por ácidos que deixam a lignina como um resíduo insolúvel.

Alguns tipos de lignina da primeira categoria são a lignina alcalina, lignosulfonatos e lignina Organosolv que são ligninas industriais, subprodutos da indústria de papel e celulose. São exemplos da segunda categoria a lignina Klason e a lignina hidrolítica.

**Lignina alcalina.** Dentre as técnicas de separação alcalina, o processo Kraft é mais frequentemente utilizado para separar a lignina. Utiliza quantidades consideráveis de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio a pressão e temperatura elevadas para degradar a lignina durante o cozimento. Após o cozimento os fragmentos de lignina dissolvem-se no solvente, formando o licor negro (JIANG; NOWAKOWSKI; BRIDGWATER, 2010). Uma tecnologia utilizada para extração da lignina do licor negro é a LignoBoost. O processo inicia-se com a precipitação da lignina do licor negro seguida pela desidratação em uma prensa filtrante. A pasta resultante é novamente desidratada e lavada, com água acidificada, para produzir bolos de lignina com pureza elevada. A lignina é altamente pura com apenas uma menor contaminação de carboidratos e cinzas, e 2-3% em peso de enxofre, metade dos quais está ligada quimicamente à lignina. A infraestrutura para produção da lignina Kraft já está estabelecida, sendo a mesma utilizada para produção de papel e celulose, o que é vantajoso industrialmente (ZAKZESKI et al., 2010).

**Lignosulfonatos.** São obtidos como um produto do cozimento de biomassa lignocelulósica em sulfito, onde a deslignificação é feita por íons  $\text{HSO}_3^-$  e  $\text{SO}_3^{2-}$ . O processo é conduzido entre pH 2 e 12. Durante este processo, a lignina é sulfonada, degradada e solubilizada formando o licor marrom. A lignina separada do licor marrom é chamada de lignosulfonato.

**Lignina Organosolv.** Uma mistura de solventes orgânicos e água contendo um catalisador são usadas para o cozimento. Os solventes mais comuns utilizados são: ácido acético, ácido fórmico, metanol, etanol e ácidos peroxiorgânicos. Esse tipo de processo evita a poluição causada pelo enxofre presente em compostos inorgânicos e permite obter uma lignina mais homogênea.

**Lignina Klason.** Uma hidrólise ácida remove os polissacarídeos, removendo a lignina como resíduo.

**Lignina hidrolítica.** Ácido diluído é usado para hidrolisar a maioria dos polissacarídeos para produzir açúcares fermentáveis, deixando a lignina como um subproduto sólido.

## 2.2 PIRÓLISE

Os resíduos de biomassa podem ser convertidos em formas de energia mais valiosas através de uma série de processos, incluindo processos térmicos, biológicos, mecânicos ou físicos (BRIDGWATER, 2012). Na Figura 2.6 são apresentados os principais processos de conversão de biomassa. Existem três principais processos térmicos disponíveis para a conversão de biomassa: combustão, gaseificação e pirólise.

A pirólise é uma técnica utilizada há vários séculos para produção de carvão, sendo que nas últimas décadas vem sendo abordada para outros objetivos como químicos valiosos e/ou combustíveis de transporte. A pirólise é considerada uma das tecnologias termoquímicas mais promissoras, com o potencial de converter a biomassa lignocelulósica em produtos valiosos (LU; LI; ZHU, 2009).

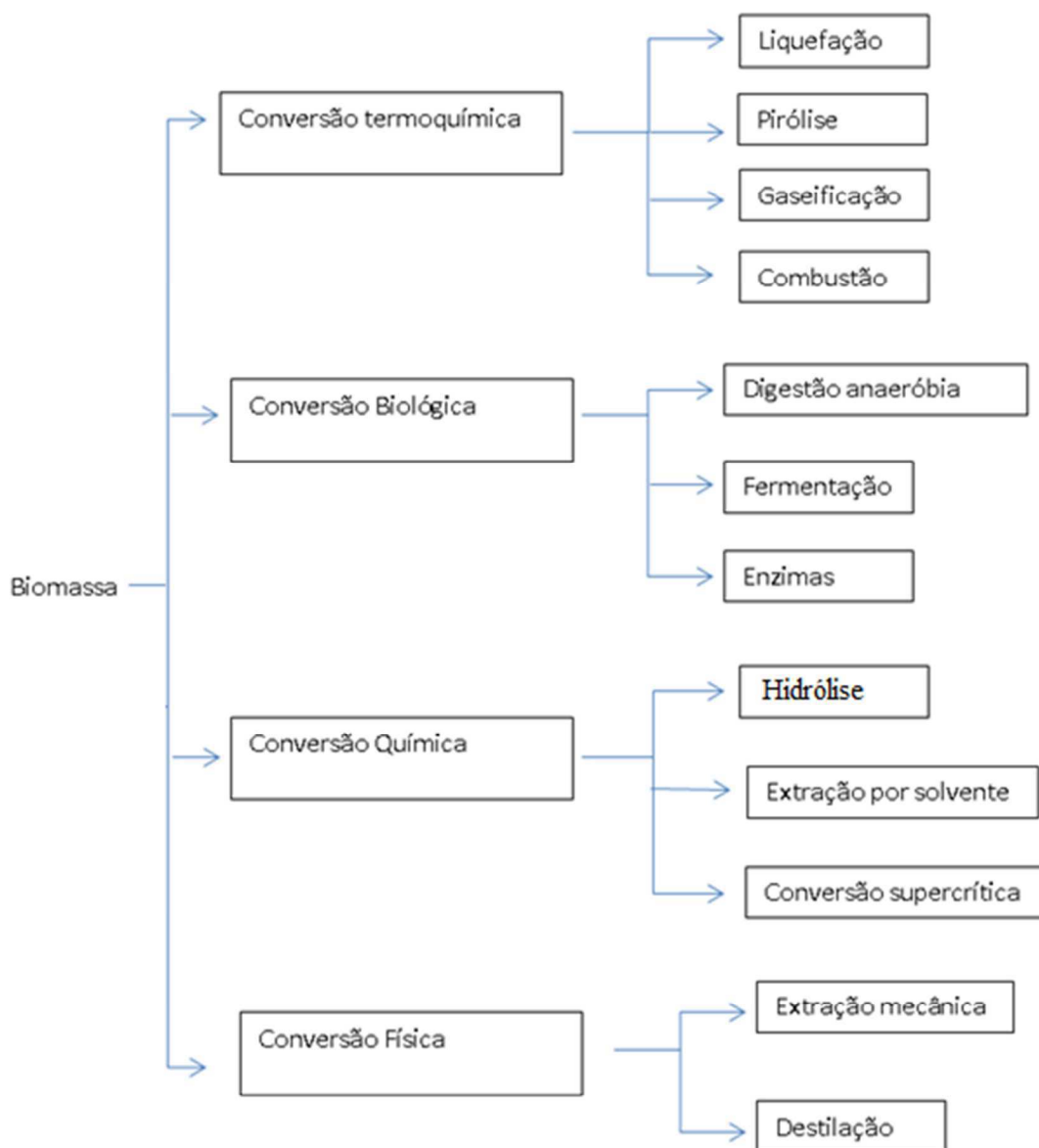


Figura 2.6 – Processos de conversão de biomassa (adaptado de NAIK et al., 2010).

Na pirólise, a biomassa decompõe-se para gerar vapores, aerossóis e carvão. Após o resfriamento e a condensação dos vapores e dos aerossóis, é formado um líquido marrom escuro, o bio-óleo, que tem um poder calorífico de cerca da metade do óleo combustível convencional (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

O bio-óleo formado durante a pirólise pode ser transportado e convertido via catálise para combustíveis e produtos valiosos, como aromas alimentares, fertilizantes, resinas e outros produtos químicos especiais que são totalmente compatíveis com a infraestrutura petrolífera existente (DICKERSON; SORIA, 2013).

Dependendo do ajuste dos parâmetros do processo de pirólise, a proporção dos produtos formados pode variar bastante (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). O processo ocorrendo em baixas temperaturas e tempos de residência de vapor mais longos favorece a produção de carvão vegetal; temperaturas elevadas e tempos de residência mais longos aumentam a conversão de biomassa para o gás, e temperaturas moderadas e tempo de residência de vapor curto são ideais para a produção de líquidos (BRIDGWATER, 2012). De acordo com os ajustes dos parâmetros, o processo de pirólise pode ser classificado em diferentes grupos, conforme a utilização de diferentes condições de conversão. Eles são classificados principalmente em pirólise lenta e pirólise rápida.

### **2.2.1 Pirólise Lenta**

A pirólise lenta ou convencional, técnica bastante antiga, é usada basicamente para a produção de carvão vegetal. Caracteriza-se por uma taxa de aquecimento lenta e um longo tempo de residência. Utiliza como parâmetros do processo uma temperatura em torno dos 300 a 400°C e um tempo de residência que varia de 5 a 30 minutos. A taxa de aquecimento é cerca de 0,1 a 1,0°C/s, muito mais lenta do que a utilizada na pirólise rápida. Apesar de favorecer a formação de carvão os produtos líquidos e gasosos também são formados em pequenas quantidades. Devido ao tempo de residência elevado, os componentes na fase de vapor continuam a reagir uns com os outros, à medida que o carvão sólido e qualquer líquido estão sendo formados (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Uma menor taxa de aquecimento e maior tempo de residência de vapor proporcionam um ambiente adequado e tempo suficiente para que as reações secundárias se completem (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

### **2.2.2 Pirólise Rápida**

Na década de 1980, os pesquisadores descobriram que o rendimento líquido de pirólise poderia ser aumentado usando pirólise rápida, em que uma matéria-prima de biomassa é aquecida a um ritmo rápido e os vapores produzidos também são condensados rapidamente (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). A pirólise rápida de

resíduos de biomassa ocorre em temperaturas moderadas de até cerca de 500°C, altas taxas de aquecimento e tempos de reação curtos de até 2 segundos. O processo pode fornecer rendimentos líquidos elevados de até 75% que podem ser utilizados em uma variedade de aplicações (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; TUMBALAM GOOTY et al., 2014).

Existem algumas características que devem ser controladas para um processo eficiente de pirólise rápida (BRIDGWATER, 2003):

- Altas taxas de aquecimento e transferência de calor, que normalmente requerem uma alimentação de biomassa com menor granulometria.
- Uma temperatura de reação de pirólise controlada, na faixa de 425-500°C.
- Curtos tempos de residência de vapor inferiores a 2 s.
- Os vapores e aerossóis de pirólise devem ser resfriados rapidamente para dar origem ao bio-óleo.
- Deve-se ter uma rápida remoção do *char* formado para minimizar a quebra de vapores.

A característica principal na pirólise rápida é levar a biomassa rapidamente até uma temperatura na qual o craqueamento térmico possa ocorrer minimizando o tempo de exposição que favoreça a formação de carvão (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016). O resfriamento rápido é essencial no processo de pirólise rápida para condensar os vapores condensáveis e reduzir as reações secundárias.

As reações que ocorrem durante o processo de pirólise são complexas e não são totalmente compreendidas, mas podem ser geralmente classificadas como uma mistura simultânea de desidratação, despolimerização, repolimerização, fragmentação e rearranjo (DICKERSON; SORIA, 2013), representados na Figura 2.7.



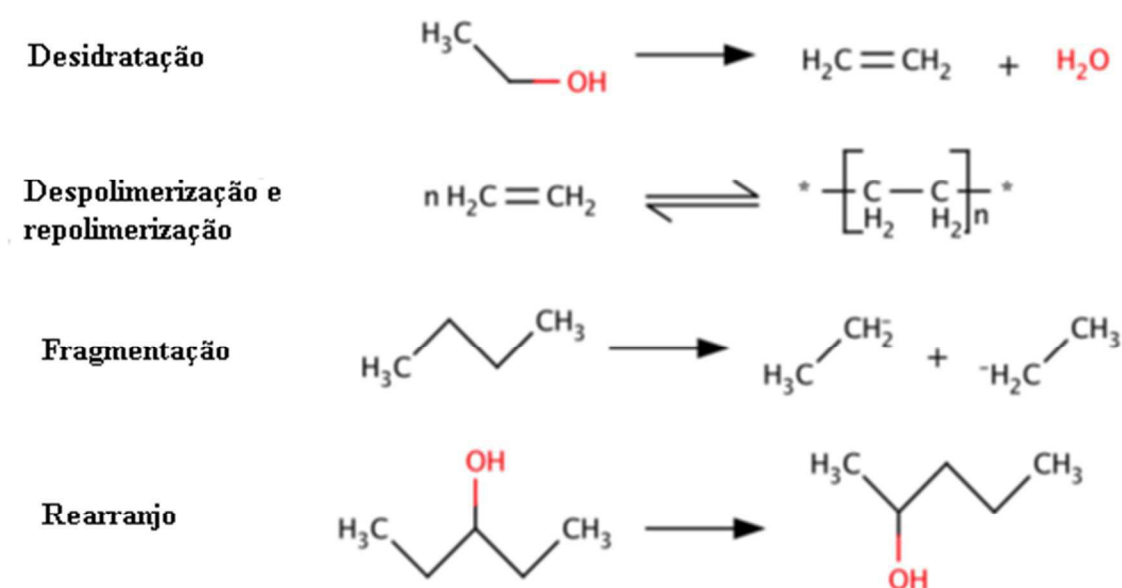


Figura 2.7 – Reações representativas de pirólise (adaptado de DICKERSON; SORIA, 2013).

A pirólise rápida da biomassa é um processo endotérmico que requer altas taxas de aquecimento, tipicamente entre 10 a 200°C/s. Como a biomassa possui uma baixa condutividade térmica, o tamanho das partículas deve ser reduzido para minimizar essa dificuldade.

Uma variedade de configurações de reator foi desenvolvida e investigada entre os quais estão os reatores de leito fluidizado, ablativo, cone rotativo, de rosca sem fim e de pirólise a vácuo. Os reatores são o tema mais pesquisado da pirólise rápida, embora o controle e a melhoria da qualidade do bio-óleo estejam recebendo uma crescente atenção (BRIDGWATER, 2012).

Apesar de estudos crescentes em diversas configurações de reatores, atualmente, apenas os reatores de leito fluidizado borbulhante e leito fluidizado circulante podem ser aplicadas para a produção em escala comercial de biocombustíveis (BRIENS; PISKORZ; BERRUTI, 2008). Na Tabela 2.2 são apresentadas as principais características de reatores de pirólise rápida para produção de bio-óleo.

Para o reator de leito fluidizado borbulhante, um gás de arraste ( $\text{N}_2$ ) é injetado no reator através de uma placa de distribuição a uma velocidade de fluidização adequada para suspender um meio inerte, areia. A fluidização da areia é fundamental

para garantir maior homogeneidade da mistura, tempo de residência adequado e elevados coeficientes de transferência de calor. A areia é um bom meio de transferência de calor e, devido a essa característica, altas taxas de transferência de calor podem ser alcançadas. Características como quantidade e diâmetro são de grande importância para melhorar ainda mais a transferência de calor. Esses tipos de reatores possuem um desempenho consistente, com rendimentos de líquidos que podem atingir 75% (BRIDGWATER, 2012). Estes reatores fornecem bom controle de temperatura e transferência de calor muito eficiente para partículas de biomassa (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). O tempo de residência de sólidos e vapores é controlado pelo fluxo de gás de fluidização.

Para o reator de leito fluidizado circulante, a areia, meio inerte de transferência, é normalmente recirculada e aquecida em um reator secundário. O segundo reator é controlado de modo a corresponder aos altos requisitos de temperatura, fluxo de calor e fluxo de sólidos do processo (BRIDGWATER, 2012). O tempo de residência do *char* é semelhante aos vapores de pirólise, ao contrário do leito fluidizado borbulhante que tem tempos de residência mais longos (BRIDGWATER, 2012). Todo o *char* é queimado no reator secundário para reaquecer a areia circulante. O modo principal de transferência de calor é por condução térmica (80% de condução, 19% de convecção, 1% de radiação (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999). Esta tecnologia é amplamente utilizada e fornece altos rendimentos na indústria petroquímica (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Tabela 2.2 – Visão geral das características de reatores de pirólise rápida (IEA BIOENERGY).

Propriedade	Status	Rendimento de bio-óleo	Complexidade	Especificação do tamanho das partículas na alimentação	Requerimento de gás inerte	Tamanho do reator	<i>Scale up</i>
<b>leito fluidizado</b>	<b>comercial</b>	75%	média	alta	alto	médio	fácil
<b>leito fluidizado circulante</b>	<b>comercial</b>	75%	alta	alta	alto	médio	fácil
cone rotativo	demonstração	70%	alta	alta	baixo	pequeno	médio
Transporte pneumático	laboratório	60%	média	alta	alto	médio	fácil
ablativo	laboratório	75%	alta	baixa	baixo	pequeno	difícil
rosca sem fim	piloto	60%	média	média	baixo	pequeno	médio
a vácuo	nenhum	60%	alta	baixa	baixo	alto	difícil

Uma unidade experimental de pirólise rápida que utiliza um reator em leito fluidizado encontra-se instalada na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia – MG. Um esquema com os principais componentes dessa unidade experimental encontra-se na Figura 2.8.

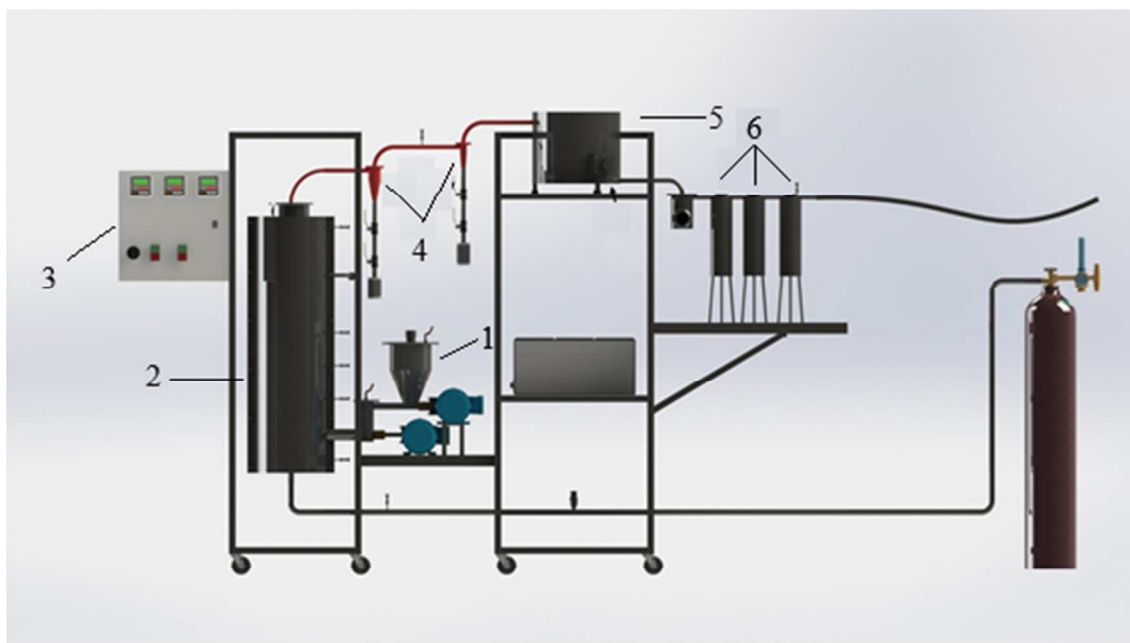


Figura 2.8 – Reator de leito fluidizado: (1) sistema de alimentação; (2) leito fluidizado; (3) painel de instrumentação; (4) ciclones; (5) condensador helicoidal; (6) condensadores do tipo *cold-traps*.

### 2.2.3 Pirólise Catalítica

A pirólise pode ser realizada na presença de catalisadores, ocorrendo simultaneamente a pirólise da biomassa e a melhoria do produto. O uso de catalisadores na pirólise de biomassa altera a composição dos produtos, suas propriedades ácidas e as estruturas do poro dos catalisadores definem mudanças nos produtos obtidos. O produto líquido resultante é geralmente mais viscoso do que os bio-óleos derivados de processos não catalíticos e contém mais aromáticos (BUTLER et al., 2011).

O desafio é identificar catalisadores que afetem positivamente todos os mais de 300 compostos orgânicos volatilizados através de várias reações de craqueamento e de reforma. A melhoria da atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores é

essencial para o progresso no campo da utilização da biomassa (DICKERSON; SORIA, 2013). O problema da formação de coque e da desativação do catalisador são barreiras significativas à implantação comercial da pirólise catalítica. A estrutura e a acidez do catalisador são fatores importantes para a reação de desoxigenação eficiente.

Os catalisadores devem ser altamente ativos, seletivos para produtos específicos, resistentes à desativação, recicláveis e baratos. As propriedades do catalisador são críticas para maximizar a seletividade do produto desejado. Os catalisadores podem entrar no processo de pirólise de duas formas diferentes com base no posicionamento do catalisador dentro do reator: *in situ* e *ex situ*.

Na situação *in situ*, o catalisador é adicionado à biomassa antes de ser alimentada no reator. Os catalisadores misturados com a biomassa intervêm no processo de pirólise e craqueamento da biomassa numa fase anterior, podendo aumentar a decomposição de fragmentos maiores e reduzir a formação secundária de *char* (WAN; WANG, 2014). Requer uma elevada quantidade de catalisador para assegurar maiores rendimentos de hidrocarbonetos. Uma desvantagem é que a temperatura do processo é fixada na temperatura de pirólise não podendo ser ajustada para favorecer melhores desempenhos do catalisador (WAN; WANG, 2014).

Na situação *ex situ*, uma quantidade de catalisador é inserido separadamente da biomassa no reator permitindo contato imediato com os vapores. A operação de melhoria pode ser executada de forma flexível sob o ambiente independente da pirólise, permitindo assim os melhores desempenhos do catalisador visando aos produtos desejados sob temperatura de reação e tempo de residência otimizados (WAN; WANG, 2014).

O processo de pirólise catalítica de resíduos ou biomassa permite obter hidrocarbonetos que podem ser usados diretamente como combustível ou matéria-prima para a indústria química. A pirólise catalítica realiza a desoxigenação através de reações simultâneas de desidratação, descarboxilação e de descarbonilação ocorrendo na presença de catalisadores (FRENCH; CZERNIK, 2010).

As zeólitas com diferentes estruturas porosas são frequentemente usadas para a pirólise de biomassa catalítica e a melhoria do bio-óleo. As zeólitas ZSM-5 (Zeolite

Socony Mobil), em que 5 é referente à abertura dos poros em angstrom, são catalisadores conhecidos para craqueamento catalítico e são utilizados com mais frequência do que outras zeólitas (BULUSHEV; ROSS, 2011).

Estudos anteriores demonstraram que a pirólise catalítica da biomassa com catalisadores ácidos sólidos, como os aluminossilicatos de zeólitas, desempenha um papel importante na conversão termoquímica da biomassa. Estes tipos de catalisadores ácidos, tais como ZSM-5, tendem a ter propriedades físico-químicas desejáveis, tais como acidez Brønsted forte, maior tolerância à água e alta estabilidade térmica (ENGTRAKUL et al., 2016). Todas estas propriedades são necessárias para a produção de hidrocarbonetos aromáticos. A acidez está ligada à relação Si/Al, com uma baixa proporção que indica alta acidez. A estrutura porosa complexa das zeólitas é uma propriedade física importante que pode influenciar o processo de conversão térmica de uma maneira seletiva (JAE et al., 2011). As zeólitas de poro médio, como o ZSM-5, por exemplo, têm um tamanho de poro considerado ideal para converter a biomassa em aromáticos com baixa formação de coque (JAE et al., 2011). As zeólitas devem ter tamanho de poro adequado e sítios ácidos para promover as reações desejadas, minimizando a formação de *char* (MORTENSEN et al., 2011).

Craqueamento e desidratação são as principais reações observadas na pirólise catalítica com zeólitas. A adsorção de compostos oxigenados ocorre em um local ácido. Isto é seguido por reações de decomposição ou desidratação conforme determinado pelo tamanho de poro (MORTENSEN et al., 2011).

O ácido de nióbio é um sólido branco insolúvel que é estável no ar, caracterizado como inerte, incluindo uma estrutura mesoporosa (ALMEIDA, DEBORA DUARTE; MARQUES, M. F. V., 2016). O Brasil é o principal produtor mundial de nióbio, com a produção de mais de 90% de todos os compostos mundiais de nióbio (NOWAK, 2012). O catalisador de ácido nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) é utilizado em várias reações devido às suas propriedades ácidas. O ácido nióbio é considerado eficaz como catalisador para desidratação de álcoois, hidrólise, oxidação, esterificação, alquilação, isomerização e fotocatalise (NOWAK; ZIOLEK, 1999). No entanto, existem poucos estudos quanto ao uso de ácido nióbio e seus derivados como catalisadores no processo de pirólise rápida de biomassa. A acidez do ácido nióbio é alta, com sítios ácidos de

Brønsted e Lewis (CARNITI et al., 2006) que são propriedades desejáveis para catalisadores em processos de pirólise.

## 2.3 BIO-ÓLEO

O principal produto da pirólise rápida é o bio-óleo. O bio-óleo é uma mistura que pode conter mais de 400 diferentes compostos, incluindo ácidos, álcoois, fenóis, aldeídos, ésteres, cetonas e compostos aromáticos (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). As composições fenólicas são formadas pela decomposição da lignina, enquanto os outros compostos oxigenados como o açúcar e o furano devem ser formados a partir da despolimerização da celulose e da hemicelulose da biomassa. Os ésteres, ácidos, álcoois, cetonas e aldeídos podem ser produzidos a partir da decomposição de pequenas moléculas oxigenadas diversas (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

O bio-óleo é composto por uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma proporção apreciável de água (BRIDGWATER, 2012). Os compostos do bio-óleo possuem um peso molecular que varia de 18 a 5000g/mol (LU; LI; ZHU, 2009). Sua composição elementar aproxima-se da biomassa.

O rendimento e composição do bio-óleo depende da matéria-prima e dos parâmetros do processo, como temperatura, pressão, taxa de aquecimento, tamanho das partículas de biomassa, tempo de residência das partículas de biomassa e presença de carvão e minerais. O bio-óleo produzido a partir de diferentes biomassas e por diferentes reatores de pirólise podem diferir muito um do outro.

Uma revisão detalhada das propriedades dos bio-óleos derivadas da pirólise rápida foi realizada por Lu; Li e Zhu (2009) e algumas das informações levantadas são apresentadas abaixo:

- A maioria dos bio-óleos é de aparência homogênea. Mas embora sejam líquidos monofásicos macroscópicos, eles possuem estruturas microscópicas multifásicas.
- O teor de oxigênio no bio-óleo varia na faixa de 35-60% em peso, e é determinado principalmente pelo teor de água e a uma grande variedade de

compostos ricos em oxigênio. Estes compostos oxigenados tornam o bio-óleo polar. O elevado teor de oxigênio causa problemas como baixo poder calorífico, corrosividade e instabilidade.

- A água é o componente mais abundante no bio-óleo (variando de 15 a 30% em peso) e não pode ser facilmente separada. Seu alto teor está relacionado com a umidade da matéria prima e com reações de desidratação durante o processo. Para ter um controle do alto teor de água a umidade de biomassa deve estar abaixo dos 10%.
- O poder calorífico inferior do bio-óleo varia de 14-18 MJ/kg, muito menor que o de combustíveis de petróleo (41-43 MJ/kg). O baixo poder calorífico é atribuído ao alto teor de oxigênio.
- O bio-óleo pode possuir até 3% em peso de sólidos, principalmente de *char*. Os ciclones são associados ao processo para separação de partículas sólidas dos vapores, mas não são eficientes para partículas menores que 10 $\mu$ m.
- O bio-óleo não é um produto em equilíbrio termodinâmico. Muitos componentes participam de diversas reações durante o armazenamento.
- O bio-óleo possui um pH de entre 2 e 4, tornando-o corrosivo para vários materiais.

O bio-óleo é considerado como uma alternativa às fontes de petróleo para uma ampla gama de combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado além de outros produtos (YAMAN, 2004).

O bio-óleo possui algumas propriedades indesejáveis que afetam negativamente seu uso como combustíveis de transporte. Dentre as principais propriedades que afetam negativamente o uso do bio-óleo como combustível de transporte, destacam-se: alto teor de oxigênio, baixo poder calorífico (comparado a combustíveis convencionais), alto teor de sólidos (*char*), alta viscosidade e instabilidade química. O alto teor de oxigênio no bio-óleo dificulta sua utilização como combustível. A baixa estabilidade ocorre em decorrência a componentes reativos como ácidos, aldeídos e cetonas, que causam polimerização ao longo do tempo e aumentam a viscosidade. Devido a essas



propriedades negativas as aplicações finais do bio-óleo são limitadas. Para ser utilizado como combustível ele deve passar por um melhoramento ou ser modificado quimicamente pela remoção e modificação de compostos indesejados, a maioria contendo oxigênio (DICKERSON; SORIA, 2013). O bio-óleo mostra-se como uma alternativa de grande potencial, mas com um enorme desafio para ser utilizado. As características do bio-óleo são comparadas com as do óleo de petróleo na Tabela 2.3 para destacar as características que precisam de melhorias.

O bio-óleo pode ser melhorado física, química e cataliticamente. É desejável que o processo de melhoria ofereça um produto com menores quantidades de água e oxigênio, além de menor acidez e viscosidade e um maior valor de poder calorífico.

Bridgwater (2012) descreve vários processos utilizados para a melhoria do bio-óleo:

- Filtração;
- adição de solvente;
- emulsões com óleo diesel;
- remoção de cinzas naturais na biomassa;
- hidrotratamento;
- craqueamento catalítico do vapor;
- esterificação;

Tabela 2.3 – Propriedades físicas de bio-óleo e óleos combustíveis (adaptado de CHIARAMONTI; OASMAA; SOLANTAUSTA, 2007).

Análise	Bio-óleo	Óleo combustível	Óleo combustível
		leve	pesado
% Água, em peso	20-30	0,025	0,1
% Sólidos, em peso	<0,5	0	0,2-1
% Cinzas, em peso	<0,2	0,01	0,03
% Carbono, em peso	32-48	86	85,6
% Hidrogênio, em peso	7-8,5	13,6	10,3
% Nitrogênio, em peso	<0,4	0,2	0,6
% Oxigênio, em peso	44-60	0	0,6
% Enxofre, em peso	<0,05	<0,18	2,5
Vanádio, ppm	0,5	0,05	100
Sódio, ppm	38	<0,01	20
Cálcio, ppm	100	não analisado	1
Potássio, ppm	220	<0,02	1
Cloreto, ppm	80	não analisado	3
Estabilidade	Instável	estável	estável
Viscosidade, cSt	15-35 a 40°C	3,0-7,5 a 40°C	351 a 50°C
Densidade, kg/dm <sup>3</sup>	1,1-1,3	0,89	0,94-0,96
PCI, MJ/kg	13-18	40,3	40,7
pH	2 - 3	neutro	não analisado

Várias reações podem melhorar as propriedades do bio-óleo removendo oxigenados através de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, reduzindo o peso molecular e alterando as estruturas químicas para se assemelhar aos de produtos petroquímicos (DICKERSON; SORIA, 2013). Duas rotas principais para melhoria do bio-óleo dominaram os campos de pesquisa e desenvolvimento: hidrotratamento e craqueamento catalítico (MORTENSEN et al., 2011; ZHANG et al., 2007). O primeiro usa hidrogênio para remover oxigênio na forma de água, enquanto o segundo promove a remoção de oxigênio na forma de água e óxidos de carbono usando catalisadores seletivos como zeólitas, por exemplo.

## 2.4 PIRÓLISE DA LIGNINA

A lignina tem sido intensamente investigada como matéria-prima para a produção de produtos químicos com maior valor agregado a partir da pirólise. Devido à complexidade estrutural da lignina, durante sua pirólise, são produzidos vários tipos de fenóis resultando em um bio-óleo com uma composição química muito diversificada.

As características da estrutura química e a abundância de lignina sugerem que esse material tem potencial para ser usado como matéria-prima para químicos de alto valor agregado, como fenol, benzeno, tolueno e xileno (BU et al., 2014). Existe interesse na valorização da lignina para químicos de alto valor, embora a produção de hidrocarbonetos a partir da lignina seja complicada devido, principalmente, sua natureza recalcitrante, a heterogeneidade da lignina, sua composição variável de diferentes fontes e as misturas complexas de produtos obtidas pelas tecnologias de conversão atuais (DE WILD et al., 2017).

Holladay et al. (2007) avaliaram o potencial de utilização de lignina para produtos químicos de alto valor agregado e concluíram que a receita global da indústria pode ser altamente melhorada se a lignina for usada para outros fins, como produtos químicos e combustíveis para transporte.

A lignina é o componente mais resistente ao calor entre os principais componentes da biomassa lignocelulósica. Devido a esta característica, existe uma maior formação de *char* residual durante a pirólise da lignina quando comparada com outras biomassas lignocelulósicas (BU et al., 2014). O rendimento e a composição

líquida dependem da origem da lignina, do procedimento de isolamento e das condições do processo de pirólise.

A pirólise rápida da lignina produz principalmente compostos oxigenados e compostos fenólicos, tais como alquilfenóis e fenóis oxigenados. A temperatura ideal para o rendimento de bio-óleo é entre 550 e 650°C na qual pode ser obtido um rendimento de mais de 40% em peso de bio-óleo e cerca de 20% em peso de compostos fenólicos (FAN et al., 2017). O rendimento para pirólise de lignina está abaixo do rendimento da pirólise para outras biomassas, provavelmente por conta do baixo ponto de fusão da lignina, podendo causar aglomeração, e da presença de grupos metoxílicos que são facilmente polimerizados para formação de *char*.

Além disso, vários problemas são comuns na operação do reator contínuo de pirólise rápida de lignina, como o bloqueio do alimentador, a aglomeração excessiva das partículas no leito, bem como a formação de canais preferenciais que afetam a qualidade da fluidização da mistura dentro do reator (NOWAKOWSKI et al., 2010; TUMBALAM GOOTY et al., 2014).

Fan et al. (2017) compararam características do bio-óleo formado durante a pirólise da lignina com o bio-óleo da biomassa lignocelulósica. Algumas dessas características podem ser destacadas como:

- Entre a composição da fração orgânica formada, os compostos contendo fenil são dominantes, proporção bem acima da composição do bio-óleo de pirólise de biomassa lignocelulósica.
- O teor de água do bio-óleo da pirólise da lignina é menor.
- O teor total de ácidos é menor do que para outras biomassas.
- O bio-óleo de pirólise de lignina apresenta um maior poder calorífico inferior.

A lignina possui propriedades térmicas diferentes da biomassa lignocelulósica e não pode ser efetivamente pirolisada sob as mesmas condições de reação projetadas para essas biomassas; as condições ótimas de pirólise para a conversão efetiva de lignina devem ser investigadas sistematicamente (NOWAKOWSKI et al., 2010).

A lignina reage mais lentamente do que a celulose e hemicelulose. A pirólise catalítica pode acelerar reações de pirólise evitando a coesão do material no leito. O uso de catalisadores no processo de pirólise de lignina apresenta alguns problemas que devem ser superados como a difícil separação do *char* e considerável desativação que requer regeneração do catalisador.

Vários estudos relatados na literatura mencionam os efeitos catalíticos no processo de pirólise de lignina. De acordo com Wang et al. (2015), houve aumento na seletividade de compostos fenólicos na pirólise de lignina alcalina com adição de KCl, CaCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub>. Ohra-aho e Linnekoski (2015) demonstraram um aumento na formação de hidrocarbonetos aromáticos na pirólise da lignina Kraft na presença de zeólitas ácidas HZSM-5 e zeólita. Y. Kim et al. (2015) investigaram o efeito de HZSM-5 com diferentes razões molares Si/Al e a origem do hidrocarboneto aromático a partir de produtos de pirólise de lignina. O rendimento de hidrocarbonetos aromáticos aumentou com o aumento da acidez do catalisador. Shen et al. (2015) avaliaram a formação de aromáticos na pirólise catalítica da lignina na presença de cinco tipos de zeólitas (HZSM-5 (25), HZSM-5 (50), HZSM-5 (210), H-β e H-USY). HZSM-5 foi o mais eficaz na promoção da formação de monômeros aromáticos a partir da pirólise de lignina a 650°C, enquanto que o H-USY aumentou a seletividade para hidrocarbonetos aromáticos. Jackson; Compton e Boateng (2009) estudaram a pirólise rápida de lignina com cinco catalisadores (HZSM-5, KZSM-5, AlMCM-41, ácido fosfórico e Co/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e concluíram que o HZSM-5 foi o melhor catalisador para a produção de uma fração líquida desoxigenada. Bem e Ragauskas (2011) sugeriram que a presença de NiCl<sub>2</sub> e zeólita ZSM-5 na pirólise de lignina Kraft poderia quase eliminar os grupos hidroxilo e carboxilo alifáticos e diminuir o teor de oxigênio no bio-óleo, resultando na melhoria da qualidade da bio-óleo. Mullen e Boateng (2010) investigaram a influência de dois catalisadores sobre a pirólise de quatro diferentes tipos de lignina e observaram que os rendimentos aromáticos aumentaram consideravelmente na pirólise catalítica para quatro tipos de lignina.

## 2.5 PIRÓLISE ANALÍTICA

Existem dois métodos principais para se realizar estudos do processo de pirólise, são eles a pirólise analítica e aplicada. No processo de pirólise aplicada o objetivo principal é a produção de todos os compostos da pirólise, sólidos, líquidos e gasosos, para em seguida cada produto ser analisado utilizando diferentes métodos (AKALIN; KARAGÖZ, 2014).

A pirólise analítica pode ser definida como uma técnica de caracterização de pequenas amostras por decomposição após tratamento térmico na ausência de oxigênio. A biomassa é submetida a um tratamento térmico e em seguida, os voláteis produzidos são identificados através de um instrumento analítico (AKALIN; KARAGÖZ, 2014). O pirolisador pode ser conectado *on-line* ou *off-line* com um instrumento analítico. Um dos sistemas de pirólise analítica mais utilizada é de um micropirolisador acoplado ao cromatógrafo gasoso e um espectrômetro de massas (Py-GC/MS), em que ocorre a análise direta da biomassa. Esta técnica permite estudar e compreender o processo de decomposição térmica das biomassas.

O micropirolisador acoplado a um cromatógrafo gasoso e um espectrômetro de massas (Py-GC/MS) é amplamente utilizado para realizar uma avaliação eficiente da composição dos vapores gerados na pirólise da biomassa (CARVALHO et al., 2015). Conseqüentemente, a pirólise analítica pode fornecer informações importantes quanto ao efeito catalítico na decomposição da biomassa.

Em um sistema Py-GC/MS, um micropirolisador é conectado diretamente ao orifício do injetor de um cromatógrafo de gás (GC) com um detector de massa (MS). Os voláteis menores são arrastados para a coluna com a ajuda de um gás inerte. As identificações são realizadas com a ajuda de uma biblioteca de espectro de massa.

Py-GC/MS é uma ferramenta valiosa para determinar como as condições de reação e o uso de catalisadores podem afetar os rendimentos de compostos individuais produzidos a partir da pirólise de biomassa (MELLIGAN et al., 2012). O reator de pirólise utilizado na pirólise analítica permite fazer um estudo com variações nos parâmetros do processo, tais como tempo e temperatura de reação, taxa de aquecimento,

fluxo e composição do gás de arraste. Podendo assim ser analisada a influência desses parâmetros sobre os produtos formados.

O sistema Py-GC/MS não permite que os produtos sejam coletados. Assim, não é possível obter um balanço de massa. A técnica GC/MS fornece a área de pico cromatográfica de cada composto que pode ser considerada proporcional à sua quantidade (MELLIGAN et al., 2012).

A pirólise analítica é realizada com uma taxa de aquecimento muito rápida, atingindo a temperatura final em milissegundos. O aquecimento rápido da amostra é fundamental para evitar a ocorrência de reações secundárias. Após atingir a temperatura final, a temperatura é mantida essencialmente constante (pirólise isotérmica). Outras configurações especiais para a pirólise analítica podem ser utilizadas como a pirólise fracionada, na qual a mesma amostra é pirolisada a diferentes temperaturas por diferentes tempos, a fim de estudar as frações da amostra, e a pirólise passo a passo, na qual a temperatura da amostra é aumentada gradualmente e os produtos de pirólise são analisados entre cada etapa (MOLDOVEANU, 2005).

A micropirólise representa uma condição experimental considerada otimizada do processo de pirólise. A pirólise rápida em reatores de leito fluidizados está sujeita a ocorrência de reações secundárias, principalmente devido a fatores importantes na operação destes equipamentos, como tempo de residência, pressão parcial dos vapores e temperatura de reação. Diferentes gradientes de temperatura no reator de leito fluidizado pode também contribuir para a ocorrência de reações secundárias. Outras diferenças na composição do vapor e bio-óleo produzido na pirólise analítica podem ser atribuídas às diferentes taxas de aquecimento que ocorrem na planta piloto e no micropirolisador (OLIVEIRA, 2015).

Meier e Faix (1992) apresentaram algumas vantagens para utilização da pirólise analítica:

- Simples preparo das amostras.
- Curto tempo de realização da análise.
- Pequenas quantidades de amostra são necessárias.

- Os produtos formados são facilmente identificados, uma vez que existam bibliotecas dos espectros de massa dos compostos.

A unidade de pirólise geralmente consiste em um controlador e o pirolisador, em que o controlador fornece a energia apropriada necessária para o aquecimento (MOLDOVEANU, 2005). Um esquema de um pirolisador é mostrado na Figura 2.9.

O corpo do pirolisador consiste em uma pequena câmara que é aquecida em torno de 200 a 250°C para evitar a condensação dos voláteis nas paredes (MOLDOVEANU, 2005). A sonda do pirolisador pode ser inserida ou removida da câmara facilmente. Na extremidade da sonda fica localizado o filamento helicoidal de platina para o aquecimento e suporte da amostra. Um fluxo de gás inerte (geralmente hélio) flui através da câmara e arrasta os voláteis para o GC/MS.

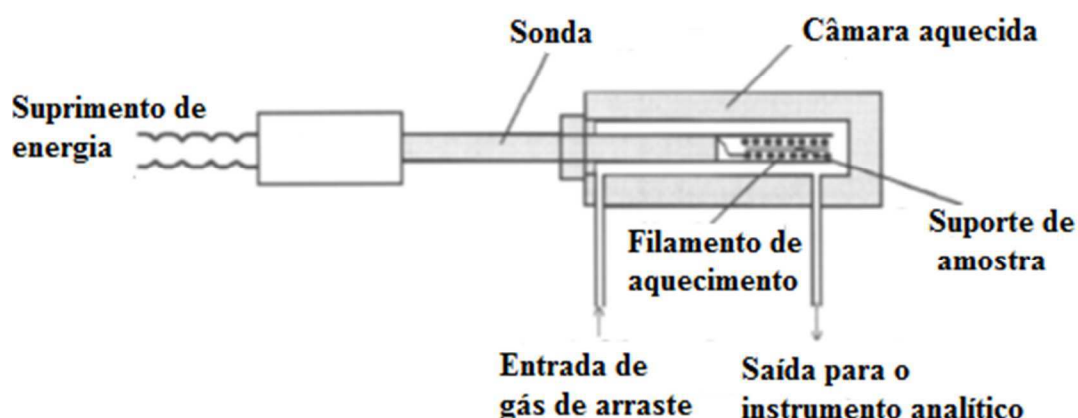


Figura 2.9 – Esquema simplificado de um pirolisador (adaptado de MOLDOVEANU, 2005).

## 2.6 HIDROPIRÓLISE

A hidropirólise é uma técnica para converter a biomassa em um bio-óleo de melhor qualidade que foi inicialmente utilizada para o processamento do carvão (STEINBERG, 1987).

Em sistemas de hidropirólise o hidrogênio pode ser o único gás, ou pode ser diluído num gás inerte tal como nitrogênio (RESENDE, 2016). Com a utilização do



processo de hidropirólise várias substâncias químicas úteis podem ser obtidas de maneira economicamente viável.

A presença de hidrogênio inibe a formação de *char* e leva à formação de poucos produtos, mas com uma maior seletividade. Na hidropirólise, os radicais livres e as olefinas responsáveis pela instabilidade do bio-óleo da pirólise rápida não são formadas (BALAGURUMURTHY et al., 2013).

O hidrogênio não só ajuda na clivagem efetiva de ligações dentro de componentes individuais de biomassa, como celulose, hemicelulose e lignina, mas também entre os componentes. A alta funcionalidade presente na biomassa pode ser aproveitada para produzir produtos químicos especiais (BALAGURUMURTHY; BHASKAR, 2014). A presença de hidrogênio também melhora a abertura da estrutura macromolecular da biomassa e ajuda na remoção de heteroátomos, o que facilita a formação de hidrocarbonetos (BALAGURUMURTHY; BHASKAR, 2014).

A hidropirólise mostra ser atraente e também favorável para pequenas e grandes aplicações, para a produção de combustível de transporte devido à sua capacidade de gerar hidrocarbonetos em uma única etapa (VENKATAKRISHNAN et al., 2014).

Uma dificuldade operacional para a hidropirólise é a exigência de um maior controle do processo devido a questões de segurança, pois o hidrogênio altamente reativo é submetido a altas temperaturas e pressões.

A maior parte dos trabalhos reportados para a hidropirólise da biomassa antes de 2010 realizavam estudos de hidropirólise lenta. Mais recentemente trabalhos de pesquisa têm sido focados em sistemas de hidropirólise que se assemelham a sistemas rápidos de pirólise em termos de taxas de transferência de calor e tempo de residência dos vapores (RESENDE, 2016).

A hidropirólise rápida é análoga à pirólise rápida, a taxa de aquecimento, o tempo de residência e a temperatura são praticamente iguais; sendo a principal diferença a presença de uma atmosfera de H<sub>2</sub>. A hidropirólise rápida só pode ser realizada em sistemas que permitem curtos tempos de residência para o vapor (alguns segundos), como reatores de leito fluidizado e sistemas de micropirólise, como o Py-GC/MS (RESENDE, 2016).

A unidade de hidropirólise pode estar integrada com uma unidade de geração de  $H_2$ , que pode utilizar diversos processos via fontes renováveis, como a eletrólise da água e a reforma do glicerol oriundo da produção de biodiesel. Pode ser integrada também a uma unidade de gaseificação que fornece o gás de síntese para ser utilizado como gás reagente evitando a utilização de hidrogênio puro. Essas diferentes integrações resultam em uma maior eficiência para o processo. A Figura 2.10 apresenta diferentes processos para integração com uma unidade de hidropirólise.

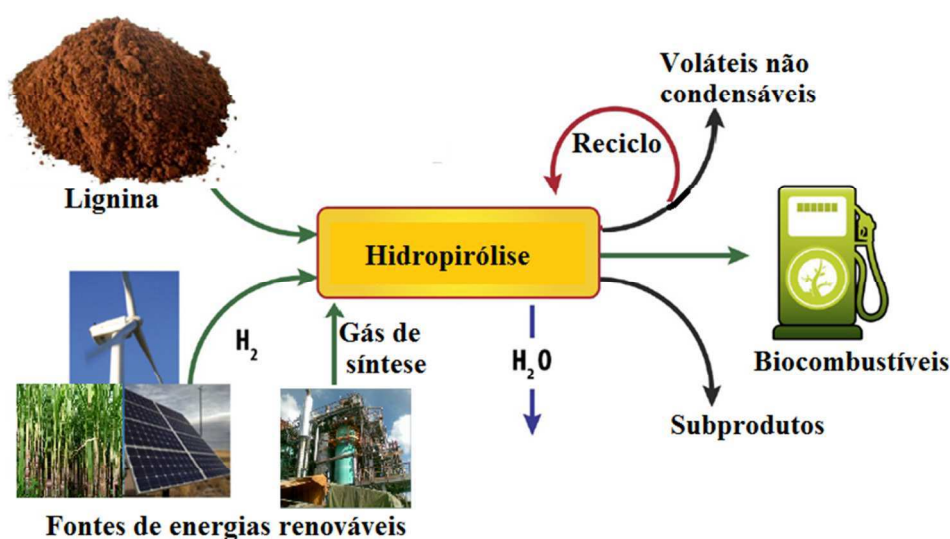


Figura 2.10 – Processos para integração com uma unidade de hidropirólise (adaptado de AGRAWAL; SINGH, 2009).

Processos de hidropirólise podem ser realizados através de sistemas catalíticos ou não catalíticos. A utilização de sistemas catalíticos pode garantir a formação de um bio-óleo de melhor qualidade com um menor teor de oxigênio.

A presença de hidrogênio promove a redução de oxigênio do bio-óleo até certa medida, não atingindo uma desoxigenação profunda (ZHANG et al., 2017). A adição de um catalisador adequado, *in situ* ou *ex situ*, é necessária para atingir um nível desejado de hidrodessoxigenação e rendimento líquido. O modo *ex situ* evita as restrições do modo *in situ* e permite operação independente e controle de processo conveniente em cada etapa (ZHANG et al., 2017).

Na Figura 2.11 são apresentadas as possíveis configurações para o reator de hidropirólise rápida. A parte (a) da figura mostra uma unidade de hidropirólise rápida

sem catalisador. A parte (b) apresenta uma unidade de hidropirólise catalítica *in situ*. A parte (c) mostra uma unidade de hidropirólise rápida não catalítica com hidrotreamento *ex-situ* e a parte (d) apresenta uma unidade de hidropirólise rápida catalítica com hidrotreamento. As unidades indicadas pelas partes (c) e (d) empregam uma unidade de hidrotreamento, logo após o reator de hidropirólise rápida, de modo que os voláteis provenientes do primeiro reator são imediatamente melhorados na segunda unidade.

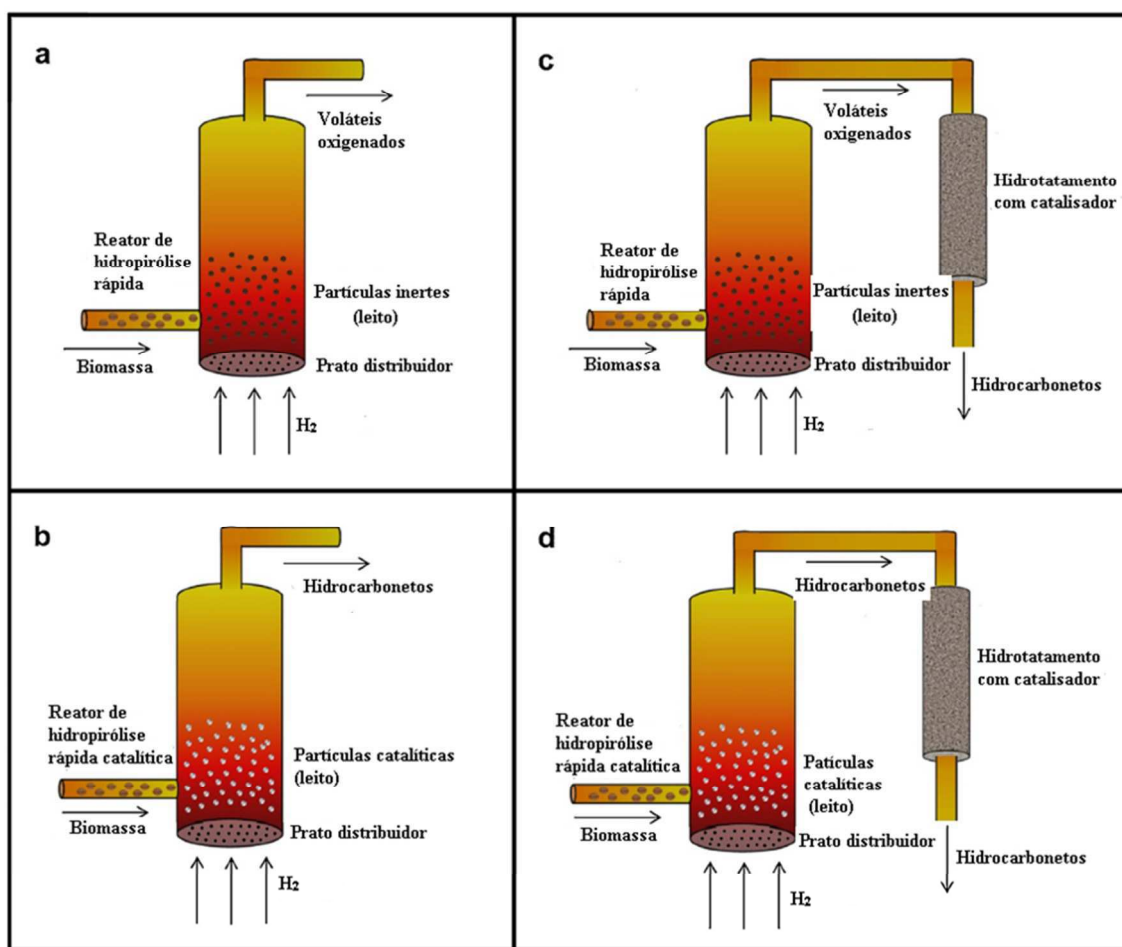


Figura 2.11 – Possíveis configurações para sistemas de hidropirólise rápida (adaptado de RESENDE, 2016).

A hidropirólise catalítica pode remover grandes quantidades de oxigênio como água e  $\text{CO}_x$ , ao mesmo tempo que pode baixar a quantidade de polimerização e reações de coqueamento catalisadas por ácido indesejáveis (MARKER et al., 2014). Nesse processo a remoção de oxigênio é rápida, particularmente em altas pressões de hidrogênio e com a ajuda de um catalisador eficaz. Uma importante vantagem da

hidropirólise catalítica é que o processo é exotérmico, quando o oxigênio é removido e o hidrogênio é adicionado à estrutura dos hidrocarbonetos (MARKER et al., 2014).

A utilização de um catalisador que poderia simultaneamente facilitar a remoção de oxigênio e a adição de hidrogênio e, simultaneamente, promover a hidrogenação e redução de carbono seria ideal (JAN et al., 2015). O desenvolvimento do catalisador para este fim ainda é uma das partes mais desafiadoras da hidropirólise catalítica. Dependendo do produto final necessário, o catalisador deve ser modificado para maximizar a produção de combustíveis ou produtos químicos (BALAGURUMURTHY; BHASKAR, 2014).

Existem poucos estudos para o processo de hidropirólise e há uma grande necessidade de desenvolvimento dessa tecnologia para diferentes biomassas. As complexidades inerentes da biomassa representam muitos desafios no desenvolvimento desse processo (BALAGURUMURTHY; BHASKAR, 2014). Um estudo detalhado para várias biomassas deve ser realizado para desenvolvimento de um processo eficiente para produção de um bio-óleo de melhor qualidade com hidrocarbonetos de alto valor agregado.

A hidropirólise catalítica a partir da lignina foi praticamente inexplorada. Um grave problema para a conversão de lignina em combustíveis ou produtos químicos é a formação de *char* que ocorre durante a despolimerização térmica da estrutura aromática, o que provoca um impedimento da difusão e adsorção molecular nos locais ativos dos catalisadores, levando a desativação do catalisador (MA; TROUSSARD; BOKHOVEN, 2012). A hidropirólise rápida pode vir a ser um processo eficiente para reduzir essa dificuldade já que o H<sub>2</sub> é um meio de reação adequado para reduzir a quantidade de coque nos sítios catalíticos ativos (RESENDE, 2016). A hidropirólise rápida produz maiores rendimentos de hidrocarbonetos do que a pirólise rápida catalítica e parece ter menos problemas com a desativação do catalisador devido à presença de H<sub>2</sub>.

A literatura reporta alguns trabalhos que realizaram a hidropirólise da biomassa. A seguir são apresentadas, de forma objetiva, as principais informações extraídas destes trabalhos.

Pindoria et al. (1998) desenvolveram um trabalho de hidropirólise de eucalipto seguida de um segundo reator de hidrocrackeamento na presença de HZSM-5. Analisaram os efeitos da temperatura, da pressão e do tempo de envelhecimento do catalisador. Observaram que a pressão tem um impacto considerável sobre os produtos. Relataram uma redução no rendimento do alcatrão com o aumento da pressão e da temperatura no estágio de craqueamento. Foram obtidos rendimentos de alcatrão menores que 10% a 40 bar. A presença de HZSM-5 resultou em um aumento substancial em voláteis leves nas diferentes pressões. O catalisador atuou em reações de craqueamento em vez de promover reações de hidrogenação ou desoxigenação dos líquidos produzidos.

Thangalazhy-Gopakumar et al. (2011) relataram experiências de hidropirólise rápida catalítica e não catalítica de lascas de madeira de pinho. Foram realizados testes em um sistema Py-GC/MS a 550°C a uma pressão de 5,5 bar. Observaram uma redução no rendimento de todos compostos oxigenados quando o gás de pirólise foi alterado de He para H<sub>2</sub>. Para os testes catalíticos realizados com zeólita HZSM-5 (5:1) verificaram a formação de hidrocarbonetos aromáticos com rendimentos similares aos obtidos com HZSM-5 em atmosfera de hélio. Foram estudados dois métodos de interação biomassa/catalisador. Verificaram que não houve aumento significativo no rendimento de aromáticos quando a proporção de biomassa/catalisador foi aumentada de 1:2 para 1:5 usando o método do leito catalítico, enquanto que um aumento significativo no rendimento de compostos aromáticos foi observado quando a proporção de biomassa para catalisador aumentou de 1:4 para 1:9 com o método de mistura catalisador biomassa.

Melligan et al. (2012) utilizaram três biomassas, o miscanto gigante, pinheiro escocês e mogno. Os testes foram realizados a uma temperatura de 600°C e pressão atmosférica em um micropirólizador CDS 5200 acoplado ao GC/MS utilizando atmosferas de He e H<sub>2</sub>. Foram utilizados quatro catalisadores ZSM-5, Ni/ZSM-5, MCM-41, e Ni/MCM-41. Mudanças significativas nas composições de vapor puderam ser observadas com a utilização de H<sub>2</sub>, sendo a principal um aumento na formação de hidrocarbonetos. Os resultados tanto da utilização de H<sub>2</sub> e de todos os catalisadores demonstram melhorias na composição dos vapores. Observaram ainda que o H<sub>2</sub> causou redução das quantidades de produtos condensáveis.

Melligan et al. (2013) realizaram um estudo de hidropirólise de miscanto-gigante utilizando um reator catalítico secundário *ex situ* com um catalisador de Ni/ZSM-5. Foi utilizado um micropirólizador CDS 5200 acoplado ao GC/MS. Os testes foram realizados a 600°C com uma pressão de hidrogênio variando de atmosférica até 30 bar. Eles relataram que tanto a variação na pressão de hidrogênio como a incorporação de catalisador tiveram um efeito na produção de hidrocarbonetos através de reações de hidrogenação, desidratação e descarboxilação de compostos oxigenados.

Jan et al. (2015) realizaram testes de hidropirólise de lignina usando HZSM-5 e Pd/HZSM-5 como catalisadores. Utilizaram um sistema Py-GC/MS em uma temperatura de 650°C e variando a pressão de atmosférica a 25,8 bar. Analisaram o efeito da relação catalisador/lignina, pressão de H<sub>2</sub> e temperatura nos rendimentos de hidrocarbonetos com HZSM-5 e Pd/HZSM-5. Os testes realizados sem catalisador tiveram a formação de praticamente os mesmos produtos da pirólise rápida, além disso, pouco efeito na variação de pressão foi observado. Avaliaram quantidade ideal de catalisador necessária para gerar um elevado rendimento de hidrocarbonetos aromáticos e relataram que o Pd/HZSM-5 produziram 44% mais de hidrocarbonetos aromáticos do que HZSM-5 numa proporção catalisador/lignina de 20:1 a 650°C e 17,2 bar. Os compostos aromáticos mais abundantes foram tolueno, xileno e compostos poliaromáticos tais como naftaleno e metilnaftaleno. Observaram ainda que a temperatura afetava os rendimentos de cicloalcanos devido a limitações termodinâmicas.

Balagurumurthy et al. (2015) analisaram a pirólise da palha de arroz realizada sob atmosfera de nitrogênio e hidrogênio em diferentes pressões e temperaturas. A pirólise lenta foi realizada em um reator de vidro de leito fixo e a hidropirólise foi realizada em uma unidade piloto. Observou-se que as condições ótimas do processo de hidropirólise para produzir o rendimento máximo de derivados fenólicos são de 400°C e 30 bar e para a pirólise lenta a temperatura ideal é de 400°C. Os bio-óleos obtidos em atmosfera de hidrogênio apresentaram maior seletividade em relação aos compostos fenólicos, entretanto um maior rendimento foi obtido sob atmosfera de nitrogênio.

Krishna et al. (2016) analisaram o efeito da atmosfera de hidrogênio sobre a pirólise de cedro deodara em uma unidade experimental. Foram realizados testes nas

---

temperaturas de 350 e 400°C sobre pressões de 0,1, 1, 2 e 3 MPa de hidrogênio. Os produtos foram caracterizados utilizando diferentes técnicas analíticas. Verificaram que o bio-óleo produzido sob ambas as atmosferas, nitrogênio e hidrogênio, é rico em compostos fenólicos. Testes em atmosfera de hidrogênio indicaram uma alta seletividade para certos compostos, principalmente o catecol.





---

# CAPÍTULO 3

---

## MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados e as metodologias adotadas para realização da caracterização da biomassa, análises termogravimétricas, pirólise analítica e hidropirólise.

### 3.1 MATERIAL UTILIZADO

#### 3.1.1 Lignina Kraft industrial

A biomassa utilizada nas várias análises apresentadas neste trabalho foi a lignina Kraft industrial. As amostras de lignina Kraft foram cedidas pela empresa Suzano Papel e Celulose. Foram utilizadas duas amostras de lignina Kraft de eucalipto. A diferença entre elas está em uma etapa de purificação com diferente acidez, resultando em amostras com distintos teores de cinzas. A lignina 1 possui um pH em torno de 9, com maior teor de sais e 12,24% de cinzas enquanto a lignina 2 possui um pH em torno de 6 com menor teor de sais e 6,12% de cinzas. Ambas as amostras foram extraídas do licor negro de uma fábrica de produção de celulose de eucalipto que utiliza o processo Kraft. As amostras foram recebidas conforme a Figura 3.1. Não houve necessidade de preparo adicional para a realização das análises.



Lignina 1 (12,24% de cinzas)

Lignina 2 (6,12% de cinzas)

Figura 3.1 – Amostras de lignina Kraft industriais.

### 3.1.2 Catalisadores

Os catalisadores utilizados na pirólise e hidropirólise catalítica das amostras de lignina foram:

- Zeólita ZSM-5 amônio, obtida da Alfa Aesar, Haverhill, Massachusetts, EUA.
- Ácido nióbio HY-340, cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), Araxá, Minas Gérias, Brasil.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

A seguir são descritas as metodologias adotadas para realização da caracterização físico química das amostras de lignina Kraft.

### 3.2.1 Análise de distribuição de tamanho por difração de raio *laser*

Foi realizada a análise de distribuição de tamanho por difração de raio *laser*. O equipamento utilizado para esta análise foi o Mastersizer 2000 da Universidade Federal de Uberlândia. A análise foi realizada a seco e a dispersão do material foi feita com jato de ar de pressão de 1,4 atm. A unidade de dispersão de amostra fornece um fluxo

contínuo de partículas dispersas enquanto que um sistema computacional controla os cálculos da detecção do campo de luz espalhada para produzir a distribuição de tamanho das partículas.

Os resultados de distribuição de tamanho por difração de raio laser foram analisados segundo três modelos clássicos de distribuição granulométrica, apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Modelos de distribuição granulométrica utilizados.

Modelos	RRB (Rosin Rammler and Bennet)	GGG (Gates-Gaudin- Shaumman)	Sigmoidal
Equações	$X = 1 - \exp\left[-\left(\frac{d_p}{d'}\right)^w\right]$	$X = \left[\frac{d_p}{d'}\right]^w$	$X = \frac{1}{1 + \left[\frac{d'}{d_p}\right]^w}$

Nas equações,  $X$  é a fração acumulativa,  $d_p$  o diâmetro da partícula,  $d'$  e  $w$  parâmetros a serem estimados. Para o modelo Sigmoidal 50% das partículas são menores que o  $d'$ , para o modelo RRB 63,2% das partículas são menores que  $d'$ , para o GGS 100% das partículas são menores que  $d'$ .

### 3.2.2 Análise de imagem

Análises de imagens por fluxo de partículas foram empregadas para obter resultados de tamanho e morfologia de partículas. As análises foram realizadas na Radchom Analítica Ltda no equipamento da marca Retsch, modelos CAMSIZER®L e CAMSIZER®XT, segundo procedimento descrito pela norma ISO 13322-2/2006.

Para análises no Camsizer, devido à ampla distribuição de tamanhos de partículas apresentada pelas amostras, estas foram previamente peneiradas e analisadas em modelos de equipamentos com intervalos de detecção distintos. A fração retida (>0,15 mm) foi analisada no Camsizer L e o passante (<0,15 mm) no equipamento Camsizer XT em acessório X-Flow, mediante dispersão em água deionizada. Os

resultados finais de distribuição de tamanho são combinados automaticamente utilizando a proporção em massa de cada fração.

Enquanto o CAMSIZER L é utilizado para a análise de partículas mais grossas e de fluxo livre na faixa de 30 µm a 30 mm, o CAMSIZER XT é especializado na análise de pós finos e coesos de 1 µm a 3 mm. O CAMSIZER XT oferece maior flexibilidade para a dispersão da amostra. Além do módulo de queda livre, que corresponde à configuração de medição do CAMSIZER L, o CAMSIZER XT possui métodos de dispersão alternativos com ar comprimido ou líquido. Desta forma, os aglomerados são dispersos e cada partícula primária é registrada ao passar a medida campo.

Para realização das análises, as partículas foram alimentadas a partir de um funil, através da dosagem do alimentador, a amostra era transportada para a área de medição. A quantidade da amostra direcionada para a área de medição foi definida pelos ajustes automáticos da altura do funil e pela amplitude de vibração do alimentador, ambos controlados pelo *software* do equipamento. O princípio de medição do Camsizer é bastante simples: partículas dispersas passam na frente de duas fontes luminosas e pulsantes de luz LED. As sombras das partículas são capturadas por duas câmeras digitais. Uma câmera é otimizada para analisar as pequenas partículas com alta resolução, a outra câmara detecta as partículas maiores, com boas estatísticas, devido a um maior campo de visão. Cada câmera é iluminada por um LED com brilho, comprimento do pulso e campo de iluminação otimizado. Para cobrir uma pequena região de medição de um espaço limitado com duas fontes de luz e câmeras, utiliza-se a Tecnologia-X na qual os caminhos ópticos de ambas as câmaras se cruzam na zona de medição. Tamanho e forma das partículas são analisadas através de um *software* que calcula as respectivas curvas de distribuição em tempo real (CAMSIZER, 2010).

A circularidade ( $Rd$ ) compreende a relação entre a área da partícula e seu perímetro e pode ser calculada pela Equação (3.1):

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

sendo  $P$  e  $A$  o perímetro e a área do elipsoide de mesma projeção da partícula, respectivamente. A circularidade tem valor máximo de 1,0 para uma esfera perfeita

A Razão de Aspecto ( $RA$ ) corresponde à relação entre a maior e a menor dimensão da partícula. Quanto maior for o valor de  $RA$ , mais alongada é a partícula. Para uma esfera perfeita o valor de  $RA$  é o menor possível e equivale a 1,0. A razão de aspecto ( $RA$ ) é calculada de acordo com a Equação (3.2):

$$RA = \frac{DFe_{\max}}{Pw_s} \quad (3.2)$$

sendo  $DFe_{\max}$  o diâmetro máximo de Feret,  $Pw$  o comprimento máximo do segmento de reta posicionado em direção à medida,  $Pw_s$  é o menor valor de  $Pw$  considerando todas as direções de medição analisadas.  $Pw_s$  é um valor semelhante ao da extensão encontrada no peneiramento (CARDOSO et al., 2013).

### 3.2.3 Densidade

#### 3.2.3.1 Densidade real

As amostras de lignina Kraft foram previamente mantidas em estufa a 105°C por 24 h para que a umidade não influenciasse os resultados. Em seguida, a densidade real foi determinada utilizando um picnômetro a gás a Hélio da marca Micromeritics, modelo Accupyc 1331. A análise foi realizada na Universidade Federal de Uberlândia. A sensibilidade de medida do picnômetro a gás utilizado é de  $10^{-4} \text{ g/cm}^3$ . Cada amostra foi colocada no equipamento onde foram realizados cinco testes e os resultados finais são as médias desses valores.

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

### 3.2.3.2 Densidade aparente

A determinação da densidade aparente das amostras foi realizada através da técnica de picnometria com líquido. O líquido utilizado foi o éter de petróleo, densidade de 0,645 g/cm<sup>3</sup>, pois o fluido deve ser mais leve que a amostra.

Inicialmente foi medido a massa do picnômetro vazio e foi adicionado água destilada e deionizada no picnômetro até o menisco, assim, foi medida a massa e a temperatura para calibrar o volume do picnômetro. Após esses procedimentos, a água foi retirada do picnômetro e ele foi levado à estufa a 105°C para que ocorresse a secagem. Foi adicionada uma pequena quantidade de amostra ao picnômetro previamente pesada e em seguida adicionado éter de petróleo até a metade do volume do picnômetro, que foi agitado com bastão de vidro para eliminar bolhas de ar. Feito isso, o volume do picnômetro foi completado com éter de petróleo e a massa registrada. A massa do éter de petróleo adicionado pode ser obtida por diferença entre a massa do picnômetro com éter e sólidos e a massa do picnômetro com sólidos. Com a massa do éter e sua densidade o volume de éter adicionado foi encontrado. Assim a densidade aparente das ligninas foi calculada segundo a Equação (3.3):

$$\rho_{ap} = \frac{m_{sol}}{V_p - V_e} \quad (3.3)$$

Foram realizadas três análises de densidade aparente para cada amostra.

### 3.2.4 Poder Calorífico

O poder calorífico superior é a quantidade de energia liberada pela queima de uma unidade de massa da matéria em uma bomba calorimétrica de volume constante com toda a água resultante na fase líquida.

Para determinação do poder calorífico as amostras foram secas em estufa a 105°C. Em seguida, a determinação do poder calorífico foi realizada em tréplica em um calorímetro da marca IKA, modelo C200. A determinação do poder calorífico superior teve como base a norma ABNT NBR 8633/84 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1984).

### 3.2.5 Análise imediata

O procedimento adotado para a determinação da análise imediata das amostras de lignina Kraft foi a ABNT NBR 8112 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1986). A análise imediata corresponde à determinação da umidade, o teor de materiais voláteis, o teor de carbono fixo e o teor de cinzas. A análise foi realizada na Universidade Federal de Uberlândia.

A determinação da umidade foi realizada em base seca. Inicialmente, pesou-se 1 g de cada amostra de lignina Kraft com precisão de 1 mg em um cadinho sem tampa. Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 1,5 h. Por fim, as amostras foram retiradas da estufa e colocadas no dessecador para esfriar e foram pesadas com a mesma precisão adotada no início.

Para determinação do teor de materiais voláteis, primeiramente, foi colocado 1 g de cada amostra, isentas de umidade, em cadinhos com tampa previamente secos e tarados. Logo após os cadinhos juntamente com as amostras foram colocados sobre a porta da mufla previamente aquecida a  $980 \pm 10^\circ\text{C}$  durante 3 min. Após os 3 min, os cadinhos foram colocados no meio da mufla e foram deixados por 7 min com a porta fechada. Em seguida, as amostras foram retiradas da mufla, resfriadas no dessecador e as massas finais foram determinadas. O teor de voláteis foi calculado por diferença entre as massas inicial e final.

Na determinação do teor de cinzas, inicialmente, foi colocado 1 g de cada amostra de lignina, isentas de umidade, em cadinhos com tampa previamente secos e tarados. Em seguida, os cadinhos juntamente com as amostras foram colocados na mufla previamente aquecida a  $700 \pm 10^\circ\text{C}$ . Os cadinhos foram deixados na mufla até que o carvão se queimasse completamente. Em seguida, as amostras foram retiradas da mufla, resfriadas no dessecador e as massas finais foram determinadas.

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

### 3.2.6 Análise elementar

Para realização da análise elementar utilizou-se o equipamento fabricado pela Perkin Elmer, Elemental Analyser modelo 2400 CHNS de acordo com a norma ASTM D3176. Por meio da análise elementar, determinou-se o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e, por diferença, o teor de oxigênio da amostra. As análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia-MG.

Amostras de aproximadamente 2 mg de ambas as ligninas Kraft foram colocadas em um cadinho de estanho. Em seguida, o conjunto foi conduzido ao carrossel do equipamento. A análise de cada amostra foi realizada separadamente. Os gases utilizados foram o hélio, para o arraste, e o oxigênio, para ignição. A temperatura do tubo de combustão, localizado no interior do equipamento, no momento do posicionamento da amostra no carrossel, foi de 925°C.

Posteriormente os gases foram arrastados para o tubo de redução, separados por uma coluna de dessorção e identificados por detector de condutividade térmica. Os elementos foram determinados em porcentagem.

## 3.3 ADIÇÃO DOS CATALISADORES À BIOMASSA

Para realização de testes de pirólise analítica e hidropirólise foram utilizadas amostras de ligninas Kraft puras e também para essas biomassas com adição de zeólita ZSM-5 e ácido nióbico HY-340 nas proporções mássicas de 1:1, 1:5 e 1:10. Altas concentrações de catalisador, como a de 1:10, são comuns em estudos catalíticos como mencionado nos trabalhos de Lorenzetti et al. (2016) , Vichaphund et al. (2015) e Chagas et al. (2016).

A ativação do catalisador ZSM-5 foi realizada por calcinação a 450°C durante 6 h sob condições semelhantes a Li et al. (2014). Para o catalisador HY-340, foi realizada uma calcinação a 450°C durante 2 h sob condições semelhantes a Xia et al. (2016).



As amostras para os testes foram preparadas misturando fisicamente as ligninas Kraft e o catalisador nas proporções definidas. Algumas propriedades físicas dos dois catalisadores são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Propriedades físicas dos catalisadores.

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

A Tabela 3.3 mostra a área de superfície BET, o volume e o tamanho de poro para o ácido nióbio calcinado em diferentes temperaturas. Na tabela pode ser observado que o aumento da temperatura de calcinação provoca uma diminuição da área superficial e do volume do poro. O tamanho de poro não variou significativamente com o aumento da temperatura de calcinação.

Tabela 3.3 – Propriedades texturais do ácido nióbio calcinado em diferentes temperaturas (adaptado de RADE et al., 2018).

Temperatura de calcinação (°C)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamanho de poro (Å)
300	111	0,114	20,5
350	95	0,097	20,3
400	86	0,083	19,3
450	66	0,060	18,0
500	34	0,034	20,2
600	15	0,015	20,3

A Tabela 3.4 apresenta os resultados de acidez total para o ácido nióbio calcinado em diferentes temperaturas avaliado por TPD-NH<sub>3</sub>. Os resultados indicam

que a acidez total diminui com o aumento da temperatura de calcinação, o que mostra que as propriedades ácidas são afetadas pelo tratamento térmico.

Tabela 3.4 – Acidez total do ácido nióbio calcinado a diferentes temperaturas (adaptado de RADE et al., 2018).

Temperatura de calcinação (°C)	Acidez total (mmol NH <sub>3</sub> /g)
300	0,10129
350	0,08207
400	0,07426
450	0,06053
500	0,03471
600	-*

\*A acidez total presente na amostra estava no nível de ruído

Rade et al. (2018) apresentaram resultados de difração de raios X para o ácido nióbio em várias temperaturas. Verificaram que amostras calcinadas em temperaturas superiores a 500°C mudaram sua estrutura de amorfa para cristalina. Após tratamento térmico em temperaturas superiores de 500°C o ácido nióbio começa a apresentar propriedades ácidas fracas e torna-se inativo devido à transformação de estrutura amorfa para cristalina.

Informações de propriedades texturais e acidez total para a zeólita ZSM-5 podem ser encontradas no trabalho de Noor et al. (2018).

A distribuição acumulativa para as partículas de ZSM-5 e HY-340 são apresentadas na Figura 3.2. A distribuição acumulativa foi determinada por via úmida em um analisador de tamanho de partícula por difração laser Mastersizer 2000 utilizando-se água como dispersante.

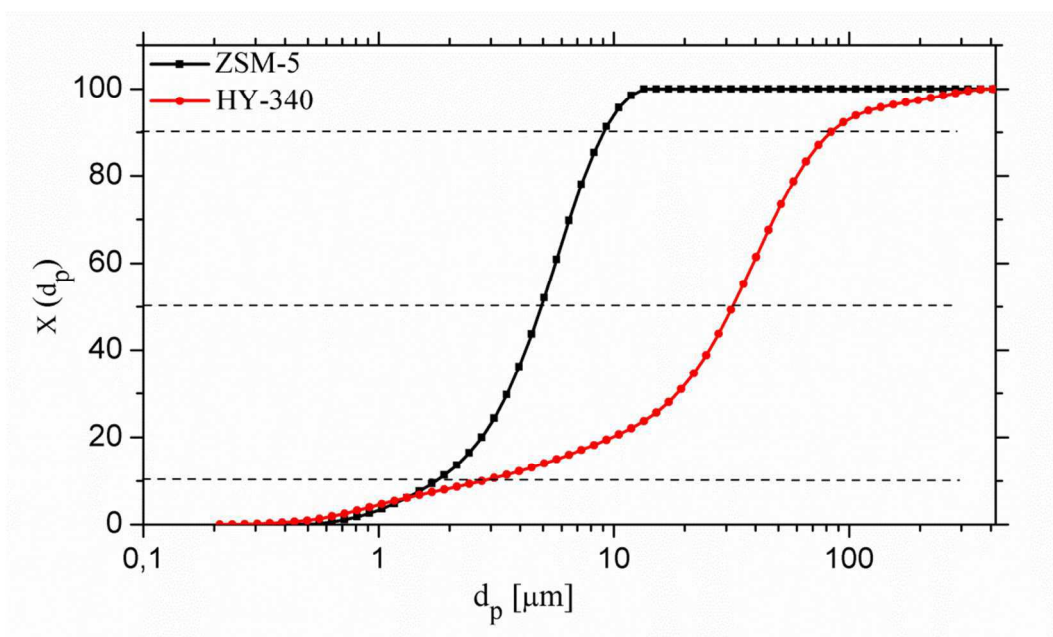


Figura 3.2 – Distribuição acumulativa para os catalisadores.

As Tabelas 3.5 e 3.6 apresentam os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e os parâmetros calculados para os modelos de distribuição granulométrica para o ZSM-5 e o HY-340, respectivamente.

Tabela 3.5 – Resultados para os modelos de distribuição granulométrica para o ZSM-5.

Modelos	Parâmetros calculados		$R^2$
Sigmoidal	$d' = 4,66 \mu\text{m}$	$w = 2,80$	0,99
RRB	$d' = 5,90 \mu\text{m}$	$w = 0,02$	1,00
GGs	$d' = 12,13 \mu\text{m}$	$w = 0,51$	0,94

Tabela 3.6 – Resultados para os modelos de distribuição granulométrica para o HY-340.

Modelos	Parâmetros calculados		$R^2$
Sigmoidal	$d' = 27,52 \mu\text{m}$	$w = 1,49$	0,98
RRB	$d' = 42,25 \mu\text{m}$	$w = 0,86$	0,99
GGs	$d' = 222,02 \mu\text{m}$	$w = 16,71$	0,91

Os dados de difração de raio *laser* para os catalisadores adaptaram-se melhor ao modelo RRB que apresentou o valor mais elevado de  $R^2$ .

### 3.4 ANALISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As amostras de lignina Kraft foram caracterizadas termicamente em um analisador termogravimétrico modelo TGA/DTG-60H, marca Shimadzu, sob fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio gasoso de alta pureza 99,999; a taxa de 30 mL/min. Este equipamento opera a pressão atmosférica e possui uma balança analítica com sensibilidade de  $10^{-6}$  g e apresenta sensibilidade de  $0,1^{\circ}\text{C}$  para as medidas de temperatura.

Para este estudo, utilizou-se uma massa de amostra inicial de aproximadamente 20 mg. As amostras foram utilizadas como recebidas. Os testes para cada amostra foram realizados separadamente. Cada amostra foi colocada em uma panela de platina tarada previamente e foi aquecida a  $100^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , e mantido a essa temperatura por 30 min, para eliminar a umidade. Em seguida, o material foi aquecido a  $900^{\circ}\text{C}$  empregando cinco diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 20 e  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O analisador termogravimétrico (TGA) registra diretamente dados de perda de massa como função de temperatura e tempo. Os dados referentes aos primeiros 30 min foram desconsiderados, assim as variações de massa devido à perda de água não foram consideradas. Todos os testes foram feitos em triplicata.

As análises de termogravimetria foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### 3.5 PIRÓLISE ANALÍTICA

Foram realizados testes de pirólise analítica para as ligninas Kraft puras e também para essas biomassas misturadas com zeólita ZSM-5 e ácido nióbico HY-340 nas proporções mássicas de 1:1, 1:5 e 1:10. A homogeneidade da mistura catalisador/biomassa pode ser confirmada pela boa reprodutibilidade dos resultados da

análise. Para cada amostra, as análises foram realizadas em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

A micropirólise de todas as amostras foi realizada no equipamento CDS 5200. Um esquema do micropirolisador utilizado é apresentado na Figura 3.3. Uma quantidade de cada amostra foi inserida em um capilar de quartzo, com diâmetro de 2 mm, juntamente com lã de quartzo (inerte) em ambos os lados. A lã de quartzo foi utilizada para garantir que a amostra permaneça no centro do capilar. Em seguida, o conjunto foi posicionado próximo a uma resistência de platina e inserido no micropirolisador. O gás inerte empregado na micropirólise foi hélio 5.0 (pureza 99,999). A pressão utilizada foi de 7 atm.

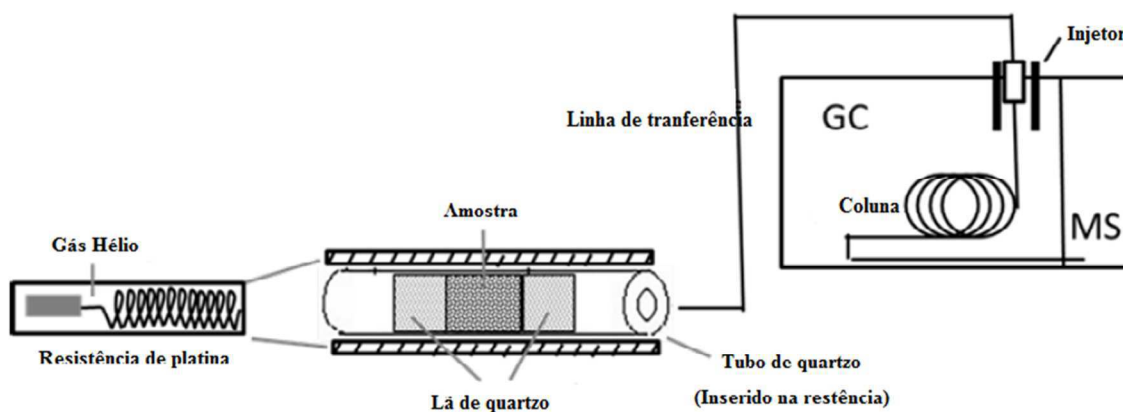


Figura 3.3 – Esquema do sistema do micropirolisador CDS (adaptado de ZMIEWSKI et al. 2015).

A taxa de aquecimento utilizada nas análises foi a máxima do equipamento ( $20^{\circ}\text{C}/\text{ms}$ ). As temperaturas de reação foram de 450, 550 e  $650^{\circ}\text{C}$ . Após atingir a temperatura final a resistência permaneceu aquecida por 10 s. As condições de pirólise adotadas, taxa de aquecimento e tempo de aquecimento da resistência foram escolhidas de acordo com literatura prévia (CARDOSO; ATAÍDE, 2013).

A interface do pirolisador foi programada para permanecer a  $75^{\circ}\text{C}$  na condição de *stand-by* e ser aquecida a  $300^{\circ}\text{C}$  no momento da pirólise; após o aquecimento a temperatura de  $300^{\circ}\text{C}$  era mantida por 1 min. A linha de transferência pirolisador/GC e a válvula do pirolisador permaneceram a  $280^{\circ}\text{C}$ .

Os vapores gerados pela micropirólise de cada amostra foram analisados com o auxílio de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS QP2010 Plus). A coluna capilar utilizada para as análises foi a Rtx-1701 (60m x 0.25mm x 0.25µm). Gás hélio com elevado grau de pureza (99,999) foi utilizado como gás de arraste com fluxo na coluna de 1 mL/min. Durante as análises, a temperatura do injetor foi mantida a 250°C, a temperatura da interface a 270°C e da fonte de ionização permaneceu em 275°C. A razão de *split* empregada foi de 1:90. A programação de temperatura utilizada no forno do cromatógrafo foi a seguinte: temperatura inicial de 45°C foi mantida por 4 min e em seguida aquecida até 280°C a uma taxa de 3°C/min.

Ao final de cada micropirólise os resíduos eram retirados do tubo de quartzo e realizada a limpeza utilizando a função *clean* do pirolisador (1000°C durante 5s). Após três análises de micropirólise, era realizada uma análise em branco (sem biomassa no pirolisador) para promover a limpeza da interface do pirolisador, da linha de transferência e da coluna de separação.

O processamento de dados foi realizado com a biblioteca de compostos NIST Versão 05 e apenas os compostos com índice de similaridade (IS) maior que 80% foram registrados.

As análises foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### 3.6 HIDROPIRÓLISE

Testes de hidropirólise foram realizados para as ligninas Kraft puras e também para essas biomassas misturadas com zeólita ZSM-5 e ácido nióbio HY-340 nas proporções mássicas 1:1, 1:5 e 1:10. Para cada amostra, as análises foram realizadas em triplicata.

Assim como a pirólise analítica, a hidropirólise foi realizada utilizando o micropirolisador CDS 5200. Os testes de hidropirólise foram realizados utilizando o hidrogênio 5.0 (pureza 99,999) como gás reagente e o hélio 5.0 (pureza 99,999) como gás de arraste.

A amostra foi inserida em um capilar de quartzo seguida de lã de quartzo acima e abaixo da amostra. Posteriormente, o conjunto foi posicionado na resistência de platina e inserido no micropirolisador. As condições de taxa de aquecimento e temperatura de reação foram as mesmas utilizadas na pirólise analítica. A pressão utilizada foi de 7 atm.

A temperatura da interface inicial foi ajustada para permanecer a 75°C e ser aquecida a 300°C após a inicialização do *software*. O gás reagente H<sub>2</sub> foi introduzido durante a rampa de temperatura da interface. Uma vez atingida a temperatura de 300°C, a resistência de platina foi rapidamente aquecida até a temperatura de reação em uma taxa de aquecimento de 20°C/ms e a temperatura de reação foi mantida por 10 s. Os vapores produzidos a partir da hidropirólise foram então adsorvidos em uma coluna de adsorção Tenax (aquecida a 65 °C) durante 4 min. O Tenax é um polímero poroso baseado em óxido de 2,6-difenil-p-fenileno, que é altamente eficiente na adsorção de uma ampla gama de compostos. Em seguida, os produtos de hidropirólise adsorvidos na coluna foram então dessorvidos termicamente a 300°C por 1 min e arrastados pelo hélio para um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS QP2010 Plus). A linha de transferência pirolisador/GC e a válvula do pirolisador permaneceram a 280°C durante todos os testes.

As Figuras 3.4 e 3.5 apresentam as duas etapas que ocorrem durante a hidropirólise no micropirolisador utilizando a função *trap*. A Figura 3.4 mostra a etapa em que o H<sub>2</sub> é introduzido, os vapores são produzidos e encaminhados para a coluna de adsorção Tenax. A Figura 3.5 mostra a etapa em que os produtos são dessorvidos termicamente e arrastados pelo hélio para o GC/MS.

Os vapores gerados pela hidropirólise de cada amostra foram analisados com o auxílio do GC/MS QP2010 Plus. A coluna capilar utilizada para as análises foi a Rtx-1701 (60m x 0,25mm x 0,25µm), a mesma utilizada nos testes de micropirólise. Gás hélio foi utilizado como gás de arraste com fluxo na coluna de 1 mL/min. A temperatura do injetor foi mantida a 250°C, a temperatura da interface a 270°C e da fonte de ionização permaneceu em 275°C. A razão de *split* empregada foi de 1:10. A temperatura do forno foi programada a partir de uma temperatura inicial de 45°C (permanecendo por 4 min) e em seguida aquecida até 280°C à taxa de aquecimento de 3°C/min.

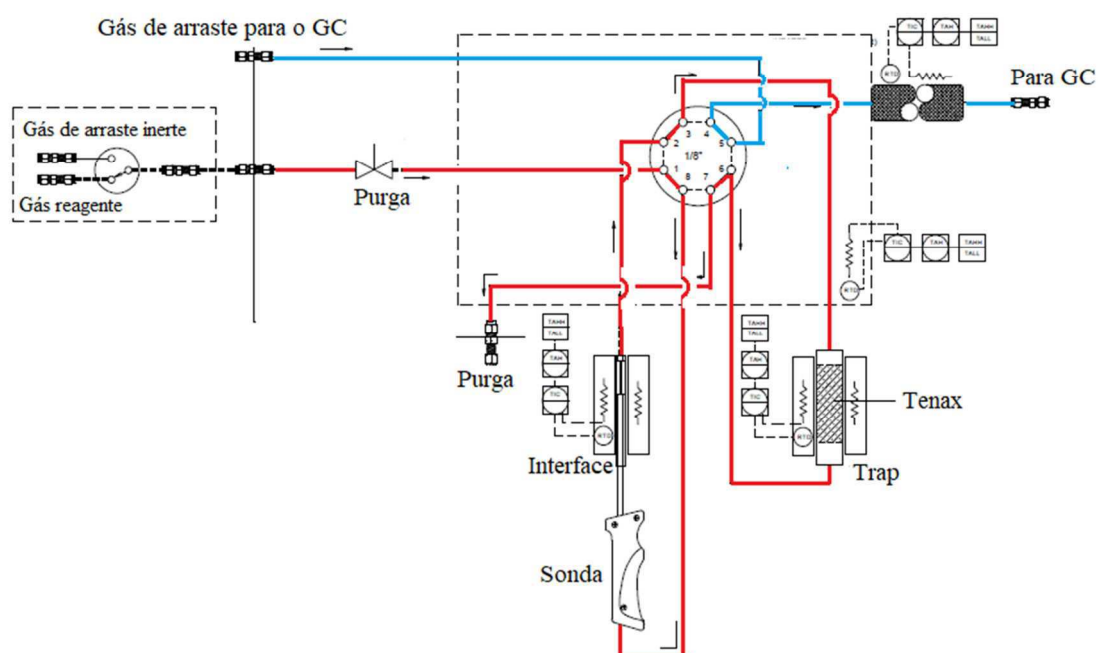


Figura 3.4 – Etapa inicial da hidropirólise em que ocorre a formação dos vapores.

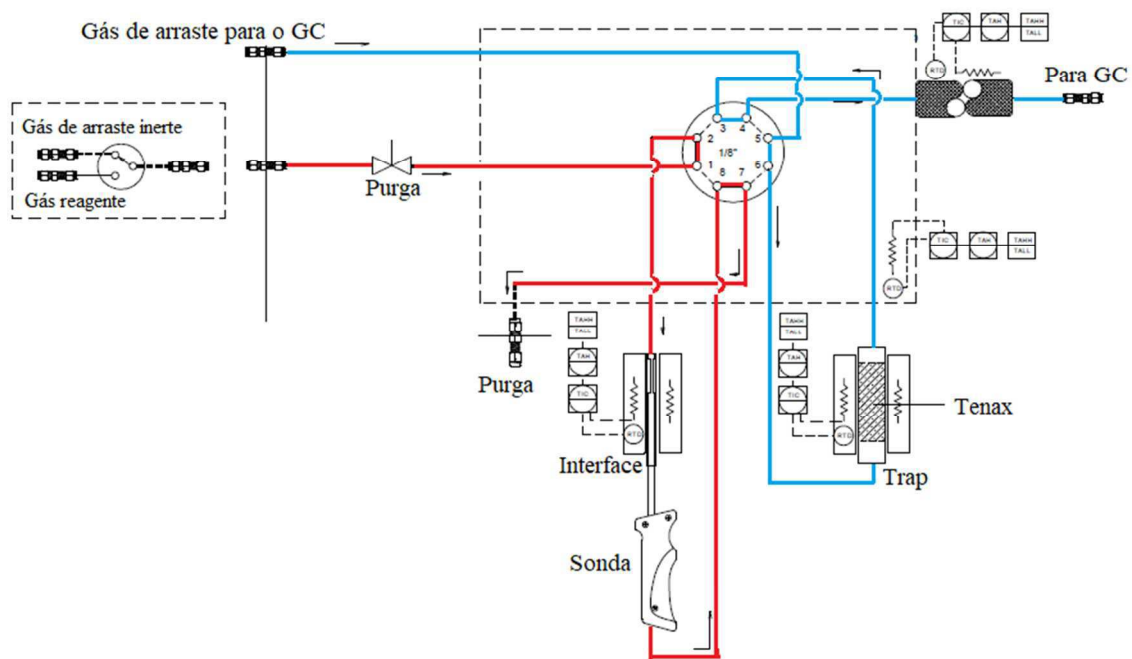


Figura 3.5 – Etapa final da hidropirólise em que ocorre a de desorção e arraste para o GC/MS.



O processamento de dados foi realizado com a biblioteca de compostos NIST Versão 05 e apenas os compostos com índice de similaridade (IS) maior que 80% foram registrados.

A limpeza da interface do pirolisador, da linha de transferência e da coluna de separação seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente para a pirólise analítica.

As análises foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.



---

# CAPÍTULO 4

---

---

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados para as análises de caracterização físico-químicas, análises termogravimétricas, pirólise analítica e hidropirólise das ligninas Kraft industriais.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS LIGNINAS KRAFT INDUSTRIAIS

#### 4.1.1 Densidade

Os resultados de densidade real e aparente das partículas de ligninas Kraft industriais são apresentados na Tabela 4.1. As análises foram realizadas em triplicata para cada amostra. Os resultados médios e desvios padrão são apresentados para os valores de densidade real e aparente.

Tabela 4.1 – Densidade real e aparente para as amostras de lignina.

	Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
Lignina 1	1,4318 ± 0,0006	1,2239 ± 0,0167
Lignina 2	1,3908 ± 0,0001	1,0956 ± 0,0275

Os resultados apresentados indicam que a lignina 1 possui uma densidade real cerca de 3% maior que a densidade da lignina 2.

### 4.1.2 Análise da distribuição de tamanho

Na Figura 4.1 são apresentados os resultados de granulometria por difração de raio *laser* realizada no equipamento Mastersizer 2000 (análise via seca, com dispersão da amostra com ar comprimido a uma pressão de 1,4 atm). Esta figura mostra a distribuição acumulativa para cada amostra de lignina Kraft industrial.

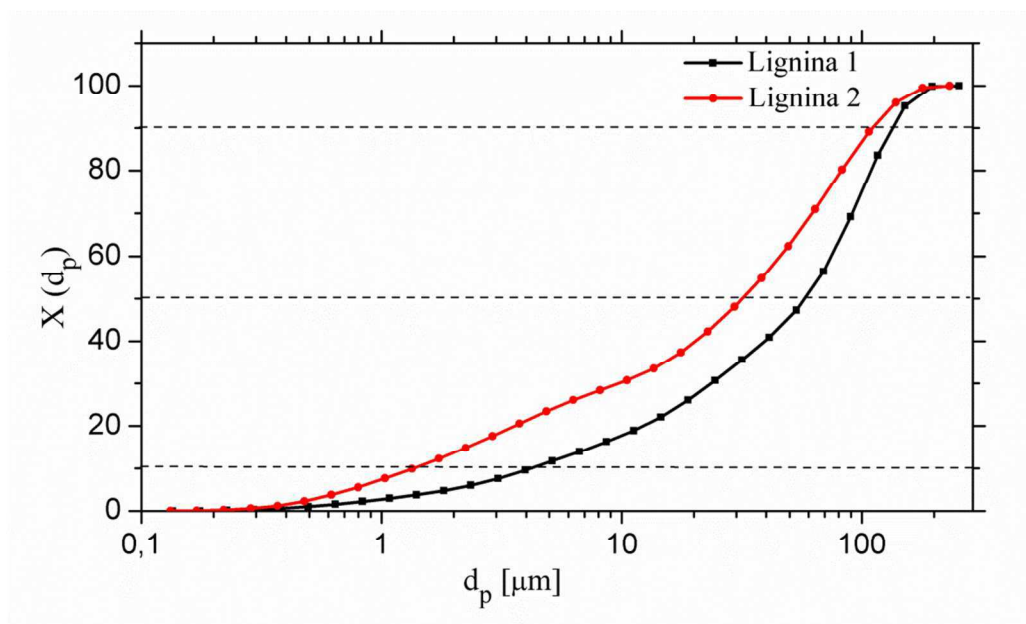


Figura 4.1 – Distribuição acumulativa para as ligninas.

Na Figura 4.1 pode ser observado que o diâmetro das partículas de lignina 1 são maiores que para as partículas de lignina 2. Na Tabela 4.2 são apresentados os valores de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$ , nos quais 10% das partículas possuem diâmetro igual ou menor que  $d_{10}$ , 50% das partículas possuem diâmetro igual ou menor que  $d_{50}$  e 90% das partículas possuem diâmetro igual ou menor que  $d_{90}$ .

Tabela 4.2 –  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$  para as ligninas

	$d_{10} (\mu m)$	$d_{50} (\mu m)$	$d_{90} (\mu m)$
Lignina 1	4,2	58,4	132,5
Lignina 2	1,4	31,8	109,9

Os valores de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$  para a amostra de lignina 1 são maiores que os da amostra de lignina 2, confirmando que as partículas de lignina 1 são relativamente maiores.

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e os parâmetros calculados para os modelos de distribuição granulométrica segundo os resultados de distribuição de tamanho por difração de raio *laser* para lignina 1 e lignina 2, respectivamente.

Tabela 4.3 – Resultados para os modelos de distribuição granulométrica para a lignina 1.

Modelos	Parâmetros calculados		$R^2$
Sigmoidal	$d' = 43,78 \mu\text{m}$	$w = 1,30$	0,97
RRB	$d' = 70,40 \mu\text{m}$	$w = 0,95$	0,99
GGs	$d' = 200,09 \mu\text{m}$	$w = 0,56$	0,98

Tabela 4.4 – Resultados para os modelos de distribuição granulométrica para a lignina 2.

Modelos	Parâmetros calculados		$R^2$
Sigmoidal	$d' = 23,15 \mu\text{m}$	$w = 0,96$	0,97
RRB	$d' = 43,92 \mu\text{m}$	$w = 0,71$	0,99
GGs	$d' = 170,79 \mu\text{m}$	$w = 0,43$	0,98

Os dados de difração de raio *laser* para as ligninas adaptaram-se melhor ao modelo RRB que apresentou o valor mais elevado de  $R^2$ .

### 4.1.3 Análise de imagem

Nas Figuras 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 são apresentados os resultados de morfologia das partículas, circularidade e razão de aspecto, realizados por análise de imagens por fluxo de partículas no equipamento Camsizer L e Camsizer XT. Os testes foram realizados para diferentes intervalos de tamanho, retido na peneira de 0,15 mm e passante na peneira de 0,15 mm.

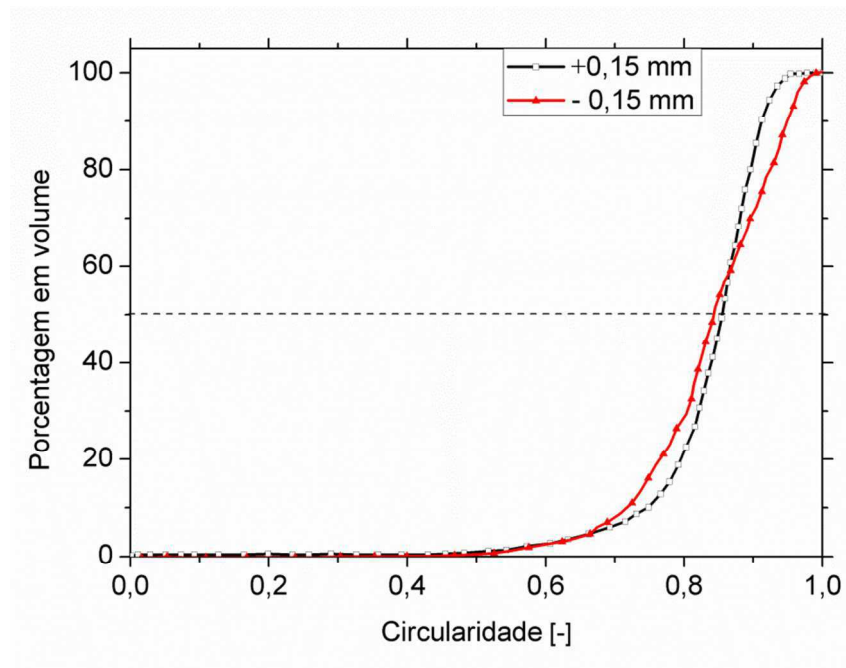


Figura 4.2 – Distribuição de circularidade das partículas de lignina 1.

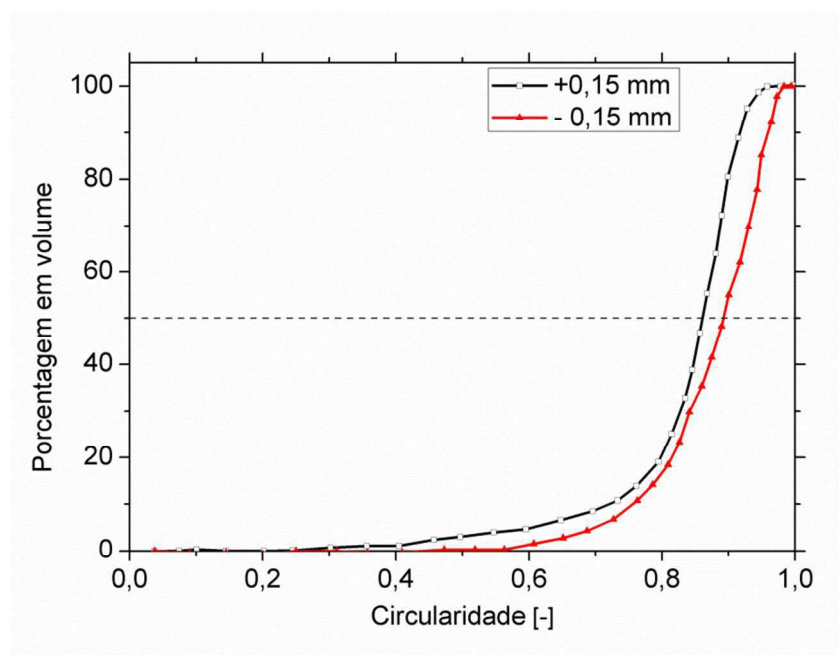


Figura 4.3 – Distribuição de circularidade das partículas de lignina 2.

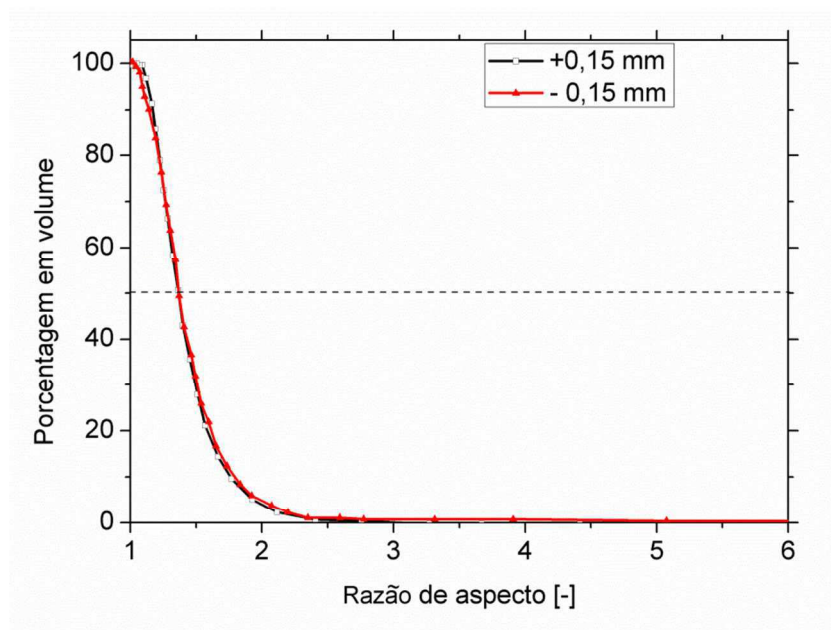


Figura 4.4 – Distribuição de razão de aspecto das partículas de lignina 1.

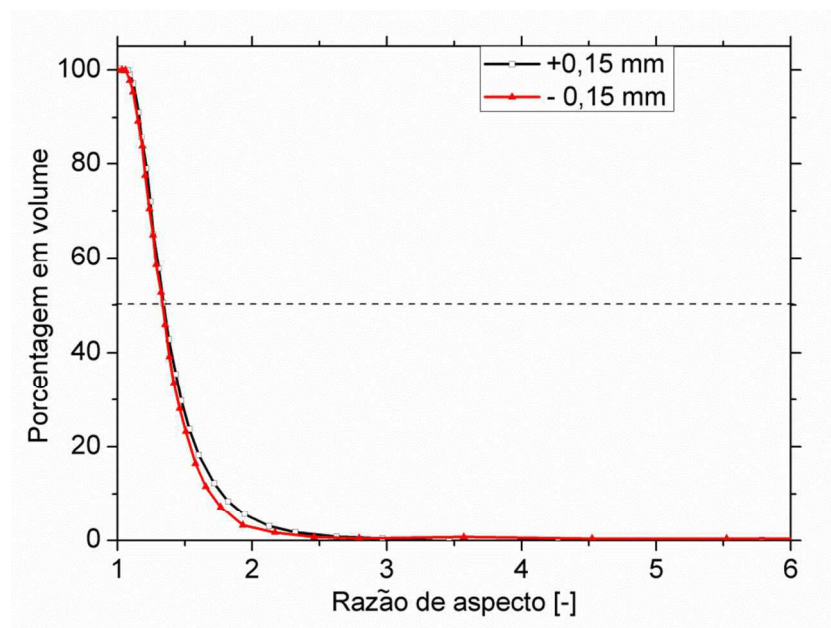


Figura 4.5 – Distribuição de razão de aspecto das partículas de lignina 2.

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados de  $Rd_{50}$  e  $RA_{50}$ , nos quais 50% em volume das partículas possuem circularidade menor que o  $Rd_{50}$  e razão de aspecto menor que o  $RA_{50}$ .

Tabela 4.5 – Morfologia das partículas.

	$Rd_{50}$		$RA_{50}$	
	+0,15 mm	-0,15 mm	+0,15 mm	-0,15 mm
Lignina 1	0,844	0,840	1,360	1,3568
Lignina 2	0,849	0,875	1,340	1,328

Para a circularidade quanto mais próximo de 1, mais circular é a partícula. Nas Figuras 4.2 e 4.5 e na Tabela 4.5 são mostrados que as partículas da amostra de lignina 2 se apresentam ligeiramente mais circulares que as de lignina 1. Quanto maior é o valor de  $RA$ , mais alongada é a partícula. Quanto mais próximo de 1 menor é a irregularidade das partículas. Os resultados de razão de aspecto apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5 e confirmados na Tabela 4.5 mostram que as partículas de lignina 2 são ligeiramente menos irregulares que as partículas de lignina 1. As partículas de lignina 1 apresentaram uma forma menos próxima da esférica e isso faz com que a razão entre a maior e menor dimensão seja maior do que para as partículas de lignina 2, explicando a sua maior razão de aspecto.

#### 4.1.4 Poder calorífico superior

Na Tabela 4.6 são apresentados os valores de poder calorífico superior e o desvio padrão para as ligninas Kraft industriais livres de umidade.

Tabela 4.6 – Poder calorífico superior para as ligninas Kraft industriais.

	<b>Poder calorífico (MJ/kg)</b>
Lignina 1	18,77 ± 0,08
Lignina 2	19,16 ± 0,11

As ligninas apresentam um poder calorífico relativamente alto que se aproxima de várias outras biomassas. A casca de soja apresenta um poder calorífico superior de 17,73 MJ/kg (SANTANA et al., 2016), bagaço de sorgo sacarino 19,05 MJ/kg (CARVALHO et al., 2017), Miscanto-gigante 18,1 MJ/kg (MELLIGAN et al., 2013). O poder calorífico superior de ambas as ligninas demonstra que essa biomassa apresenta-



se como uma excelente fonte de energia, pois um alto poder calorífico superior proporciona um maior rendimento térmico no processo (SANTANA JÚNIOR, 2013).

#### 4.1.5 Análise imediata

Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados de análise imediata para as ligninas Kraft industriais. São mostrados os valores médios (análises realizadas em triplicata) e os respectivos desvios padrão dos teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo.

Tabela 4.7 – Análise imediata para as ligninas.

	<b>Análise Imediata (%)</b>			
	Umidade (base seca)	Material Volátil	Cinzas	Carbono Fixo
Lignina 1	8,56 ± 0,06	52,86 ± 1,40	12,24 ± 0,35	26,34 ± 0,35
Lignina 2	13,09 ± 0,20	60,63 ± 0,77	6,12 ± 0,33	20,16 ± 0,24

Na Tabela 4.7 é apresentado que as ligninas possuem alto teor de cinzas e carbono fixo e um baixo teor de materiais voláteis quando comparadas a outras biomassas, tais como a casca de soja (SANTANA et al., 2016), serragem de cedro (YANG; WU; WU, 2014) e madeira de álamo (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012).

#### 4.1.6 Análise elementar

Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados da análise elementar para as ligninas Kraft industriais. A análise elementar fornece quais são os elementos constituintes principais e suas frações mássicas presente em uma amostra.

Tabela 4.8 – Análise elementar para as ligninas Kraft industriais.

	<b>Análise Elementar (%)</b>			
	C	H	O	S
Lignina 1	52,01	5,00	40,08	2,91
Lignina 2	54,60	5,19	37,70	2,51

Os resultados mostram que as ligninas apresentam como componente principal o carbono. Aspecto importante, pois, o teor de carbono está relacionado com o poder calorífico da biomassa. O teor de oxigênio encontrado é menor do que o identificado na maioria das biomassas, característica desejável para o processo de pirólise, pois uma maior quantidade de oxigênio no bio-óleo pode significar uma maior acidez.

O teor de enxofre encontrado na lignina apesar de baixo é indesejável, pois ocorre a emissão de SO<sub>2</sub> na atmosfera durante a degradação térmica deste material.

Os resultados de análise elementar encontrados para as ligninas Kraft são similares aos que foram encontrados por Li et al. (2012), por Ohra-Aho e Linnekoski (2015) e Zhang et al. (2012).

## 4.2 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Nesta seção são apresentados os resultados referentes às análises termogravimétricas para as ligninas Kraft industriais. Os experimentos foram realizados para cinco taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 25°C/min). As análises foram realizadas em triplicata. No presente trabalho foi avaliada apenas a degradação térmica das ligninas, sem detalhar o estudo cinético de decomposição. As curvas de perda percentual de massa ou TG, visualizadas na escala da esquerda, e as curvas de derivada de perda massa em relação ao tempo ou DTG, visualizadas na escala da direita, para as amostras de lignina 1 e 2 são mostradas nas Figuras 4.6 e 4.7, respectivamente. São apresentadas as curvas TG e DTG para diferentes taxas de aquecimento. As curvas TG representam curvas médias de três análises que foram realizadas para cada taxa de aquecimento e as curvas DTG foram construídas a partir da derivada de dados médios das porcentagens de perda de massa.

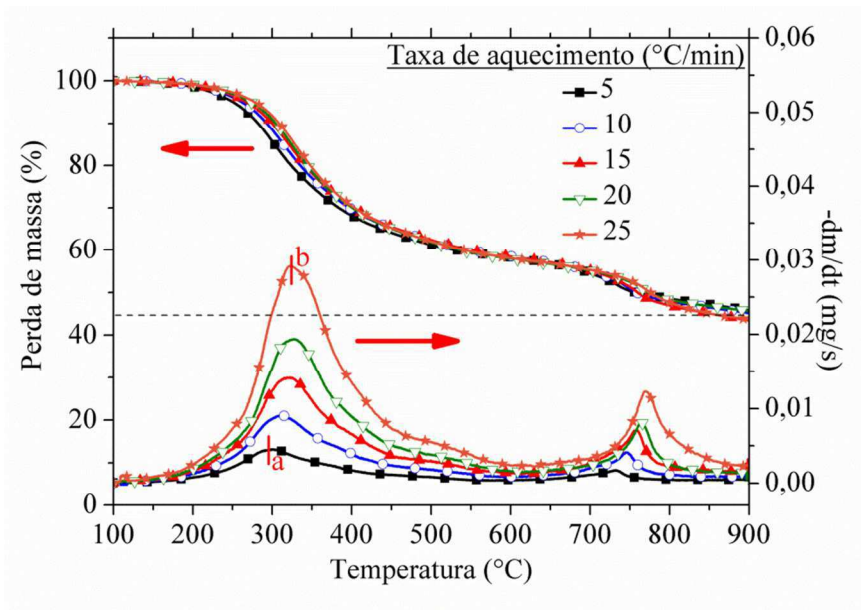


Figura 4.6 – Curvas TG e DTG para a lignina 1.

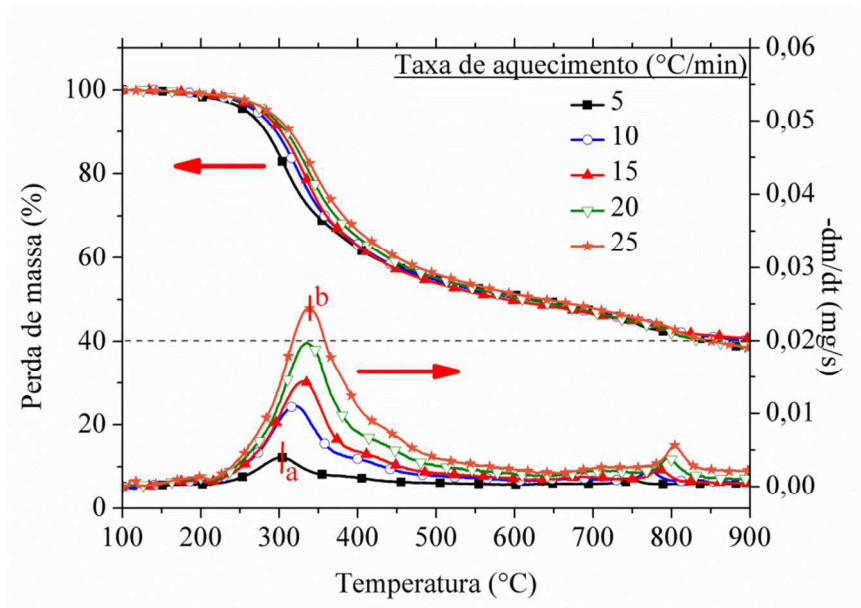


Figura 4.7 – Curvas TG e DTG para a lignina 2.

Em ambas as figuras, fica evidente o efeito da taxa de aquecimento na decomposição das amostras de lignina. Pode ser visualizado que a taxa de aquecimento modifica as posições da curva TG e DTG, além disso, ocorreu um aumento na amplitude do pico DTG, indicando que houve um aumento da taxa de degradação máxima. O deslocamento das curvas DTG e o aumento na amplitude dos picos pode ser

melhor visualizado observando os pontos a e b destacados nas figuras. O ponto b, representado na curva para maior taxa de aquecimento, está deslocado para direita e com uma maior amplitude em relação ao ponto a, representado na curva para menor taxa de aquecimento. Com o aumento da taxa de aquecimento, a decomposição passa a ocorrer em temperaturas mais altas, esse fato é amplamente reportado na literatura para vários tipos de biomassas. Esse deslocamento ocorre devido a um atraso térmico, com uma taxa de aquecimento maior, a biomassa atinge uma determinada temperatura em um tempo menor e isso faz com que a degradação ocorra a temperaturas maiores.

Em todas as condições analisadas é possível perceber que a degradação de ambas as amostras de lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura. Alguns estudos relataram esta ampla gama de temperatura para a degradação da lignina. A lignina 1 apresentou uma maior degradação entre 185°C e 600°C, com uma degradação máxima de 0,028 mg/s a 340°C (taxa de aquecimento de 25°C/min). Já a lignina 2 apresentou sua maior degradação em uma faixa menor de temperatura (entre 205°C e 550°C), com uma degradação máxima de 0,025 mg/s a 350°C (taxa de aquecimento de 25°C/min).

A porcentagem mássica residual, mostrada ao final da curva TG, indica o rendimento ou a porcentagem de formação de *char*. A linha tracejada na curva TG mostra que a lignina 2 possui menor formação de *char*, cerca de 40%, enquanto que a lignina 1 possui uma formação de *char* de cerca de 45%. Um elevado rendimento de formação de *char* a partir da degradação da lignina pode ser atribuído ao seu alto teor de carbono (LV; WU, 2012).

Para as curvas DTG é possível notar a presença de dois picos em todas as taxas de aquecimento, a amplitude desses picos aumenta com o incremento da taxa de aquecimento. O primeiro pico pode ser atribuído principalmente a liberação de alguns compostos aromáticos (ZHANG et al., 2012). O segundo pico pode ser visualizado em um intervalo de temperatura que vai de 700 a 850°C para a lignina 1 e de 750 a 900°C para a lignina 2. A perda de massa que ocorre nessa faixa de temperatura pode ser atribuída à formação de CO e CO<sub>2</sub> (ZHANG et al., 2012).

### 4.3 PIRÓLISE ANALÍTICA

#### 4.3.1 Efeito da temperatura na pirólise analítica das ligninas Kraft industriais.

Neste estudo foram avaliados os efeitos da temperatura (450, 550 e 650°C) no comportamento da micropirólise das ligninas com o objetivo de avaliar os principais produtos obtidos. Parâmetros do processo, tais como a temperatura, influenciam na formação de diferentes produtos.

A área do pico cromatográfico de um composto é considerada linear com a sua quantidade e a porcentagem da área do pico linear com o seu conteúdo (LU et al., 2011). Assim, as porcentagens da área de pico dos compostos podem ser utilizadas como um indicador de alterações relativas na composição dos vapores de pirólise. A variação nos conteúdos de alguns compostos com a temperatura foi analisada utilizando os resultados das porcentagens de área de seus respectivos picos.

A investigação sobre o rendimento do produto por calibração com padrões permite a quantificação de produtos de interesse e, conseqüentemente, uma avaliação mais detalhada sobre a viabilidade de utilizar os materiais estudados para a produção de bio-óleo ou compostos de alto valor agregado. No entanto, o foco principal do presente estudo é a análise qualitativa, com o objetivo de indicar a seletividade de alguns componentes.

Considerando os cromatogramas gerados (tréplicas), os compostos foram agrupados em hidrocarbonetos, fenóis, ésteres, cetonas, aldeídos, éteres, álcoois, ácidos e outros e calculados as suas médias e desvios padrões.

Os resultados referentes à micropirólise das amostras de lignina Kraft dos tipos 1 e 2 puras à 450, 550 e 650°C são apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente.

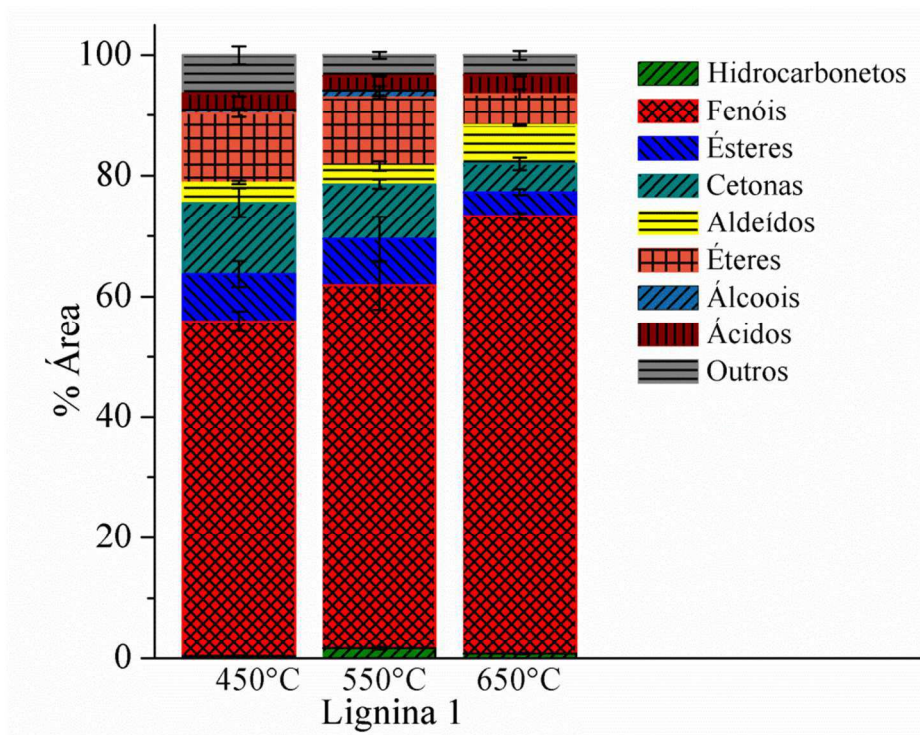


Figura 4.8 – Efeito da temperatura na pirólise analítica da lignina 1.

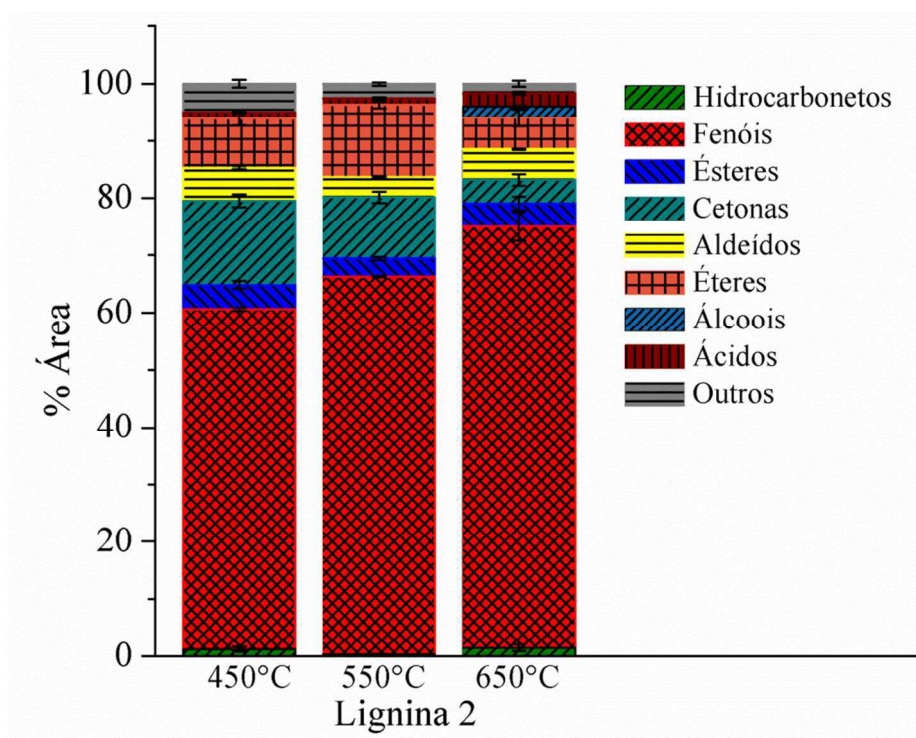


Figura 4.9 – Efeito da temperatura na pirólise analítica da lignina 2.

Nas Figuras 4.8 e 4.9 são mostrados que a conversão térmica de ambas as amostras de ligninas puras apresentou uma elevada formação de fenóis. Praticamente

não houve a formação de hidrocarbonetos durante a micropirólise das ligninas. No grupo dos fenóis os principais compostos formados foram o 2,6-dimetoxifenol (siringol) e o 2-metoxifenol (guaiacol). No grupo das cetonas, o principal composto formado foi o 3,5-dimetoxiacetofenona. No grupo dos éteres, o principal produto formado foi o 1,2,4-trimetoxibenzeno.

Guaiacol e seus derivados são utilizados como precursores na produção de compostos farmacêuticos e na indústria alimentícia. É usado como um expectorante, antisséptico e anestésico local. O siringol é o principal composto responsável pelo aroma defumado na indústria alimentícia.

O aumento da temperatura de operação teve como característica principal o aumento na formação de fenóis atingindo um máximo de 72% de área para a lignina 1 a 650°C e 73% de área para a lignina 2 a 650°C. Outro aspecto observado é a redução da formação de cetonas de 12% de área para 5% de área para a lignina 1 e de 15% de área para 4% de área para a lignina 2.

Trabalhos reportados na literatura indicam que um aumento da temperatura de reação provoca também um aumento no rendimento de bio-óleo e uma diminuição do rendimento da fase aquosa e de *char*.

Os fenóis são compostos oxigenados aromáticos que têm um efeito negativo sobre o bio-óleo para fins de combustíveis devido às reações de oxidação, tornando-o instável (CHAGAS et al., 2016). Os compostos fenólicos geralmente são separados do bio-óleo por destilação ou extração.

A pirólise catalítica de lignina tem recebido um interesse especial devido aos recentes desenvolvimentos no campo da pirólise de lignina. A utilização de catalisadores pode eliminar/reduzir algumas das desvantagens de se utilizar a lignina e ocasionar uma melhoria no processo e na qualidade dos produtos formados. Os catalisadores utilizados na pirólise de lignina devem promover uma maior conversão, reduzir a formação de *char*, além favorecer a seletividade para compostos específicos.

As modificações catalíticas na pirólise são orientadas para a eliminação e substituição das funcionalidades contendo oxigênio, além de aumentar a relação



hidrogênio-carbono dos produtos finais. A presença de catalisadores no processo de pirólise pode melhorar o rendimento e a qualidade dos produtos formados.

### 4.3.2 Efeito da presença de ZSM-5 na pirólise analítica das ligninas Kraft industriais.

Os testes catalíticos com ZSM-5 foram realizados com diferentes razões biomassa/catalisador (1:1, 1:5 e 1:10) e diferentes temperaturas de reação (450, 550 e 650°C). Os resultados de seletividade foram comparados com os da pirólise não catalítica nas mesmas condições.

As Figuras 4.10 e 4.11 mostram o efeito da zeólita ZSM-5 na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica das ligninas 1 e 2 nas razões biomassa/catalisador 1:1, 1:5 e 1:10 a 450, 550 e 650°C.

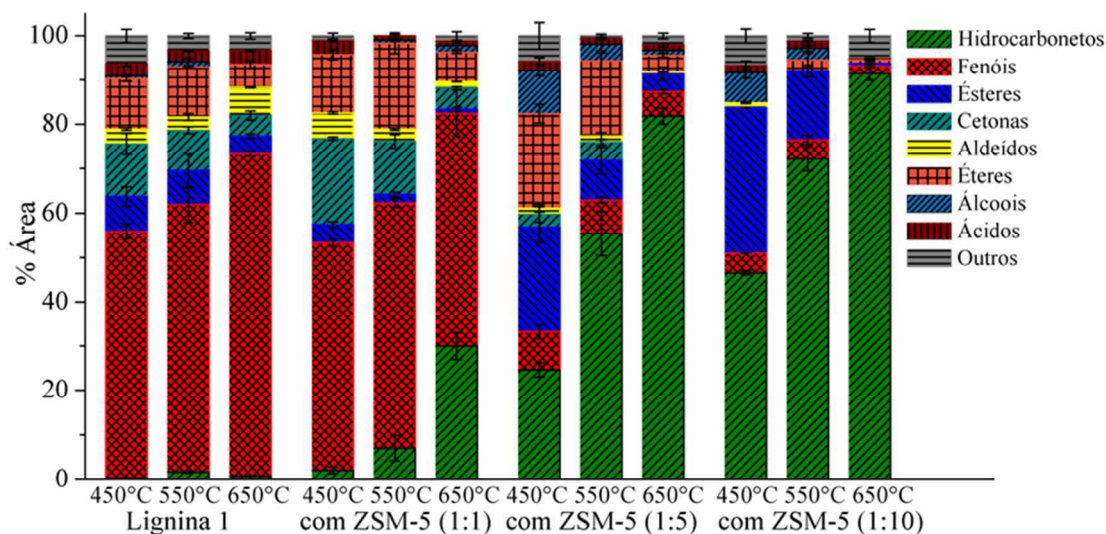


Figura 4.10 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na pirólise analítica da lignina 1.



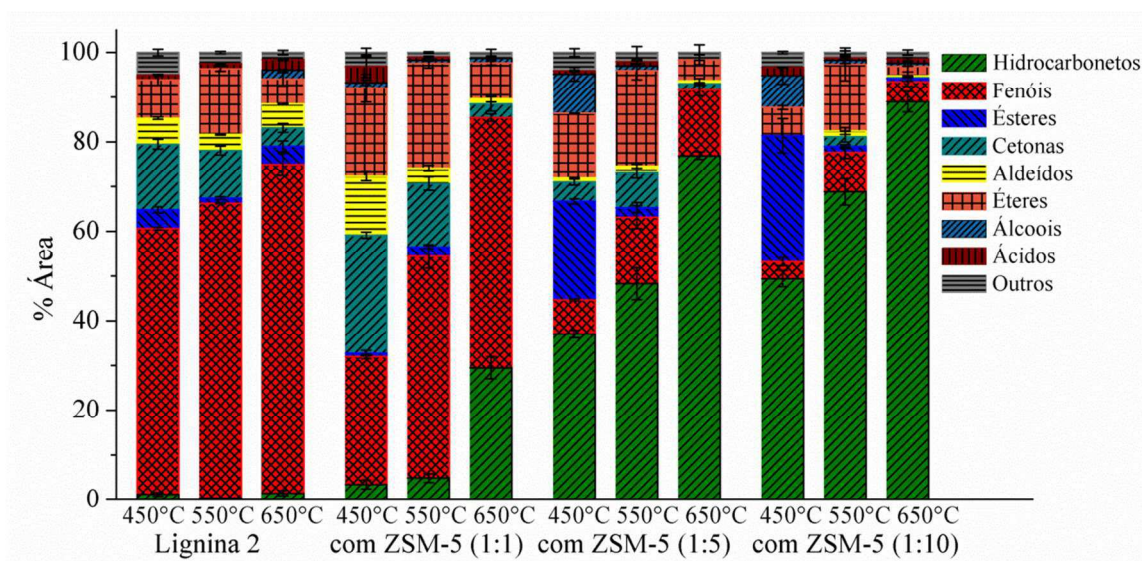


Figura 4.11 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na pirólise analítica da lignina 2.

Ambas as amostras de lignina misturadas com a zeólita ZSM-5 apresentaram um incremento na formação de hidrocarbonetos, principalmente aromáticos, formação essa que foi aumentada com incremento da concentração do catalisador e da temperatura de operação. A razão biomassa/catalisador de 1:10 na temperatura de 650°C apresentou a maior seletividade para hidrocarbonetos, para a pirólise analítica de ambas as ligninas, quando comparada com outras razões e temperaturas.

A estrutura molecular do ZSM-5 pode coordenar reações de desoxigenação e aromatização simultaneamente (YU et al., 2012). Os produtos da pirólise entram nos poros da zeólita onde são convertidos cataliticamente através de diversas reações, tais como a desoxigenação, descarbonilação, e oligomerização aos produtos finais aromáticos; o oxigênio é removido principalmente como CO, CO<sub>2</sub>, e H<sub>2</sub>O (LI et al., 2012).

Esse aumento na seletividade para hidrocarbonetos chegou a um máximo de 91% de área para a pirólise analítica da lignina 1 com adição de ZSM-5 na proporção de 1:10 realizado a 650°C. Para a lignina 2, o aumento na seletividade para hidrocarbonetos foi de 89% de área com a adição de ZSM-5 na proporção de 1:10 realizado a 650°C. Os principais compostos do grupo hidrocarbonetos identificados foram o o-xileno, tolueno, 1,2,3-trimetil-benzeno e o naftaleno.

Os hidrocarbonetos aromáticos formados podem ser utilizados como componentes da gasolina, solventes ou como matérias-primas para químicos diversos de alto valor agregado.

A eficiência do catalisador ZSM-5 no aumento da seletividade para hidrocarbonetos aromáticos em comparação com outros catalisadores pode ser associada à sua acidez, juntamente com a sua forma e tamanho (PATTIYA; TITILLOYE; BRIDGWATER, 2008).

Houve uma redução no teor de fenóis principalmente nos testes realizados para as proporções de 1:5 e 1:10 de ZSM-5 adicionada à lignina 1. Outra característica observada nos ensaios com adição de ZSM-5 foi o aumento na formação de ésteres para as proporções de 1:5 e 1:10 nas temperaturas de 450 e 550°C e de éteres nas proporções de 1:1, em todas as temperaturas, e 1:5, nas temperaturas de 450 e 550°C.

A seletividade dos produtos formados foi fortemente influenciada pela inserção de ZSM-5, pela razão biomassa/catalisador e pela temperatura de operação apresentando uma forte interação entre os três efeitos.

### **4.3.3 Efeito da presença de HY-340 na pirólise analítica das ligninas Kraft industriais**

Os testes de pirólise analítica das ligninas Kraft industriais com adição de HY-340 foram realizados nas mesmas condições de razões biomassa/catalisador e temperaturas de reação dos testes com ZSM-5. Os resultados de seletividade foram comparados com os da pirólise não catalítica nas mesmas condições.

Nas Figuras 4.12 e 4.13 é mostrado o efeito do HY-340 na composição dos produtos oriundos da pirólise analítica das ligninas 1 e 2 nas razões biomassa/catalisador 1:1, 1:5 e 1:10 a 450, 550 e 650°C.

Nas Figuras 4.12 e 4.13 são indicados que ambas as amostras de lignina com adição de HY-340 apresentaram um aumento na formação de hidrocarbonetos, principalmente alcanos, formação essa que foi aumentando com incremento da

concentração do catalisador. Para os testes com lignina 1 a razão biomassa/catalisador de 1:10 na temperatura de 550°C apresentou a maior seletividade para hidrocarbonetos, já nos testes com lignina 2 a razão mássica biomassa/catalisador de 1:10 na temperatura de 650°C apresentou a maior seletividade para hidrocarbonetos.

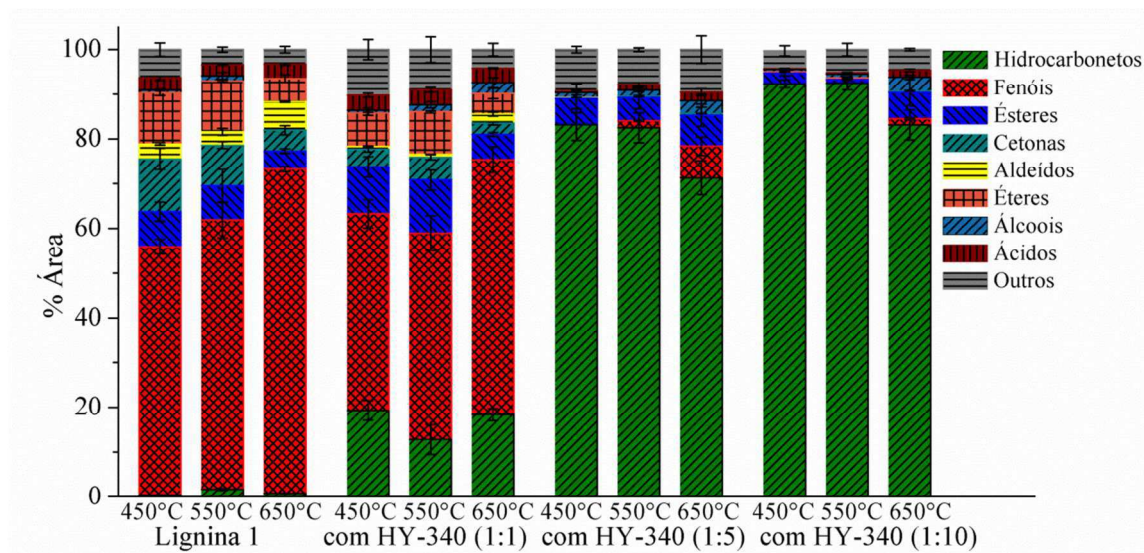


Figura 4.12 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na pirólise analítica da lignina 1.

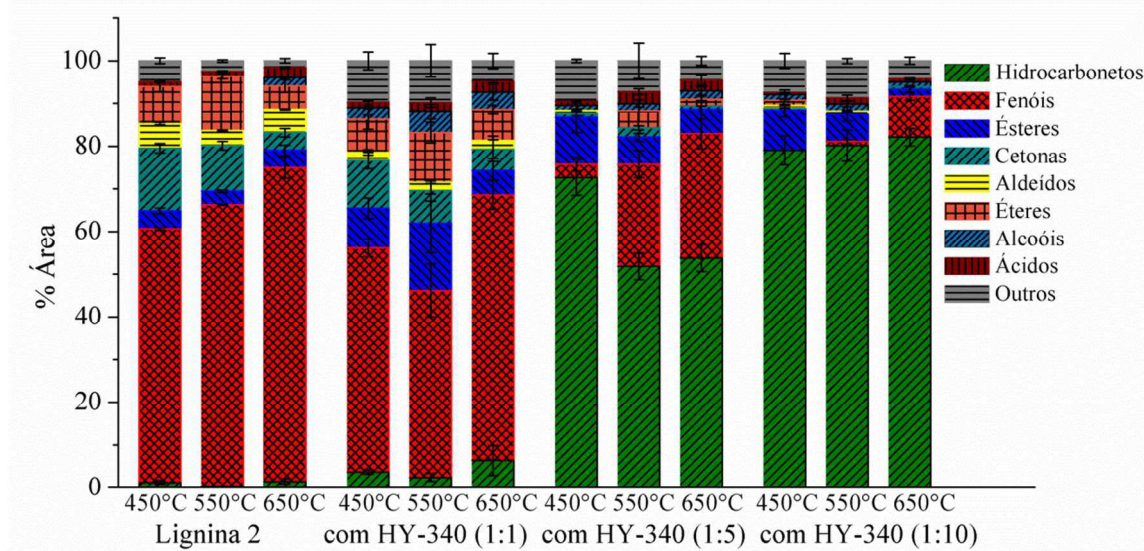


Figura 4.13– Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na pirólise analítica da lignina 2.

Assim como nos testes com adição de ZSM-5, houve uma grande redução no teor de fenóis principalmente nos testes realizados nas proporções mássicas de 1:5 e 1:10.

O aumento na formação de hidrocarbonetos chegou a um máximo de 92% de área nos testes de micropirólise da amostra de lignina 1 com adição de HY-340 na proporção de 1:10 realizados a 550°C. Para a lignina 2, o aumento na formação de hidrocarbonetos atingiu um máximo de 82% de área com adição de HY-340 na proporção de 1:10 realizados a 650°C. Os principais compostos de hidrocarbonetos identificados foram o tetradecano e o pentadecano.

A formação de alcanos a partir de fenóis derivados da lignina, tais como 2,6 dimetoxifenol e o 2-metoxifenol, pode ser atribuído a hidroxigenação promovidas por um catalisador ácido (ZHANG et al., 2014). Este bom desempenho pode ser atribuído à capacidade única do NbO<sub>x</sub> como um óxido de metal de transição para quebrar a ligação C-O e funcionar como um catalisador ácido sólido para a desidratação (XIA et al., 2014).

Óxidos contendo nióbio exibem grande atividade, seletividade e estabilidade para muitas reações catalisadas por ácido, especialmente para reações de hidrogenólise, desidratação e hidroxigenação (JIN et al., 2016). Laurent e Delmon (1994) relataram a hidroxigenação de uma mistura que representa o bio-óleo sobre os catalisadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eles mostraram que o 2-Methoxyphenol primeiro sofreu uma desmetilação formando catecol. O catecol foi subsequentemente desoxigenado por uma combinação de ruptura de ligação C–O e hidrogenação. Zhang et al. (2015) produziram aromáticos C6-C8 através da pirólise catalítica da serragem, sendo ainda convertidos em aromáticos C8-C15 com uma seletividade de 92,4% pela alquilação a baixa temperatura usando o líquido iônico [bmim] Cl-2AlCl<sub>3</sub>. Após a hidrogenação dos aromáticos, o bio-combustível resultante contém alcanos cíclicos C8-C15 de 80,4% em massa. Shi et al. (2014) catalisaram de forma eficiente e estável todos os tipos de compostos do bio-óleo sobre Ni/ZrO<sub>2</sub> a alcanos por hidrogenação, desidratação, hidrogenólise, descarbonilação e isomerização. Com isso, foi possível obter um alto rendimento de hidrocarbonetos líquidos (81,6%) contendo 90% de hidrocarbonetos de cadeia longa (C8-C22).



## 4.4 HIDROPIRÓLISE

### 4.4.1 Efeito da temperatura na hidropirólise das ligninas Kraft industriais.

A variação nos conteúdos de alguns compostos com a temperatura foi analisada utilizando os resultados das porcentagens de área de seus respectivos picos. Considerando os cromatogramas gerados (tréplicas), os compostos foram agrupados em hidrocarbonetos, fenóis, ésteres, cetonas, aldeídos, éteres, álcoois, ácidos e outros e calculados as suas médias e desvios padrões.

Neste estudo foram avaliados os efeitos da temperatura (450, 550 e 650°C) no comportamento da hidropirólise das ligninas com o objetivo de avaliar os principais produtos obtidos. Os resultados referentes à hidropirólise das amostras de lignina Kraft dos tipos 1 e 2 à 450, 550 e 650°C são apresentados nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente.

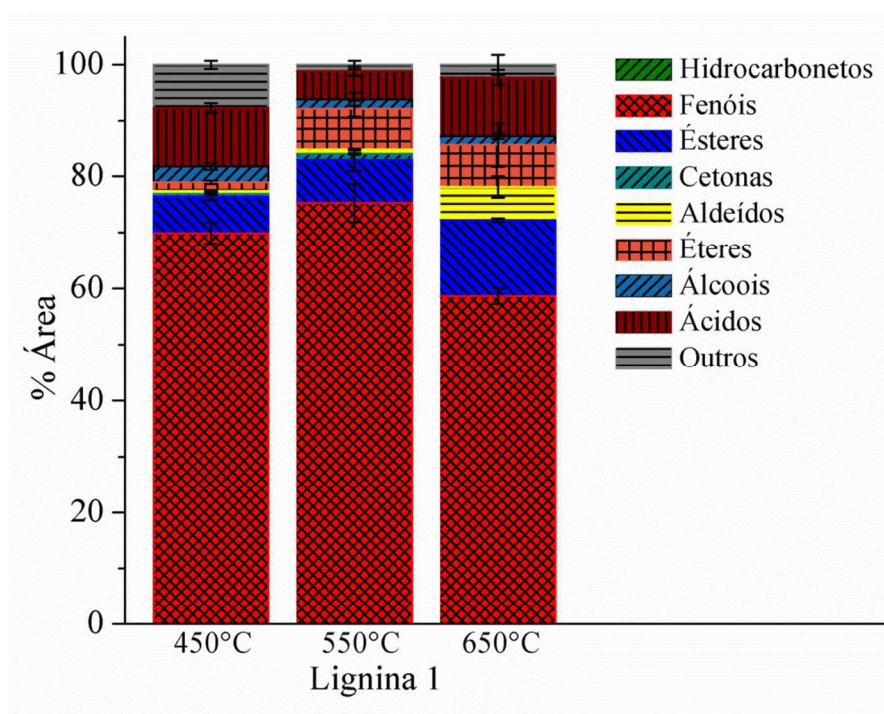


Figura 4.14 – Efeito da temperatura na hidropirólise da lignina 1.

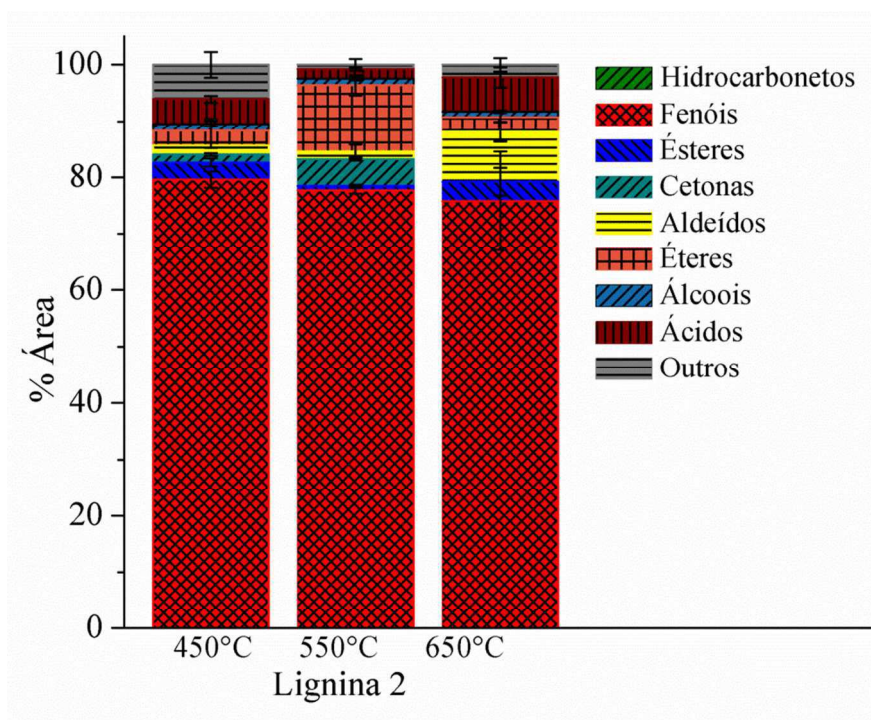


Figura 4.15 – Efeito da temperatura na hidropirólise da lignina 2.

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram que a hidropirólise de ambas as amostras de lignina apresentaram uma elevada formação de fenóis. Não houve formação de hidrocarbonetos durante a hidropirólise das ligninas. A hidropirólise da lignina 1 também apresentou uma elevada seletividade para ésteres e ácidos em todas as temperaturas e éteres nas temperaturas mais elevadas. Para a hidropirólise da lignina 2 pode ser destacado uma maior formação de éteres na temperatura de 550°C e aldeídos a 650°C.

No grupo dos fenóis os principais compostos formados foram os mesmos formados na pirólise analítica, 2,6-dimetoxifenol (siringol) e o 2-metoxifenol (guaiacol).

Pode ser destacado na Figura 4.14 que o aumento da temperatura de operação teve como característica principal o aumento na formação de fenóis atingindo um máximo de 75% de área a 550°C seguido de uma queda na formação a 650°C. Na Figura 4.15 é mostrado que o aumento da temperatura provocou uma redução na formação de fenóis de 80% de área a 450°C para 76% de área a 650°C.

#### 4.4.2 Efeito da presença de ZSM-5 na hidropirólise das ligninas Kraft industriais.

A hidropirólise catalítica da lignina foi estudada usando catalisadores ZSM-5 e HY-340. A relação de lignina/catalisador e a temperatura de operação foram variadas neste estudo para observar seu efeito na seletividade dos produtos formados.

A hidropirólise catalítica pode favorecer altos níveis de hidroxidação removendo grandes quantidades de oxigênio e reduzindo reações indesejadas. A hidropirólise catalítica facilita a remoção de oxigênio e a adição de hidrogênio, promovendo a formação de hidrocarbonetos.

Os testes de hidropirólise catalíticos com ZSM-5 foram realizados nas mesmas condições de concentração de catalisador e temperatura de operação que a pirólise analítica. Os resultados de seletividade foram comparados com os da hidropirólise não catalítica.

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram o efeito da zeólita ZSM-5 na composição dos produtos oriundos da hidropirólise das ligninas 1 e 2 nas razões biomassa/catalisador 1:1, 1:5 e 1:10 a 450, 550 e 650°C.

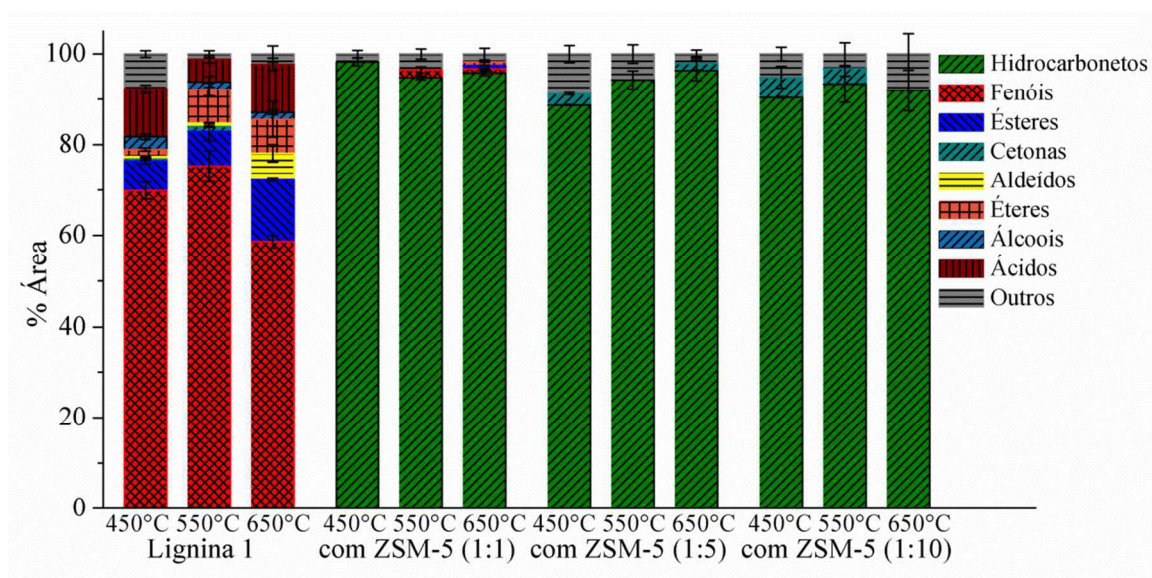


Figura 4.16 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na hidropirólise da lignina 1.



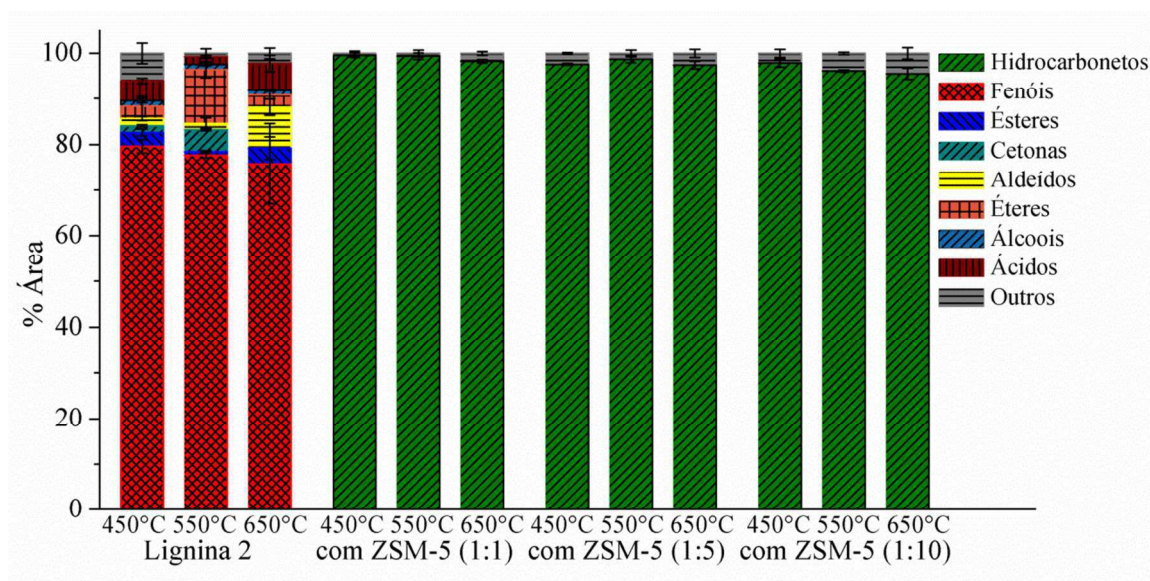


Figura 4.17 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na hidropirólise da lignina 2.

Dentre as condições estudadas, todas promoveram altos níveis de desoxigenação, removendo grandes quantidades de oxigênio, e favoreceram a formação de hidrocarbonetos.

A razão biomassa/catalisador de 1:1 na temperatura de 450°C apresentou a maior seletividade para hidrocarbonetos, durante a hidropirólise de ambas as ligninas, quando comparada com outras razões e temperaturas. Esse aumento na seletividade para hidrocarbonetos chegou a um máximo de 98% de área para a hidropirólise da lignina 1 e de 99% de área para a lignina 2. Diferentemente do que ocorreu na pirólise analítica, a seletividade máxima para hidrocarbonetos identificada ocorreu para menores concentrações de catalisador e menor temperatura de reação. Para os testes catalíticos com ambas as ligninas, os principais compostos identificados no grupo hidrocarbonetos foram *o*-xileno e o tolueno.

Os resultados de hidropirólise catalítica mostram que a formação de hidrocarbonetos e redução de oxigenados foi maior que na micropirólise catalítica. Esses resultados sugerem que o H<sub>2</sub> é capaz de acelerar as reações de desoxigenação e aromatização que normalmente são facilitadas pelo ZSM-5, resultando em uma maior formação de hidrocarbonetos.

Praticamente não houve formação de fenóis na hidropirólise catalítica da lignina 1 e não houve nenhuma formação desses compostos nos testes catalíticos da lignina 2.



A seletividade dos produtos formados foi fortemente influenciada pela inserção de ZSM-5 e praticamente não foi influenciada pela razão biomassa/catalisador e pela temperatura de operação.

#### 4.4.3 Efeito da presença de HY-340 na hidropirólise das ligninas Kraft industriais.

Nas Figuras 4.18 e 4.19 são apresentados o efeito do ácido nióbio HY-340 na composição dos produtos oriundos da hidropirólise das ligninas 1 e 2 nas razões biomassa/catalisador 1:1, 1:5 e 1:10 nas temperaturas de 450, 550 e 650°C.

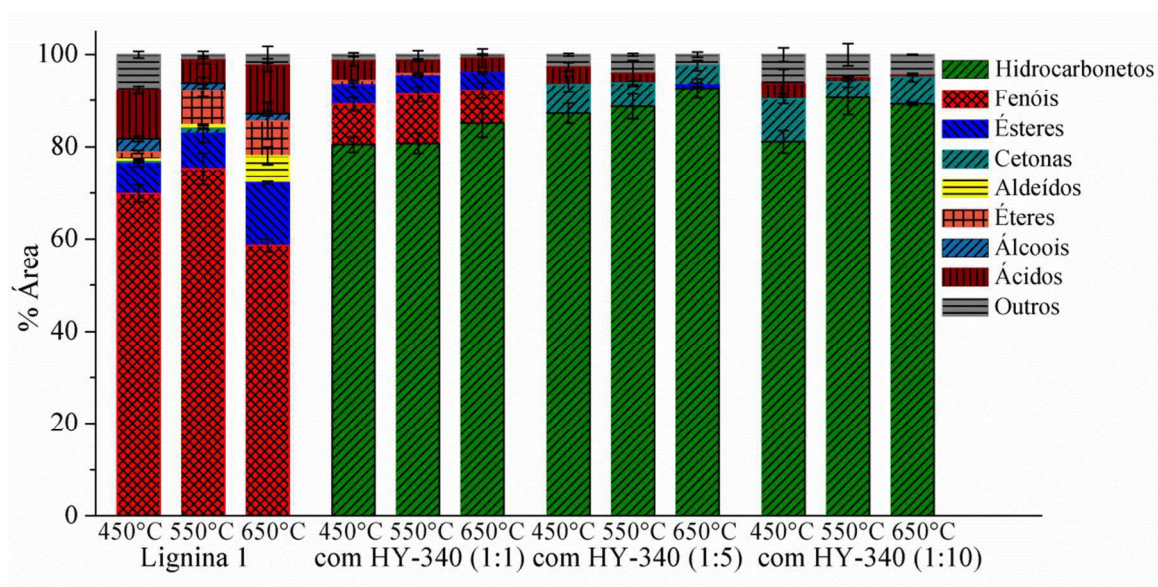


Figura 4.18 –Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na hidropirólise da lignina 1.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.18 e 4.19 mostram que a seletividade para ambas as ligninas foi fortemente influenciada pela adição de HY-340 e pela razão biomassa/catalisador.

Os resultados indicam uma elevada formação de hidrocarbonetos e redução na formação de fenóis, nos testes realizados em concentrações maiores de catalisador praticamente não houve formação desses compostos. Outra característica que pode ser visualizada nos resultados é um aumento na formação de cetona nas razões de 1:5 e 1:10 de HY-340.

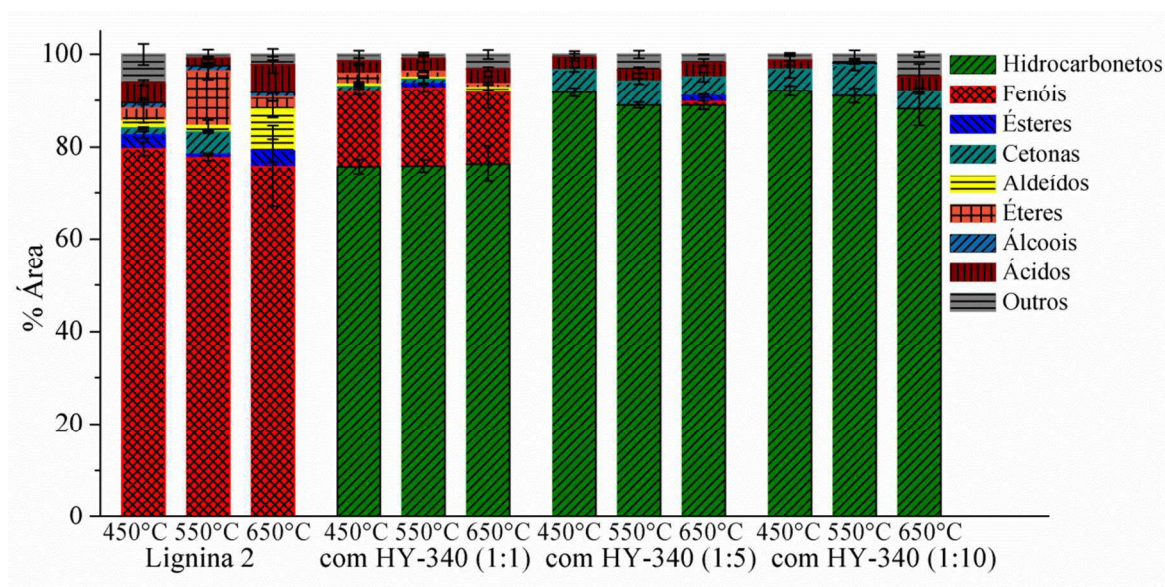


Figura 4.19 –Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na hidropirólise da lignina 2.

O aumento na formação de hidrocarbonetos chegou a um máximo de 93% de área nos testes de micropirólise para a lignina 1 com adição de HY-340 na razão de 1:5 realizados a 650°C. Para a lignina 2, o aumento na formação de hidrocarbonetos atingiu um máximo de 92% de área com adição de HY-340 na proporção de 1:10 realizados a 450°C. Para a hidropirólise catalítica da lignina 1, na razão de 1:1 os principais hidrocarbonetos identificados foram o hexadecano e o pentadecano, nas razões maiores os principais compostos foram o hexadecano e o tridecano. Para a hidropirólise catalítica da lignina 2 na razão de 1:1, os principais hidrocarbonetos identificados foram o tetradecano e o pentadecano, nas razões maiores os principais compostos foram o hexadecano e o tridecano.

Na hidropirólise, o  $H_2$  redutor gera radicais de hidrogênio que reagem com voláteis liberados pela lignina na presença de HY-340 removendo oxigênio, através de reações de hidrodeoxigenação, e produzindo hidrocarbonetos. O oxigênio removido pode ser liberado na forma de água, CO e  $CO_2$ .

#### 4.4.4 Comparação entre os resultados obtidos nos testes de pirólise analítica e hidropirólise.

Nas Tabelas 4.9 e 4.10 foram agrupados os extremos dos resultados obtidos de acordo com a seletividade para hidrocarbonetos nos testes de pirólise analítica e hidropirólise respectivamente.

Tabela 4.9 – Mínima e máxima seletividade para hidrocarbonetos obtidos nos testes de pirólise analítica.

	Mínima seletividade	Máxima seletividade
Lignina 1	0,39% de área – 450°C	1,69% de área – 550°C
Lignina 2	0,36% de área – 550°C	1,49% de área – 650°C
Lignina 1 com ZSM-5	2,09% de área – 1:1 a 450°C	91,47% de área – 1-10 a 650°C
Lignina 2 com ZSM-5	3,45% de área – 1:1 a 450°C	89,05% de área – 1-10 a 650°C
Lignina 1 com HY-340	12,82% de área – 1:1 a 550°C	92,48% de área – 1:10 a 550°C
Lignina 2 com HY-340	2,45% de área – 1:1 a 550°C	82,12% de área – 1:10 a 650°C

Tabela 4.10 – Mínima e máxima seletividade para hidrocarbonetos obtidos nos testes de hidropirólise.

	Mínima seletividade	Máxima seletividade
Lignina 1	–	–
Lignina 2	–	–
Lignina 1 com ZSM-5	90,45% de área – 1:10 a 450°C	98,27% de área – 1:1 a 450°C
Lignina 2 com ZSM-5	95,55% de área – 1:10 a 650°C	99,48% de área – 1:1 a 450°C
Lignina 1 com HY-340	80,57% de área – 1:1 a 450°C	92,64% de área – 1:5 a 650°C
Lignina 2 com HY-340	75,84% de área – 1:1 a 450°C	92,19% de área – 1:10 a 450°C

As Tabelas 4.9 e 4.10 apresentam os resultados obtidos nas diferentes condições estudadas. Nos testes de pirólise analítica realizados para as ligninas houve uma baixa seletividade para hidrocarbonetos, nos testes de hidropirólise não houve nenhuma formação desses compostos. De acordo com os resultados obtidos nos testes de pirólise analítica e hidropirólise é possível determinar as melhores condições para a obtenção de hidrocarbonetos dentre as condições analisadas. Para hidrocarbonetos aromáticos a melhor condição foi a realizada nos testes de hidropirólise com ZSM-5 na razão 1:1 a 450°C, menor temperatura de reação e menor quantidade de catalisador adicionado. Para alcanos a melhor condição foi a realizada nos testes de hidropirólise com HY-340 na razão 1:5 a 650°C, maior seletividade com uma proporção intermediária de catalisador adicionado.

A técnica de pirólise analítica e hidropirólise utilizadas nesse estudo oferecem informações sobre potenciais componentes encontrado no bio-óleo, mas pode não refletir necessariamente a composição final do mesmo. Os resultados foram obtidos em condições ideais para o processo de pirólise, onde não há a influência de diversos fatores adversos. Testes em unidade experimental são mais complexos e podem resultar em produtos diferentes dos obtidos neste estudo. Apesar disso, os ensaios de pirólise analítica e hidropirólise apresentam indicativos dos produtos que provavelmente serão formados durante testes experimentais em unidades pilotos ou industriais. Para testes em unidade piloto diversos parâmetros devem ser estudados, como tempo de residência, temperatura de reação, atmosfera inerte ou reagente, combinação de gases, definição do catalisador a ser utilizado e posição em que deve ser inserido. Diversas condições operacionais podem ser concebidas, como objetivo de aproximar os produtos formados nos testes em maior escala dos resultados otimizados obtidos nesse estudo.

---

# CAPÍTULO 5

---

---

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi realizado a caracterização físico-química, análises termogravimétricas, pirólise analítica e hidropirólise das ligninas Kraft industriais. Foi realizado também uma avaliação sobre o efeito da adição de catalisadores na pirólise analítica e hidropirólise das ligninas. Este capítulo apresenta as principais conclusões obtidas no desenvolvimento deste trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

### 5.1 CONCLUSÕES

#### 5.1.1 Caracterização das ligninas Kraft industriais.

Estudos de caracterização de ligninas Kraft industriais foram realizados. Em relação ao tamanho e forma das partículas concluiu-se que as partículas de lignina 1 apresentam maiores diâmetros e são menos circulares que as de lignina 2.

O poder calorífico superior das ligninas demonstra que essa biomassa se apresenta como uma excelente fonte de energia, pois ambas apresentam um poder calorífico relativamente alto.

A análise imediata mostrou que as ligninas possuem alto teor de cinzas característica indesejável para uma biomassa a ser pirolisada.

O elemento com a maior porcentagem encontrada na análise elementar foi o carbono. O teor de oxigênio encontrado é menor do que o encontrado na maioria das biomassas, característica desejável para o processo de pirólise.

### 5.1.2 Análises termogravimétricas

Os testes de análise termogravimétrica mostram que a degradação de ambas as amostras de lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura. Nos testes termogravimétricos, a lignina 1 apresentou uma maior degradação entre 185°C e 600°C, com uma degradação máxima de 0,028 mg/s a 340°C. Já a lignina 2 apresentou sua maior degradação em uma faixa menor de temperatura, entre 205°C e 550°C. Além disso, foi observado uma maior formação de *char* nas análises realizadas para a lignina 1 em comparação com a lignina 2. Esta diferença pode ser atribuída ao maior teor de cinzas da lignina 1.

### 5.1.3 Pirólise analítica

A pirólise analítica de ambas as ligninas Kraft apresentou alta formação de compostos fenólicos. O aumento da temperatura de operação tem como principal característica uma maior formação destes compostos.

Os testes de pirólise catalítica para ambas as ligninas com adição de ZSM-5 apresentaram um aumento na seletividade para hidrocarbonetos, principalmente aromáticos. Houve um aumento na formação de hidrocarbonetos com o incremento da temperatura de operação e da razão biomassa/catalisador.

Para os testes catalíticos realizados com HY-340 houve um aumento na formação de hidrocarbonetos, especialmente alcanos. O aumento ocorreu proporcionalmente com aumento na razão de lignina/catalisador. A formação de alcanos pode ser atribuída a reações de hidroxigenação promovidas pelo HY-340.

### 5.1.4 Hidropirólise

Os resultados de hidropirólise não catalíticas para as amostras de lignina mostraram uma elevada formação de fenóis em todas as temperaturas analisadas.

Os testes de hidropirólise catalítica com adição de ZSM-5 apresentaram altos níveis de desoxigenação dos compostos formados. Os resultados apresentaram uma elevada formação de hidrocarbonetos aromáticos. A menor razão de lignina/catalisador adicionado e a menor temperatura analisada apresentou a maior seletividade para hidrocarbonetos.

Para os testes de hidropirólise realizados com HY-340 houve um aumento significativo na formação de hidrocarbonetos, principalmente alcanos, e redução na formação de fenóis principalmente nas concentrações maiores de catalisador.

Este estudo demonstrou uma elevada seletividade de ZSM-5 para a produção de hidrocarbonetos aromáticos na pirólise e hidropirólise das ligninas Kraft industriais. O HY-340 apresentou elevada seletividade para a produção de hidrocarbonetos, principalmente alcanos, na pirólise e hidropirólise das ligninas.

As proporções de lignina/catalisador, a temperatura e a atmosfera de reação estudada podem ser usadas no estágio de otimização de uma unidade de pirólise que visa produzir compostos específicos de alto valor agregado a partir de lignina. Como os catalisadores usados apresentam custos muito diferentes, o presente trabalho pode ser útil para considerações financeiras na mencionada unidade de pirólise.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir serão apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar a análise termogravimétrica da mistura lignina/catalisador (ZSM-5 e HY-340) com o intuito de se verificar o efeito da presença do catalisador no perfil de degradação térmica da biomassa.

- Investigar a pirólise analítica e hidropirólise das ligninas realizando a pesagem prévia da amostra, para se avaliar a quantidade de produtos gerados e o rendimento obtido para cada componente com uso de padrões no GC/MS em uma análise quantitativa.
- Promover a pirólise rápida das ligninas puras e com adição de catalisadores em unidade experimental de pirólise rápida que utiliza um reator em leito fluidizado borbulhante, para avaliar a influência no rendimento e composição do bio-óleo formado.
- Realizar a hidropirólise rápida das ligninas na unidade de leito fluidizado avaliando a influência de atmosfera reagente no rendimento e composição do bio-óleo formado.



---

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

AGRAWAL, R.; SINGH, N. R. Synergistic routes to liquid fuel for a petroleum-deprived future. **AIChE Journal**, v. 55, n. 7, p. 1898–1905, 1 jul. 2009. <https://doi.org/10.1002/aic.11785>.

AKALIN, M. K.; KARAGÖZ, S. Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 61, n. 0, p. 11–16, out. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.006>.

ALMEIDA, DEBORA DUARTE; MARQUES, M. F. V. Niobium oxide as catalyst for the pyrolysis of polypropylene and polyethylene plastic waste. **Chemistry & Chemical Technology**, v. 10, p. 465–472, 2016. <https://doi.org/10.23939/chcht10.04.465>.

BALAGURUMURTHY, B. et al. Renewable hydrocarbons through biomass hydrolysis process: challenges and opportunities. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 15, n. 1, p. 9–15, 1 jan. 2013. <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0097-2>.

BALAGURUMURTHY, B. et al. Value addition to rice straw through pyrolysis in hydrogen and nitrogen environments. **Bioresource Technology**, International Conference on Emerging Trends in Biotechnology. v. 188, p. 273–279, 1 jul. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.027>.

BALAGURUMURTHY, B.; BHASKAR, T. Hydrolysis of lignocellulosic biomass: state of the art review. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 4, n. 1, p. 67–75, 1 mar. 2014. <https://doi.org/10.1007/s13399-013-0086-2>.

- BEN, H.; RAGAUSKAS, A. J. Pyrolysis of Kraft Lignin with Additives. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 10, p. 4662–4668, 20 out. 2011. <https://doi.org/10.1021/ef2007613>.
- BOATENG, A. A. et al. Guayule (*Parthenium argentatum*) pyrolysis and analysis by PY–GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, n. 1, p. 14–23, jan. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.09.005>.
- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, Chemreactor - 15 S.I. v. 91, n. 2–3, p. 87–102, 15 mar. 2003. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0).
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, Overcoming Barriers to Bioenergy: Outcomes of the Bioenergy Network of Excellence 2003 – 2009. v. 38, p. 68–94, mar. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.
- BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1479–1493, 1 dez. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5).
- BRIENS, C.; PISKORZ, J.; BERRUTI, F. Biomass Valorization for Fuel and Chemicals Production -- A Review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 6, n. 1, 2008. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1674>.
- BU, Q. et al. Bio-based phenols and fuel production from catalytic microwave pyrolysis of lignin by activated carbons. **Bioresource Technology**, v. 162, n. Supplement C, p. 142–147, 1 jun. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.103>.
- BULUSHEV, D. A.; ROSS, J. R. H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 1–13, 10 ago. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.005>.
- BUTLER, E. et al. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4171–4186, 1 out. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.035>.

CAMSIZER. Operating Manual Particle Size Analysis System CAMSIZER. **Retsch Technology**, 2010.

CARDOSO, C. R. et al. Physical characterization of sweet sorghum bagasse, tobacco residue, soy hull and fiber sorghum bagasse particles: Density, particle size and shape distributions. **Powder Technology**, v. 245, p. 105–114, set. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.04.029>.

CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Analytical pyrolysis of tobacco residue: Effect of temperature and inorganic additives. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 49–57, jan. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.029>.

CARNITI, P. et al. Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction. **Catalysis Today**, 5th International Symposium on Group 5 Compounds. v. 118, n. 3–4, p. 373–378, 15 dez. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.07.024>.

CARVALHO, W. S. et al. Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: Effect of addition of inorganic salts. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 372–380, 15 nov. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.020>.

CARVALHO, W. S. et al. Fast pyrolysis of sweet sorghum bagasse in a fluidized bed reactor: Product characterization and comparison with vapors generated in analytical pyrolysis. **Energy**, v. 131, p. 186–197, 15 jul. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.058>.

CHAGAS, B. M. E. et al. Catalytic pyrolysis-GC/MS of Spirulina: Evaluation of a highly proteinaceous biomass source for production of fuels and chemicals. **Fuel**, v. 179, p. 124–134, 1 set. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.076>.

CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1056–1086, 1 ago. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.07.008>.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590–598, 1 mar. 2004. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>.

DE WILD, P. J. et al. Biobased alkylphenols from lignins via a two-step pyrolysis – Hydrodeoxygenation approach. **Bioresource Technology**, v. 229, n. Supplement C, p. 160–168, 1 abr. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.014>.

DEMIRBAŞ, A. Global Renewable Energy Resources. **Energy Sources - ENERGY SOURCE**, v. 28, p. 779–792, 1 jul. 2006. <https://doi.org/10.1080/00908310600718742>.

DICKERSON, T.; SORIA, J. **Catalytic Fast Pyrolysis: A Review**. v. 6, 2013. <https://doi.org/10.3390/en6010514>.

DORRESTIJN, E. et al. The occurrence and reactivity of phenoxy linkages in lignin and low rank coal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 54, n. 1, p. 153–192, 1 mar. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00082-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00082-0).

ENGTRAKUL, C. et al. Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors. **Catalysis Today**, Transformations of Biomass and its derivatives to Fuels and Chemicals. v. 269, p. 175–181, 1 jul. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.032>.

FAN, L. et al. Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters. **Bioresource Technology**, v. 241, n. Supplement C, p. 1118–1126, 1 out. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.129>.

FENGEL, D.; WEGENER, G.; EBRARY, I. **Wood : chemistry, ultrastructure, reactions**. [s.l.] Berlin ; New York : W. de Gruyter, 1984.

FRENCH, R.; CZERNIK, S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 1, p. 25–32, 1 jan. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.011>.

GOSSELINK, R. J. A. et al. Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN).

- Industrial Crops and Products**, 6th International Lignin Institute conference. v. 20, n. 2, p. 121–129, 1 set. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.015>.
- HENRIKSSON, G. Wood chemistry and wood biotechnology. **Pulp and paper chemistry and technology**, p. 121–146, 1 jan. 2009.
- HOLLADAY, J. E. et al. **Top Value-Added Chemicals from Biomass - Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin**. [s.l.] Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States), 1 out. 2007. Disponível em: <<https://www.osti.gov/scitech/biblio/921839>>. Acesso em: 30 jan. 2018.
- HU, J.; ZHANG, Q.; LEE, D.-J. Kraft lignin biorefinery: A perspective. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1181–1183, 1 jan. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.169>.
- 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, set. 2006. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>.
- IEA BIOENERGY. **Task 34 - Direct Thermochemical Liquefaction**. Disponível em: <<http://task34.ieabioenergy.com/pyrolysis-reactors/>>. Acesso em: 7 fev. 2018.
- JACKSON, M. A.; COMPTON, D. L.; BOATENG, A. A. Screening heterogeneous catalysts for the pyrolysis of lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Pyrolysis 2008. v. 85, n. 1, p. 226–230, 1 maio 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.09.016>.
- JAE, J. et al. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. **Journal of Catalysis**, v. 279, n. 2, p. 257–268, 25 abr. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.019>
- JAN, O. et al. Hydropyrolysis of Lignin Using Pd/HZSM-5. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 3, p. 1793–1800, 19 mar. 2015. <https://doi.org/10.1021/ef502779s>.
- JIANG, G.; NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A. V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. **Thermochimica Acta**, v. 498, n. 1, p. 61–66, 20 jan. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.10.003>.

JIN, S. et al. Hydrodeoxygenation of Lignin–derived Diaryl Ethers to Aromatics and Alkanes Using Nickel on Zr–doped Niobium Phosphate. **ChemistrySelect**, v. 1, n. 15, p. 4949–4956, 16 set. 2016. <https://doi.org/10.1002/slct.201601107>.

KIM, J.-Y. et al. Catalytic pyrolysis of lignin over HZSM-5 catalysts: Effect of various parameters on the production of aromatic hydrocarbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 114, p. 273–280, jul. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.06.007>.

KRISHNA, B. B. et al. Pyrolysis of Cedrus deodara saw mill shavings in hydrogen and nitrogen atmosphere for the production of bio-oil. **Renewable Energy**, Special Issue: New Horizons in Biofuels Production and Technologies. v. 98, p. 238–244, 1 dez. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.02.056>.

LAURENT, E.; DELMON, B. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 109, n. 1, p. 77–96, 17 fev. 1994. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)85004-6](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)85004-6),

LI, B. et al. Pyrolysis and catalytic pyrolysis of industrial lignins by TG-FTIR: Kinetics and products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 295–300, jul. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.04.002>.

LI, X. et al. Catalytic fast pyrolysis of Kraft lignin with HZSM-5 zeolite for producing aromatic hydrocarbons. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 6, n. 3, p. 295–303, 26 maio 2012. <https://doi.org/10.1007/s11783-012-0410-2>.

LORENZETTI, C. et al. A comparative study on the catalytic effect of H-ZSM5 on upgrading of pyrolysis vapors derived from lignocellulosic and proteinaceous biomass. **Fuel**, v. 166, p. 446–452, 15 fev. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.051>.

LU, Q. et al. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 2, p. 430–438, nov. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.006>.

- LU, Q.; LI, W.-Z.; ZHU, X.-F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 5, p. 1376–1383, 1 maio 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>.
- LV, G.; WU, S. Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 97, p. 11–18, set. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.04.010>.
- MA, Z.; TROUSSARD, E.; BOKHOVEN, J. Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis. **Applied Catalysis A: General**, v. s 423–424, p. 130–136, 1 maio 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.027>.
- MARKER, T. et al. Integrated Hydropyrolysis and Hydroconversion (IH<sub>2</sub> (R)) for the Direct Production of Gasoline and Diesel Fuels or Blending Components from Biomass, Part 2: Continuous Testing. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 31, p. 191, 1 out. 2014. <https://doi.org/10.1002/ep.10629>.
- MEIER, D.; FAIX, O. Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. In: **Methods in Lignin Chemistry**. Springer Series in Wood Science. [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 1992. p. 177–199. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7_13).
- MELLIGAN, F. et al. Hydro-Pyrolysis of Biomass and Online Catalytic Vapor Upgrading with Ni-ZSM-5 and Ni-MCM-41. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 10, p. 6080–6090, 18 out. 2012. <https://doi.org/10.1021/ef301244h>.
- MELLIGAN, F. et al. A study of hydrogen pressure during hydropyrolysis of *Miscanthus x giganteus* and online catalytic vapour upgrading with Ni on ZSM-5. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Pyrolysis 2012. v. 103, p. 369–377, 1 set. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.005>.
- MOHAN, D.; PITTMAN, Charles U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>.
- MOLDOVEANU, S. C. (ED.). Chapter 3 Review of analytical pyrolysis instrumentation. In: **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**.

Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers. [s.l.] Elsevier, 2005a. v. 25p. 109–143. [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(05\)80004-6](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(05)80004-6).

MORTENSEN, P. M. et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, n. 1, p. 1–19, 4 nov. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 11, p. 1446–1458, 1 nov. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.022>.

NAIK, S. N. et al. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 578–597, 1 fev. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>.

NOOR, P. et al. Introduction of table sugar as a soft second template in ZSM-5 nanocatalyst and its effect on product distribution and catalyst lifetime in methanol to gasoline conversion. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 582–590, 1 mar. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.031>.

NOWAK, I. Frontiers in mesoporous molecular sieves containing niobium: From model materials to catalysts. **Catalysis Today**, The 7th International Symposium on Group Five Elements. v. 192, n. 1, p. 80–88, 30 set. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.048>.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 8 dez. 1999. <https://doi.org/10.1021/cr9800208>.

NOWAKOWSKI, D. J. et al. Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 1, p. 53–72, maio 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.02.009>.

OHRA-AHO, T.; LINNEKOSKI, J. Catalytic pyrolysis of lignin by using analytical pyrolysis-GC-MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 186–192, maio 2015a. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.012>



OLIVEIRA, T. J. P. **Pirólise rápida de casca de soja: desenvolvimento do reator de leito fluidizado, análise do bio-óleo produzido e do vapor obtido na pirólise analítica.** [s.l.] Tese (Doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, 2015.

OLIVEIRA, T. J. P.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Fast pyrolysis of soybean hulls: analysis of bio-oil produced in a fluidized bed reactor and of vapor obtained in analytical pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 1, p. 427–438, 1 abr. 2015. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4600-6>.

PANDEY, M. P.; KIM, C. S. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, n. 1, p. 29–41, 1 jan. 2011. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000270>.

PATTIYA, A.; TITLOYE, J. O.; BRIDGWATER, A. V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, n. 1, p. 72–79, jan. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.09.002>.

PINDORIA, R. V. et al. A two-stage fixed-bed reactor for direct hydrotreatment of volatiles from the hydrolysis of biomass: effect of catalyst temperature, pressure and catalyst ageing time on product characteristics. **Fuel**, v. 77, n. 15, p. 1715–1726, 1 dez. 1998. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00079-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00079-9).

RADE, L. L. et al. Optimization of continuous esterification of oleic acid with ethanol over niobic acid. **Renewable Energy**, v. 115, p. 208–216, 1 jan. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.08.035>.

RALPH, J.; BRUNOW, G.; BOERJAN, W. Lignins. In: JOHN WILEY & SONS, LTD (Ed.). **Encyclopedia of Life Sciences**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

RESENDE, F. L. P. Recent advances on fast hydrolysis of biomass. **Catalysis Today**, Transformations of Biomass and its derivatives to Fuels and Chemicals. v. 269, n. Supplement C, p. 148–155, 1 jul. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.004>.

RINALDI, R. et al. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. **Angewandte Chemie International**

**Edition**, v. 55, n. 29, p. 8164–8215, 11 jul. 2016. <https://doi.org/10.1002/anie.201510351>.

SANTANA, J. A. et al. Sodium, zinc and magnesium chlorides as additives for soybean hulls pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, n. 1, p. 471–481, 1 jul. 2016. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5381-2>.

SANTANA JÚNIOR, J. A. Decomposição térmica da casca de soja pura e misturada com NaCl, MgCl<sub>2</sub> e ZnCl<sub>2</sub>. **Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia química**, 2013.

SHEN, D. et al. Production of aromatic monomers from catalytic pyrolysis of black-liquor lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 111, p. 47–54, jan. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.013>.

SHI, W. et al. One-Pot Conversion of Bio-oil to Diesel- and Jet-Fuel-Range Hydrocarbons in Supercritical Cyclohexane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 28, p. 11557–11565, 16 jul. 2014. <https://doi.org/10.1021/ie501682r>.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry: Fundamentals and Applications**. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 1993.

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, Energy Solutions for a Sustainable World - Proceedings of the Third International Conference on Applied Energy, May 16-18, 2011 - Perugia, Italy. v. 97, p. 491–497, set. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.12.056>.

STEINBERG, M. The flash hydrolysis and methanolysis of coal with hydrogen and methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 12, n. 4, p. 251–266, 1 jan. 1987. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(87\)90029-2](https://doi.org/10.1016/0360-3199(87)90029-2).

THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S. et al. Production of hydrocarbon fuels from biomass using catalytic pyrolysis under helium and hydrogen environments. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 12, p. 6742–6749, jun. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.104>.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467–481, 1 mar. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>.

TUMBALAM GOOTY, A. et al. Kraft-lignin pyrolysis and fractional condensation of its bio-oil vapors. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 33–40, mar. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.12.006>.

TYMCHYSHYN, M. Hydrotreatment of Lignin into Green Fuels and Chemicals. **Electronic Thesis and Dissertation Repository**, 8 jul. 2015.

VENKATAKRISHNAN, V. K. et al. Oxygen removal from intact biomass to produce liquid fuel range hydrocarbons via fast-hydropyrolysis and vapor-phase catalytic hydrodeoxygenation. **Green Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 178–183, 22 dez. 2014. <https://doi.org/10.1039/C4GC01746C>.

VICHAPHUND, S. et al. Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods. **Renewable Energy**, Selected Papers on Renewable Energy: AFORE 2013. v. 79, p. 28–37, 1 jul. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.10.013>.

WAN, S.; WANG, Y. A review on ex situ catalytic fast pyrolysis of biomass. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 8, p. 280–294, 1 set. 2014. <https://doi.org/10.1007/s11705-014-1436-8>.

WANG, W.-L. et al. Catalytic effect of metal chlorides on analytical pyrolysis of alkali lignin. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 345–351, jun. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.02.015>.

WILD, P.; HUIJGEN, W.; GOSSELINK, R. Lignin pyrolysis for profitable lignocellulosic biorefineries. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, 1 set. 2014. <https://doi.org/10.1002/bbb.1474>.

XIA, Q. et al. Direct hydrodeoxygenation of raw woody biomass into liquid alkanes. **Nature Communications**, v. 7, p. 11162, 30 mar. 2016. <https://doi.org/10.1038/ncomms11162>.

- XIA, Q.-N. et al. Pd/NbOPO<sub>4</sub> Multifunctional Catalyst for the Direct Production of Liquid Alkanes from Aldol Adducts of Furans. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 37, p. 9755–9760, 8 set. 2014. <https://doi.org/10.1002/anie.201403440>.
- YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 5, p. 651–671, 1 mar. 2004. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8).
- YANG, S. I.; WU, M. S.; WU, C. Y. Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. **Energy**, v. 66, p. 162–171, 1 mar. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.12.063>
- YU, Y. et al. The role of shape selectivity in catalytic fast pyrolysis of lignin with zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 447–448, p. 115–123, 7 dez. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.012>.
- ZAKZESKI, J. et al. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552–3599, 9 jun. 2010. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>.
- ZHANG, L. et al. Chemical composition and stability of renewable hydrocarbon products generated from a hydropyrolysis vapor upgrading process. **Green Chemistry**, v. 19, n. 15, p. 3628–3641, 31 jul. 2017. <https://doi.org/10.1039/C7GC01075C>.
- ZHANG, M. et al. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 65–71, nov. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.05.009>.
- ZHANG, W. et al. Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenolic Monomers and Dimers to Alkane Fuels over Bifunctional Zeolite-Supported Metal Catalysts. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 4, p. 683–691, 7 abr. 2014. <https://doi.org/10.1021/sc400401n>.
- ZHANG, Y. et al. Production of jet and diesel biofuels from renewable lignocellulosic biomass. **Applied Energy**, v. 150, p. 128–137, 15 jul. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.023>.

ZMIEWSKI, A. M. et al. Exploring the Products from Pinewood Pyrolysis in Three Different Reactor Systems. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 9, p. 5857–5864, 17 set. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01214>.



---

## APÊNDICE A

---

TABELAS COM % ÁREA DOS ENSAIOS  
REALIZADOS: PIRÓLISE ANALÍTICA E  
HIDROPIRÓLISE DAS LIGNINAS KRAFT PURAS  
E COM ADIÇÃO DE CATALISADORES





Tabela A.1 – Efeito da temperatura na pirólise da lignina 1.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	0,39±0,09	1,69±0,20	0,76±0,09
Fenóis	55,54±1,68	60,22±4,00	72,48±0,59
Ésteres	7,83±2,15	7,61±3,74	4,04±0,51
Cetonas	11,79±2,40	9,10±0,76	4,68±1,04
Aldeídos	3,36±0,25	3,02±0,78	6,33±0,16
Éteres	11,42±0,62	11,39±0,23	5,18±0,88
Álcoois	0,65±0,21	1,14±0,76	-
Ácidos	2,67±0,46	2,47±0,14	3,20±0,20
Outros	6,35±1,49	3,36±0,57	3,26±0,70

Tabela A.2 – Efeito da temperatura na pirólise da lignina 2.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	1,22±0,43	0,36±0,06	1,49±0,59
Fenóis	59,40±0,29	65,91±0,13	73,48±2,50
Ésteres	4,22±0,69	3,16±0,27	4,07±1,21
Cetonas	14,69±1,11	10,70±1,02	4,13±0,98
Aldeídos	5,79±0,27	3,56±0,13	5,37±0,14
Éteres	8,61±1,23	12,70±0,59	5,53±1,49
Álcoois	-	-	2,00±0,16
Ácidos	1,08±0,13	1,13±0,15	2,33±0,20
Outros	4,99±0,69	2,48±0,28	1,60±0,51

Tabela A.3 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:1 na pirólise analítica da lignina 1.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	2,09±0,74	7,02±2,84	30,03±3,04
Fenóis	51,28±0,78	55,33±0,98	52,48±5,21
Ésteres	4,14±0,60	1,89±0,56	0,88±0,43
Cetonas	19,26±0,32	11,91±1,50	4,83±0,28
Aldeídos	5,80±0,27	2,76±0,23	1,40±0,06
Éteres	13,21±1,18	19,42±2,37	6,70±0,27
Álcoois	-	0,69±0,08	1,52±0,80
Ácidos	3,18±0,19	0,98±0,33	0,98±0,05
Outros	1,04±0,65	-	1,18±0,96

Tabela A.4 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:5 na pirólise analítica da lignina 1.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	24,60±1,60	55,40±4,94	81,83±1,76
Fenóis	8,59±1,53	7,52±0,69	5,53±0,46
Ésteres	23,70±3,48	8,89±3,00	4,09±1,48
Cetonas	2,87±1,74	4,17±0,69	-
Aldeídos	1,37±0,77	1,34±0,80	0,36±0,05
Éteres	21,26±2,13	17,04±1,76	3,82±0,41
Álcoois	9,81±1,22	3,75±1,44	1,11±0,78
Ácidos	2,02±0,86	1,36±0,35	1,23±0,38
Outros	5,77±3,00	0,54±0,38	2,03±0,66

Tabela A.5 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:10 na pirólise analítica da lignina 1.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	46,60±0,45	72,21±2,71	91,47±1,51
Fenóis	4,42±0,01	4,28±1,08	1,73±0,32
Ésteres	32,78±0,03	15,62±1,29	0,57±0,19
Cetonas	-	-	-
Aldeídos	1,09±0,20	-	-
Éteres	-	2,41±1,66	0,77±0,16
Álcoois	6,86±1,35	2,71±0,67	-
Ácidos	1,58±1,02	1,61±0,15	0,35±0,17
Outros	6,69±1,58	1,16±0,56	5,12±1,49

Tabela A.6 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:1 na pirólise analítica da lignina 2.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	3,45±0,98	4,86±0,91	29,51±2,49
Fenóis	28,55±0,45	49,57±2,61	55,95±0,81
Ésteres	0,78±0,62	2,11±0,30	-
Cetonas	26,39±0,67	14,11±1,50	3,03±1,62
Aldeídos	13,15±0,96	3,54±0,68	1,13±0,69
Éteres	19,76±3,10	23,43±1,07	8,03±0,44
Álcoois	1,19±0,57	0,69±0,20	1,04±0,30
Ácidos	3,67±2,53	0,70±0,21	-
Outros	3,07±0,98	1,00±0,20	1,30±0,72

Tabela A.7 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:5 na pirólise analítica da lignina 2.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	37,06±0,81	48,32±3,55	76,95±0,86
Fenóis	7,62±0,24	14,88±2,58	14,70±1,31
Ésteres	22,04±0,55	2,13±1,13	-
Cetonas	4,27±0,63	7,73±1,12	1,34±0,35
Aldeídos	0,98±0,04	1,56±0,45	0,72±0,44
Éteres	14,47±0,05	21,40±2,12	4,66±1,13
Álcoois	8,71±1,53	0,98±0,04	-
Ácidos	0,79±0,17	0,95±0,42	-
Outros	4,08±0,89	2,05±1,33	1,63±1,76

Tabela A.8 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:10 na pirólise analítica da lignina 2.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	49,45±1,79	68,85±2,92	89,05±2,27
Fenóis	3,81±0,93	8,82±1,30	4,42±0,99
Ésteres	28,16±3,81	1,36±0,41	0,68±0,52
Cetonas	-	2,18±1,23	0,24±0,04
Aldeídos	-	1,26±0,74	0,49±0,01
Éteres	6,33±0,42	14,90±3,64	2,00±1,18
Álcoois	7,15±1,92	0,87±0,64	0,76±0,62
Ácidos	1,81±0,15	0,56±0,35	0,97±0,30
Outros	3,32±0,25	1,19±0,39	1,40±0,54

Tabela A.9 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:1 na pirólise analítica da lignina 1.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	19,35±2,21	12,82±3,33	18,41±1,36
Fenóis	43,93±3,18	46,13±3,90	56,95±2,92
Ésteres	10,47±2,32	11,89±2,23	5,71±0,41
Cetonas	4,00±0,62	5,12±0,56	2,46±0,37
Aldeídos	0,59±0,18	0,66±0,02	2,06±0,45
Éteres	7,50±0,56	9,47±0,22	4,59±1,14
Álcoois	0,63±0,51	1,55±0,70	2,47±1,14
Ácidos	3,32±0,49	3,41±0,53	3,23±0,08
Outros	10,20±2,26	8,95±2,89	4,14±1,43

Tabela A.10 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:5 na pirólise analítica da lignina 1.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	83,23±3,50	82,54±3,32	71,35±3,81
Fenóis	-	1,56±0,17	7,06±2,04
Ésteres	5,88±3,23	5,13±2,51	6,92±2,47
Cetonas	-	0,38±0,17	0,39±0,01
Aldeídos	0,18±0,02	-	-
Éteres	-	-	-
Álcoois	1,09±0,51	1,37±0,45	2,86±1,42
Ácidos	0,33±0,12	1,22±0,43	1,91±0,76
Outros	9,30±0,69	7,80±0,43	9,51±3,08

Tabela A.11 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:10 na pirólise analítica da lignina 1.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	92,36±0,88	92,48±1,44	83,18±3,36
Fenóis	-	-	1,35±0,20
Ésteres	2,41±0,65	0,81±0,20	5,85±2,98
Cetonas	-	-	0,36±0,10
Aldeídos	-	-	-
Éteres	0,29±0,08	0,45±0,07	-
Álcoois	0,54±0,22	0,81±0,16	3,13±0,49
Ácidos	0,17±0,06	0,30±0,15	1,51±0,30
Outros	3,99±1,13	5,15±1,37	4,62±0,22

Tabela A.12 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:1 na pirólise analítica da lignina 2.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	3,70±0,50	2,45±0,89	6,43±3,53
Fenóis	52,47±2,11	43,74±6,19	62,18±3,37
Ésteres	9,31±2,40	15,74±6,85	5,62±2,16
Cetonas	11,16±1,91	7,68±2,47	5,09±2,22
Aldeídos	1,96±0,65	1,96±0,31	2,03±1,07
Éteres	7,77±2,35	11,65±2,47	7,23±0,99
Álcoois	1,33±1,61	2,02±1,62	2,44±1,97
Ácidos	9,72±0,66	9,85±1,16	4,89±0,32
Outros	3,70±2,08	2,45±349	6,43±1,80

Tabela A.13 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:5 na pirólise analítica da lignina 2.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	72,69±4,18	51,83±3,11	53,75±3,09
Fenóis	3,08±1,62	23,97±3,14	29,21±3,51
Ésteres	10,99±3,52	6,31±0,97	5,61±2,11
Cetonas	0,92±0,45	2,20±0,48	0,77±0,01
Aldeídos	0,68±0,34	-	-
Éteres	-	3,91±2,50	1,63±0,72
Álcoois	0,96±1,20	2,79±0,85	2,54±1,02
Ácidos	9,54±0,29	7,25±0,70	4,53±1,24
Outros	72,69±0,40	51,83±4,14	53,75±1,05

Tabela A.14 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:10 na pirólise analítica da lignina 2.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	79,04±3,46	80,19±3,68	82,12±2,05
Fenóis	-	0,89±0,51	9,52±0,95
Ésteres	9,28±1,42	6,48±1,67	1,64±0,80
Cetonas	0,50±0,06	-	0,61±0,16
Aldeídos	0,66±0,05	0,60±0,12	-
Éteres	1,20±0,26	-	-
Álcoois	0,41±1,06	1,44±0,66	0,69±0,07
Ácidos	7,47±0,04	8,69±0,66	4,24±0,20
Outros	79,04±1,78	80,19±0,60	82,12±0,85

Tabela A.15 – Efeito da temperatura na hidropirólise da lignina 1.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	-	-	-
Fenóis	69,91±1,84	75,29±3,39	58,66±1,36
Ésteres	6,53±0,59	7,62±1,99	13,60±0,33
Cetonas	0,44±0,22	1,09±0,12	-
Aldeídos	0,57±0,17	0,79±0,14	5,88±1,92
Éteres	1,52±0,31	7,40±1,41	7,51±3,92
Álcoois	2,81±0,62	1,71±1,20	1,53±0,49
Ácidos	10,51±0,86	4,99±0,81	10,59±1,38
Outros	7,70±0,75	1,12±0,73	2,25±1,82

Tabela A.16 – Efeito da temperatura na hidropirólise da lignina 2.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	-	-	-
Fenóis	79,66±1,44	77,71±0,61	75,84±8,75
Ésteres	2,99±0,72	0,77±0,27	3,46±2,45
Cetonas	1,42±0,26	4,78±0,28	-
Aldeídos	1,62±0,45	1,37±1,23	8,80±1,75
Éteres	2,63±2,18	11,79±1,79	2,68±0,83
Álcoois	1,27±0,49	1,13±0,26	1,05±0,21
Ácidos	4,36±0,62	1,69±0,24	6,00±1,80
Outros	6,04±2,25	0,76±0,50	2,19±1,17

Tabela A.17 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:1 na hidropirólise analítica da lignina 1.



	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	98,27±0,82	94,81±0,44	95,81±0,51
Fenóis	-	1,72±0,66	0,94±0,10
Ésteres	-	-	0,77±0,10
Cetonas	-	-	-
Aldeídos	-	-	-
Éteres	-	-	0,80±0,25
Álcoois	-	-	-
Ácidos	-	-	-
Outros	1,73±0,80	3,47±1,10	1,69±1,27

Tabela A.18 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:5 na hidropirólise analítica da lignina 1.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	88,75±0,09	94,31±2,02	96,39±2,24
Fenóis	-	-	-
Ésteres	-	-	-
Cetonas	2,50±0,20	-	1,60±1,45
Aldeídos	-	-	-
Éteres	-	-	-
Álcoois	-	-	-
Ácidos	-	-	-
Outros	8,75±1,85	5,69±1,05	2,01±0,87

Tabela A.19 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:10 na hidropirólise analítica da lignina 1.

% Área

	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	90,45±0,09	93,37±4,01	91,99±4,47
Fenóis	-	-	-
Ésteres	-	-	-
Cetonas	4,41±2,40	3,44±1,62	-
Aldeídos	-	-	-
Éteres	-	-	-
Álcoois	-	-	-
Ácidos	-	-	-
Outros	5,13±1,49	3,19±2,45	8,01±2,20

Tabela A.20 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:1 na hiropirólise analítica da lignina 2.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	99,48±0,48	99,41±0,73	98,27±0,39
Fenóis	-	-	-
Ésteres	-	-	-
Cetonas	-	-	-
Aldeídos	-	-	-
Éteres	-	-	-
Álcoois	-	-	-
Ácidos	-	-	-
Outros	0,52±0,48	0,59±0,73	1,73±0,40

Tabela A.21 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:5 na hidropirólise analítica da lignina 2.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C

Hidrocarbonetos	97,62±0,20	98,71±0,77	97,44±0,88
Fenóis	-	-	-
Ésteres	-	-	-
Cetonas	-	-	-
Aldeídos	-	-	-
Éteres	-	-	-
Álcoois	-	-	-
Ácidos	-	-	-
Outros	2,38±0,20	1,29±0,77	2,56±0,88

Tabela A.22 – Efeito da temperatura e da adição de ZSM-5 na razão de 1:10 na hidropirólise analítica da lignina 2.

Hidrocarbonetos	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	97,92±0,91	96,14±0,25	95,55±1,23
Fenóis	-	-	-
Ésteres	-	-	-
Cetonas	-	-	-
Aldeídos	-	-	-
Éteres	-	-	-
Álcoois	-	-	-
Ácidos	-	-	-
Outros	2,08±0,91	3,87±0,25	4,45±1,23

Tabela A.23 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:1 na hidropirólise analítica da lignina 1.

Hidrocarbonetos	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	80,57±1,68	80,82±2,16	85,18±3,06

Fenóis	8,62±1,46	10,52±1,64	6,98±1,69
Ésteres	4,29±0,45	4,01±0,20	3,94±0,24
Cetonas	-	-	-
Aldeídos	-	-	-
Éteres	0,93±0,04	0,58±0,17	-
Álcoois	-	-	-
Ácidos	4,29±1,06	2,86±0,23	3,17±2,00
Outros	1,30±0,40	1,20±0,87	0,73±0,20

Tabela A.24 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:5 na hidropirólise analítica da lignina 1.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	87,25±2,15	88,76±2,69	92,64±2,11
Fenóis	-	-	-
Ésteres	-	-	0,85±0,40
Cetonas	6,32±1,71	5,17±0,39	4,18±1,11
Aldeídos	-	-	-
Éteres	-	-	-
Álcoois	-	-	-
Ácidos	3,80±0,91	2,03±2,79	-
Outros	2,62±0,28	4,04±0,26	2,34±0,61

Tabela A.25 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:10 na hidropirólise analítica da lignina 1.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	81,16±2,39	90,65±3,69	89,26±0,39
Fenóis	-	-	-

Ésteres	-	-	-
Cetonas	9,19±0,98	3,52±1,17	5,85±0,91
Aldeídos	-	-	-
Éteres	-	-	-
Álcoois	-	-	-
Ácidos	3,36±3,08	0,82±0,22	0,53±0,20
Outros	6,29±1,47	5,01±2,37	4,37±0,14

Tabela A.26 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:1 na hidropirólise analítica da lignina 2.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	75,84±1,52	75,99±1,31	76,45±3,91
Fenóis	16,27±0,87	16,67±0,76	15,43±3,45
Ésteres	-	1,09±0,20	-
Cetonas	1,01±0,61	0,92±0,83	-
Aldeídos	0,48±0,17	0,39±0,08	1,02±0,60
Éteres	2,31±1,75	1,30±0,16	0,81±0,27
Álcoois	-	-	-
Ácidos	2,74±0,59	2,86±0,78	3,16±0,42
Outros	1,36±0,81	0,79±0,37	3,13±0,96

Tabela A.27 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:5 na hidropirólise analítica da lignina 2.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	91,89±0,91	89,04±0,62	89,02±0,89
Fenóis	-	-	0,71±1,68
Ésteres	-	-	1,25±0,29

Cetonas	4,84±0,45	5,19±0,63	4,16±1,03
Aldeídos	-	-	-
Éteres	-	-	-
Álcoois	-	-	-
Ácidos	2,66±0,79	2,45±0,65	3,17±0,70
Outros	0,61±0,76	3,32±0,83	1,69±0,06

Tabela A.28 – Efeito da temperatura e da adição de HY-340 na razão de 1:10 na hidropirólise analítica da lignina 2.

	% Área		
	450°C	550°C	650°C
Hidrocarbonetos	92,19±1,05	91,09±1,60	88,30±3,60
Fenóis	-	-	-
Ésteres	-	-	-
Cetonas	4,64±1,86	6,59±1,10	3,83±0,75
Aldeídos	-	-	-
Éteres	-	-	-
Álcoois	-	0,55±0,23	-
Ácidos	1,97±1,24	-	3,23±2,61
Outros	1,20±0,33	1,77±0,93	4,65±0,60