



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS**



**INVESTIGAÇÃO DA PIRÓLISE DE BIOMASSAS DO  
CERRADO PARA APLICAÇÃO À SISTEMAS DE  
GASEIFICAÇÃO ESTAGIADA**

**Mara Rúbia da Silva Miranda**  
Orientador: Dr. Carlos Alberto Gurgel Veras

**Brasília-DF**

**2017**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS**



## **Investigação da pirólise de biomassas do cerrado para aplicação à sistemas de gaseificação estagiada**

**Mara Rúbia da Silva Miranda**

**Tese de Doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciências  
Mecânicas da Universidade de Brasília  
como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do título de Doutora em Ciências  
Mecânicas, área de concentração de Fontes  
Alternativas de Energia.**

**Brasília-DF**

**2017**

## FICHA CATALOGRÁFICA

MARA RÚBIA DA SILVA MIRANDA

Investigação da pirólise de biomassas do cerrado para aplicação à sistemas de gaseificação estagiada (Brasília-DF), 2017.

170 p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Doutor, Ciências Mecânicas, 2017)

Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Baru
2. Jatobá
3. Pequi
4. Pirólise
5. Gaseificação estagiada

I. ENM/FT/UnB

II. Título (série)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MIRANDA, MR.S. (2017). Investigação da pirólise de biomassas do cerrado para aplicação à sistemas de gaseificação estagiada. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM DT-40/2017, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 170 p.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Mara Rúbia da Silva Miranda

TÍTULO: Investigação da pirólise de biomassas do cerrado para aplicação à sistemas de gaseificação estagiada.

GRAU: Doutor

ANO: 2017

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

---

**Mara Rúbia da Silva Miranda**  
**mara\_miranda20@yahoo.com.br**

**INVESTIGAÇÃO DA PIRÓLISE DE BIOMASSAS DO CERRADO PARA  
APLICAÇÃO À SISTEMAS DE GASEIFICAÇÃO ESTAGIADA**

**MARA RÚBIA DA SILVA MIRANDA**

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM CIÊNCIAS MECÂNICAS, EM 17/08/2017.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Carlos Alberto Gurgel Veras  
Orientador (PCMEC/UnB)

---

Prof. Dr. Armando de Azevedo Caldeira Pires  
Examinador Interno (PCMEC/UnB)

---

Profa. Dra. Sandra Maria da Luz  
Examinadora Interna (PCMEC/UnB)

---

Prof. Dr. Fábio Cordeiro de Lisboa  
Examinador Externo (FGA/UnB)

---

Prof. Dr. Ricardo Vieira  
Examinador Externo (INPE/LCP)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus que tem sido sempre meu Senhor e que em todo momento sempre esteve comigo, me guiando e me dando forças para conquistar meus sonhos.

Agradeço à minha mãe Helena que principalmente no doutorado me deu suporte me auxiliando com meu filho e por isso não desisti deste título.

Agradeço ao meu pai Dimas que sempre sentiu orgulho de seus filhos e de suas conquistas.

Agradeço à minha irmã Kely pelo apoio e por sempre celebrar minhas vitórias juntamente comigo.

Agradeço ao meu querido esposo. Simplesmente não tenho palavras para descrever o quanto meu marido sempre foi compreensivo e acima de tudo tem uma grande contribuição em todas as minhas conquistas e vitórias. Você Marcelo, faz parte de todo o sucesso de minha vida.

Agradeço à Faculdade CESUC pela oportunidade concedida, ao professor Paulo pela confiança, professoras Tereza e Cleide pelo companheirismo, acima de tudo agradeço à professora Maria Eleonora pela amizade e carinho de sempre. Existem empregos que a gente não esquece e esta instituição estará sempre em meu coração.

Agradeço ao meu orientador professor Carlos Gurgel pela paciência na orientação, e por compreender a minha ansiedade em terminar o doutorado a tempo de receber minha filha.

Agradeço à minha co-orientadora professora Grace, que muito mais que professora é uma grande amiga e sempre dedicada tem grande contribuição na finalização do meu doutorado.

Agradeço aos amigos que fiz na UnB. Quando cheguei nesta instituição não conhecia ninguém, e acabei tendo a amizade do Fábio Lisboa que hoje é professor da UnB e a Munique que é muito carinhosa e me ajudou muito em várias análises.

Mais uma vez tenho que agradecer a Deus, porque ao final do doutorado me concedeu novamente a graça de ser mãe, e desta vez, de uma menina que se chamará Mariah. Obrigada Deus por isso.

Ao nosso Senhor Jesus pelo seu sacrifício de amor na cruz.

A minha família pelo total apoio na finalização do doutorado, em especial ao meu esposo.

Aos meus filhos Mateus e Mariah, porque não existe amor maior que o de mãe.

E em especial ao meu avô João Bráz, pela grande saudade deixada.

Dedico.

*“Bem aventurado o homem que acha sabedoria,  
e o homem que adquire conhecimento”.*  
*Prov. 3:13*

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>vi</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ix</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos .....	3
<b>ASPECTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>5</b>
2.1 Biomassa .....	5
2.1.1 A Composição química da biomassa .....	10
2.1.2 Os mecanismos de conversão dos componentes da biomassa .....	15
2.2 As biomassas de estudo.....	19
2.2.1 Baru.....	19
2.2.2 Jatobá .....	21
2.2.3 Pequi .....	22
2.3 As tecnologias de conversão .....	25
2.3.1 Pirólise .....	28
2.3.2 Gaseificação .....	33
2.3.3 Gaseificação estagiada – pirólise e gaseificação combinados.....	35
2.3.4 Fundamentos teóricos dos processos de conversão .....	37
2.4 Análise termogravimétrica (TG) .....	41
2.5 Fundamentos teóricos sobre cinética de pirólise de biomassa .....	42
2.5.1 Cinética e sua importância no contexto da pirólise .....	42
2.5.2 Modelos cinéticos .....	43
<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
3.1 Preparação da biomassa .....	47
3.2 Características físico-químicas das biomassas .....	47
3.2.1 Peneiramento .....	47
3.2.2 As análises das biomassas .....	47
3.3 Análise termogravimétrica (TG) .....	48
3.4 Ensaios de Pirólise Lenta .....	48

3.5	Características físico-químicas do carvão .....	49
3.5.1	Peneiramento .....	49
3.5.2	Análise Imediata .....	50
3.5.3	Teor de Umidade .....	51
3.5.4	Análise Elementar.....	52
3.5.5	PCS – Poder Calorífico Superior.....	52
3.5.6	Densidade .....	52
3.6	Características físico-químicas do bio-óleo .....	53
3.7	Planta de Gaseificação.....	54
3.7.1	Teste de fluidização.....	57
	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>59</b>
4.1	Características físico-químicas das biomassas .....	59
4.1.1	Composição físico-química.....	60
4.2	Análise termogravimétrica (TG).....	66
4.2.1	Cálculo da energia de ativação global – modelos isoconversionais .....	70
4.3	Pirólise Lenta.....	80
4.3.1	Influência das variáveis de operação na distribuição dos produtos da pirólise..	81
4.3.2	Caracterização dos produtos da pirólise.....	94
4.4	Ensaio de gaseificação .....	112
	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>116</b>
5.1	Conclusões.....	116
5.2	Perspectivas .....	118
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>119</b>
	<b>ANEXO A.....</b>	<b>151</b>
	<b>ANEXO B.....</b>	<b>157</b>
	<b>ANEXO C.....</b>	<b>168</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Emissões de CO <sub>2</sub> por MWh gerado em 2012 .....	6
Figura 2.2 – Fluxo de energia elétrica.....	7
Figura 2.3 – Variação em % 2014/2013.....	8
Figura 2.4 – Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa .....	9
Figura 2.5 – Distribuição dos principais subcomponentes da biomassa na parede celular.....	10
Figura 2.6 – Estrutura da celulose formada por monômeros de glicose .....	11
Figura 2.7 – Estrutura de alguns componentes da hemicelulose.....	12
Figura 2.8 – Constituintes da lignina .....	13
Figura 2.9 – Mecanismos primários da conversão dos constituintes da biomassa.....	17
Figura 2.10 – Fruto do baru.....	20
Figura 2.11 – Tronco da árvore de jatobá .....	21
Figura 2.12 – Fruto do pequi .....	24
Figura 2.13 – Fluxograma do uso do caroço de pequi.....	25
Figura 2.14 – Diagrama esquemático dos processos de conversão da biomassa .....	26
Figura 2.15 – Distribuição das frações sólidas, líquidas e gasosas em função da taxa de aquecimento, tempo de residência, temperatura de processamento .....	32
Figura 2.16 – Esquema da influência do agente gaseificante no gás produzido .....	34
Figura 2.17 – Esquema de aplicações comerciais do gás de síntese.....	35
Figura 2.18 – Opções de conversão do gás de síntese .....	36
Figura 2.19 – Processo de Choren Carbo-V.....	37
Figura 2.20 – Gaseificador Downdraft .....	38
Figura 2.21 – Representação gráfica (expressão de Arrhenius) .....	42
Figura 3.1 – Desenho esquemático do reator pirolítico .....	49
Figura 3.2 – Planta piloto de gaseificação.....	54
Figura 3.3 – Módulos de reação .....	55
Figura 3.4 – Sistema de reação em leito fluidizado .....	56
Figura 3.5 – Sistema de reação em leito fluidizado e transdutores de pressão PIA01, PDT03 e PI02.....	57
Figura 4.1 – Casca do fruto do baru.....	69
Figura 4.2 – Casca da árvore de jatobá .....	59
Figura 4.3 – Caroço de pequi .....	60

Figura 4.4 – Análise termogravimétrica em função da temperatura da casca do fruto do baru.....	67
Figura 4.5 – Análise termogravimétrica em função da temperatura da casca de jatobá.....	67
Figura 4.6 – Análise termogravimétrica em função da temperatura do caroço de pequi.....	68
Figura 4.7 – Comparação da análise termogravimétrica das biomassas a 5°C/min.....	69
Figura 4.8 – Regressão linear para o método de Osawa da casca do fruto do baru.....	70
Figura 4.9 – Regressão linear para o método de Osawa da casca da árvore de jatobá.....	71
Figura 4.10 – Regressão linear para o método de Osawa do caroço de pequi.....	72
Figura 4.11 – Regressão linear para o método de K-A-S da casca do fruto do baru.....	73
Figura 4.12 – Regressão linear para o método de K-A-S da casca da árvore de jatobá.....	74
Figura 4.13 – Regressão linear para o método de K-A-S do caroço de pequi.....	75
Figura 4.14 – Regressão linear para o método de Starink da casca do fruto do baru.....	76
Figura 4.15 – Regressão linear para o método de Starink da carca da árvore de jatobá.....	77
Figura 4.16 – Regressão linear para o método de Starink do caroço de pequi.....	78
Figura 4.17 – Ensaio 1 utilizando a casca do fruto do baru (>40mesh).....	80
Figura 4.18 – Carvão da pirólise lenta da casca do fruto do baru.....	81
Figura 4.19 – Carvão da pirólise lenta da casca da árvore de jatobá.....	81
Figura 4.20 – Carvão da pirólise lenta do caroço de pequi.....	82
Figura 4.21 – Carvão da pirólise lenta da casca do fruto do baru.....	84
Figura 4.22 – Carvão da pirólise lenta da casca da árvore de jatobá.....	85
Figura 4.23 – Carvão da pirólise lenta do caroço de pequi.....	85
Figura 4.24 – Rendimento dos produtos da pirólise das três biomassas sob as condições do ensaio 1 e ensaio 2 utilizando as partículas maiores.....	88
Figura 4.25 – Rendimento dos produtos da pirólise da casca do fruto do baru com os parâmetros do ensaio 2.....	89
Figura 4.26 – Rendimento dos produtos da pirólise da casca da árvore de jatobá com os parâmetros do ensaio 2.....	90
Figura 4.27 – Rendimento dos produtos da pirólise do caroço de pequi com os parâmetros do ensaio 2.....	91
Figura 4.28 – Rendimento dos produtos da pirólise provenientes das partículas maiores com os parâmetros do ensaio 2.....	91
Figura 4.29 – Rendimento dos produtos da pirólise provenientes das partículas menores com os parâmetros do ensaio 2.....	92
Figura 4.30 – Rendimento total dos produtos da pirólise provenientes das partículas maiores no Ensaio 2.....	94

Figura 4.31 – Rendimento total dos produtos da pirólise provenientes das partículas maiores no Ensaio 4.....	94
Figura 4.32 – Resultados do teor de materiais voláteis e PCS do carvão da casca do fruto do baru.....	95
Figura 4.33 – Resultados do teor de cinzas e densidade do carvão da casca do fruto do baru.....	96
Figura 4.34 – Resultados da análise elementar do carvão da casca do fruto do baru.....	97
Figura 4.35 – Resultados do teor de materiais voláteis e PCS do carvão da casca da árvore de jatobá.....	98
Figura 4.36 – Resultados do teor de cinzas e densidade do carvão da casca da árvore de jatobá.....	99
Figura 4.37 – Resultados da análise elementar do carvão da casca da árvore de jatobá.....	99
Figura 4.38 – Resultados do teor de materiais voláteis e PCS do carvão do caroço de pequi.....	100
Figura 4.39 – Resultados do teor de cinzas e densidade do carvão do caroço de pequi.....	101
Figura 4.40 – Resultados da análise elementar do carvão do caroço de pequi.....	102
Figura 4.41 – Cromatograma do bio-óleo obtido pelo ensaio 2 do caroço de pequi (partícula maior).....	105
Figura 4.42 – Cromatograma do bio-óleo obtido pelo ensaio 2 do caroço de pequi (partícula menor).....	105
Figura 4.43 – Teste de Fluidização.....	113
Figura 4.44 – Teste de Fluidização em função do nível de vazão de ar.....	113

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Demanda (TWh) no Brasil.....	1
Tabela 2.1 – Composição lignocelulósica do bagaço de cana.....	9
Tabela 2.2 – Possíveis produtos obtidos a partir da decomposição térmica dos componentes da biomassa.....	16
Tabela 2.3 – Produtos obtidos dos constituintes da biomassa no mecanismo primário.....	18
Tabela 2.4 – Série de produção e valor da amêndoa do pequi.....	24
Tabela 2.5 – Características físicas do pequi.....	24
Tabela 2.6 – Composição dos gases formados em pirólise lenta.....	30
Tabela 2.7 – Parâmetros operacionais dos processos de pirólise e principais produtos.....	31
Tabela 3.1 – Modelos cinéticos utilizados para os dados obtidos do ensaio dinâmico.....	48
Tabela 3.2 – Série de peneiras utilizadas para peneiramento do carvão.....	49
Tabela 4.1 – Análise elementar.....	60
Tabela 4.2 – Análise imediata.....	62
Tabela 4.3 – Análise de algumas biomassas.....	62
Tabela 4.4 – Composição química.....	63
<b>Tabela 4.5</b> – Densidade energética.....	64
Tabela 4.6 – Poder calorífico superior.....	65
Tabela 4.7 – Poder calorífico superior de biomassas da literatura.....	65
Tabela 4.8 – Temperatura de perda de massa dos componentes das biomassas a 20°C/min.....	69
Tabela 4.9 – Resultados – método de Osawa da casca do fruto do baru.....	71
Tabela 4.10 – Resultados – método de Osawa da casca da árvore de jatobá.....	72
Tabela 4.11 – Resultados – método de Osawa do caroço de pequi.....	73
Tabela 4.12 – Resultados – método de K-A-S da casca do fruto do baru.....	74
Tabela 4.13 – Resultados – método de K-A-S da casca da árvore de jatobá.....	75
Tabela 4.14 – Resultados – método de K-A-S do caroço de pequi.....	75
Tabela 4.15 – Resultados – método de Starink da casca do fruto do baru.....	77
Tabela 4.16 – Resultados – método de Starink da casca da árvore de jatobá.....	77
Tabela 4.17 – Resultados – método de Starink do caroço de pequi.....	78
Tabela 4.18 – Comparação da média da $E_a$ para cada método.....	79
Tabela 4.19 – Energia de ativação de algumas biomassas.....	80

Tabela 4.20 – Rendimento dos produtos da pirólise utilizando as partículas maiores.....	83
Tabela 4.21 – Rendimento dos produtos da pirólise do caroço de pequi utilizando as partículas menores (<60mesh).....	86
Tabela 4.22 – Rendimento dos produtos da pirólise da casca do fruto do baru e da casca da árvore de jatobá utilizando as partículas menores (<60mesh).....	87
Tabela 4.23 – Resultados da pirólise do bagaço de laranja.....	93
Tabela 4.24 – Cinzas e PCS das biomassas de origem.....	101
Tabela 4.25 – Cinzas e PCS do carvão.....	101
Tabela 4.26 – Resultados de análises de carvão da literatura.....	103
Tabela 4.27 – Resultados da literatura.....	104
Tabela 4.28 – Constituintes obtidos na biblioteca do GC.....	107
Tabela 4.29 – Caracterização físico-química do bio-óleo provenientes das biomassas de estudo.....	109
Tabela 4.30 – Resultados da literatura de craqueamento de óleos.....	111
Tabela 4.31 – Comparação dos resultados da pirólise e da gaseificação.....	115

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_1$  - Constante (-)

$C_{KOH}$  = concentração de solução de KOH utilizada

$CZ$  - Teor de cinzas (%)

$E_a$  - Energia de ativação (kJ/mol)

$IA$  = Índice de Acidez (mg KOH/g)

$k$  - Constante da velocidade ( $s^{-1}$ )

$k_0$  - Fator pré-exponencial ( $s^{-1}$ )

$m$  - Massa real da amostra (mg)

$m_a$  - Massa da amostra inicial (mg)

$m_{amostra}$  = massa do anólito para medir índice de acidez (g)

$m_{cad}$  - Massa do cadinho (mg)

$m_{cadf}$  - Massa final do cadinho e amostra (mg)

$m_{cadi}$  - Massa inicial do cadinho e amostra (mg)

$m_f$  - Massa final da amostra (mg)

$m_0$  - Massa inicial da amostra (mg)

$m_{seca}$  - Massa da amostra descontada a umidade (g)

$m_{b1}$  - Massa do balão de extração (g)

$m_{b2}$  - Massa do balão de extrator + Extratos após processo de secagem à 115°C, em estufa por 2 horas (g)

$m_{B0}$  - massa da biomassa inicial (g)

$m_{Bf}$  - massa da biomassa final (g)

$M_B$  = massa da biomassa presente na peça (g)

$MV$  - Teor de materiais voláteis (%)

$n$  - Ordem da reação (-)

$R$  - Constante universal dos gases (8,314 kJ/mol.K)

$r^2$  - Quadrado do coeficiente de correlação (-)

$t$  - Tempo (s)

$T$  - Temperatura (K)

$T_{pico}$  - Temperatura correspondente a máxima taxa de perda de massa (K)

Te - Teor de Extrativos em Percentual (%)

$T_u$  - teor de umidade (%)

TH - teor de holocelulose (%)

V = volume do sólido (cm<sup>3</sup>)

$V_{KOH}$  = volume de solução de KOH

$\rho$  = densidade a granel (g/cm<sup>3</sup>)

$\alpha$  - Taxa de conversão (-)

$\frac{d\alpha}{dt}$  - Velocidade da reação

$g(\alpha)$  - Função da taxa de conversão (-)

$\beta$  - Taxa de aquecimento (°C/min)

## RESUMO

A recuperação de energia utilizando a biomassa proveniente de resíduos florestais e industriais tem sido amplamente pesquisada. Das tecnologias de conversão, a pirólise e a gaseificação constituem importantes processos termoquímicos na produção de carvão, bio-óleo e gases, que além de agregar valor ao subproduto, diversificam as aplicações energéticas. Apesar do estudo destas tecnologias de conversão não ser recente, ainda existem problemas encontrados nos diversos tipos de reatores existentes, como por exemplo, o alcatrão gerado que proporciona altos custos com a limpeza dos gases. Diante do contexto, o objetivo geral deste trabalho é estudar as biomassas do cerrado - casca da árvore de jatobá, casca do fruto do baru e caroço de pequi como potenciais no uso da tecnologia de pirólise com foco na gaseificação estagiada. Para isto, as biomassas de estudo foram previamente caracterizadas a fim de compreender e prever as características de influência nos produtos finais, além de entender os mecanismos de reação da pirólise através do cálculo da energia cinética. Os resultados da caracterização dos materiais, mostraram que o alto teor de lignina da casca da árvore de jatobá pode influenciar num maior rendimento de carvão quando comparado com as outras biomassas. A energia de ativação do caroço de pequi calculada pelos métodos de Osawa, K-A-S e Starink é menor (75,666 kJ/mol a 80,084 kJ/mol) indicando que a energia necessária deste combustível para iniciar uma reação é menor. Os experimentos de degradação térmica foram realizados num reator de pirólise lenta, com dois tamanhos de partícula (>40 mesh e <60 mesh), variando-se a taxa de aquecimento (2°C/min e 5°C/min), temperatura máxima (430°C e 600°C) e o tempo de residência (7 horas e 3,5 horas). Os resultados da pirólise da casca do fruto do baru e da casca da árvore de jatobá não mostraram diferenças significativas no rendimento dos produtos variando-se o tamanho da partícula, e em contrapartida os resultados da pirólise do caroço de pequi apresentaram rendimentos diferentes nos dois tamanhos de partículas em temperaturas mais baixas (430°C) tendo uma variação de 5 a 7% nos rendimentos. A pirólise da casca da árvore de jatobá obteve rendimentos maiores de carvão (>38,11%), enquanto a pirólise da casca do fruto do baru obteve rendimentos maiores de bio-óleo (>44,89%). Na caracterização dos carvões, observou-se que altas temperaturas relativas de pirólise, reduzem o teor de voláteis e a densidade e elevam o PCS e o teor de cinzas do carvão. Na caracterização do bio-óleo, observou-se que o obtido pela casca do fruto do baru possui maiores valores de acidez (184,72 a 193,54 mgKOH/g) se comparado as outras duas biomassas (jatobá e pequi), tornando este bio-óleo mais corrosivo. O bio-óleo proveniente da pirólise do caroço de pequi obteve resultados maiores de viscosidade (24,33 a 14,52 mm<sup>2</sup>/s), já que a biomassa in natura é muito oleaginosa. Em relação ao enxofre, o bio-óleo do caroço de pequi obteve também resultados maiores variando de 682,9 a 953,7 ppm, podendo aumentar as emissões de poluentes. A densidade dos bio-óleos do baru e do jatobá tiveram resultados bem semelhantes (1,02 a 1,05 g/cm<sup>3</sup>) ao utilizar a temperatura mais baixa de 430°C e o bio-óleo do caroço de pequi apresentou resultados de densidades menores (0,86 a 0,95 g/cm<sup>3</sup>). Já na gaseificação estagiada, comparou-se o rendimento do bio-óleo da casca do fruto do baru na pirólise que foi de 44,89%, enquanto que no bio-óleo do carvão da casca do fruto do baru obtido na gaseificação foi de 6,52%, mostrando uma redução de 85,48% da quantidade de alcatrão.

**Palavras-chave:** Baru; Jatobá; Pequi; Pirólise; Gaseificação Estagiada.

## ABSTRACT

The energy recovery using biomass steaming from forestry and industrial sludges has been widely searched. Regarding conversion technologies, pyrolysis and gasification form important thermochemical processes on coal, bio-oil, and gas production, which in addition to adding value to the by-product, diversify the energetic applications. Although the study of these conversion technologies is not recent, there are still problems found in the various types of existing reactors, for example, the tar generated that provides high costs with the cleaning of gases. In view of the context, the general objective of this work is to study the biomass of the Cerrado – the bark of the jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.) tree, the bark of the baru (*Dipteryx alata* Vog.) fruit and the pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) stone as potential in the use of pyrolysis technology focused on staged gaseification. For this, the biomasses studied were previously characterized in order to understand and predict the influence characteristics in the final products, besides understanding the reaction mechanisms of the pyrolysis by calculating the kinetic energy. The results of the characterization of the materials showed that the high lignin content of the bark of the jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.) tree can influence a higher yield of coal when compared to the other biomasses. The activation energy of the pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) stone calculated by the Osawa, K-A-S and Starink methods is lower (75.666 kJ/mol to 80.084 kJ/mol) indicating that the energy required of this fuel to initiate a reaction is lower. The thermal degradation experiments were performed in a slow pyrolysis reactor with two particle sizes (> 40 mesh and <60 mesh), varying the heating rate (2°C/min and 5°C/min), the maximum temperature (430°C and 600°C) and the residence time (7 hours and 3.5 hours). The results of pyrolysis of the bark of the baru (*Dipteryx alata* Vog.) fruit and bark of the jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.) tree did not show significant differences in the yield of the products varying the particle size, and in contrast, the pyrolysis results of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) presented different yields in both sizes of particles at lower temperatures (430°C) having a range of 5 to 7% in yields. The pyrolysis of the bark of the jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.) tree obtained higher yields of coal (>38.11%), while pyrolysis of the bark of the baru (*Dipteryx alata* Vog.) fruit obtained higher yields of bio-oil (>44.89%). In the characterization of the coals, it was observed that high relative pyrolysis temperatures reduce the volatile content and the density and increase the HHV (Higher Heating Value) and the ash content of the coal. In the characterization of the bio-oil, it was observed that the bark of the baru (*Dipteryx alata* Vog.) fruit had higher acidity values (184.72 to 193.54mgKOH/g) when compared to the other two biomasses (jatobá and pequi), making this bio-oil more corrosive. Bio-oil from pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) pyrolysis obtained higher viscosity results (24.33 to 14.52mm<sup>2</sup>/s), since the in natura biomass is very oleaginous. In relation to sulfur, pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) bio-oil also obtained higher results ranging from 682.9 to 953.7ppm, which could increase pollutant emissions. The density of the baru (*Dipteryx alata* Vog.) and jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.) bio-oils had very similar results (1.02 to 1.05g/cm<sup>3</sup>), using the lowest temperature of 430°C and the pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) stone bio-oil showed results of lower densities (0.86 to 0.95g/cm<sup>3</sup>). In the staged gasification, the yield of the bio-oil of the bark of the baru (*Dipteryx alata* Vog.) fruit in the pyrolysis was 44.89%, whereas the bio-oil of the coal of the bark of the baru (*Dipteryx alata* Vog.) fruit obtained 6.52% in the gasification, showing a reduction of 85.48% of the amount of tar.

**Keywords:** *Dipteryx alata* Vog.; *Hymenaea stigonocarpa* Mart.; *Caryocar brasiliense* Camb.; Pyrolysis; Staged Gaseification.

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

O uso de recursos energéticos tem sido amplamente estudado por pesquisadores com o intuito de aumentar a eficiência das tecnologias de conversão. Segundo Hinrichs *et al.* (2010), entender a energia significa compreender os recursos energéticos e suas limitações, bem como as consequências ambientais da sua utilização. Para os autores, energia, meio ambiente e desenvolvimento econômico são assuntos que devem ser tratados em conjunto. Durante as últimas décadas, o consumo de energia global praticamente dobrou. Juntamente com tal crescimento, observou-se um declínio da qualidade do ar urbano e a séria e intensa degradação dos solos e das águas. Além disso, destaca-se que a utilização dos combustíveis fósseis ainda representa uma grande porcentagem como fonte de energia e isso resulta no aumento das emissões de gases de efeito estufa.

Projeta-se que o consumo de energia nos países industrializados aumente apenas 1% por ano nas próximas décadas, enquanto nos países em desenvolvimento essa taxa de crescimento será de aproximadamente 3% por ano (HIRINCHS *et al.*, 2010). Segundo a EPE – Empresa de Pesquisa Energética, a variação de demanda de 2013 para 2050 aumentará pouco mais de três vezes no Brasil, conforme mostra a Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Demanda (TWh) no Brasil. Fonte: EPE – Demanda de Energia 2050.

	2013	2020	2030	2040	2050
<b>Demanda de energia</b>	513	685	965	1285	1624

Em se tratando de resíduos de biomassa, apesar de significativo, o potencial de geração de energia a partir de resíduos florestais de biomassa no Brasil é muito maior. Segundo o Anuário Estatístico da ABRAF-Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas, em 2012 foram gerados cerca de 41 milhões de toneladas de resíduos madeireiros oriundos da indústria de processamento de madeira e da colheita florestal, o que pode contribuir na geração de energia. Os resíduos gerados em todo o mundo são um recurso de grande potencial para a energia eletrotérmica apenas sob uma adequada exploração.

Muitas indústrias ainda têm muita dificuldade de descarte dos resíduos gerados em seus processos e, por isso, os resíduos industriais também podem ser aproveitados de alguma forma na recuperação de energia e na geração de produtos com valor agregado. Neste sentido, algumas biomassas do cerrado tornam-se interessantes para contribuir como novas fontes de energia e ainda dar um destino adequado destes resíduos industriais. O baru é uma castanha bastante consumida em vários estados como Goiás e Mato Grosso, gerando um volume muito alto da casca de seu fruto nas indústrias. Da mesma forma, o pequi é uma fruta amarela bem oleaginosa, espinhosa e com grande quantidade de vitamina A, sendo também consumida em grandes quantidades por vários estados brasileiros, se concentrando principalmente no Centro-Oeste. Já a árvore de jatobá é bastante utilizada para fabricação de móveis e também para uso medicinal. Como são biomassas do cerrado e industriais que ainda não foram muito utilizadas para fins energéticos, se tornam aqui potenciais para este tipo de estudo.

A recuperação de energia a partir de biomassa pode ser obtida através de várias rotas, incluindo tecnologias de conversão termoquímicas. Estas conversões termoquímicas permitem a transformação da biomassa em vários produtos energéticos, como carvão, líquidos (bio-óleo) e gases. Esses produtos obtidos são adquiridos pela utilização de qualquer tecnologia que é imposta pelas condições iniciais (principalmente por propriedades de alimentação e a aplicação desejada). Esses produtos podem ser usados para abastecer energeticamente o próprio processo ou serem comercializados como produtos químicos ou combustíveis (BRIDGWATER *et al.*, 2001).

Na tecnologia de pirólise, o principal objetivo é a obtenção de produtos com densidade energética mais alta e melhores propriedades do que aquelas da biomassa inicial. No caso da gaseificação, a tecnologia permite a conversão de biomassa sólida em uma mistura de gases combustíveis (predominantemente de CO e H<sub>2</sub>) chamado de gás de síntese (BANAPURMATH e TEWARI, 2009; VIEIRA, 2004). Na gaseificação convencional de biomassas, a limpeza dos gases, mais especificamente do alcatrão, requer plantas específicas de elevado custo e complexidade. Idealmente, a quebra do alcatrão deve ocorrer nas fases que antecedem as reações de redução (gaseificação propriamente dita). Isso pode ser realizado por meio da tecnologia de gaseificação estagiada a qual pode ocorrer num único equipamento, ou em equipamentos trabalhando na sequência o estágio da pirólise e da gaseificação. Esse processo de gaseificação estagiada ou também chamado de gaseificação de duplo estágio tem a função de prevenir a formação do alcatrão ou converter o alcatrão em produtos gasosos de qualidade.

São encontrados na literatura vários trabalhos que descrevem a importância de converter primeiramente a biomassa em líquidos, gases e carvão, por meio da pirólise, seguida da gaseificação do carvão numa área mais específica do reator (VAN SWAAIJ *et al.*, 2004; LORA *et al.*, 2012; CIFERNO e MARANO, 2002; CHEN *et al.*, 2009). Neste caso, a pirólise ocorre em uma planta dedicada, e o carvão obtido nesta fase alimentará uma planta de gaseificação. Assim, o gás de síntese terá baixa concentração de alcatrão, considerando que o insumo possui majoritariamente, carbono como elemento principal da fase condensada. Utilizando esta tecnologia de gaseificação estagiada, um dos grandes problemas encontrados nos diversos tipos de reatores que é a limpeza e altos custos por causa do alcatrão pode ser minimizado.

Tendo em vista a motivação do uso de biomassas do cerrado e sua inserção em tecnologias de conversão, a seguir serão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos desta tese.

## 1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é estudar as biomassas de resíduos florestais e industriais - casca da árvore de jatobá, casca do fruto do baru e caroço de pequi como potenciais no uso da tecnologia de pirólise com foco na gaseificação estagiada.

Como objetivos específicos propõem-se:

- Caracterizar as biomassas selecionadas.
- Realizar a análise termogravimétrica (TG) da biomassa.
- Calcular a energia de ativação das biomassas utilizando modelos isoconversionais.
- Realizar ensaios no reator de pirólise, variando as taxas de aquecimento, temperatura e granulometria.
- Caracterizar o carvão obtido a partir da análise imediata, análise elementar, umidade, densidade, poder calorífico superior (PCS), entre outras.
- Caracterizar o bio-óleo por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa (GC/MS) para identificação dos produtos do bio-óleo.
- Realizar análises de índice de acidez, índice de enxofre, viscosidade e outras, com intuito de obter informações sobre o bio-óleo obtido.
- Comparar os resultados dos produtos obtidos (carvão e bio-óleo) com os dados de outras biomassas existentes na literatura.
- Avaliar experimentalmente o desempenho do carvão obtido no processo de pirólise num reator de gaseificação de bancada.

Como se pode observar, todos os ensaios citados anteriormente incluem a caracterização do insumo e também dos produtos, o que pode antecipar uma análise mais efetiva sobre o rendimento final dos produtos obtidos nas tecnologias de conversão.

A tese está dividida em cinco capítulos: Introdução, Aspectos Teóricos, Material e Métodos, Resultados e Discussões e por fim, Conclusões e Perspectivas.

## CAPÍTULO II

### *ASPECTOS TEÓRICOS*

Os aspectos teóricos desta tese são abordados neste capítulo, com foco principal na composição da biomassa lignocelulósica, tecnologias de conversão e cinética da pirólise.

#### **2.1 Biomassa**

Pode-se definir a biomassa como todo recurso renovável oriundo de material orgânico renovável produzido direta ou indiretamente pelas plantas através do processo de fotossíntese, podendo ser utilizada na produção de energia (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL, 2005). Para Cortez e Lora (2006), a biomassa tem origem em resíduos e pode ser usada para fins energéticos.

No decorrer da história, o uso da biomassa tem variado consideravelmente sob a influência de dois fatores principais: a densidade demográfica e a disponibilidade de recursos. A produção fotossintética anual de biomassa é maior que a energia total usada no mundo e esta energia pode ser produzida e usada de forma ambientalmente sustentável. Por isso vários estudos são apontados para esta fonte potencial de energia como fornecimento de energia nos dias atuais e no futuro (MESA *et al.*, 2003).

A crise de petróleo na década de 70 evidenciaram a forte dependência mundial deste produto fóssil. A partir desta crise, iniciaram-se grandes esforços, não só para desenvolver tecnologias de produção de energia a partir da biomassa, como também para a obtenção de outros subprodutos da indústria química. Além disso, a iminente necessidade de reduzir o impacto ambiental, causado pelas emissões de gases de efeito estufa e outros resíduos poluentes na atmosfera responsáveis pelo aquecimento global, tem sido um dos fatores que justificam os grandes estudos para converter a biomassa em energia (BETHGE *et al.*, 2008).

A Figura 2.1 mostra o cenário de 2012 das emissões de CO<sub>2</sub> no Brasil e a média mundial. O Brasil se destaca por apresentar reduzidos índices de emissão, oriundos do setor energético se comparado ao resto do mundo, mas os números de emissão mesmo assim estão crescendo, uma vez que as emissões aumentaram de 82 kgCO<sub>2</sub>/MWh para 137 kgCO<sub>2</sub>/MWh nos anos de 2012 e 2014, respectivamente. A metade destas emissões em 2014 foi gerada pelo setor de transportes. Segundo o Plano Nacional de Energia – PNE 2030, projeta-se emissões de pouco mais de 770 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> em 2030, com taxa anual média de 4,1%, enquanto que a demanda de energia cresce a 3,6% a.a. Neste horizonte, os derivados de

petróleo serão os maiores contribuintes para as emissões totais, representando maior esforço na redução da utilização de fontes fósseis na matriz energética mundial.

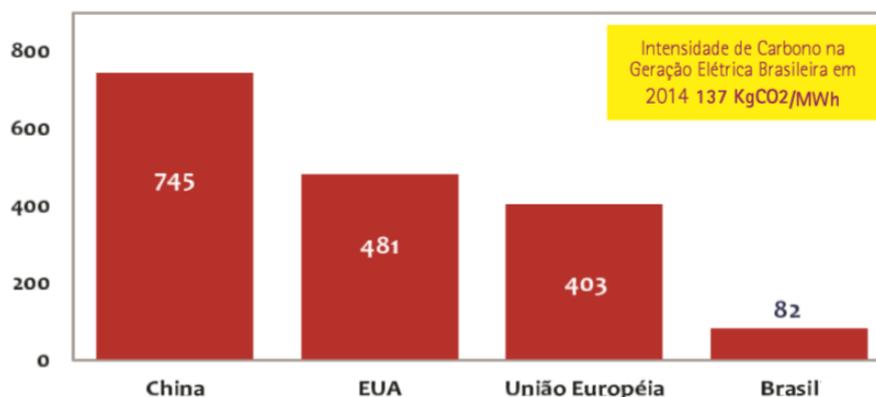


Figura 2.1 – Emissões de CO<sub>2</sub> por MWh gerado em 2012. Fonte: BEN – Balanço Energético Nacional (2015).

A Figura 2.2 mostra o fluxo de energia elétrica onde observa-se que a fonte hidráulica representa 70,6% da geração de eletricidade e o consumo de eletricidade para o setor industrial é de 34,4%, seguido pelo setor residencial com 20,5%. Outro dado importante a se destacar são as perdas no consumo de eletricidade, que representou 15,3% em 2013, sendo, portanto, mais alto do que todos os consumos dos outros setores. Estas perdas podem ocorrer na distribuição, na armazenagem, na transformação, etc. É importante destacar que a geração total de energia elétrica no Brasil em 2014 foi de 624,3 TWh, em 2013 foi de 609,90 TWh e em 2012 foi de 592,8 TWh. Este aumento revela a necessidade de estudar outras tecnologias para a geração de eletricidade, visando, além de todos os outros fatores, minimizar também estas perdas na geração para o consumo de eletricidade. Observa-se que estes dados revelam a necessidade da diversificação da matriz energética e, a valorização das técnicas para geração elétrica com eficiência energética mais alta, e minimização dos gases efeito estufa.

Outro dado importante refere-se ao crescimento do consumo de eletricidade. Segundo o Balanço Energético Nacional - BEN (2014), o crescimento do consumo total de eletricidade ao longo dos anos foi bem superior ao crescimento do consumo total de energia. Isso indica a tendência de eletrificação mostrando mais uma vez a importância de estudar fontes alternativas de energia.

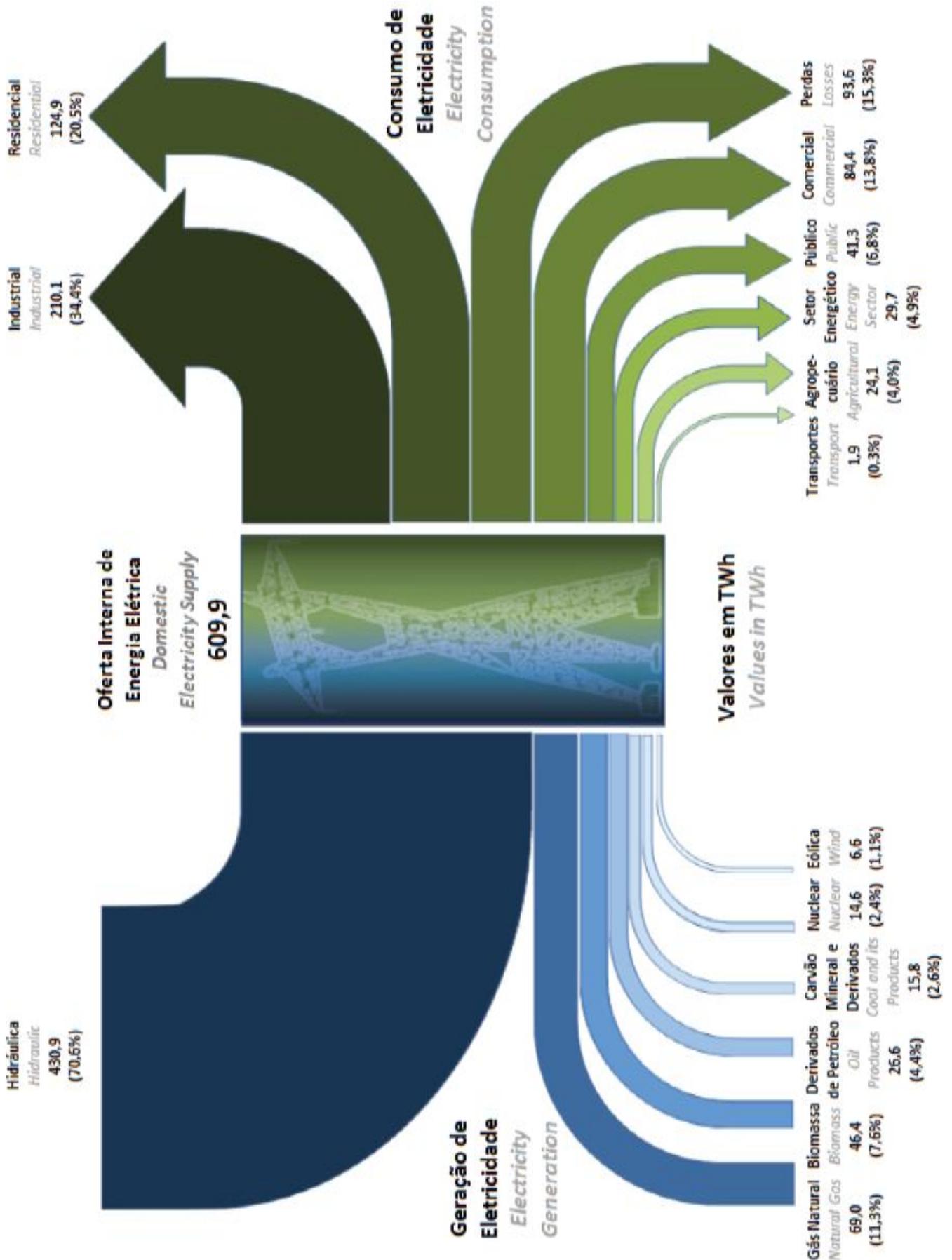


Figura 2.2 – Fluxo de Energia Elétrica em TWh em %. Fonte: BEN (2014).

Nota-se na Figura 2.3 que a demanda de energia cresce bem acima do PIB – Produto Interno Bruto. O consumo de energia é um dos principais indicadores do desenvolvimento econômico e do nível de qualidade de vida em qualquer sociedade, mas a grande preocupação é que a oferta de energia seja maior do que o consumo, visto que ainda têm-se muitas perdas. Segundo o BEN (2015) as perdas em 2014 foram de 10,1% a mais do que em 2013.

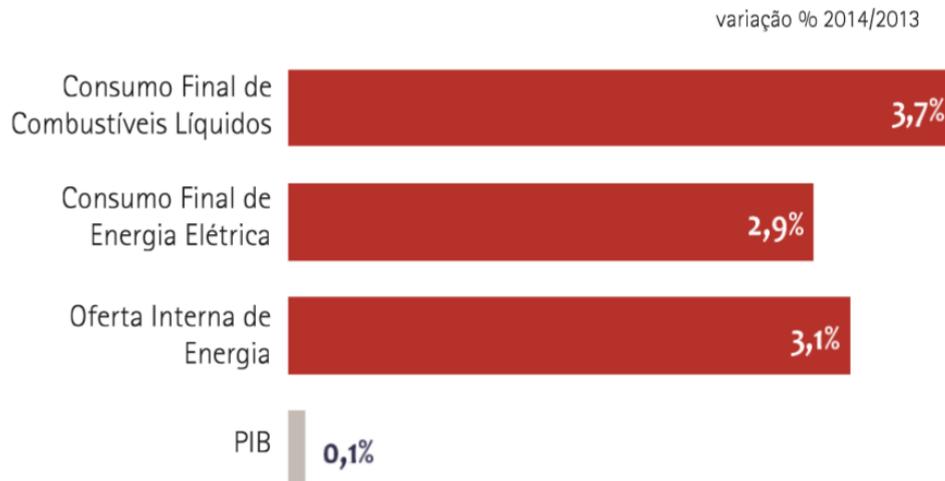


Figura 2.3 – Variação em % 2014/2013. Fonte: BEN (2015).

Para Gómez (2002), são várias as razões que motivam a utilização da biomassa para fins energéticos. Dentre elas, destaca-se o fato da biomassa constituir uma riqueza natural própria e renovável, com elevada disponibilidade e relativa facilidade de uso. Uma das principais vantagens da biomassa é que, embora com eficiência reduzida, seu aproveitamento pode ser feito diretamente por intermédio da combustão em fornos, caldeiras, etc. Para aumentar a eficiência do processo e reduzir os impactos socioambientais, tem-se desenvolvido e aperfeiçoado tecnologias de conversão mais eficientes, como a gaseificação e a pirólise (ANEEL, 2005). A biomassa possui várias vantagens, dentre elas, destaca-se o fato de que sua utilização diminui os gases causadores do efeito estufa. A maior desvantagem do uso da biomassa consiste no desperdício da matéria, ou seja, para aumentar consideravelmente o seu uso é necessário grandes quantidades e isso, em termos de preço/competitividade, faz da biomassa menos rentável do que as outras fontes de energia mais poluidoras, tais como os combustíveis fósseis.

As diversas formas de biomassa são compostas basicamente de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e minerais. A Figura 2.4 mostra os principais constituintes da biomassa e os produtos obtidos pelo processo de pirólise.

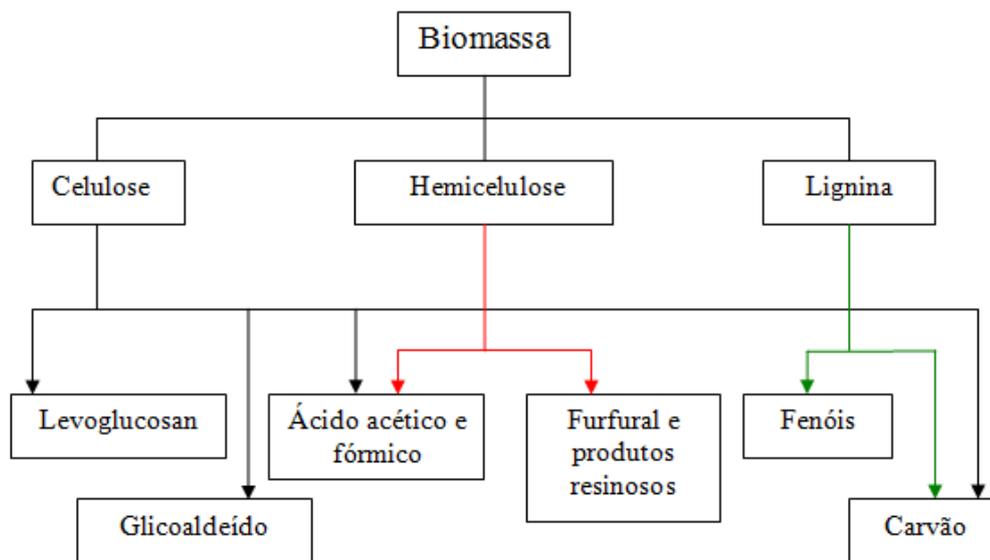


Figura 2.4 – Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa. Fonte: BRIDGWATER *et al.* (2001); MESA (2004).

A biomassa lignocelulósica é considerada um composto de fibra celulósica, construída por substâncias macromoleculares que se mantêm unidas por uma matriz constituída de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina, seus componentes majoritários, e por substâncias de baixo peso molar, como os extrativos orgânicos e os minerais inorgânicos (SANTOS, 2012, p.1005).

Para Rocha *et al.* (2004), “a composição química da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos da pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado, em decorrência da proporção dos componentes que os constituem”. A Tabela 2.1 exemplifica a variação das porcentagens dos componentes principais de uma mesma biomassa segundo vários autores.

Tabela 2.1 – Composição lignocelulósica do bagaço de cana. Fonte: adaptado de SEABRA (2008).

Biomassa	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Referência
Bagaço de Cana	44	28	23	LASER <i>et al.</i> (2002)
	39,4	24,9	23,1	US DOE (2006)
	43,5	29	24,5	PASQUINI <i>et al.</i> (2005)
	38,9	26,2	23,9	GÁMEZ <i>et al.</i> (2006)

A Figura 2.5 apresenta um esquema de constituição da biomassa. Observa-se que a hemicelulose e a lignina juntas formam uma matriz em torno da celulose, penetrando nos

espaços vazios entre as moléculas de celulose na região amorfa, que aumenta a rigidez do vegetal (FERREIRA, 2010).

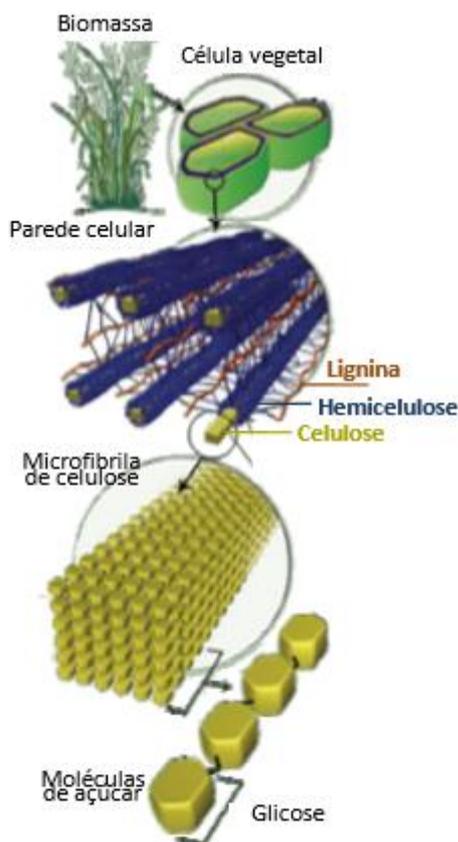


Figura 2.5 – Distribuição dos principais subcomponentes da biomassa na parede celular. Fonte: YARRIS (2009).

Sabendo que estudar os subcomponentes de uma biomassa é importante para analisar os diversos materiais lignocelulósicos, a seguir serão discutidos alguns aspectos destes subcomponentes.

## 2.1.1 A Composição química da biomassa

### 2.1.1.1 A Celulose

Segundo Collard e Blin (2014), a celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante da natureza. Ela apresenta a mesma estrutura em todos os tipos de biomassa, mudando apenas o grau de polimerização (entre 7000 e 10000).

A celulose é um homopolissacárido linear de monómeros celobiose, composto por duas unidades de  $\beta$ -glucopirranose. Todas as ligações covalentes entre os  $\beta$ -glucopirranose são



### 2.1.1.2 A Hemicelulose

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos cuja composição varia, dependendo da espécie de planta. As hemiceluloses contêm principalmente angiospermas e xilanos, gimnospérmicas e glucomananas. Os xilanos, principais componentes da hemicelulose, são compostos por uma estrutura linear de  $\beta$ - (1-4) ligados a  $\beta$ -D-xilopirranose, cujas unidades com ramos também contêm 4-O-metil- $\alpha$ -D-glicurônico, ácido  $\alpha$ -D-glicurônico e  $\alpha$ -L-arabinofuranose. As glucomananas são constituídas de uma estrutura linear de  $\beta$ -Dglucopyranose e  $\beta$ -D-manopirranose, com  $\beta$ - (1-4) e ramos contendo  $\alpha$ -D-galactopirranose. Além disso, em xilanos e glucomananas, as unidades da principal cadeia são por vezes acetilado nas posições C2 ou C3. O grau de polimerização das cadeias de hemiceluloses é geralmente inferior a 200 e, ao contrário da celulose, as hemiceluloses só são constituídas por uma fase amorfa (COLLARD e BLIN, 2014). A Figura 2.7 mostra a estrutura de alguns componentes da hemicelulose.

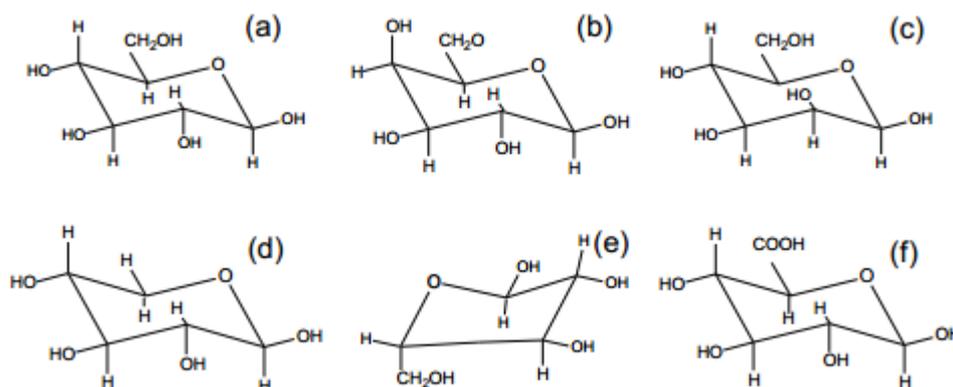


Figura 2.7 - Estrutura de alguns componentes da hemicelulose (a) Glicose, (b) Galactose, (c) Manose, (d) Xilose, (e) Arabinose, (f) Ácido Glucurônico. Fonte: FERREIRA (2014).

Assim como a celulose, só que com maior facilidade, a hemicelulose é degradada em diferentes produtos durante o processo de pirólise, dentre eles o aldeído heterocíclico chamado furfural. Por ser um produto extremamente instável, o furfural reage com os componentes fenólicos na presença dos ácidos que compõem o produto líquido da pirólise, originando substâncias poliméricas muito viscosas e escuras, insolúveis em água, que provavelmente irão compor o bio-óleo (RESENDE, 2003; MESA-PERÉZ, 2004).

A hemicelulose é também formada por uma variedade de açúcares. Sua estrutura não é cristalina e possui ramificações ao longo da cadeia principal. A hemicelulose, inicialmente considerada como produto biosintético da celulose, hoje constitui um grupo heterogêneo de

polissacarídeos com grau de polimerização menor sendo composta principalmente pelos açúcares D-xilopirranose, D-glucopirranose, D-galactopirranose, L-arabinofuranose, D-manopirranose, ácido D-glucopiranosilurônico e ácido D-galactopiranosilurônico, além de outros açúcares em pequena quantidade (ROWELL *et al.*, 2005 *apud* FIGUEIREDO, 2009).

O polímero da xilana é o principal componente da fração hemicelulósica das biomassas. Este polímero é constituído por unidades de xilose que finalmente darão origem aos produtos correspondentes a hemicelulose (KHUAD e SINGH, 1993).

Geralmente, a pirólise rápida da xilana produz maior quantidade de finos de carvão que na degradação da celulose e não são formados os produtos relativos ao mecanismo de despolimerização (PONDER e RICHARDS, 1991). No entanto, no caso da decomposição da hemicelulose, não há um mecanismo de estabilização do cátion xilosil para formação de anidrido e, assim, o cátion xilosil fica mais susceptível a mecanismos não específicos de desidratação, formando mais carvão residual do que voláteis.

### 2.1.1.3 A Lignina

A lignina é um polímero amorfo complexo tridimensional constituído por três unidades de fenilpropano: p-hidroxifenil (H), guaiacyl (G) e siringil (S). As proporções das unidades monoméricas são muito variáveis e dependem, principalmente, da espécie lignocelulósica. Essas unidades, que contêm um grupo hidroxila são ligadas por um grupo éter e diferentes ligações de carbono. Para as funções éter criadas durante a biossíntese da lignina, as cadeias alquila também contêm outros grupos, tais como álcool e ácido carboxílico (COLLARD e BLIN, 2014). A Figura 2.8 apresenta os constituintes da lignina.

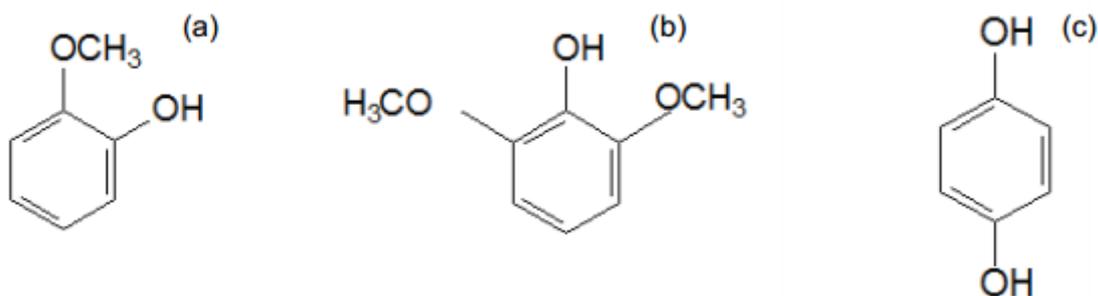


Figura 2.8 - Constituintes da lignina (a) Guaiacol, (b) Siringol e (c) Hidroquinona. Fonte: FERREIRA (2013).

Segundo Ferreira (2010), a lignina é um polímero amorfo e heterogêneo de natureza química totalmente diferente da celulose e da hemicelulose. É derivada de unidades fenilpropanóides que têm sua origem na polimerização do álcool coniferílico.

Dos subcomponentes da biomassa, a lignina é a mais complicada no aspecto dos mecanismos da pirólise e o componente mais estável termicamente. A pirólise primária da lignina começa por volta de 200°C, mas a maior parte da lignina se degrada a altas temperaturas, maiores que as de decomposição da celulose. Para Mesa-Pérez (2004), a lignina durante a pirólise é responsável pela presença de fenóis e outros compostos aromáticos no bio-óleo, além de contribuir para a formação do carvão vegetal e produtos tais como metanol e parte do ácido acético.

Collinson e Thielemans (2010), faz a seguinte afirmação sobre a lignina:

A lignina é um composto altamente complexo formado principalmente por polímeros aromáticos de unidades de fenilpropano. A lignina é um polímero tridimensional amorfo e heterogêneo, de natureza aromática proveniente da copolimerização de três alcoóis principais: álcool comarílico, álcool coniferílico e álcool sináfilico. A partir de sua decomposição, produtos como fenol, seringol, vanilina etc serão obtidos. Pode ser encontrada como componente da parede celular em todas as plantas vasculares e no tecido lenhoso da arborecente angiosperma (folhosas) e gimnosperma (coníferas) e, portanto, coexiste com a celulose. Como a lignina é em grande parte hidrofóbica e a celulose é hidrofílica, a compatibilidade é obtida através da hemicelulose, que contém duas seções hidrofílicas e hidrofóbicas. O teor de lignina em troncos de madeira varia entre 15% e 40% onde ele atua como selante de água no caule e desempenha um papel importante no transporte de água através do controle da parede celular. Além disso, é responsável por proteger as plantas contra o ataque biológico dificultando a penetração de enzima. (COLLINSON e THIELEMANS, 2010, p.1860).

#### 2.1.1.4 Extrativos e Minerais

Os extrativos são caracterizados como substâncias químicas que podem ser extraídos por solventes, não pertencendo à estrutura química da parede celular, sendo composto por terpenos, ácidos graxos, taninos, pigmentos, resinas e ceras (ÓRFÃO *et al.*, 1999; KLOCK *et al.*, 2005).

Para Mesa-Pérez (2004) os extrativos podem ser substâncias aromáticas, alifáticas, nitrogenadas, terpenos, carboidratos, esteróides e glicosídeos. Para o autor, os extrativos são responsáveis por determinar as características da biomassa e a sua quantidade depende de diversos fatores, como por exemplo, espécie da biomassa, região de procedência, etc.

A biomassa é constituída basicamente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, sendo que o enxofre pode estar presente em pequenas proporções. Algumas biomassas também contêm quantidades consideráveis de compostos inorgânicos, sendo os principais elementos encontrados: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg. A concentração na cinza destes compostos inorgânicos pode variar desde menos de 1% em madeiras macias até 15% em biomassa herbácea e resíduos agroindustriais (ROCHA, 1997).

Os minerais conhecidos tecnologicamente como cinzas são constituídos de matéria inorgânica encontrada entre as cadeias carbônicas. Em resíduos agrícolas pode-se encontrar cerca de 23% de cinzas em casca de arroz, menos de 3% no bagaço de cana ou apenas 0,7% na casca de coco (RAVEENDRAN *et al.*, 1996).

Sabe-se muito pouco a respeito do efeito das cinzas nos rendimentos durante a conversão termoquímica da biomassa. O papel catalítico desempenhado por alguns desses constituintes naturais pode ser importante. Estudos relacionados à influência dos componentes da biomassa no processo de pirólise evidenciam que as cinzas, assim como os extrativos, inibem a formação de determinados compostos durante a decomposição térmica. Desta forma, a ausência ou baixa incidência de cinzas na biomassa é uma das principais diferenças positivas entre as fontes renováveis e as não-renováveis de carbono (ANTAL, 2003 *apud* FIGUEIREDO, 2009).

Segundo Giancesella (2010), a cinza é o resíduo que fica após a ignição de uma amostra, determinada por um procedimento definitivo prescrito. Dependendo da magnitude do teor de cinzas, a energia disponível do combustível é reduzida proporcionalmente. Em um processo de conversão termoquímica, a composição química das cinzas pode apresentar sérios problemas operacionais, ou seja, uma fase líquida pode ser formada a temperaturas elevadas e pode reduzir a taxa de transferência da planta, resultando em altos custos operacionais.

Os extrativos são substâncias passíveis de serem removidas através do uso de solventes orgânicos, como o etanol, a acetona e o diclorometano. Normalmente, os extrativos são encontrados em maior quantidade na casca e em menor proporção em outras biomassas existentes. Dentre os principais compostos extrativos, podem ser destacados os compostos terpênicos, alifáticos (resinas, ácidos graxos etc.) e fenólicos que compõem os taninos e flavanóides (FIGUEIREDO, 2009).

### **2.1.2 Os mecanismos de conversão dos componentes da biomassa**

Durante o aquecimento da biomassa, as diferentes ligações químicas dentro dos polímeros são quebradas, o que resulta na liberação de compostos voláteis e em reações de rearranjo na matriz de resíduo. Estas reações são consideradas como mecanismos primários (VAN DE VELDEN *et al.*, 2010; HOSOYA *et al.*, 2007). Em seguida, após a sua formação, alguns compostos voláteis são instáveis e podem ser submetidos às conversões adicionais nomeadas de reações secundárias.

Segundo Gómez (2002), a composição química da biomassa apresenta um papel muito importante na distribuição dos produtos da pirólise. Cada material exhibe uma

característica particular quando é pirolisado devido à proporção dos componentes que os constituem.

A Tabela 2.2 mostra os produtos obtidos pela decomposição dos principais componentes. O produto mais abundante proveniente da degradação da celulose corresponde a levoglucosana, já o resultado da degradação da hemicelulose são o furfural e produtos resinosos. A decomposição da lignina resulta em fenóis e carvão (VIEIRA *et al.*, 2014).

Tabela 2.2 – Possíveis produtos obtidos a partir da decomposição térmica dos componentes da biomassa. Fonte: FIGUEIREDO (2009).

<b>Componentes</b>	<b>Produtos</b>
<b>Celulose</b>	$CH_2O_2 + C_2H_4O_2 + C_6H_6O$ (ácido fórmico + ácido acético + fenol)
<b>Hemicelulose</b>	$C_5H_4O_2 + C_4H_4O + C_2H_4O_2 + CH_2O_2$ (furfural + furano + ácido acético + ácido fórmico)
<b>Lignina</b>	$C_8H_8O_3 + C_9H_{10}O_4 + C_6H_6O + C_7H_8O$ (vanilina + siringaldeído + fenol + cresol)

### 2.1.2.1 Mecanismos primários

Os principais constituintes da biomassa são biopolímeros. Conforme a literatura, a sua conversão primária apresenta características comuns e podem ser descritas por três vias principais, dependendo da natureza das ligações químicas que são quebradas. Existem mais termos comumente usados para caracterizar estas vias, os quais são apresentados na Figura 2.9, como a formação de carvão, a despolimerização e a fragmentação (VAN DE VELDEN *et al.*, 2010; MAMLEEV *et al.*, 2009; LU *et al.*, 2009; HOSOYA *et al.*, 2009; COLLARD *et al.*, 2012).

Diversos trabalhos são encontrados na literatura detalhando os mecanismos de cada componente. Quase todos descreveram que a composição lignocelulósica e suas interações influenciam na estabilidade térmica dos polímeros e também na distribuição dos produtos obtidos, o que sugere que estudar a conversão individual de cada componente não permite prever com precisão o rendimento real obtido na pirólise da biomassa lignocelulósica (COLLARD e BLIN, 2014; COUHERT *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2011).

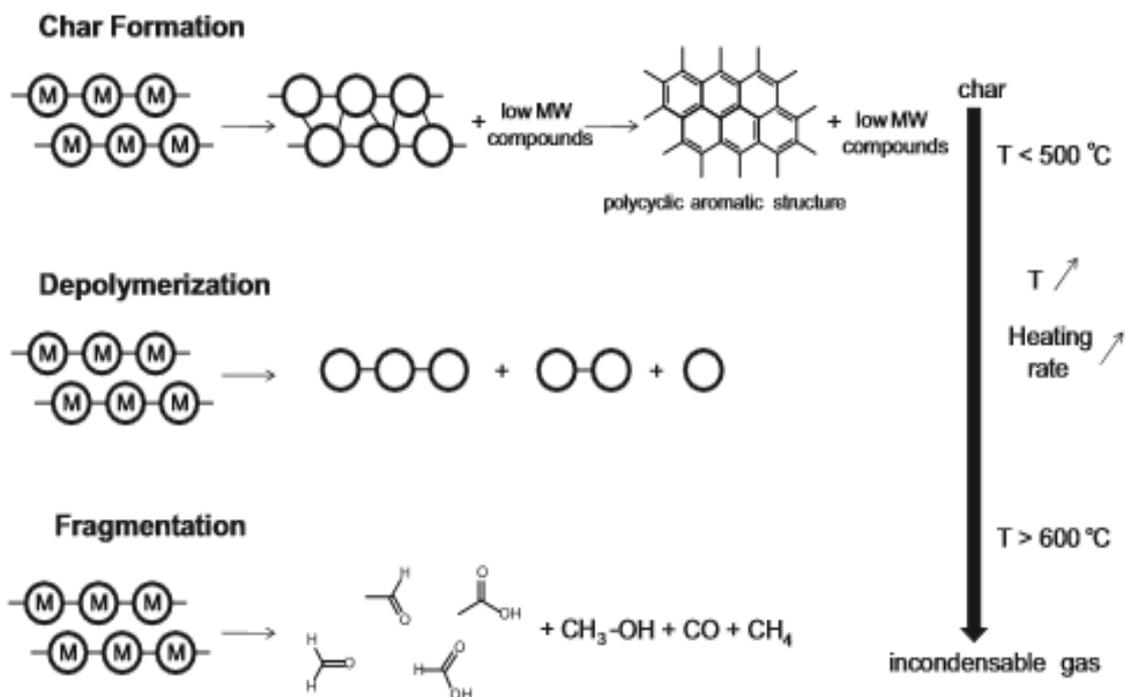


Figura 2.9 – Mecanismos primários da conversão dos constituintes da biomassa (M: monomer; MW: molecular weight). Fonte: COLLARD e BLIN (2014).

### 2.1.2.2 A formação de *char*

Segundo Collard e Blin (2014), a formação de carvão consiste na conversão de biomassa em um resíduo sólido que apresenta uma estrutura de policíclicos aromáticos. As principais etapas desta via são a formação de anéis de benzeno e a combinação destes anéis policíclicos numa estrutura.

### 2.1.2.3 A despolimerização

A despolimerização consiste na quebra das ligações entre as unidades de monômeros dos polímeros. Depois de cada ruptura, as reações de estabilização das duas extremidades da cadeia ocorrem desta vez de forma renovada (MAMLEEV *et al.*, 2009; SCHEIRS *et al.*, 2001). Os resultados de despolimerização em um decréscimo no grau de polimerização das cadeias antes de as moléculas produzidas tornam-se voláteis (MAMLEEV *et al.*, 2009). Estas moléculas, que são condensáveis à temperatura ambiente são mais frequentemente encontradas na fração líquida na forma de derivados de monômero, dímero ou trímero (MULLEN e BOATENG, 2011).

#### 2.1.2.4 A fragmentação

A fragmentação consiste na articulação de muitas ligações covalentes do polímero, mesmo dentro das unidades de monômero, e os resultados na formação de gás incondensáveis é de uma diversidade de pequenos compostos orgânicos de cadeia que são condensáveis à temperatura ambiente (VAN DE VELDEN *et al.*, 2010).

A Tabela 2.3 mostra os produtos obtidos durante a conversão da biomassa. É possível observar que a decomposição da lignina na temperatura abaixo de 400°C não resulta em nenhum produto, visto que sua degradação nesta temperatura ainda está no início.

Tabela 2.3 – Produtos obtidos dos constituintes da biomassa no mecanismo primário. Fonte: COLLARD e BLIN (2014). LG: levoglucosana; 5-HMF: 5-hidroximetilfurfural; HAA: hidroxiacetaldeído; HA: hidroxiacetona; AA: acetaldeído.

	Formação de Char		Despolimerização	Fragmentação
	T<400°C	T>500°C		
Celulose	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	LG, 5-HMF, Furfural	CO, CO <sub>2</sub> , HAA, HA, AA
Hemiceluloses	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	Furfural LG, Levomannosana, Furfural	CO <sub>2</sub> , Ácido Acético, CH <sub>3</sub> OH, Ácido Fórmico, CO, HAA, HÁ
Lignina	–	CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	Guaiacol, Catecol, Cresol, Fenol	Formaldeído, CO, CO <sub>2</sub> , Ácido Acético, CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>4</sub>

#### 2.1.2.5 Mecanismos secundários

Quando os compostos voláteis liberados não são estáveis sob condições de temperatura do reator, podem então sofrer reações secundárias. As reações, tais como fissuras, (VAN DE VELDEN *et al.*, 2010) ou a recombinação (MORF *et al.*, 2002).

As reações de craqueamento consistem na quebra de ligações químicas dentro dos compostos voláteis, resultando na formação de moléculas com menor peso molecular (EVANS e MILNE, 1987).

A recombinação (ou recondensação) consiste na ligação de compostos voláteis para se obter uma molécula de peso molecular mais elevado, o que, por vezes, já não é volátil nas condições de temperatura do reator (HOSOYA *et al.*, 2007). Quando a recombinação

acontece dentro dos poros do polímero, esta reação pode originar a formação de um *char* secundário (WEI *et al.*, 2006).

## 2.2 As biomassas de estudo

### 2.2.1 Baru

Para Sano *et al.* (2004) o baru (*Dipteryx alata* Vog.), árvore da família Leguminosae-Papilionoideae disseminada no Bioma Cerrado, faz parte do grupo das espécies nativas, usada pela população regional como fonte de renda familiar. É uma das espécies mais promissoras para cultivo, devido a seu uso diversificado, alta taxa de germinação de sementes e de estabelecimento de mudas. A árvore do baru possui uma vida útil em torno de 60 anos e tem sua primeira frutificação com cerca de 6 anos. Para efeitos práticos, no que diz respeito à utilização comercial, apresenta uma safra produtiva a cada 2 anos (CARRAZA e D'ÁVILA, 2010).

O barueiro produz de 500 a 3.000 frutos por planta, com tamanho variando de 5 a 7 cm de comprimento por 3 a 5 cm de diâmetro. A cor da casca, quando maduro, é amarronzada, assim como a polpa. O peso varia de 26 a 40 g. Cada fruto possui uma semente (amêndoa) de cor marrom-claro ou marrom-escuro. O peso de 100 amêndoas atinge cerca de 150 g. A amêndoa é rica em calorias e proteínas. A polpa é rica em proteína, aromática, muito consumida pelo gado e animais silvestres.

O baru é uma árvore com altura média de 15 m, podendo alcançar mais de 25 m em solos mais férteis. A copa pode ser alongada ou larga, de 6 a 11 m de diâmetro. A casca do tronco possui cor cinza-claro, mudando para a cor creme depois da queda das placas.

O baru é um fruto marrom, de casca fina, com cerca de 5 cm de comprimento, produzido pelo baruzeiro nos meses de setembro a outubro. Esse fruto envolve uma amêndoa dura e comestível, de sabor parecido com o do amendoim, que atrai homens e animais nessas épocas do ano. O fruto apresenta alto valor nutricional, com cerca de 26% de teor de proteínas, o que o coloca acima do coco-da-bahia em termos nutritivos. Quando maduros, servem de complemento nutricional para os rebanhos de gado nos períodos de estiagem. A amêndoa pode ser consumida crua, mas quando torrada emprega-se no preparo de paçoquinha, rapadura e pé-de-moleque. Além disso, pode substituir a castanha-de-caju.

A população utiliza, ainda, o óleo extraído da amêndoa para aromatizar fumo e como anti-reumático. Também se lhe atribuem propriedades afrodisíacas, por ter sabor parecido

com o do amendoim. É crença popular que nas épocas em que o baru é colhido ocorre um aumento no número de mulheres grávidas.

A polpa do baru é consumida fresca ou em forma de doces, geléias e licores, podendo ser utilizada para sorvetes. A amêndoa é consumida torrada ou em forma de doces e paçoca. O óleo, obtido por meio do processamento das amêndoas, é utilizado na alimentação humana de maneira variada. Sua madeira apresenta alta durabilidade e pode ser utilizada para confecção de mourões.

A castanha do baru possui grande riqueza energética, além de vitaminas, sais minerais e gordura vegetal. São ricas em fibras, potássio, proteína, lipídio, fósforo, magnésio, vitamina C e cálcio.

A madeira é de alta densidade, durável e é utilizada para cercas. Tanto a polpa quanto a semente são comestíveis e ricas em calorias e sais minerais. A polpa é ingerida pelo gado servindo de complemento alimentar na seca. Os frutos são consumidos por vários mamíferos silvestres como morcegos, macacos e roedores.

O óleo extraído da semente possui alto teor em ácido oleico e linoleico, de grande utilização na indústria alimentícia e farmacêutica. A celulose da madeira tem maior resistência à tração e ao esticamento do que a de eucalipto, mas seu papel é de qualidade inferior.



Figura 2.10 – Fruto do Baru. Fonte: CERRATINGA.

Em resumo, o baruzeiro surge como uma nova fonte de renda em diversas comunidades do Centro-Oeste, sobretudo em Goiás e Mato Grosso do Sul. Para as várias famílias existentes nas comunidades produtoras, esta é uma ótima fonte de renda complementar, pois exige baixo investimento e pouca mão-de-obra. Isto é particularmente importante em uma região onde boa parte da população é de pequenos produtores, donos de escassos quinhões de terra, onde se planta apenas o essencial.

### 2.2.2 Jatobá

O jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.) é encontrado na Amazônia, na Mata Atlântica, no Pantanal e no Cerrado, com ocorrências do Piauí até o Paraná. A origem de seu nome vem do tupi e quer dizer “árvores com frutos duros”. No passado, foi muito utilizada pelos povos indígenas em momentos de meditação. Assim, o jatobazeiro passou a ser considerado um patrimônio sagrado brasileiro. Apesar de apresentar um crescimento lento, a árvore pode chegar normalmente até 15 metros de altura, tendo registros de até 40 metros, apresentando um tronco de diâmetro de quase um metro. Sua madeira é bastante utilizada para construção em vigas, portas, tacos, tábuas, além de ser empregada em objetos de arte, peças decorativas e móveis de luxo. Por esse motivo é considerada uma das madeiras mais valiosas do mundo, segundo o ISPN – Instituto Sociedade, População e Natureza.

Uma árvore de jatobá, geralmente, não produz frutos todos os anos. Enquanto algumas árvores produzem pouco, outras chegam a produzir até 2.000 frutos, mas a média é de 800 frutos por árvore. A casca de jatobá possui aproximadamente 40% de água em sua composição (EMBRAPA CERRADOS).



Figura 2.11 – Tronco da árvore de Jatobá. Fonte: CERRATINGA.

Os frutos em todas as espécies são muito semelhantes, variando um pouco apenas no tamanho. Consiste numa vagem (legume) indeiscente (que não se abre sozinha), de forma subcilíndrica, de 7-20 cm de comprimento, com uma casca (exocarpo) dura e quebradiça, de cor variando do marrom ao vermelho-acastanhado. Contém 1-6 sementes duras envoltas por uma polpa seca, farinácea, adocicada, comestível, de sabor e cheiro muito característicos. A extração consiste na quebra do fruto com martelo ou bastão de madeira. A retirada do endocarpo farináceo é feita com uma faca, seguida pela maceração das sementes, em água corrente sobre peneira. O teor de água das sementes varia de 9 a 12%. Em média, 1000

sementes pesam 4-5kg, mas podem variar de 2 a 6kg e, por conseguinte, 1kg de sementes pode conter 166 a 500 unidades.

Pelo ferimento de seu tronco fornece uma resina conhecida como “jutaicica” ou “copal” empregada na indústria de vernizes. Seu tronco também fornece madeira dura incorruptível, pesada (densidade média de 0,95 g/cm<sup>3</sup>), de cor vermelho-pardacenta, muito durável quando fora do chão, utilizada para construção pesada, esteios, vigas, assoalhos, carrocerias, móveis, tonéis, etc. Sua casca fornece corante amarelo. Sua resina, folhas e sementes são utilizadas na medicina caseira.

A polpa das sementes é rica em cálcio e magnésio e além de fornecer alimento a fauna, é ótima para alimentação humana. Seus frutos são comercializados em feiras regionais de todas as regiões onde ocorre esta planta. A polpa é consumida “in natura” e na forma de geléia, licor e farinhas para bolos pães e mingaus.

A madeira é empregada na construção civil, como ripas, caibros, vigas, para acabamentos internos, como marcos de portas, tacos, e tábuas para assoalhos, para confecção de artigos de esportes, cabos de ferramentas, peças torneadas, esquadrias e móveis. A árvore, de fácil multiplicação, não pode faltar na composição de reflorestamentos heterogêneos e na arborização de parques e jardins. Os frutos contêm uma farinha comestível e muito nutritiva, consumida tanto pelo homem como pelos animais silvestres.

Os usos medicinais registrados para o jatobá-do-cerrado são no tratamento de problemas respiratórios, como expectorante, vermífugo, para dores no estômago, no peito e nas costas, pode estimular o apetite, no combate de problemas nos rins e vias urinárias, fígado, infecção intestinal e como cicatrizante. As folhas e a casca possuem um grupo de substâncias (terpenos e fenólicos) com propriedades antifúngicas, antibacterianas, moluscidas comprovadas em vários estudos, o que valida as histórias de ambas espécies no uso contra vários males.

### 2.2.3 Pequi

O pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*) faz parte de uma das famílias de espécies vegetais mais importantes do Cerrado, pertencente à família *Caryocaraceae* e ao gênero *Caryocar*. É uma espécie que ocorre no cerrado, sendo explorada de forma predominantemente extrativa. Segundo o Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN, 2010), o fruto do pequi normalmente possui de 1 a 4 caroços, onde o caroço é composto por um endocarpo lenhoso com inúmeros espinhos, contendo internamente a castanha envolta

por uma polpa de coloração amarela intensa, carnosa, com sabor diferenciado e com alto teor em óleo.

A produção do pequi, para mudas produzidas a partir de sementes, inicia-se de 4 a 5 anos pós plantio. O rendimento de óleo da polpa é de 30 a 40% em peso do fruto. Em 1 ha, tem-se, aproximadamente, uma produtividade de 1.200 caixas de fruto por ano. Cada hectare de plantação produz até 3.200 litros de óleo e cada planta fornece, em média, 6.000 frutos por ano (AGEITEC – Agência Embrapa de Informação Tecnológica).

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2014) o pequi tem ocorrência nos seguintes estados: Bahia, Ceará, Goiás, Maranhão, Piauí, Rio de Janeiro, São Paulo, Tocantins, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Pará e Distrito Federal. Com ciclo de vida estimado de aproximadamente 50 anos, o pequi atinge até 10 m de altura. Sua fase reprodutiva se inicia a partir do oitavo ano, com floração ocorrendo normalmente entre os meses de setembro e novembro. A frutificação acontece de outubro a fevereiro, produzindo frutos por 20 a 40 dias em média (OLIVEIRA e SCARIOT, 2010).

No Brasil existem algumas cooperativas para que os catadores agreguem valor ao produto. Produtos como, doces, lascas de pequi, óleo e castanha são processados e adquirem preços mais elevados tornando-se mais rentáveis. O Estado de Minas Gerais tem a Cooperativa dos Pequenos Produtores Rurais e Catadores de Pequi do Japonvar (COOPERJAP) e a Cooperativa dos Agricultores Familiares e Agroextrativistas Grande Sertão. Já o Estado de Mato Grosso, conta com a Cooperativa Mista dos Produtores Rurais de Poconé Ltda (COMPRUP) (MORAES, 2013).

Segundo a CONAB (2014), o preço recebido pelos extrativistas pelo óleo de pequi no estado do Ceará em outubro de 2014 foi de R\$50,67/litro.

De acordo com o estudo de Vera *et al.* (2005), sobre caracterização física de frutos do pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*) no estado de Goiás, o período de safra desse fruto ocorre geralmente nos meses de setembro a fevereiro. Na análise dos frutos, realizada neste estudo, foi possível aos pesquisadores observar que o peso médio dos frutos foi em torno de 120 g. A casca do fruto correspondeu a 82% do fruto, o endocarpo 4,6%, a polpa 7% e a amêndoa 1%. Em relação ao peso unitário dos frutos, foi possível observar que os valores obtidos ficaram na faixa entre 50-250 g, a casca de 20-117 g, a amêndoa de 2-4 g e a polpa apresentou um peso médio de 8,14 g.

A Tabela 2.4 apresenta a quantidade de pequi produzida e o seu valor. É possível observar que de 2012 para 2013 houve um aumento considerável do valor devido a baixa produção.

Tabela 2.4 - Série de Produção e Valor da Amêndoa do Pequi. Fonte: IBGE (Produção da Extração Vegetal e da Sivicultura - PEVS).

<b>Ano</b>	<b>Quantidade Produzida (kg)</b>	<b>Valor (R\$/Kg)</b>
2008	5531	1,23
2009	5869	1,49
2010	5786	1,85
2011	7047	1,57
2012	939	2,61
2013	1544	4,21

A Tabela 2.5 apresenta as principais características físicas do pequi. No caso do caroço, é possível perceber que o seu rendimento por fruto é de quase 30%.

Tabela 2.5– Características Físicas do Pequi. Fonte: Central do Cerrado.

<b>Parâmetros</b>	<b>Média</b>
Peso por fruto (g)	76,41
Peso do caroço por fruto (g)	30,75
Rendimento de caroço (%)	28,81
Peso de polpa por fruto (g)	7,41
Rendimento de polpa (%)	8,98

A Figura 2.12 mostra o fruto do pequi, enquanto a Figura 2.13 apresenta as possibilidades para uso do caroço de pequi. No presente trabalho o endocarpo com espinhos será usado através de tecnologias de conversão para produção de energia.



Figura 2.12 - Fruto do pequi. Fonte: CENTRAL DO CERRADO.

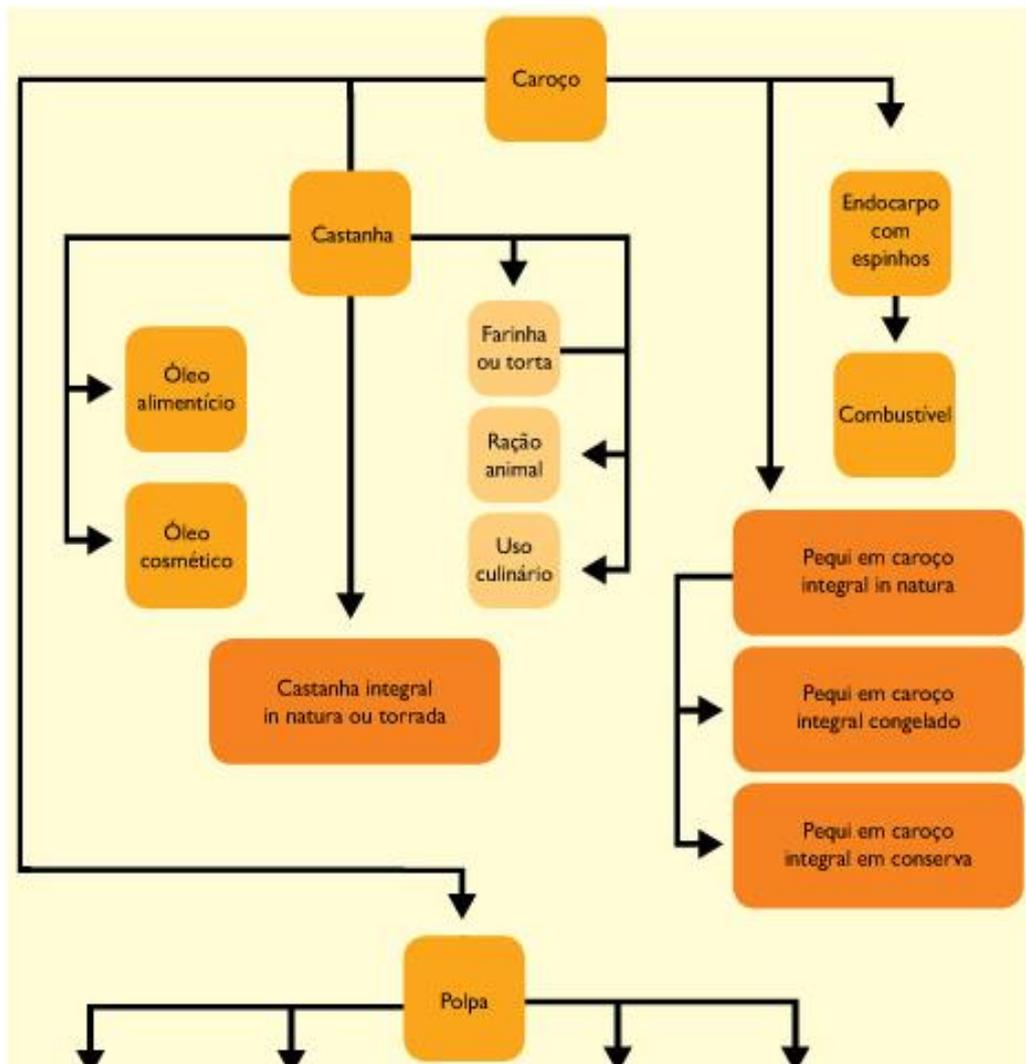


Figura 2.13 – Fluxograma do uso do caroço de pequi. Fonte: Central do Cerrado.

### 2.3 As tecnologias de conversão

O aproveitamento da biomassa pode ser feito por meio da combustão direta (com ou sem processos físicos de secagem, classificação, compressão, corte/quebra etc.), de processos termoquímicos (gaseificação, pirólise, liquefação e transesterificação) ou de processos biológicos (digestão anaeróbica e fermentação). A Figura 2.14 apresenta os principais processos de conversão da biomassa em energéticos (ANEEL, 2005).

Os produtos provenientes de biomassa e de seus resíduos podem ainda ser convertidos em uma valiosa forma de energia, através desses processos (BRIDGWATER, 2011). Os processos mecânicos não são exatamente um processo de conversão, uma vez que eles não alteram o estado físico da biomassa, apesar disso podem aumentar o valor comercial da biomassa. Como exemplos de processos mecânicos tem-se compactação de resíduos, moagem ou picagem e extração mecânica de óleos (BRIDGWATER, 2006).

A combustão é um processo termoquímico que envolve várias reações radicalares mediante as quais o carbono e o hidrogênio, presentes no combustível, reagem com o oxigênio formando  $\text{CO}_2$ , água e liberando energia. A combustão da biomassa é uma tecnologia comercial que ainda está em desenvolvimento, sendo concentrada em resolver problemas de estocagem de resíduos (KOPPEJAN, 2009). É muito aplicada para fins energéticos em caldeiras e turbinas, como por exemplo, no processo de cogeração de energia em usinas de cana de açúcar. Para a ANEEL (2005), um dos maiores problemas da combustão direta é a alta umidade (20% ou mais no caso da lenha) e a baixa densidade energética do combustível (lenha, palha, resíduos et.), o que dificulta o seu armazenamento e transporte.

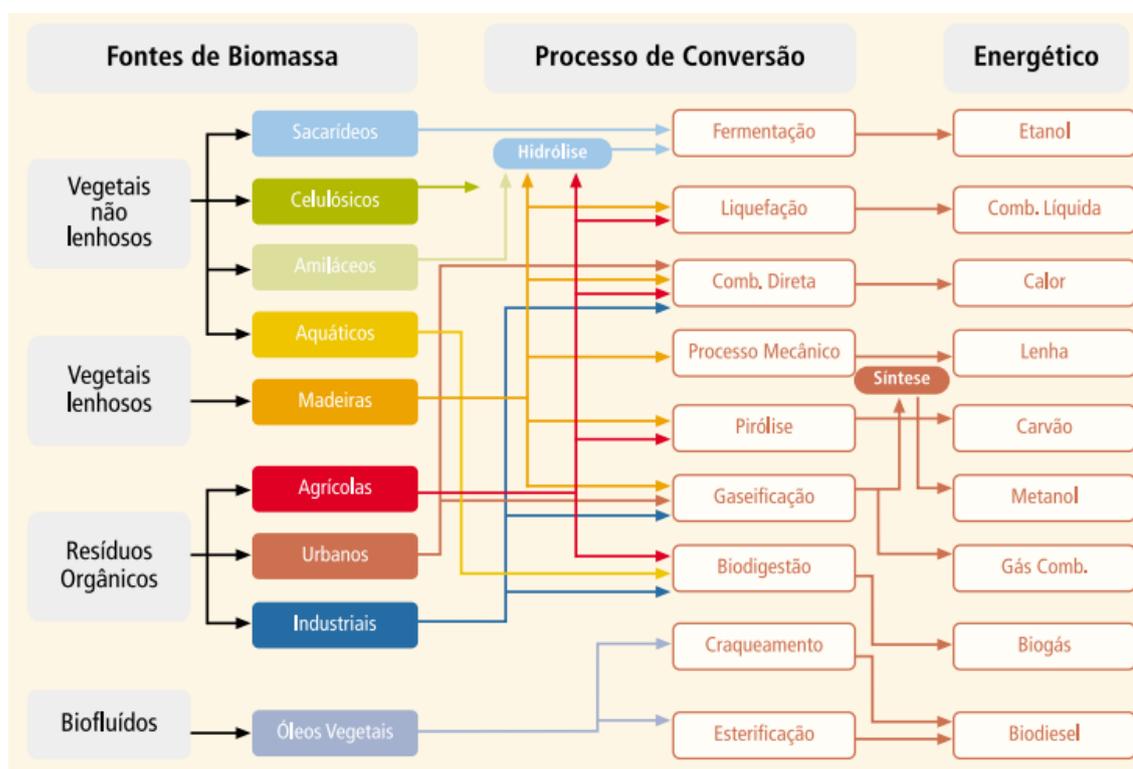


Figura 2.14 – Diagrama esquemático dos processos de conversão da biomassa. Fonte: ANEEL (2005).

Os processos de liquefação e pirólise da biomassa são os que proporcionam produtos diretamente em forma líquida. A liquefação é a transformação da biomassa em produtos líquidos através de um processo a altas pressões e moderadas temperaturas (HUBER, 2006). O bio-óleo produzido na liquefação possui menor teor de oxigênio e maior viscosidade em relação ao bio-óleo de pirólise, entretanto, o processo de liquefação é mais complexo e possui maior custo de implantação do que o de pirólise (BRAGA, 2012).

A pirólise ou carbonização é o mais simples e o mais antigo processo de conversão de um combustível em outro de melhor qualidade e conteúdo energético (carvão,

essencialmente). O processo consiste em aquecer o material original (normalmente entre 300°C e 500°C), na quase ausência de ar, até que o material volátil seja retirado. O principal produto final (carvão) tem uma densidade energética duas vezes maior do que aquela do material de origem e queima em temperaturas muito mais elevadas. Além de gás combustível, a pirólise produz alcatrão e ácido piro-lenhoso (ANEEL, 2005).

Nos processos de pirólise rápida, sob temperaturas entre 800°C e 900°C, cerca de 60% do material se transforma num gás rico em hidrogênio e monóxido de carbono (apenas 10% de carvão sólido), o que a torna uma tecnologia competitiva com a gaseificação. Todavia, a pirólise convencional (300°C a 500°C) ainda é a tecnologia mais atrativa, devido ao problema do tratamento dos resíduos, que são maiores nos processos com temperatura mais elevada (RAMAGE e SCURLOCK, 1996).

A gaseificação é um processo de termo conversão que transforma combustíveis sólidos ou líquidos em uma mistura combustível de gases, por meio de oxidação parcial e elevada temperatura (BRIDGWATER, 2012). O gás resultante é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio, metano, dióxido de carbono e nitrogênio, cujas proporções variam de acordo com as condições do processo, particularmente se é ar ou oxigênio que está sendo usado na oxidação (BRIDGWATER, 2004). A gaseificação e a pirólise muitas vezes são consideradas variações de um mesmo processo (BRIDGWATER, 2001).

A relação entre a quantidade de material de origem e a de carvão (principal combustível gerado) varia muito, de acordo com as características do processo e com o teor de umidade do material de origem. Em geral, são necessárias de quatro a dez toneladas de lenha para a produção de uma tonelada de carvão. Se o material volátil não for coletado, o custo relativo do carvão produzido fica em torno de dois terços daquele do material de origem (considerando o conteúdo energético) (ANEEL, 2005).

Nos processos mais sofisticados, costuma-se controlar a temperatura e coletar o material volátil, visando melhorar a qualidade do combustível gerado e o aproveitamento dos resíduos. Nesse caso, a proporção de carvão pode chegar a 30% do material de origem. Embora necessite de tratamento prévio (redução de acidez), o líquido produzido pode ser usado como óleo combustível (ANEEL, 2005).

Gaseificação e pirólise podem aumentar em muito o aproveitamento de energia quando comparado à combustão. Durante a gaseificação, moléculas simples ( $H_2$ , CO) são produzidas enquanto a biomassa é convertida em gás. A pirólise oferece uma rota rápida de craqueamento da estrutura polimérica da biomassa com altos rendimentos de produtos líquidos que são a fonte valiosa de produtos (GARCIA-PÉREZ, 2002).

Entre as opções anteriores, a pirólise tem algumas vantagens como alta eficiência em fase de transformação (bio-óleo com rendimento de até 70%), baixo investimento e produção distribuída de produtos (OASMAA, 1999).

### 2.3.1 Pirólise

A pirólise de biomassa pode ser descrita como a decomposição térmica direta dos componentes orgânicos em ausência parcial ou total de oxigênio para produzir uma série de produtos úteis - derivados líquidos, sólidos e gases combustíveis (KLASS, 1998). Jahirul *et al.* (2012) descrevem que a pirólise envolve a decomposição térmica de polímeros orgânicos que liberam vapores de vários compostos de baixo peso molecular, produzindo resíduo sólido rico em carbono, chamado de bio-carvão ou carvão.

Para Bridgwater *et al.* (2008), a pirólise é um processo físico-químico no qual a biomassa é aquecida a temperaturas relativamente baixas (500 a 800°C) em atmosfera não-oxidante, dando lugar à formação de um resíduo sólido rico em carbono (carvão) e uma fração volátil composta de gases e vapores orgânicos condensáveis (licor pirolenhoso). As proporções desses compostos dependem do método de pirólise empregado, dos parâmetros do processo e das características do material a ser tratado.

É importante esclarecer que a pirólise é um processo de conversão térmica que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio. Mais apropriadamente a pirólise é um processo de oxi-redução, o qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto a outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários combinam entre si para formar moléculas mais complexas, tais como ésteres, produtos poliméricos etc (ROCHA *et al.*, 2004; MESA-PÉREZ, 2004; GOMÉZ, 2002).

A pirólise convencional consiste na lenta degradação térmica dos componentes da biomassa, sendo sua maioria polímeros, na ausência de oxigênio. A pirólise lenta tem sido tradicionalmente usada para a produção de carvão vegetal, mas vários estudos detalhados sobre a pirólise de biomassa, a partir dos anos 1970, têm levado a proporção desejada dos produtos obtidos através do controle das variáveis (STEVENS, 1994).

A pirólise em curto tempo de residência (*flash*, rápida, ultra) e temperaturas moderadas pode proporcionar até 70%, em peso, de rendimento de produtos líquidos (BRIDGWATER e PONTE, 1991).

A pirólise pode ser realizada em ausência completa do agente oxidante ou em uma quantidade mínima. A prática de empregar ar na realização da pirólise tem crescido, visto que

ao alimentar o ar numa quantidade abaixo da estequiométrica, ocorre combustão em apenas uma pequena parte da biomassa e, assim, o calor desprendido na reação de combustão é utilizado para manter a temperatura do reator constante, enquanto se processam as reações relativas à pirólise (BIOWARE).

Segundo Rocha *et al.* (2004), os produtos formados durante a pirólise, a saber, finos de carvão, gases, e os voláteis (extrato ácido e bio-óleo), possuem alto poder calorífico e têm tido várias aplicações, tanto na indústria química quanto na geração de energia.

O reator químico é o elemento principal nos processos químicos aplicados. É importante o conhecimento de aspectos relativos a cinética química, termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa no interior do reator, pois as características de qualidade dos produtos dependem de seus parâmetros de operação. No caso da pirólise, as diferentes condições operacionais do processo dão origem a diversos tipos de pirólise em que se pode maximizar um produto em detrimento dos outros, a saber: pirólise lenta (carbonização), pirólise rápida (liquefação), pirólise à vácuo, pirólise ablativa, pirólise *flash* (gaseificação) (ROCHA *et al.*, 2004, p.6).

A pirólise rápida é caracterizada por altas taxas de aquecimento, numa temperatura final de pirólise moderada, com baixo tempo de residência da fase gasosa e da biomassa no reator. Ao entrar em contato com o gás, a partícula de biomassa é, então, aquecida até que a pressão de vapor dos voláteis contidos nela é alcançada e, assim, cria-se um fluxo de voláteis na direção radial de encontro à superfície da partícula. O baixo tempo de residência do gás evita que os compostos orgânicos primários sofram reações secundárias e, assim, a fração de óleo pirolítico é maximizada. Para tal, o reator de pirólise rápida deve favorecer o contato entre fluido e a partícula (MESA-PÉREZ, 2004).

Nos mecanismos de reações da pirólise a baixa velocidade de aquecimento, pode-se distinguir a seguinte sequência de fenômenos:

- A aproximadamente 160°C ocorre a eliminação quase total da umidade;
- Entre 200 e 280°C decompõem-se a maior parte das hemiceluloses, gerando predominantemente produtos voláteis (CO, CO<sub>2</sub> e vapores condensáveis);
- Na faixa de 280 a 500°C, a celulose, que já experimentou algumas transformações químicas, decompõe-se a uma velocidade maior, atingindo um máximo em torno dos 320°C. Os produtos de decomposição são, principalmente, vapores condensáveis. Neste intervalo de temperatura, a lignina, que sofreu mudanças em sua estrutura (perdeu o grupo –OCH<sub>3</sub>), começa a emitir quantidades significativas de vapores condensáveis a temperaturas superiores a 320°C (SÁNCHEZ, 2003).

Muitas reações ocorrem durante a pirólise, sendo os produtos a água, óxidos de carbono, outros gases, carvão, compostos orgânicos (que têm um peso molecular médio inferior aos precursores imediatos), alcatrões e polímeros. Quando a celulose é lentamente aquecida entre 250 a 270°C, uma grande quantidade de gás é produzida, que consiste principalmente de dióxido de carbono e monóxido de carbono. A Tabela 2.6 apresenta a variação dos produtos da pirólise em função do aumento da temperatura (NIKITIN *et al.*, 1962).

Tabela 2.6 – Composição dos gases formados em pirólise lenta. Fonte: Adaptado de (NIKITIN *et al.*, 1962, citado por KLASS, 1998).

Processos	Temperatura (°C)	H <sub>2</sub> (mol %)	CO (mol %)	CO <sub>2</sub> (mol %)	HCs (mol %)
Eliminação da água	155-200	0	30,5	68	2
Evolução dos óxidos de carbono	200-280	0,2	30,5	66,5	3,3
Início da evolução dos hidrocarbonetos	380-500	7,5	12,3	31,5	48,7
Dissociação	500-700	48,7	24,5	12,2	20,4
Evolução do hidrogênio	700-900	80,7	9,6	0,4	8,7

Segundo Klass (1998), inicialmente são emitidas pequenas quantidades de hidrogênio e hidrocarbonetos e, grandes quantidades de óxidos de carbono. A produção de hidrocarbonetos aumenta com o aumento da temperatura até que a produção de hidrogênio torne-se a principal, acima de 500°C. Além da pirólise lenta, tem-se também a pirólise rápida, onde o principal objetivo é a obtenção de gases e líquidos. A pirólise rápida também é conhecida pelos nomes de *flash* ou *ultra* (CORTEZ, 1997; SÁNCHEZ, 2003).

Em primeiros trabalhos sobre os mecanismos e cinética da pirólise de biomassa, a medição da variação de peso, como uma função do tempo durante um período de 1000 horas durante a pirólise de celulose pura, a temperaturas de até 260°C, em vácuo, conduziu a um mecanismo de múltiplos passos consistentes com os dados experimentais (BROIDO, 1976). Foi proposto um mecanismo de dois caminhos, um que envolveu despolimerização e conduziu a produtos completamente voláteis, e, outro que implicou em uma sequência que levam para formação de *char*. Atualmente, a maioria dos pesquisadores afirmam, pelo menos, a existência de duas vias para a pirólise de celulose. Uma delas envolve a desidratação e

reações de carbonização via anhydrocellulose para formar alcatrões, óxidos de carbono e água, enquanto a outra envolve a despolimerização e volatilização através do levoglucosano para formar os combustíveis voláteis (ZAROR e PYLE, 1982; ANTAL e VARHEGYI, 1995). A primeira via ocorre a temperaturas mais baixas e as reações de desidratação são dominantes. A segunda via resulta na formação de espécies oligoméricas bem como os seus produtos de degradação, que entram imediatamente na fase de vapor (ANTAL *et al.*, 1996).

Como já foi descrito anteriormente, o processo de pirólise pode ser dividido em dois grupos principais, de acordo com a taxa de reação: pirólise lenta e pirólise rápida. A pirólise rápida é operada a taxas de aquecimento extremamente altas para maximizar a produção de gases e/ou líquidos. Em taxas de aquecimento muito baixas, o processo é chamado pirólise lenta. Em ambos os casos, a quantidade de gás aumenta com a temperatura da pirólise, enquanto a quantidade de outras frações diminui.

A carbonização e a pirólise rápida são tecnicamente identificadas como processos de pirólise propriamente ditos. O primeiro como sendo do tipo de pirólise lenta ou pirólise convencional, e o segundo sendo considerado um processo avançado de pirólise. Já o processo de pirólise *flash* é considerado um processo de gaseificação (CORTEZ *et al.*, 2008).

Para facilitar a comparação, as tecnologias de base da pirólise e os produtos principais estão tabelados na Tabela 2.7. Na pirólise, o tempo e a temperatura são os principais parâmetros de funcionamento com maior influência no rendimento do produto e distribuição.

Tabela 2.7 – Parâmetros operacionais dos processos de pirólise e principais produtos (BALAT *et al.*, 2009).

	<b>Convencional</b>	<b>Rápida</b>	<b>Flash</b>
Temperatura de operação (°C)	300 – 700	600 – 1000	800 – 1000
Taxa de aquecimento (°C/s)	0,1 – 1	10 – 200	>1000
Tempo de residência do sólido (s)	600 – 6000	0,5 – 10	<0,5
Tamanho da partícula (mm)	5 -50	<1	<0,5
Produtos obtidos	Bio-óleo, carvão e gás	Bio-óleo	Bio-óleo e gás

A taxa de aquecimento também tem uma influência direta no processo. Quando a pirólise ocorre com aumento muito rápido da temperatura, as reações químicas favorecem a formação de frações voláteis (gás e líquidos), por outro lado quando o aquecimento ocorre de

forma gradual, as reações favorecem a formação de frações sólidas (carvão vegetal). A Figura 2.15 mostra o efeito do tempo de residência e da temperatura na proporção das diferentes frações formadas durante a pirólise.

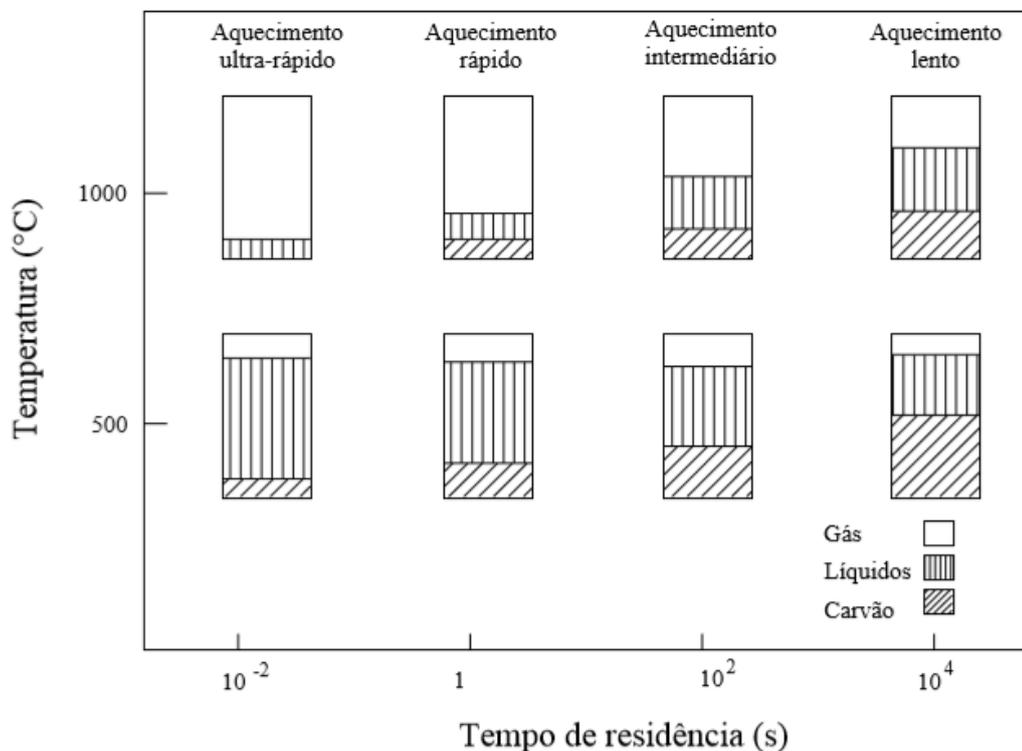


Figura 2.15 - Distribuição das frações sólidas, líquidas e gasosas em função da taxa de aquecimento, tempo de residência e temperatura de processamento. Fonte: MEZERETTE e GIRARD, 1991 *apud* CORTEZ e LORA, 2006.

Segundo Samaniego (2007), a pirólise rápida visa obter grandes quantidades de líquidos nos produtos. Desta forma, a pirólise rápida é considerada como um novo conceito de processo para transformar biomassa sólida de origem vegetal em um líquido conhecido como bio-óleo. Do ponto de vista das variáveis que participam do processo, a pirólise rápida apresenta-se com diferenças marcantes em relação a outros processos de pirólise, como é o caso do processo de carbonização, conduzido especificamente para a produção de carvão vegetal (GÓMEZ, 2002).

Segundo Bridgwater e Peacocke (1995), o líquido obtido por pirólise rápida tem características físicas e energéticas comparáveis com as do óleo diesel, isto é, de fácil utilização, transporte e elevada densidade energética (em torno de 28 GJ/m<sup>3</sup>, metade do óleo diesel).

Para Bridgwater e Peacocke (2000), a tecnologia de pirólise rápida tem sido amplamente estudada, sendo considerada um processo avançado que pode ser controlado cuidadosamente para obter altos rendimentos de líquidos. Atualmente várias são as aplicações

do bio-óleo e suas características têm sido cada vez melhoradas para o destino final. Para os autores, o bio-óleo pode substituir o óleo combustível ou diesel, incluindo o uso em caldeiras, fornos, motores e turbinas. Além disso, há uma grande variedade de produtos químicos como resinas, fertilizantes e produtos agro-químicos.

O processo de pirólise rápida, que ocorrem em elevadas temperaturas ( $>650^{\circ}\text{C}$ ) caracteriza-se por apresentar elevados rendimentos de gás, o que pode ser considerado como tendo características semelhantes às do processo de gaseificação (ZANZI *et al.*, 1998).

As principais características do processo de pirólise rápida são: curtos tempos de aquecimento das partículas e de residência para os vapores que se formam dentro do reator, elevadas taxas de aquecimento, elevados coeficientes de transferência de calor e massa, e temperaturas moderadas da fonte de aquecimento (GOYAL *et al.*, 2008). Em geral, o tempo de residência dos vapores no reator deve ser inferior a 2-5 segundos. Todas as tecnologias de pirólise em desenvolvimento no mundo atualmente aplicam estes princípios básicos, visando maximizar o rendimento gravimétrico de bio-óleo. A produção de um derivado líquido que poderia ser facilmente armazenado e transportado é, com certeza, a principal vantagem potencial da pirólise rápida em comparação aos outros processos de conversão termoquímica da biomassa.

### 2.3.2 Gaseificação

Segundo Gandhi *et al.* (2012), com a diminuição dos recursos não renováveis, faz-se necessário a intervenção de tecnologias para a utilização da biomassa como fonte de energia. Sendo assim, o processo de gaseificação tem sido uma tecnologia bastante estudada, em se tratando de novas formas de geração de energia.

Neste contexto, a tecnologia de gaseificação é definida como a conversão de qualquer combustível sólido em um gás energético, pela oxidação parcial a temperaturas elevadas (800 a  $1000^{\circ}\text{C}$ ). Esta conversão pode ser realizada em reatores de leito fixo ou de leito fluidizado (SÁNCHEZ, 2010).

Atualmente existem muitos estudos para otimizar a eficiência do gás, mas o resultado final depende de muitas variáveis, como por exemplo, dos agentes gaseificadores, da temperatura, etc. Vários modelos já foram implementados e basicamente são resultados de duas categorias: gaseificador de leito fixo e de leito fluidizado. Os reatores de leito fluidizado operam com uma mistura de leito fluidizado da biomassa e um material de leito (areia inerte ou catalisador); geralmente utilizadas para geração de energia em grande escala. Já os reatores

de leito fixo estão ganhando a preferência, pois eles são simples e adequados para utilização em pequena escala, conforme cita Babu e Sheth (2006) em seu trabalho.

A biomassa, basicamente é formada por carbono, hidrogênio e oxigênio e a composição do gás no processo final da gaseificação é a seguinte:

$$\begin{array}{ll}
 CO = 15 - 20\% & H_2 = 15 - 20\% \\
 CH_4 = 2 - 6\% & CO_2 = 7 - 10\% \\
 N_2 = 40 - 50\% &
 \end{array}$$

Segundo Gandhi et al. (2012), os principais parâmetros que intervêm no processo de um gaseificador são:

- a) Variáveis manipuladas: taxa de fluxo de ar e frequência de grade;
- b) Variáveis de processo: temperatura e proporção CO/CO<sub>2</sub>;
- c) Perturbação: teor de umidade.

O agente gaseificador também se torna um parâmetro importante a ser analisado principalmente no que se refere a obtenção dos produtos. A Figura 2.16 mostra esquematicamente a relação entre o agente gaseificador, os produtos dos respectivos processos e a sua possível aplicação.

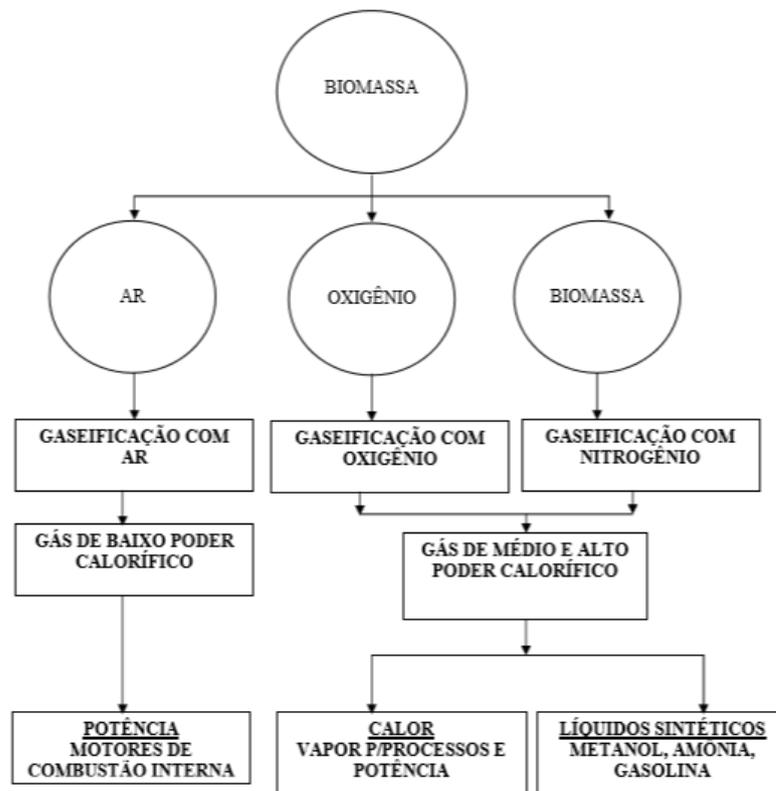


Figura 2.16 - Esquema da influência do agente gaseificante no gás produzido. Fonte: CORTEZ e LORA (2006).

A obtenção do gás de poder calorífico médio ou alto só é possível utilizando-se de vapor de água, oxigênio ou hidrogênio como agentes de gaseificação, conforme observa-se na Figura 2.16.

Segundo Sánchez (2010), os gaseificadores podem ser classificados de acordo com o poder calorífico do gás produzido, ou seja, gás de baixo poder calorífico (até 5 MJ/Nm<sup>3</sup>), gás de médio poder calorífico (maior que 10 MJ/Nm<sup>3</sup>), pelo tipo de agente gaseificador (ar, vapor de água, oxigênio ou hidrogênio, também conhecido como hidrogaseificação), de acordo com a pressão de trabalho (baixa pressão ou pressão atmosférica e pressurizados até 2000 kPa) e com o tipo e forma de biomassa utilizada (resíduos agrícolas, resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos, etc).

### 2.3.3 Gaseificação estagiada – pirólise e gaseificação combinados

A gaseificação é uma tecnologia que tem sido amplamente aplicada por mais de 50 anos na produção de combustíveis e produtos químicos. As tendências atuais na fabricação de produtos químicos e nas indústrias de petróleo indicam crescimento no uso da gaseificação para a produção de gás de síntese (composto principalmente por CO e H<sub>2</sub>), devido, principalmente, à produção de um gás consistente e de alta qualidade e a possibilidade de utilização de uma grande variedade de materiais como alimentação para o sistema (LORA *et al.*, 2012). O principal produto da gaseificação é o gás de síntese e este pode ser empregado de diversas maneiras, como pode ser observado na Figura 2.17.

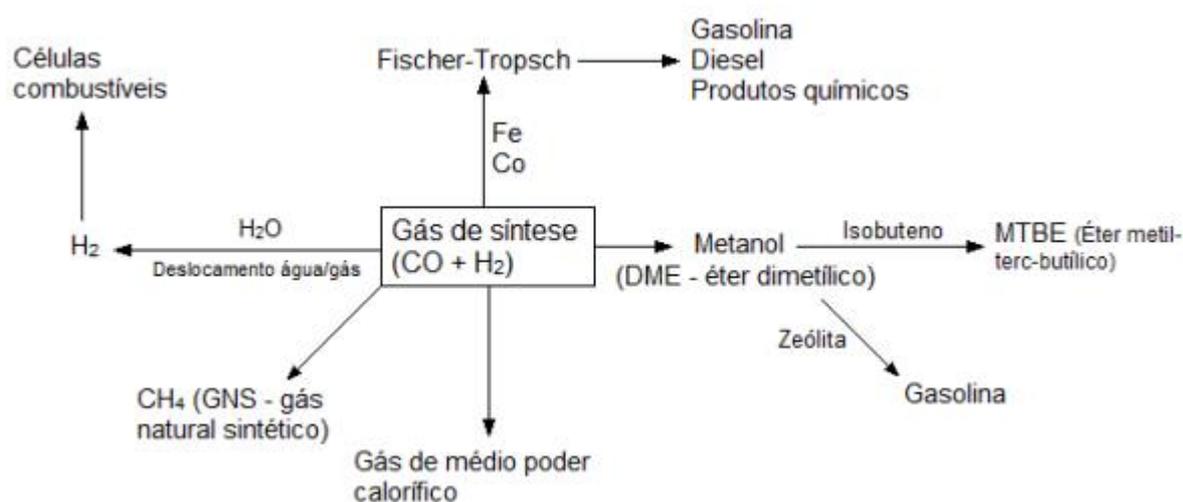


Figura 2.17 - Esquema de aplicações comerciais do gás de síntese. Fonte: WENDER (1996).

A busca por um gás de síntese com propriedades melhores é um dos grandes focos de estudo dos pesquisadores de gaseificação. A gaseificação estagiada permite uma conversão

em estágios, combinando a pirólise a e gaseificação podendo ser em tempo real ou pseudo-real. Segundo Lora *et al.*, 2012, inicialmente esse processo de gaseificação foi desenvolvido para aplicações com coque de petróleo e carvão mineral em sistemas IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*), porém, são encontrados na literatura diversos trabalhos que projetam reatores com foco de produzir gases livres de alcatrões e conseqüentemente em um aumento do poder calorífico do gás produzido (CAPRARIIS *et al.*, 2014; SARASUK e SAJJAKULNUKIT, 2011).

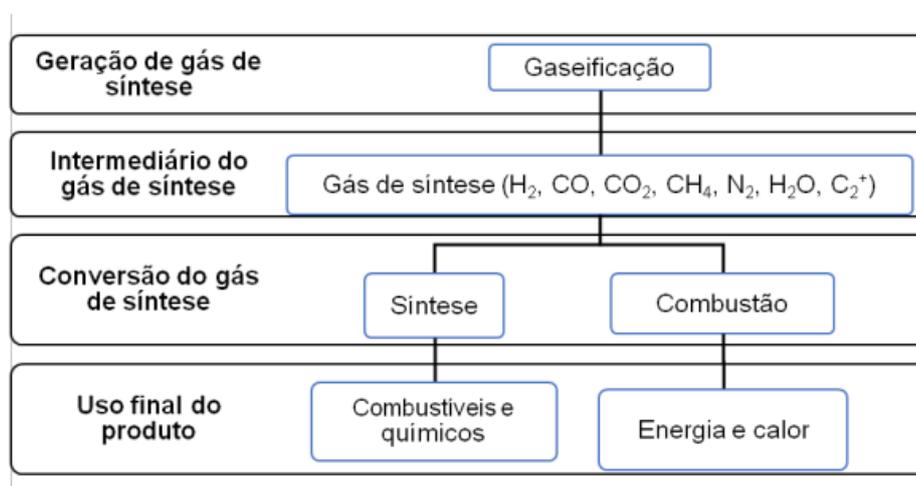


Figura 2.18 - Opções de conversão do gás de síntese. Fonte: CIFERNO e MARANO (2002).

A empresa Choren Industries GmbH utiliza a tecnologia de gaseificação em leito arrastado para a produção de combustíveis líquidos a partir do processo Fischer-Tropsch. O fato de utilizar oxigênio como agente de gaseificação garante um alto poder calorífico ao gás. O processo de gaseificação Carbo-V da Choren é composto por três etapas (RUDLOFF, 2005). Na primeira etapa a biomassa é submetida à oxidação parcial à baixa temperatura (em torno de 500°C), produzindo gases com alcatrão e coque. A segunda etapa consiste na oxidação dos produtos gasosos obtidos na primeira etapa (gás e alcatrões) a uma temperatura em torno de 1400°C. Na terceira etapa ocorre a gaseificação em fluxo arrastado do resíduo de carbono restante e de outros componentes. A temperatura do processo é em torno de 800°C. O gás de síntese, livre de alcatrão, passa à etapa de conversão em combustível líquido por meio do processo, conforme mostra a Figura 2.19 (BABU e LEADER, 2006).

Marchiori (2007) também avaliou em seu trabalho algumas alternativas para melhorar as propriedades dos produtos da gaseificação e propôs a alternativa de ciclo simples a vapor com queima estagiada. Neste caso, todas as reações parciais da combustão ocorrem num mesmo equipamento, em duas câmaras. A queima deve ocorrer de maneira controlada,

sob alimentação progressiva de oxigênio, ou seja, numa primeira etapa, a parte sólida do combustível deve ser convertida em líquidos e gases, com certo coeficiente de ar sub estequiométrico e a parte líquida deve ser volatilizada. Desta forma, o combustível obtém temperatura, características físicas e químicas mais adequadas à combustão completa que ocorre numa segunda câmara. O autor em seu estudo de viabilidade técnica e econômica, concluiu que seu projeto é viável tecnicamente, apesar de ser um alto investimento.

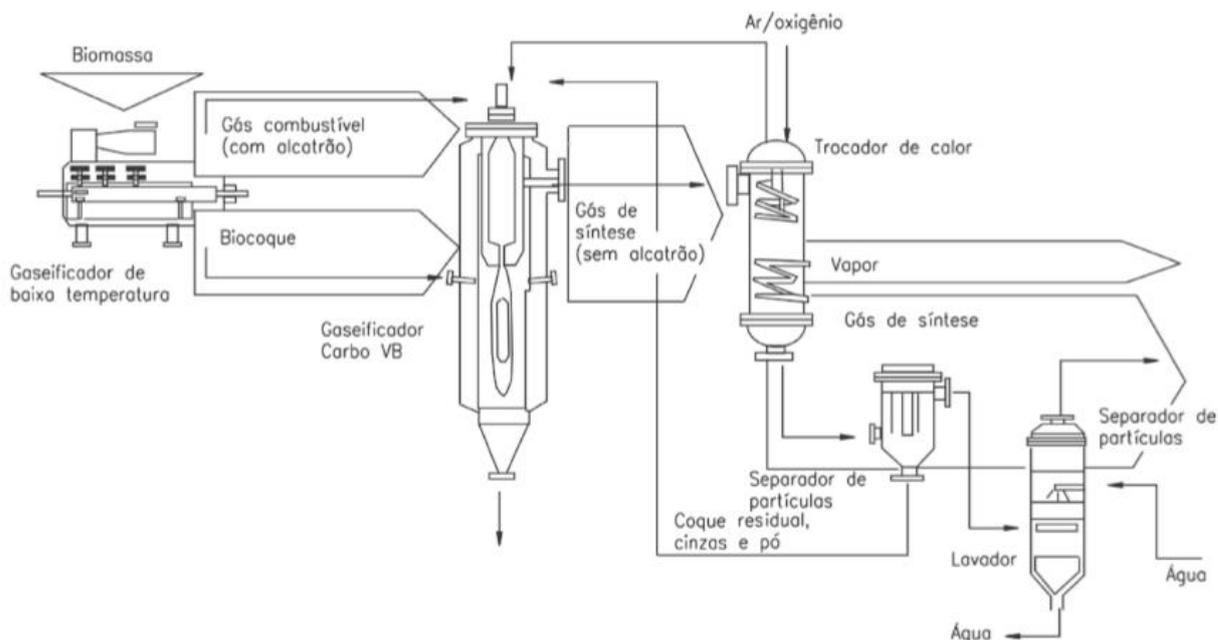


Figura 2.19 - Processo Choren Carbo-V. Fonte: BABU e LEADER (2006).

Apesar de existirem projetos na literatura bem próximos aos modelos de gaseificadores estagiados, são encontrados poucos trabalhos conclusivos e executados sobre esse tipo de processo (CAPRARIIS *et al.*, 2014; SARASUK e SAJAKULNUKIT, 2011; WANG *et al.*, 2015).

### 2.3.4 Fundamentos teóricos dos processos de conversão

Todo gaseificador tem uma etapa de pirólise precedendo a etapa de gaseificação, e as reações envolvidas podem ser analisadas separadamente (BRIDGWATER *et al.*, 2008).

A Figura 2.20 apresenta um gaseificador co-corrente (*downdraft*) e os estágios que compõem o seu processo. É possível observar nesta figura que existem quatro zonas na gaseificação. São elas: zona de combustão, zona de redução, zona de pirólise e zona de secagem.

Segundo Klass (1998), as quatro zonas podem ser definidas da seguinte forma:

- Secagem (até 150°C): é um processo endotérmico, responsável pela evaporação da água;
- Pirólise ( $T < 700^{\circ}\text{C}$ ): é um processo endotérmico que produz como produtos: bio-óleo, alcatrão, resíduo sólido de carbono (carvão) e uma parte gasosa composta por:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ;
- Combustão ( $700 < T < 2000^{\circ}\text{C}$ ): é um processo exotérmico, onde o carbono da biomassa reage com o oxigênio disponível;
- Redução ( $800 < T < 1200^{\circ}\text{C}$ ): é um processo endotérmico, responsável pela formação de gases combustíveis.

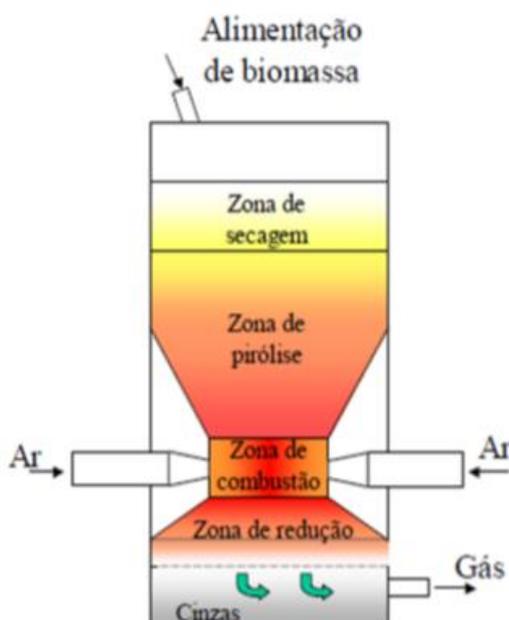


Figura 2.20 - Gaseificador *Downdraft*. Fonte: GANDHI *et al.* (2012); ANDRADE (2007).

Os gaseificadores de fluxo descendente são os mais conhecidos no mundo, devido principalmente a sua ampla utilização em veículos durante a Segunda Guerra Mundial. Nesse tipo de reator, as zonas de combustão e redução estão dispostas de maneira inversa à dos reatores contracorrentes. Esses gaseificadores são projetados e construídos com o intuito de reduzir a produção de alcatrão e particulados. O alcatrão e os particulados da zona de pirólise são direcionados à zona de combustão, onde serão craqueados e convertidos. O alcatrão é convertido em compostos de peso molecular menor e em coque, logo a mistura de gases na saída do reator é relativamente livre de alcatrão, situando na faixa de 0,1 a 1,2 g/Nm<sup>3</sup> (GÓMEZ, 2011; BAJAY *et al.*, 2008, ZHANG *et al.*, 2013).

Neste tipo de reator são produzidas quantidades significativas de cinzas e particulados (fuligem), pois a saída dos gases ocorre diretamente da zona de redução. O teor

de cinzas é  $< 6\%$  e a temperatura de fusão das cinzas é por volta de  $1000^{\circ}\text{C}$ . A temperatura de saídas dos gases do reator é de aproximadamente  $700^{\circ}\text{C}$ , pois não ocorre a troca de calor com as zonas de pirólise e secagem. Em relação às características que a biomassa deve apresentar para a utilização eficiente neste tipo de reator, ela precisa ter uma granulometria de 10-100 mm e que o teor de umidade seja  $\leq 25\%$  (GÓMEZ, 2011).

A biomassa submetida à ação do calor sofre um processo que pode ser resumido da seguinte maneira:

#### 2.3.4.1 O processo de pirólise

A decomposição térmica ocorre entre  $280$  e  $450^{\circ}\text{C}$ . A secagem e pirólise da biomassa com liberação da água, dos voláteis e do alcatrão ocorre em 3 fases (MILNE, 1981, SIMMONS e LEE, 1985):

- Evaporação da água.
- Decomposição dos carboidratos (hemicelulose, celulose, lignina) ( $250$ - $300^{\circ}\text{C}$ ).
- Produção de alcatrão e ácidos leves ( $350$ - $430^{\circ}\text{C}$ ).

Os produtos obtidos são:

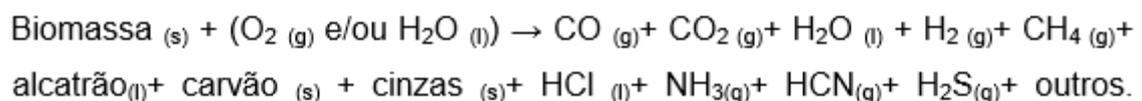
- Gases não condensáveis ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ).
- Carvão vegetal.
- Condensado: alcatrão e ácidos.

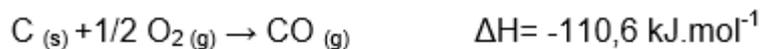
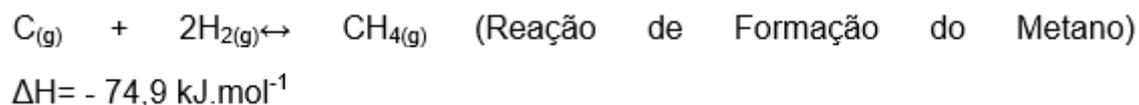
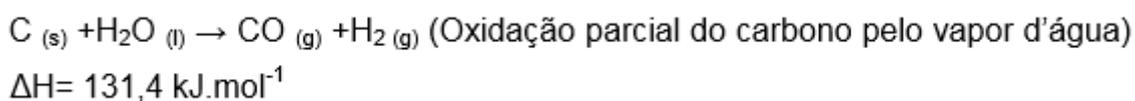
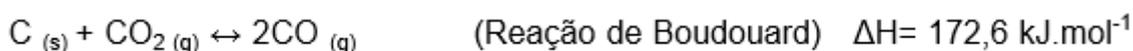
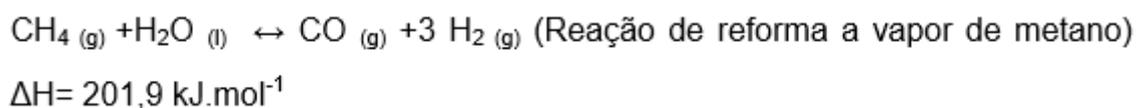
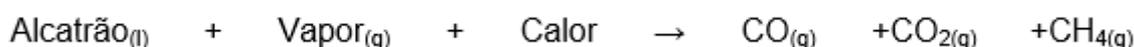
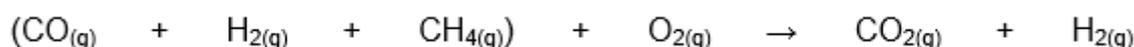
As reações químicas que ocorrem na zona de combustão são basicamente a combinação de oxigênio do ar com o carbono e o hidrogênio. Um esquema simplificado da pirólise do sólido (SIMMONS e LEE, 1985) pode ser descrito como:



#### 2.3.4.2 O processo de gaseificação

Durante os processos de gaseificação ocorrem principalmente reações exotérmicas de oxidação (combustão) e reações endotérmicas de redução envolvendo fases sólida e gasosa (BRAME e KING, 1956; HEMATI *et al.*, 1989; VIANA, 2015):



**I. Pirólise****II. Oxidação do carbono****III. Gaseificação****Reações Heterogêneas****Reações Homogêneas****IV. Craqueamento do alcatrão****V. Oxidação parcial dos produtos da pirólise**

## 2.4 Análise termogravimétrica (TG)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física e química em função do tempo ou da temperatura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002). Através desta análise vários pesquisadores da área pirolítica estimam os parâmetros cinéticos para se conhecer os efeitos da temperatura e os vários mecanismos de reações ocorridos durante o processo.

Para Angin (2013); Mohanty *et al.* (2013) e Chen *et al.* (2012), a análise termogravimétrica tem algumas vantagens como por exemplo, conhecer o comportamento da pirólise. Além disso, exige-se muito pouco material e o controle de temperatura é preciso. Esta análise tem sido amplamente utilizada para detectar a perda de massa da biomassa e analisar as propriedades de pirólise.

Pang *et al.* (2014) estudaram os componentes lignocelulósicos e obtiveram através da análise termogravimétrica as temperaturas de pico de 291°C para a hemicelulose, 320°C para a lignina e 356°C para a celulose. Os autores concluíram que a hemicelulose se decompõe a uma temperatura mais baixa, seguida da lignina e da celulose. Além disso, os autores concluíram também que quando a porcentagem de hemicelulose e celulose é alta, a temperatura de seu pico também aumenta conduzindo a uma reatividade mais baixa. Outro fator importante a ser destacado pelos autores foi que o pico da lignina é mascarado pela sobreposição dos outros dois componentes e que a lignina se decompõe numa faixa mais larga de temperatura e que seu pico varia estando entre a hemicelulose e a celulose. Por fim, concluíram que os componentes lignocelulósicos não agem independentes durante a pirólise e que a hemicelulose é mais reativa em comparação com a celulose e a lignina.

Já Cagnon *et al.* (2009) realizaram a análise termogravimétrica para os três componentes lignocelulósicos e obtiveram como temperatura de pico de perda de massa de 295°C, 345°C e 375°C para a hemiceluloses, celulose e lignina respectivamente. Os autores ainda ressaltam que os vários resultados encontrados na literatura variam consideravelmente de autor para autor, já que as condições experimentais e os materiais nem sempre são os mesmos, mas que eles precisam estar dentro da faixa da literatura.

Neste sentido, a análise termogravimétrica auxilia no estudo prévio da pirólise para entender os mecanismos de reações que ocorrem na decomposição da biomassa, além de compreender sobre a reatividade dos principais componentes lignocelulósicos que são a hemicelulose, celulose e a lignina.

## 2.5 Fundamentos teóricos sobre cinética de pirólise de biomassa

### 2.5.1 Cinética e sua importância no contexto da pirólise

Segundo Miranda (2011), a cinética química é muito importante porque estuda as velocidades das reações e os fatores que podem influenciar no processo químico. A temperatura, por exemplo, tem um efeito significativo na energia cinética. Quanto maior a temperatura, maior é a velocidade da reação, ou seja, o aquecimento acelera o acontecimento das reações.

O efeito quantitativo da temperatura em uma velocidade de reação foi identificado por Svante Arrhenius no final do século XIX. Ele descobriu que obtinha uma linha reta se ele colocasse em gráfico o logaritmo da constante de velocidade em função do inverso da temperatura absoluta. Para Biagini *et al.* (2008) a energia de ativação é uma propriedade de uma reação específica e não depende de condições de operação. A desvolatilização é o primeiro passo para todos os processos termoquímicos. Ela consiste na liberação de materiais voláteis durante o aquecimento do combustível sólido e por isso o processo de desvolatilização é um mecanismo complexo com várias reações paralelas numa gama muito estreita de temperaturas tendo que ser analisada previamente para melhorar as condições iniciais. A Figura 2.21 mostra esta relação de Arrhenius.

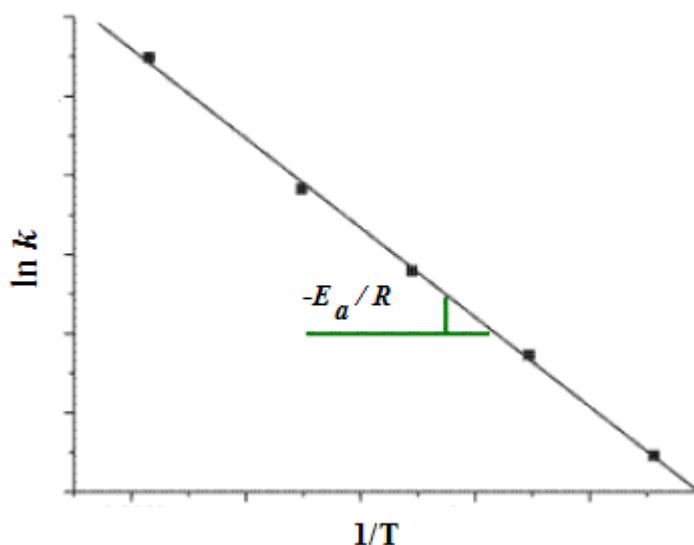


Figura 2.21 – Representação gráfica (expressão de Arrhenius). Fonte: Miranda (2011).

Nesse contexto, a interseção é designada  $\ln k_0$  e, por causa da colisão, a inclinação é designada  $-E_a/R$ , onde R é a constante universal dos gases. Praticamente todos os modelos

cinéticos propostos empregam uma lei de velocidade que obedece a Expressão de Arrhenius. Então, a Equação empírica de Arrhenius é:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2.1)$$

As duas constantes,  $k_0$  e  $E_a$ , são conhecidas como parâmetros cinéticos da reação e são encontradas experimentalmente,  $k_0$  é chamado de fator pré-exponencial e  $E_a$  é a energia de ativação. Estes dois parâmetros são praticamente independentes da temperatura, mas dependem da reação que está sendo estudada (ATKINS e JONES, 2001).

Segundo Atkins e Jones (2001) é importante lembrar que quanto maior a energia de ativação,  $E_a$ , maior será a dependência com a temperatura da constante da velocidade. O autor ressalta ainda que reações com energias de ativação baixas (ao redor de 10 kJ/mol) têm velocidades que crescem apenas ligeiramente com a temperatura. Já reações com energias de ativação altas (acima de aproximadamente 60 kJ/mol) têm velocidades que dependem fortemente da temperatura. Isto quer dizer que uma energia de ativação alta significa uma grande sensibilidade da constante da velocidade a mudanças na temperatura.

Para White e Catallo (2011), a energia de ativação ( $E_a$ ) pode ser considerada como o limiar de energia que deve ser superada antes que as moléculas cheguem perto o suficiente para reagir e formar produtos. Apenas as moléculas com energia suficiente para superar esta barreira de energia vão então reagir. Já o fator pré-exponencial fornece uma medida de frequência com que ocorrem todas as colisões moleculares independentemente do seu nível de energia. O termo  $-E_a / RT$  da Equação 2.1 pode ser pensado como as frações de colisões com energia cinética suficiente para induzir uma reação.

## 2.5.2 Modelos cinéticos

### 2.5.2.1 Isoconversional

Segundo Miranda (2011), a conversão primária da biomassa em gases e voláteis, também chamada de devolatilização, pode ser definida como:

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

A taxa correspondente à decomposição térmica do sólido ( $d\alpha / dt$ ) pode ser descrita em termos do produto entre duas funções, uma dependente da temperatura,  $k(T)$  e, outra, dependente da conversão,  $f(\alpha)$  (Equação 2.3).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.3)$$

Em que T é a temperatura absoluta;  $\alpha$  é a taxa de conversão e  $\frac{d\alpha}{dt}$  é a velocidade da reação, ou seja, a taxa isotérmica da mudança do grau de transformação (conversão) com o tempo.

De acordo com a Equação de Arrhenius (ATKINS e JONES, 2001), o termo dependente da temperatura é dado pela Equação 2.4.

$$k(T) = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.4)$$

Substituindo a Equação 2.4 na Equação 2.3, resulta em:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (2.5)$$

Introduzindo a taxa de aquecimento definida como  $\beta = \frac{dT}{dt}$  na Equação 2.5, chega-se a equação da variação do grau de transformação de um sólido em função da temperatura (Equação 2.6) sendo a temperatura, por sua vez, dependente da taxa  $\beta$ .

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (2.6)$$

A função  $f(\alpha)$  depende da quantidade de sólido e da temperatura, separadamente. Integrando a Equação 2.6, a partir da temperatura inicial  $T_0$ , correspondente à conversão  $\alpha_0$ , até a temperatura de inflexão,  $T_{máx}$ , sendo  $\alpha = \alpha_{máx}$ , resulta na Equação 2.7.

$$g(y) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_{máx}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_{máx}} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (2.7)$$

Em função da complexidade da reação de pirólise, a forma da função  $f(\alpha)$  pode ser bastante complexa. Biagini *et al.* (2002) e Órfão e Figueiredo (2001) simplificaram a questão, assumindo que a reação de pirólise se trata de uma reação que obedece a uma cinética de 1ª ordem, ficando a função definida como apresentada na Equação 2.8.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.8)$$

Osawa (1965) usou uma aproximação empírica à integral da equação de  $g(y)$ , que resultou na Equação 2.9.

$$\log \beta = -0,4567 \frac{E_a}{RT} + \left( \log \frac{k_0 E_a}{R} - \log g(\alpha) - 2,315 \right) \quad (2.9)$$

Portanto, considerando a mesma conversão, um gráfico relacionando  $\log \beta$  em função de  $1/T$  deve resultar em uma linha reta, cuja inclinação será de  $-0,4567 \frac{E_a}{R}$ . Uma série de retas paralelas é esperada quando a energia de ativação não depende da conversão  $\alpha$ .

Kissinger (1956), no entanto, usou a técnica da integração por partes sucessivamente para gerar a Equação 2.10, baseada na temperatura da máxima taxa de perda de massa,  $T_{máx}$ :

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_{pico}^2} \right) = \left[ \ln \left( \frac{k_0 R}{E_a} \right) - \ln g(\alpha) \right] - \frac{E_a}{RT_{pico}} \quad (2.10)$$

Construindo o gráfico  $\ln \left( \frac{\beta}{T_{pico}^2} \right)$  em função de  $\frac{1}{T_{pico}}$ , à conversão constante, chega-se à obtenção de uma linha reta, cuja inclinação será  $\frac{-E_a}{R}$  (RIEGEL *et al.*, 2008).

Akahira e Sunose (1971) usaram a técnica da integração de Kissinger (1956), porém adotando as temperaturas de conversão e resultou na seguinte Equação.

$$\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left[ \frac{k_0 R}{E_a g(\alpha)} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (2.11)$$

Assim, o cálculo de energia de ativação a uma determinada conversão (perda de massa) pode ser feito a partir do coeficiente angular das retas obtidas em gráficos de  $\frac{\ln \beta}{T^2}$  em função  $1/T$ , conforme a Equação 2.11.

O método de Starink (STARINK, 1996) relaciona as mesmas variáveis para o cálculo dos parâmetros cinéticos a partir da temperatura em uma dada conversão, porém utilizou um modelo mais genérico.

$$\ln \frac{\beta}{T^{1,8}} = -A \frac{E_a}{RT} + C_1 \quad (2.12)$$

Em que  $C_1$  é uma constante e  $A = 1,007 - 1,2 \cdot 10^{-5} E_a$ . Percebe-se que é um método iterativo e a inclinação da reta obtida da relação  $\ln \frac{\beta}{T^{1,8}}$  versus  $\frac{1}{T}$  deve ser usada como primeira aproximação para  $E_a$  (STARINK, 1996).

O método de Starink é teoricamente mais preciso que o de Osawa, já que é uma adaptação do mesmo, e reproduziu com precisão a energia de ativação para reações que apresentam mínima variação de energia de ativação medida com a taxa de aquecimento (STARINK, 1996).

## **CAPÍTULO III**

### ***MATERIAL E MÉTODOS***

Neste capítulo estão contidas todas as normas e procedimentos para uma melhor compreensão das análises e dos ensaios realizados. De forma geral, estão descritos os procedimentos para a caracterização das biomassas, a metodologia realizada na análise termogravimétrica, modelos utilizados para cálculos dos parâmetros cinéticos, metodologias utilizadas no reator pirolítico e procedimentos para análises do carvão e do bio-óleo.

#### **3.1 Preparação da biomassa**

Os resíduos selecionados, a saber, casca do fruto do Baru (*Dipteryx alata*), casca da árvore do Jatobá do Cerrado (*Hymenaea stigonocarpa*) e o caroço de Pequi (*Caryocar brasiliense*) foram doados pela empresa Empório do Cerrado (Rede de Comercialização Solidária de Agricultores Familiares e Extrativistas do Cerrado) localizada em Goiânia-GO.

Segundo Viana (2015) o beneficiamento do fruto do baru gera 1000 ton./ano de resíduos, mas o potencial para geração de energia é de 2-3 mil ton./ano. Já a casca da árvore de jatobá é utilizada pela empresa para a fabricação de produtos medicinais, e atualmente a capacidade de coleta da Empório é de 5-10 ton./mês. Caso a casca seja destinada para geração de bioenergia o potencial de produção pode ser 10 vezes maior. No caso do resíduo de caroço de pequi, atualmente a empresa coleta de 30-50 ton./ano, mas se houver a possibilidade de usá-lo para a produção de energia é possível trabalhar com até 500 ton./ano.

As biomassas passaram inicialmente por um processo de preparação conforme é citado por Viana (2015) no ANEXO A.

#### **3.2 Características físico-químicas das biomassas**

##### **3.2.1 Peneiramento**

Os resíduos florestais moídos foram classificados em duas granulometrias por meio de um agitador de peneiras, marca Betel, conforme ANEXO A.

##### **3.2.2 As análises das biomassas**

No ANEXO A desta tese consta a metodologia dos resultados que foram retirados da pesquisa de Viana (2015) das seguintes análises:

- Densidade Energética;

- Análise Imediata (Umidade, Cinzas, Material Volátil e Carbono Fixo);
- Análise Elementar (CHNOS):
- Composição Química;
- Poder Calorífico Superior (PCS).

### 3.3 Análise termogravimétrica (TG)

Os experimentos de termogravimetria (TG) foram realizados no Instituto de Química da Universidade de Brasília com equipamento marca TA Instruments, modelo SDT 2960, sob fluxo contínuo de 100 mL/min de ar sintético ( $80 \pm 0,5$  de  $N_2$  e  $20 \pm 0,5$  de  $O_2$ ). As amostras foram de aproximadamente 15 mg ( $\pm 5\%$ ). A análise termogravimétrica foi realizada para três diferentes taxas de aquecimento (5, 10,  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) até uma temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ .

No Capítulo II desta tese foram mostradas na seção de aspectos teóricos as equações iniciais e suas substituições para se chegar aos modelos que foram necessários para as estimativas dos parâmetros cinéticos a partir da decomposição das biomassas. A Tabela 3.1 mostra as equações finais de cada modelo utilizado.

Tabela 3.1 – Modelos cinéticos utilizados para os dados obtidos do ensaio dinâmico.

Modelo Cinético	Equação	Referência
Isoconversional – Osawa	$\log \beta = -0,4567 \frac{E_a}{RT} + \left( \log \frac{k_0 E_a}{R} - \log g(\alpha) - 2,315 \right)$	(OSAWA, 1965)
Isoconversional – Starink	$\ln \frac{\beta}{T^{1,8}} = -A \frac{E_a}{RT} + C_1$	(STARINK, 1996)
Isoconversional – K-A-S (Kissinger-Akahira-Sunose)	$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[ \frac{k_0 R}{E_a g(\alpha)} \right] - \frac{E_a}{RT}$	(AKAHIRA e SUNOSE, 1971)

### 3.4 Ensaios de Pirólise Lenta

Os ensaios de pirólise lenta foram realizados utilizando o reator do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro (SFB). Foram efetuados 4 tipos de ensaios como é descrito abaixo:

- Ensaio 1 =  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $430^\circ\text{C}$  num patamar de 7 horas;
- Ensaio 2 =  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $430^\circ\text{C}$  num patamar de 3,5 horas;
- Ensaio 3 =  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $600^\circ\text{C}$  num patamar de 3,5 horas;
- Ensaio 4 =  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $600^\circ\text{C}$  num patamar de 3,5 horas.

Os ensaios foram feitos variando o tamanho da partícula da casca do fruto do baru, da casca de jatobá e do caroço de pequi.

A Figura 3.1 mostra o esquema utilizado para a realização da pirólise. O reator possui dois termopares, onde o primeiro mede a temperatura no interior e o segundo mede a temperatura na parede. O reator é acoplado a dois condensadores, refrigerados a água na temperatura ambiente. O reator opera a 380 V e o painel de controle a 220 V. O painel envia as informações para o programa *Pyrolysis* programado no Labview 8.6.

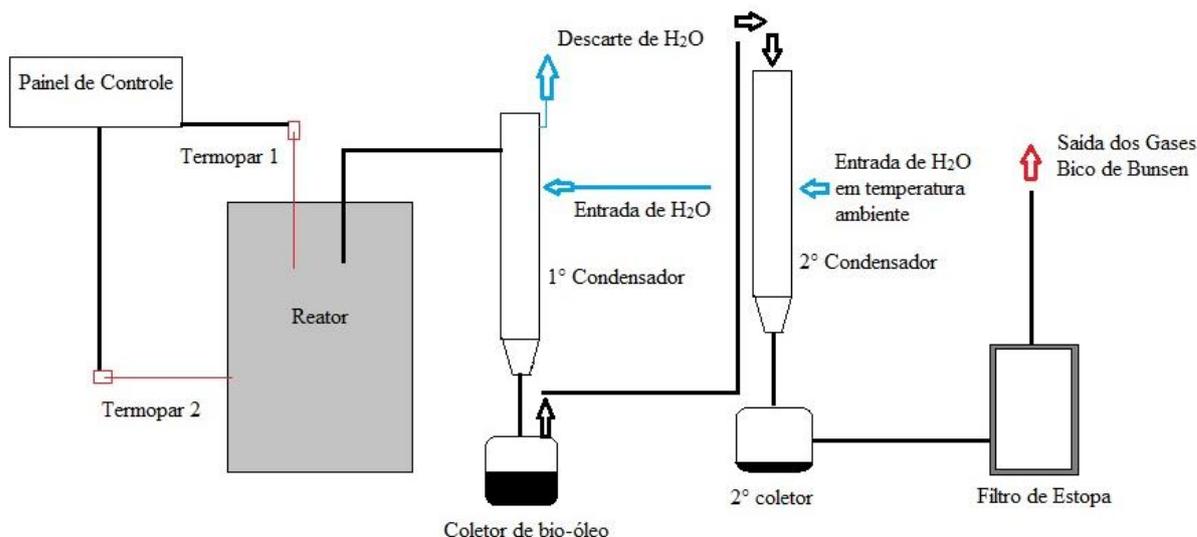


Figura 3.1 – Desenho Esquemático do Reator Pirólítico.

### 3.5 Características físico-químicas do carvão

#### 3.5.1 Peneiramento

O peneiramento do carvão foi feito utilizando a Peneira Vibratória Bertel do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro (SFB) utilizando uma intensidade de vibração de 95% durante 25 minutos. Todas as análises foram padronizadas numa granulometria de  $0,150 < d_p \text{ (mm)} < 0,250$ , ou seja, tamanho de partículas que tenham passado pela peneira de 60 mesh e retido na peneira de 100 mesh. A Tabela 3.2 mostram as peneiras utilizadas neste peneiramento.

Tabela 3.2 – Série de peneiras utilizadas para peneiramento do carvão.

Mesh	100	60	35
Abertura ( $\mu\text{m}$ )	150	250	500

### 3.5.2 Análise Imediata

As análises imediatas foram realizadas segundo as normas da ABNT NBR8112 / NBR6923 no Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro (SFB).

Para a análise da umidade, primeiramente, e foram pesadas 3 amostras com  $\pm 3g$  do carvão em placas de petri. Para a secagem do material, foi utilizada a estufa de marca Marconi modelo MA035 durante 24 horas a uma temperatura de  $105^{\circ}C$ . Logo após, as amostras foram retiradas da estufa, colocadas em um dessecador para resfriamento e pesadas novamente obtendo assim o teor de umidade e o desvio.

Para a obtenção do teor de materiais voláteis, os cadinhos de cerâmica empregados no processo foram previamente calcinados para a eliminação total de qualquer contaminante orgânico, garantindo assim a limpeza do material. A mufla foi programada a  $1000^{\circ}C$  e quando a mesma chegou a esta temperatura, os cadinhos foram inseridos dentro da mufla, permanecendo durante 2 horas. Após este período, os cadinhos foram retirados e colocados em um dessecador para resfriamento, e em seguida, os três cadinhos foram pesados em torno de  $\pm 1g$ . Após anotadas as massas exatas, os cadinhos com as amostras foram colocados na mufla pré-aquecida a  $900^{\circ}C$  e deixados por 3 minutos. Após este tempo, as três amostras foram posicionadas no interior da mufla por um período de 7 minutos com a porta fechada. Logo após, os cadinhos foram retirados da mufla, colocados no dessecador para resfriamento e novamente pesados. A fórmula para cálculo do teor de materiais voláteis usada foi:

$$MV = \frac{m_{cadi} - m_{cadf}}{m_a} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

Onde:

$MV$  - Teor de materiais voláteis (%)

$m_a$  - Massa da amostra inicial (mg)

$m_{cadf}$  - Massa final do cadinho e amostra (mg)

$m_{cadi}$  - Massa inicial do cadinho e amostra (mg)

Para a obtenção do teor de cinzas, os cadinhos de cerâmica foram calcinados para a eliminação total de qualquer outro material orgânico garantindo assim a não contaminação do material. A mufla foi estabelecida em  $1000^{\circ}C$  e quando a mesma chegou a esta temperatura, os cadinhos foram inseridos dentro da mufla, permanecendo durante 2 horas. Após este período, os cadinhos foram retirados e colocados no dessecador para resfriamento e em seguida, os três cadinhos foram pesados em balança analítica e após tarar foram colocadas

$\pm 2g$ . Após anotadas as massas, os cadinhos com as amostras foram colocadas na mufla pré-aquecida a  $700^{\circ}C$  e foram deixadas por 5 horas. Após este período, os cadinhos com as amostras foram retirados da mufla e antes de serem colocados no dessecador, foram resfriadas ao ar livre por 1 minuto. Logo após, as amostras foram colocadas no dessecador para resfriamento e depois pesadas. A fórmula para cálculo do teor de cinzas usada foi:

$$CZ = \frac{m_{cadf} - m_{cad}}{m_a} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

Onde:

$m_a$  - Massa da amostra inicial (mg)

$m_{cad}$  - Massa do cadinho (mg)

$m_{cadf}$  - Massa final do cadinho e amostra (mg)

$CZ$  - Teor de Cinzas (%)

O teor de carbono fixo é calculado partindo dos teores de voláteis e cinzas, conforme a fórmula:

$$CF = 100 - (MV + CZ) \quad (3.3)$$

### 3.5.3 Teor de Umidade

Para o teor de umidade foi utilizada uma quantidade de amostra em torno de 1 g. A amostra foi deixada na estufa de secagem, a  $105^{\circ}C$  até massa do material se estabilizar. O tempo de secagem variou de amostra para amostra. Após a secagem, a amostra foi esfriada, utilizando o dessecador e pesada em uma balança de precisão. Segundo a norma, a amostra deve permanecer na estufa até a massa se manter constante. A equação usada para calcular o teor de umidade, é:

$$T_u = \frac{m_{B0} - m_{Bf}}{m_{B0}} \times 100\% \quad (3.4)$$

Onde:

$m_{B0}$  - massa da biomassa inicial (g)

$m_{Bf}$  - massa da biomassa final (g)

$T_u$  - teor de umidade (%)

### 3.5.4 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada nos laboratórios da Embrapa Energia em Brasília-DF e do Instituto de Química da UnB. Para a determinação da composição elementar (átomos) em termos de C (carbono), H (hidrogênio), N (nitrogênio) e O (oxigênio). Para a realização da análise, alíquotas das amostras foram secadas a 105 °C durante uma noite. De 2 a 3 mg de cada amostra, em triplicatas, foram pesados em uma balança analítica AD-6 Autobalance PerkinElmer, dentro de cadinhos de estanho, que foram então dobrados. A seguir, esses cadinhos foram inseridos no analisador CHNS/O PE2400 Series II PerkinElmer.

### 3.5.5 PCS – Poder Calorífico Superior

O PCS foi realizado em um Equipamento da marca Parr 6400 Calorimeter adotando a norma da ABNT NBR 8633/84 no Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro (SFB). Primeiramente a amostra foi secada em estufa e logo após resfriada no dessecador. Foram pesadas três alíquotas aproximadas de  $\pm 0,4000\text{g}$  de carvão. Com o calorímetro ligado, uma amostra por vez, foi colocada no calorímetro e assim depois da combustão, registrado o PCS da amostra.

### 3.5.6 Densidade a granel

A determinação da densidade a granel foi realizada segundo a norma NBR/NM 52:2009. Para tal, foram fabricadas peças com formato de um cubo, apresentando o volume de 1 cm<sup>3</sup>. Para a realização do experimento, a biomassa foi secada em estufa a 105°C por 24 horas. Depois deste período, as amostras foram resfriadas em dessecador e pesadas em uma balança analítica de precisão. Para cada amostra, a biomassa foi então acondicionada na peça com formato de cubo até o topo sem comprimir. Para tirar o excesso no topo, foi utilizada a base da espátula, passando levemente sobre o topo do cubo. Então foi pesado o conjunto (biomassa+peça). Para o cálculo da massa específica, utilizou-se a seguinte equação:

$$\rho = \frac{M_B}{V} \quad (3.5)$$

Onde:

$\rho$  - densidade a granel (g/cm<sup>3</sup>)

$M_B$  - massa da biomassa presente na peça (g)

$V$  - volume do sólido (cm<sup>3</sup>)

### 3.6 Características físico-químicas do bio-óleo

Para determinar a composição química do bio-óleo foi utilizado a técnica da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM). Sendo realizada em um equipamento Shimadzu GC-17A, com um detector de massa acoplado e uma coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONAM50- 042), com 50 m de comprimento, 0,15 mm de diâmetro e 0,42 µm de espessura, A corrida cromatográfica foi feita com uma taxa de aquecimento de 10°C/min a temperatura entre 80°C e 180°C. A identificação foi feita com a biblioteca do software do equipamento (Wiley Library CLASS- 5000) que possui 95% de similaridade.

Para a determinação da viscosidade e da densidade foi utilizado o equipamento da Anton Paar, Stabinger Viscosimeter, Modelo SVM 3000. Para o teor de enxofre, utilizou-se o equipamento de marca Horiba, Sulfur-in-oil Analyzer SLFA-2100.

Para a análise elementar (CHNO) foi utilizado um equipamento de análise elementar da marca CE Instruments, modelo EA 1110 – CHNS-O.

A presença de grupos funcionais, bem como a composição química do bio-óleo do caroço de pequi foi verificada através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de infravermelho foram obtidos em Espectrofotômetro FTIR, Shimadzu modelo IR-Prestige- 21, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e absorvância de 0,1 a 308 unidades de absorvância. Cada espectro é a média de 32 varreduras, sendo as amostras colocadas em célula de ATR.

O índice de acidez foi obtido utilizando 25 mL de solução de isopropanol : tolueno (1:1 ; v/v) como solvente, solução metanólica de 0,1 mol/L de KOH como titulante, indicador fenolftaleína, e 1 g de amostra, de acordo com método AOCS Cd3d63 [13]. A análise foi realizada em triplicata. O valor do índice de acidez é calculado por meio da Equação 1 mostrada abaixo:

$$IA = \frac{(V_{KOH} \cdot C_{KOH} \cdot 56,1)}{m_{amostra}}$$

Onde,  $V_{KOH}$  é o volume de solução de KOH utilizada para titular a amostra,  $C_{KOH}$  é a concentração da solução de KOH utilizada, previamente padronizada por uma solução de biftalato de potássio. O valor 56,1 corresponde à massa molecular do KOH e  $m_{amostra}$  à massa

do analíto. A unidade fornecida é a quantidade em miligrama de KOH por massa de amostra em grama (mg KOH/g).

### 3.7 Planta de Gaseificação

O ensaio de gaseificação foi realizado utilizando o carvão da casca do fruto do baru, obtido via pirólise como mencionado no item 3.4 desta tese. A planta piloto de gaseificação está localizada na Área de Plantas Piloto da Embrapa Agroenergia em Brasília-DF. A planta foi projetada e construída pela empresa PID Eng&TECH para gaseificação de sólidos em leito fluidizado utilizando como agentes de fluidização ar, nitrogênio, vapor d'água, dióxido de carbono, oxigênio ou uma mistura destes. No caso deste ensaio, utilizou-se o ar como agente de gaseificação. A Figura 3.2 apresenta a planta piloto de gaseificação, que é composta por:

1. Módulo de controle computacional;
2. Módulo de reação;
3. Lavador de gases;
4. Medidor de fluxo;
5. Queimador de gases.



Figura 3.2 - Planta piloto de gaseificação. Fonte: Manual Gasification Pilot Plant.

O módulo de reação da planta piloto de gaseificação e pirólise, apresentado na Figura 3.3, é composto pelos sistemas de:

1. Alimentação de sólidos (combustível);

2. Alimentação de gás: ar, nitrogênio, dióxido de carbono, oxigênio ou uma mistura destes;
3. Alimentação de líquido: vapor d'água, glicerina;
4. Reação em leito fluidizado com aquecimento por resistência elétrica: no interior do reator é adicionado o leito (areia), o agente de fluidização (que pode ser previamente aquecido por meio de resistência elétrica) e o combustível para que ocorram as reações;
5. Separação de sólidos (ciclones): responsáveis por separar o material sólido (cinzas, biomassa que não reagiu, areia do leito) que pode ser arrastado pela mistura gasosa gerada no processo de gaseificação da biomassa florestal;
6. Remoção de alcatrão (condensador): que possibilita condensar e obter o alcatrão contido no gás produzido no reator;
7. Remoção de particulado residual: filtros.



Figura 3.3 – Módulos de reação. Fonte: Dos Anjos (2017).

O sistema de reação consiste de um reator e dois fornos que permitem alcançar a temperatura de processo.

O reator possui 1515 mm de altura e é dividido em duas regiões: zona do leito (770 de comprimento e 82,8 de diâmetro interno) e zona *freeboard* (535 mm de altura e 134,5 mm de diâmetro interno), conforme mostra a Figura 3.4. A alimentação de sólidos é realizada na

região do leito, acima da placa distribuidora, responsável pela alimentação dos agentes de fluidização. Durante o processo, o gás produto deixa o reator pelo topo da região *freeboard* e segue para o sistema de separação de sólidos (ciclone). Os agentes de fluidização ar, nitrogênio e vapor são introduzidos no gaseificador, abaixo da placa distribuidora, e há também a possibilidade de injeção de ar secundário na região *freeboard*. A retirada do leito pode ser feita através de um tubo situado sobre a placa distribuidora (por uma válvula manual) ou abrindo-se a tampa superior do reator (acima da região *freeboard*).

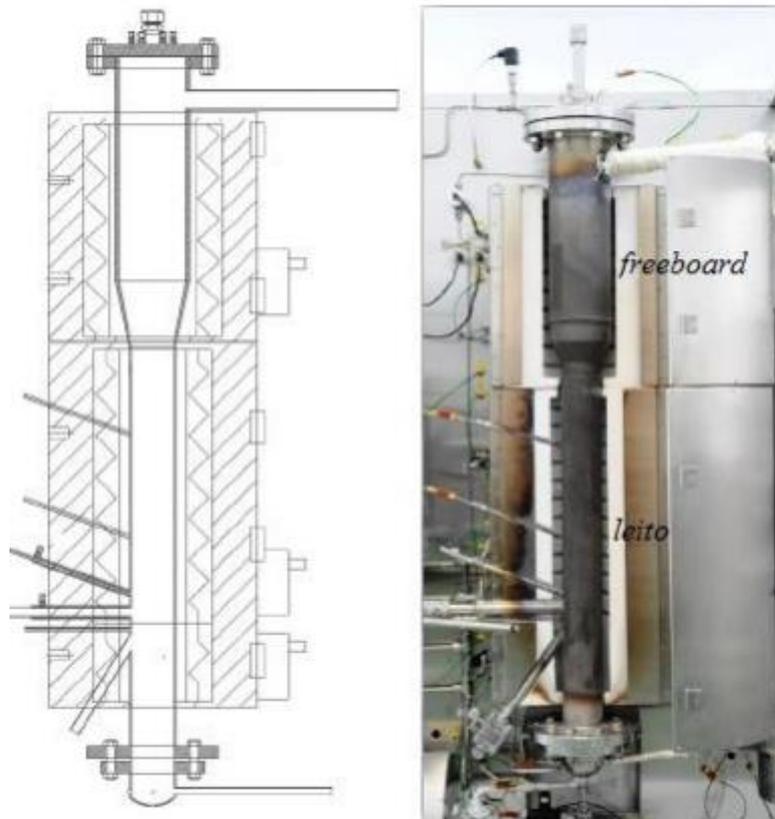


Figura 3.4 – Sistema de reação em leito fluidizado. Fonte: Manual Gasification Pilot Plant.

A temperatura no sistema de reação é medida através de três termopares do tipo K (TIC08, TIC10 e TIC13), localizados na zona do leito. A pressão no reator é medida por dois transdutores de pressão (marca WIKA) operando na faixa de 0 a 1,6 bar e localizados na saída da placa distribuidora (PI01) e no topo da região *freeboard* (PIA02). Há um medidor de pressão diferencial (marca SENSORTECHNICS) operando na faixa de 0 a 350 mbar (PDT03), para a medida da perda de carga gerada pelo leito. O sistema de aquecimento do reator é realizado por resistências elétricas. Dois fornos para o sistema de reação, um na região do leito (potência total de 7 kW), dividido em duas partes, onde cada parte tem duas

fibras Kanthal que suportam até 1150°C, e outro que aquece a região *freeboard* (potência total de 6,2 kW).

A remoção do alcatrão e da água do gás produto é realizada mediante a utilização de um trocador de calor do tipo casco e tubo. Este sistema opera com um dos fluidos escoando pelo casco (fluido de resfriamento) e o outro através dos tubos (gás de processo), não havendo contato entre eles. O gás proveniente dos dois ciclones arranjados em série, entra no condensador por baixo e sobe em direção ao topo do mesmo. Assim, o alcatrão mais pesado, condensa, sendo recuperado no recipiente de armazenamento.

### 3.7.1 Teste de fluidização

O reator possui três transdutores de pressão (PIA01, PI02 e PDT03), como mostrado na Figura 3.5.

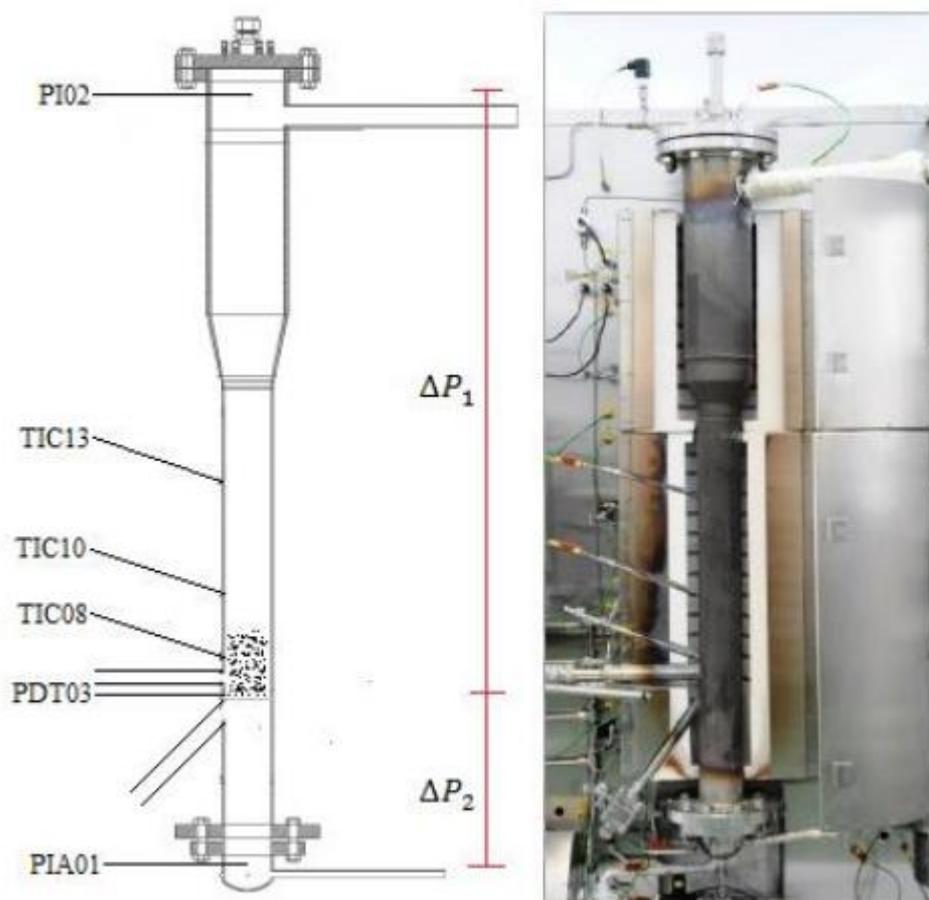


Figura 3.5 - Sistema de reação em leito fluidizado e transdutores de pressão PIA01, PDT03 e PI02. Fonte: Manual Gasification Pilot Plant.

O transdutor PDT03 mede o diferencial de pressão entre a região do leito, saída da placa distribuidora (responsável pela injeção do agente fluidizante no reator) e o topo do reator ( $\Delta P1$ ), região ideal para caracterização dos regimes de fluidização. Mas o fato de o transdutor estar localizado na região do leito faz com que componentes sólidos (material do leito, biomassa) e gasosos causem entupimento do mesmo, o que acarreta em incertezas na medição do diferencial de pressão, inviabilizando a sua utilização. O transdutor PIA01 mede a pressão na entrada do distribuidor, enquanto o transdutor PI02 mede a pressão no topo da região *freeboard*. Assim, é possível obter a perda de carga conferida ao gás de fluidização da entrada do distribuidor em relação ao topo da região *freeboard* ( $\Delta P1 + \Delta P2$ ).

Para determinar a perda de carga que o leito de partículas sólidas confere ao gás de fluidização ( $\Delta PL$ ), são necessários dois ensaios experimentais para cada agente de fluidização. O primeiro ensaio é realizado com o reator vazio (sem leito), determinando-se a perda de carga da entrada do distribuidor até o topo do reator ( $\Delta P1 + \Delta P2$ ), onde tem-se assim a perda de carga conferida ao gás pelo distribuidor ( $\Delta PD$ ). O segundo ensaio é efetuado com o leito de partículas sólidas, ou seja, determinando-se a perda de carga total ( $\Delta PT$ ) da entrada do distribuidor ao topo da região *freeboard* ( $\Delta P1 + \Delta P2$ ). Neste segundo caso, está também embutida a perda de carga relativa ao distribuidor, sendo necessário subtrair da perda de carga total ( $\Delta PT$  do segundo ensaio) a perda de carga relativa ao distribuidor ( $\Delta PD$  do primeiro ensaio) para obter a perda de carga relativa apenas ao leito. Esta mesma metodologia foi utilizada por Dos Anjos (2017).

## CAPÍTULO IV

### *RESULTADOS E DISCUSSÃO*

Os resultados a seguir foram obtidos a partir dos procedimentos citados no Capítulo III. Os dados obtidos tiveram como resultados a caracterização das biomassas, a taxa de aquecimento em função da temperatura ou do tempo através da análise termogravimétrica, os cálculos dos parâmetros cinéticos, a pirólise das biomassas e a caracterização do carvão e bio-óleo obtidos. Todos estes resultados são mostrados neste capítulo.

#### **4.1 Características físico-químicas das biomassas**

As biomassas do cerrado utilizadas neste trabalho foram o baru, a casca do jatobá e o caroço de pequi, conforme mostram as Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.



(a)



(b)

Figura 4.1 – (a) Casca do fruto do Baru (>40mesh) e (b) Casca do fruto do Baru (<60mesh)



(a)



(b)

Figura 4.2 – (a) Casca da árvore de Jatobá (>40mesh) e (b) Casca da árvore de Jatobá (<60mesh)

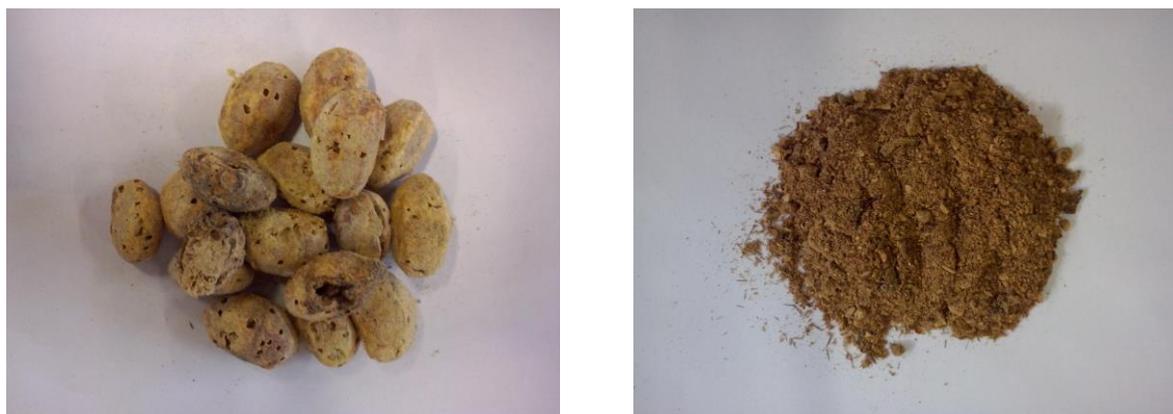


Figura 4.3 – (a) Carço de Pequi inteiro e (b) Carço de Pequi (<60mesh)

Conforme já mencionado no Capítulo anterior, a granulometria dos resíduos é >40 mesh (partículas maiores) e <60 mesh (partículas menores).

Um estudo aprofundado sobre as características da biomassa é importante para determinar a aplicação de energia, bem como os principais produtos a serem obtidos. Desta forma, segue nos próximos tópicos a caracterização das biomassas estudadas nesta tese. Ressalta-se que os resultados das análises das biomassas de estudo nesta tese foram extraídos de Santos (2015) e aqui discutidos para compreender sua influência nos produtos da pirólise.

#### 4.1.1 Composição físico-química

O teor de carbono nas biomassas varia entre 42 a 71%, segundo Vassilev *et al.* (2010). Os autores ainda abordam que o altíssimo teor de carbono é uma característica de alguma casca de madeira e de outros resíduos na biomassa.

A Tabela 4.1 mostra os resultados da análise elementar das biomassas de estudo.

Tabela 4.1 – Análise elementar.

	Casca do fruto do baru	Casca de jatobá	Carço de pequi
Análise elementar	%	(%)	%
C	45,83	47,88	55,09
H	6,24	5,12	8,11
N	1,18	0,53	1,29
O	44,15	45,37	34,30

Neste trabalho, o carço de pequi resultou em um valor mais alto de teor de carbono (55,09%), se comparado às outras duas biomassas estudadas. O teor mais elevado de hidrogênio (8,11%) pode estar relacionado à maior porcentagem de carbono, uma vez que os dois são constituintes das cadeias carbônicas das fibras de celulose. Acredita-se que o alto

valor do carbono contribui na maior eficiência da combustão, pois libera maior energia (YU *et al.*, 2002; BORGES *et al.*, 2008).

Geralmente, a potencialidade da biomassa é caracterizada pela de razão O/C e um maior poder calorífico superior, podendo este variar de 15-20 MJ/kg. Uma baixa densidade e outras propriedades da biomassa como, por exemplo, teor de umidade, estrutura fibrosa, entre outras, podem afetar a eficiência das operações e limitar o seu uso direto em processos industriais como combustível sólido para calor e eletricidade (NEVES *et al.*, 2011; CHANNIWALA e PARIKH, 2002; CARPENTER *et al.*, 2014). Partindo do contexto destes autores, a razão O/C da casca do fruto do baru, casca de jatobá e caroço de pequi foram respectivamente, 0,96; 0,95 e 0,62, o que conclui que o caroço de pequi é a biomassa mais viável em termos de razão O/C, pois segundo Santos (2013), quanto menor esta razão, melhores são as propriedades térmicas do combustível. O baixo conteúdo de N pode ser destacado como um ponto positivo, devido à conversão de precursores de NO<sub>x</sub> durante o processo de pirólise.

Os resultados da análise imediata são apresentados na Tabela 4.2. O caroço de pequi possui umidade (28,56%) e materiais voláteis (83,01%) maiores que a casca do fruto do baru e a casca de jatobá, conforme Tabela 4.2. Para Viana (2015), a alta umidade do caroço de pequi (28,56%) pode estar relacionada ao seu alto teor de extrativos (40,73) que será mostrado na Tabela 4.4. Ou seja, segundo o autor quanto maior o teor de extrativos, maior o teor de umidade. A umidade constitui um fator de extrema importância, já que uma alta umidade não proporciona a volatilização rápida da biomassa. No caso da pirólise rápida, o tempo de residência é considerado curto (se comparado a pirólise convencional) e uma umidade alta inicial necessitará de uma secagem prévia, cuja consequência será da necessidade de maior energia para o processo.

Além disso, uma alta umidade interfere na reação, já que a biomassa gasta mais energia para iniciar o seu processo de decomposição dos componentes e o alto teor de extrativos e cinzas inibe a formação de determinados compostos durante a decomposição térmica (BARAKAT *et al.*, 2015; BRIDGWATER *et al.*, 2008). Para Schutz *et al.* (2010), a eficiência energética do equipamento de queima é diretamente influenciada pelo teor de umidade da biomassa, pois essa característica é uma das propriedades mais importantes de um material combustível. Quanto menor for o teor de umidade de um combustível, maior será a quantidade de calor líquido liberado na sua combustão, pois parte da sua energia é empregada para aquecer e vaporizar a água do material.

Tabela 4.2 – Análise imediata das biomassas de estudo.

	<b>Casca do fruto do baru</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Casca de jatobá</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Caroço de pequi</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Análise imediata</b>	<b>%</b>		<b>%</b>		<b>%</b>	
Material volátil	71,71	0,39	75,36	0,79	83,01	0,18
Umidade	12,02	0,22	11,56	0,46	28,56	0,33
Cinzas	2,6	0,09	1,08	0,03	1,22	0,006
Carbono Fixo	25,69	-	23,56	-	15,77	-

O teor de cinzas foi considerado baixo no caroço de pequi (1,22%) e na casca de jatobá (1,08%) e, certamente, este é um fator que influenciaria no rendimento dos produtos finais, visto que sua composição pode produzir importantes mudanças nas propriedades ao interferir na decomposição, inibindo a formação de compostos importantes. Gómez (2002) afirma que biomassas com alto teor de cinzas provocam um retardamento na transferência de calor no interior das partículas, visto que a composição química alcança o máximo desprendimento dos voláteis somente nas temperaturas elevadas. Silveira (2012) obteve 2,22% na análise do teor de cinzas do caroço de pequi, sendo portanto, um valor maior que o encontrado neste trabalho (1,22%).

A Tabela 4.3 mostra algumas análises de biomassas da literatura para uma melhor comparação. Observa-se que os valores obtidos das biomassas em estudo estão dentro da faixa da literatura. É possível observar que as características variam de biomassa para biomassa, já que nesta tabela têm-se biomassas provenientes de madeiras, cascas e oleaginosas, como as tortas de pinhão manso e torta de mamona.

Tabela 4.3 – Análises de algumas biomassas. Fonte: (a) Figueiredo (2011); (b) Rangel (2014); (c) Yorgun e Yildiz (2015); (d) Labegalini (2013); Santos (2013).

	<b>Casca da castanha de caju<sup>a</sup></b>	<b>Casca do caroço de açaí<sup>b</sup></b>	<b>Madeira Paulownia<sup>c</sup></b>	<b>Torta de Pinhão Manso<sup>d</sup></b>	<b>Torta de Mamona<sup>e</sup></b>
<b>Análise imediata</b>					
Material volátil	79,6	81,08	71,80	-	65,21
Umidade	8,7	7,66	6,50	-	7,24
Cinzas	1,4	1,79	1,06	-	4,22
Carbono Fixo	19	17,13	20,64	-	23,33
<b>Análise elementar</b>					
C	52,91	-	44,73	48,98	48,96
H	6,87	-	6,12	6,92	5,52
N	0,78	-	0,87	4,56	2,79
O	39,44	-	48,28	39,36	42,61

O carbono fixo da casca do fruto do baru (25,69%) foi maior do que aquele encontrado nas outras biomassas, porém está dentro da faixa encontrada na literatura compreendendo entre 14,1 a 26,12% (PATTIYA, 2011; XU *et al.*, 2009). Quanto maior o teor de carbono fixo no material, mais lento será o processo de queima do combustível (VALE *et al.*, 2002). Segundo Viana (2015), um alto teor de carbono fixo pode ser vantajoso para o processo de gaseificação em leito fixo (contracorrente e co-correntes) e em leitos fluidizados (borbulhante e circulante), pois o tempo de residência da biomassa no interior do reator será maior, logo não será necessário ficar recarregando o equipamento a todo o momento e a queima mais lenta, garantindo um melhor controle do processo termoquímico.

A espécie que apresentou o maior teor de materiais voláteis foi o caroço de pequi, com 83,01%. Essa característica indica que o caroço de pequi, quando for submetido em processos termoquímicos, irá ser consumido rapidamente, pois os voláteis são as substâncias que se desprendem do material combustível na forma de gases durante a queima da amostra. Eles também estão diretamente ligados ao tempo de residência do material dentro de um equipamento de queima para geração de energia e influenciam diretamente na estabilidade da chama no processo de combustão (RABAÇAL, 2010).

Já os materiais voláteis variaram de 71 a 83%, sendo o caroço de pequi aquele que possui o maior teor de voláteis. Para Gómez (2002), os materiais voláteis presentes na composição da biomassa também são de fundamental importância para o processo de pirólise nas etapas iniciais da termoconversão da biomassa, uma vez que materiais com maior teor de voláteis alcançam a máxima taxa de volatilização em temperaturas mais baixas.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados da composição química das biomassas estudadas neste trabalho.

Tabela 4.4 – Composição Química em base seca extra.

	<b>Casca do fruto do baru</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Casca de jatobá</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Caroço de pequi</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Composição Química</b>	<b>%</b>		<b>%</b>		<b>%</b>	
Holocelulose	65,82	0,91	60,69	0,38	60,65	0,60
Lignina	31,82	0,90	38,07	0,43	36,99	0,64
Extrativos	21,65	2,23	13,25	0,81	40,73	3,83

É possível observar que a holocelulose da casca do fruto do baru é mais abundante (65,82%) e que o caroço de pequi possui um alto teor de extrativos (40,73%). A composição química interfere nos produtos da pirólise e, como exemplo disto, pode-se citar a lignina, que

quanto maior for o seu teor, maior será o rendimento de carvão e, ao contrário disso, quanto maior o teor de holocelulose, maior será o rendimento de bio-óleo. As porcentagens de celulose, hemicelulose e lignina vão depender da biomassa estudada e o processo de degradação térmica é influenciado principalmente pela composição da biomassa. Desta forma, torna-se necessário conhecer os componentes lignocelulósicos, dada a importância de prever a eficácia do processo de conversão da biomassa (PEREZ *et al.*, 2002; FARAVELLI *et al.*, 2010).

No presente trabalho, espera-se que a casca da árvore de jatobá resulte em maiores rendimentos de carvão por causa de seu alto teor de lignina (38,07%) e maiores concentrações de CH<sub>4</sub>, já que a literatura descreve uma relação entre a composição química e os produtos da pirólise (PASANGULAPATI *et al.*, 2012; DOREZ *et al.*, 2014). De qualquer forma, é importante ressaltar que a composição influencia juntamente com outros parâmetros, como já mencionado anteriormente, como por exemplo, umidade, temperatura, entre outros.

O teor de extrativos também é outro parâmetro importante, pois quanto maior for, menor será o rendimento de carvão e maior será o rendimento de bio-óleo (MOREIRA, 2015). Neste contexto, ao analisar as três biomassas, espera-se que o caroço do pequi tenha baixos rendimentos de carvão.

Os resultados da análise imediata e da composição química não somam 100%, e a justificativa para isso, está no fato de que a norma da NBR que é para madeira foi adaptada para resíduos, resultando no extrapolemamento dos resultados finais.

#### 4.1.1.2 Densidade energética

Os resultados da densidade das biomassas são apresentados na Tabela 4.5. Vieira *et al.* (2010) verificaram o efeito do tamanho da partícula sobre as propriedades físicas do bagaço da cana e concluíram que a densidade diminui com o aumento da partícula. Além deste fator, o teor de cinzas também interfere na densidade o material, o que justifica uma maior densidade da casca do fruto do baru (1.707,91 kcal/m<sup>3</sup>). Nesta tese, a densidade do baru foi maior do que a do jatobá e a do pequi.

Tabela 4.5 – Densidade energética.

Biomassa	Densidade (kcal/m <sup>3</sup> )
Casca do fruto do baru	1.707,91
Casca de jatobá	1.020,28
Caroço de pequi	1.284,19

#### 4.1.1.3 Poder calorífico inferior - PCI e Poder calorífico superior - PCS

O poder calorífico é uma das variáveis mais importantes quando se trabalha com geração de energia, pois trata-se da quantidade de energia na forma de calor que é liberada pela combustão de uma unidade de massa do combustível (QUIRINO *et al.*, 2005).

Mediu-se o poder calorífico superior das biomassas para verificar sua adequação à categoria dos combustíveis. O valor do poder calorífico superior do caroço de pequi foi maior do que o das outras biomassas e o da casca do fruto do baru apresentou o menor valor. Este valor demonstra a potencialidade que esta biomassa possui para fins energéticos, visto que um alto valor de PCS proporciona um maior rendimento térmico no processo. Desta forma, o resultado baixo da casca do fruto do baru mostra que esta biomassa libera bem menos calor no processo da pirólise se comparada ao caroço de pequi. O PCS é um resultado importante porque é a soma da energia liberada na forma de calor e a energia gasta na vaporização da água que se forma numa reação de oxidação. Já o PCI é dado apenas pelo primeiro termo, isto é, a energia liberada na forma de calor. Segundo Georges (2011), o valor menor está associado a vários fatores, como por exemplo, umidade, composição elementar, entre outros.

A Tabela 4.6 mostra o poder calorífico superior das biomassas em estudo e a Tabela 4.7 apresenta um comparativo com biomassas da literatura. Pode-se observar que os valores desta tese são compatíveis com os da literatura e que, dentre todas as biomassas, o caroço de pequi foi aquele que apresentou o maior poder calorífico superior (26,69 MJ/kg), indicando ser uma biomassa com excelente aplicação para fins energéticos.

Tabela 4.6 – Poder calorífico superior.

Biomassa	PCI (MJ/kg)	PCS (MJ/kg)
Casca do fruto do baru	18,25	19,68
Casca de jatobá	19,24	20,41
Caroço de pequi	24,84	26,69

Tabela 4.7 – Poder calorífico superior de biomassas da literatura.

Biomassa	Poder calorífico superior (MJ/kg)	Referência Bibliográfica
Casca da castanha de caju	22,45	ALHO (2012)
Caroço de pequi	23,70	SILVEIRA (2012)
Bagaço da cana	19,05	ASADULLAH <i>et al.</i> (2004)
Oliva kernels	18,90	VAMVUKA <i>et al.</i> (2003)
Resíduos florestais	19,50	VAMVUKA <i>et al.</i> (2003)
Gramma Timóteo	16,70	NAIK <i>et al.</i> (2010)
Torta de mamona	22,75	SANTOS (2013)

O alto poder calorífico do caroço de pequi pode estar relacionado com o elevado teor de materiais graxos presente nesta biomassa. Segundo Antunes et al., (2006), o caroço de pequi apresenta aproximadamente 50% de óleo vegetal, logo, é possível concluir que a presença deste tipo de extrativo na biomassa eleva o seu PCS. Outra razão para o PCS desta biomassa ser mais alto é a presença de um alto teor de lignina no caroço da espécie (36,99%), valor superior ao teor de lignina apresentado pela madeira de folhosas, que geralmente é de 18-25%, de acordo com (LEWIN e GOLDSTEIN, 1991; TSOUMIS, 1991).

## 4.2 Análise termogravimétrica (TG)

As análises de TG foram realizadas pelo método dinâmico nas seguintes condições:

- Taxa de aquecimento: 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min até 1000°C.

As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram os gráficos para cada biomassa adotando a taxa de 5°C/min. Foi obtido nas três taxas de aquecimento os picos que correspondem a decomposição dos componentes. Rocha *et al.* (2004) mostraram em seu trabalho a existência de zonas de decomposição da biomassa. Essas zonas descrevem para cada faixa de temperatura o componente lignocelulósico correspondente, onde a hemicelulose e a celulose se decompõem a temperaturas mais baixas e a lignina numa faixa mais larga de temperatura.

É possível perceber que para as três biomassas, os picos são notáveis e que a decomposição do baru e do jatobá são similares, aparecendo um pico em  $\pm 200^{\circ}\text{C}$  a  $230^{\circ}\text{C}$  atribuindo a presença de celulose ativa ou anhydrocellulose. Alguns autores estudaram o processo de decomposição e perceberam que durante a pequena perda de massa antes de  $250^{\circ}\text{C}$ , reações diferentes ocorrem, e, podem conduzir a formação de um intermediário, por vezes, chamado de celulose ativa ou anhydrocellulose. A celulose ativa geralmente refere-se a um intermediário resultante de uma parcial despolimerização da celulose, enquanto a anhydrocellulose consiste num intermediário formado após as reações de desidratação (VAN DE VELDEN *et al.*, 2010; SCHEIRS *et al.*, 2001; BANYASZ *et al.*, 2001).

Com relação aos principais componentes da biomassa, pode-se observar nas figuras que a primeira zona correspondente a conversão da hemicelulose ocorre entre  $250^{\circ}\text{C}$  a  $350^{\circ}\text{C}$ , celulose é a segunda zona ( $330^{\circ}\text{C}$  a  $370^{\circ}\text{C}$ ) e a lignina é compreendida entre  $300^{\circ}\text{C}$  e  $900^{\circ}\text{C}$ , se decompondo numa faixa mais larga de temperatura (LV e WU, 2012; YANG *et al.*, 2007; SHEN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2009).

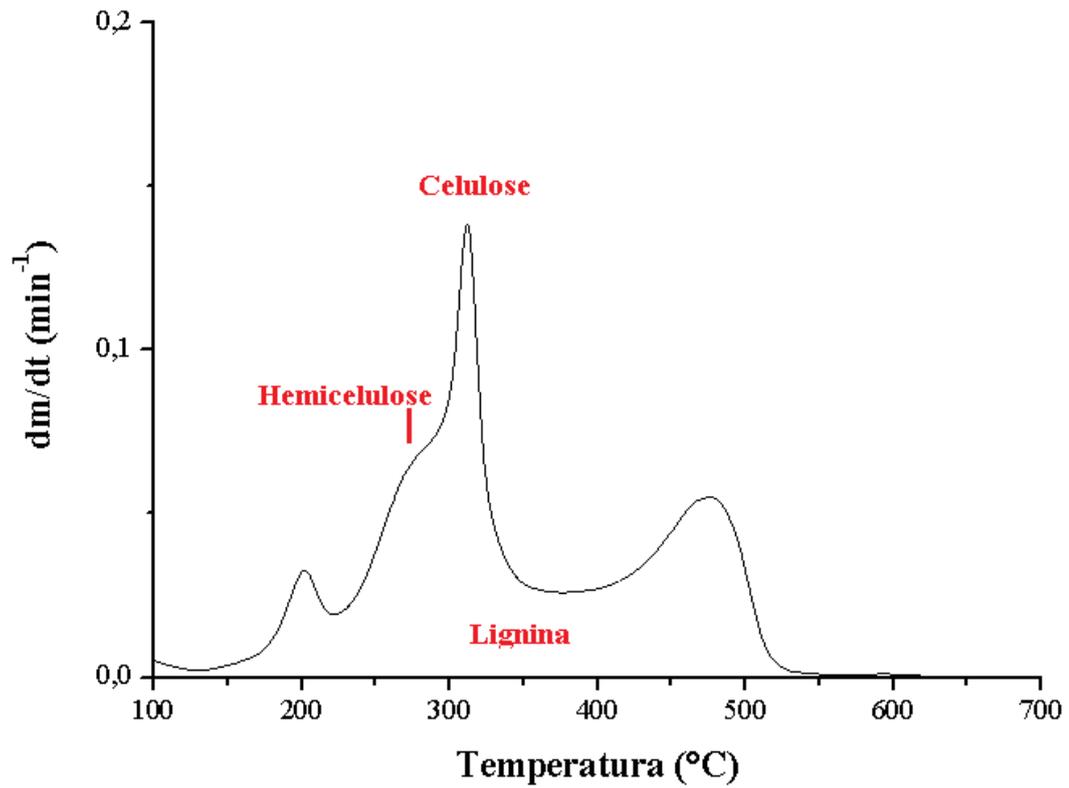


Figura 4.4 – Análise termogravimétrica em função da temperatura da casca do fruto do baru a 5°C/min.

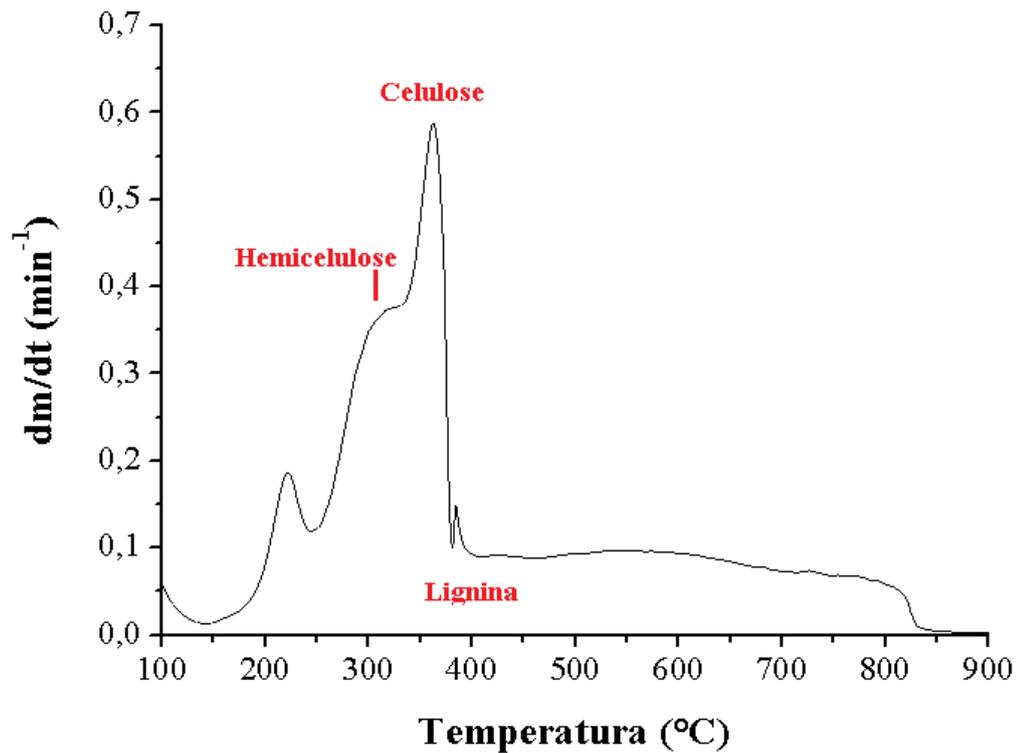


Figura 4.5 – Análise termogravimétrica em função da temperatura da casca de jatobá a 5°C/min.

Segundo Cagnon *et al.* (2009) a perda de massa da hemiceluloses e celulose tem maior representatividade em termos de porcentagem e conseqüentemente uma maior percepção dos seus picos do que a lignina por causa do maior teor de oxigênio em sua composição. No caso das biomassas aqui analisadas, houve uma perda de massa da holocelulose de  $\pm 60\%$  para a casca do fruto do baru,  $\pm 58$  a  $65\%$  para a casca da árvore de jatobá e  $\pm 70$  a  $78\%$  para o caroço de pequi.

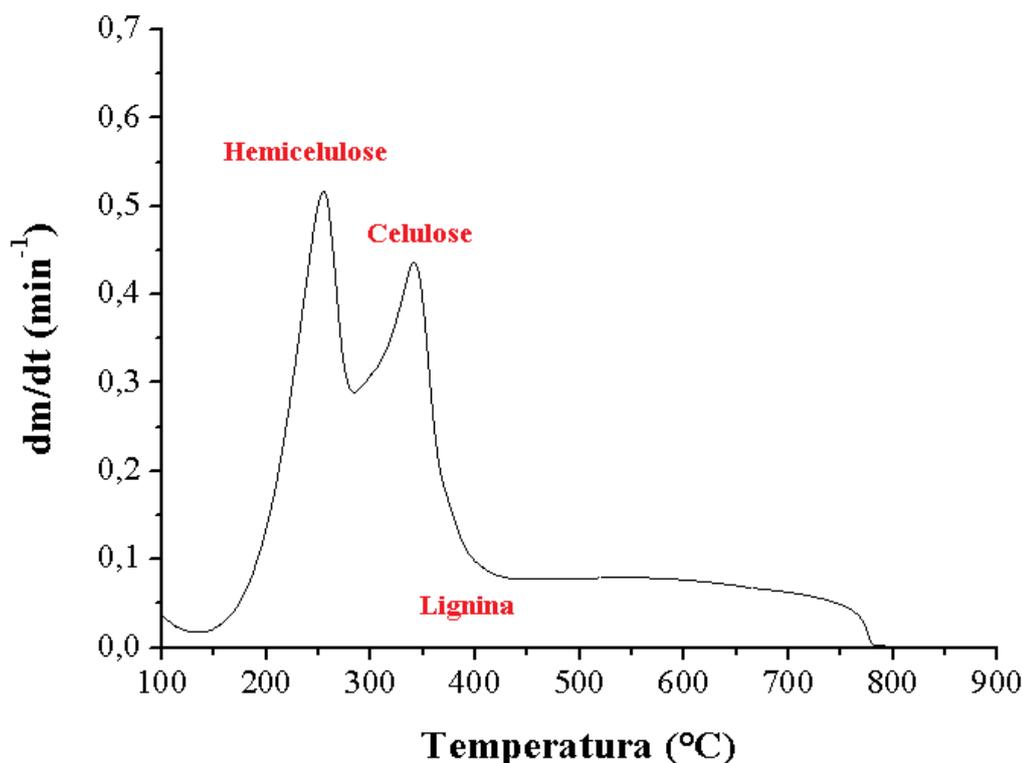


Figura 4.6 – Análise termogravimétrica em função da temperatura do caroço de pequi a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

A Figura 4.7 mostra a comparação das biomassas a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . É possível observar que a temperatura máxima de pico de cada componente varia conforme a biomassa e que a hemicelulose (evidenciada pelos “ombros”) é mais reativa nas três biomassas em comparação com a celulose e com a lignina.

A Tabela 4.8 compara as temperaturas de pico de cada componente em função da taxa de aquecimento utilizada. Pode-se observar que o jatobá possui uma temperatura de perda de massa na taxa de aquecimento a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  referente a hemicelulose ( $320^{\circ}\text{C}$ ) e celulose ( $370^{\circ}\text{C}$ ) maior do que a do baru e a do pequi. Já nas taxas de aquecimentos de  $10$  e  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , o baru apresentou temperaturas da perda de massa sensivelmente maior do que as

outras biomassas. Além disso, a reatividade da hemicelulose do caroço de pequi é maior do que as outras biomassas, já que ela se decompõe em temperaturas mais baixas (250 a 263°C).

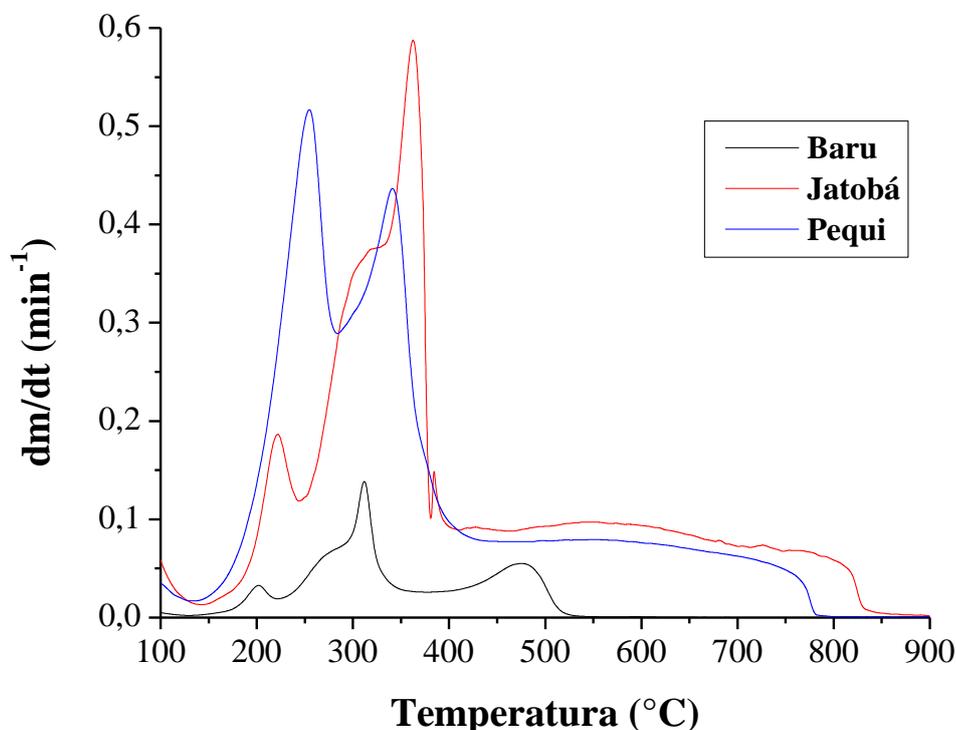


Figura 4.7 – Comparação da análise termogravimétrica das biomassas a 5°C/min.

Tabela 4.8 – Temperatura de perda de massa dos componentes das biomassas nas taxas de 5, 10 e 20°C/min.

		<b>Baru</b>	<b>Jatobá</b>	<b>Pequi</b>
<b>5°C/min</b>	<b>Hemicelulose</b>	≅ 270°C	≅ 320°C	250°C
	<b>Celulose</b>	≅ 305°C	≅ 370°C	350°C
	<b>Lignina</b>	≅ 300 a 600°C	≅ 300 a 850°C	≅ 300 a 800°C
<b>10°C/min</b>	<b>Hemicelulose</b>	≅ 295°C	≅ 270°C	240°C
	<b>Celulose</b>	≅ 330°C	≅ 325°C	330°C
	<b>Lignina</b>	≅ 300 a 650°C	≅ 300 a 550°C	≅ 300 a 625°C
<b>20°C/min</b>	<b>Hemicelulose</b>	≅ 300°C	≅ 290°C	263°C
	<b>Celulose</b>	≅ 350°C	≅ 355°C	356°C
	<b>Lignina</b>	≅ 300 a 900°C	≅ 300 a 850°C	≅ 300 a 800°C

Outro fator importante a ser destacado são os parâmetros cinéticos calculados pelos modelos de Osawa, K-A-S e Starink. O próximo tópico mostra os resultados obtidos através dos modelos isoconversionais mencionados nos Capítulos II e IV.

## 4.2.1 Cálculo da energia de ativação global – modelos isoconversionais

### 4.2.1.1 Método de Osawa

As Figuras 4.8; 4.9 e 4.10 mostram a regressão linear obtida adotando-se o modelo proposto por Osawa. A inclinação da reta é obtida pela relação  $D \equiv \log \beta$  versus  $y \equiv 1/T$ .

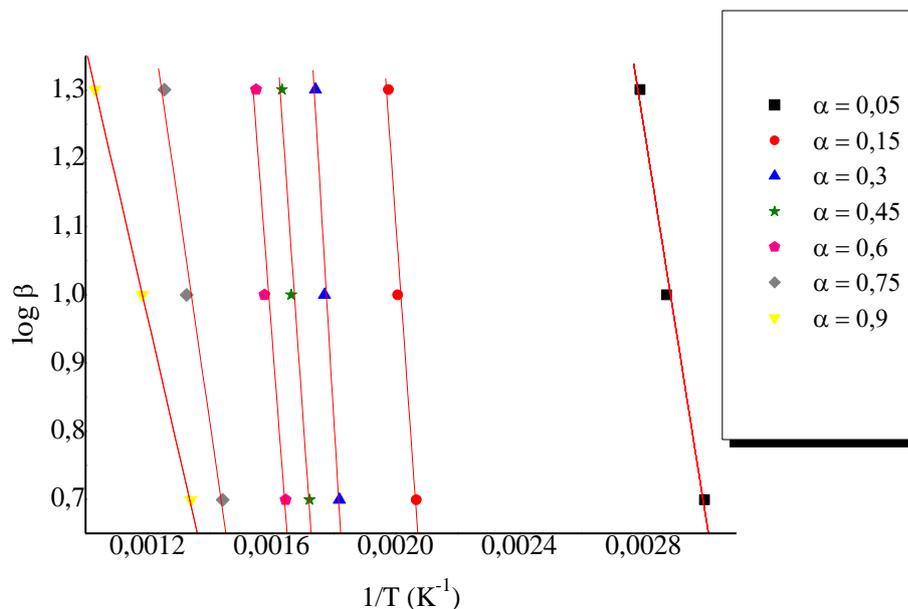


Figura 4.8 – Regressão linear para o método de Osawa da casca do fruto do baru.

Nestas figuras, é importante observar que a regressão obtida com uma conversão de 0,05 e acima de 0,75 tende a um não paralelismo se comparada às outras conversões. Este fato pode ser explicado pelo fato de que em baixas temperaturas ainda está acontecendo a perda de umidade e em altas temperaturas pela mudança de mecanismo de reação que são evidenciadas principalmente pelas taxas mais altas. Ou seja, por exemplo, no caso da decomposição da casca do fruto do baru, na taxa de 5°C/min a temperatura na conversão de 0,9 é baixa, por volta de 750°C, enquanto na taxa de 20°C/min a temperatura é mais alta por volta de 970°C. Nota-se então, uma maior variação entre estes valores se comparado as temperaturas nas outras conversões adotadas. Outra explicação para este fato se refere ao segundo pico de todas as decomposições das biomassas, que não resultaram num mesmo comportamento em todas as taxas de aquecimento adotadas. Isto ocorre principalmente pela variedade de componentes presentes que se decompõem e liberam produtos mais pesados em altas temperaturas. Este mesmo fato foi observado por Vyazovkin e Comput (2001) e por Biagini *et al.* (2008) e, segundo os autores, explicado pelas diversas reações complexas que acontecem no decorrer da decomposição da biomassa e por causa da mudança da taxa de aquecimento.

A média entre os valores da energia de ativação calculados pelo método de Osawa para cada biomassa está nas Tabelas 4.9; 4.10 e 4.11.

Tabela 4.9 – Resultados – método de Osawa da casca do fruto do baru.

$\alpha$	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	Pico
0,05	0,9944	114,048	-
0,15	0,9827	117,170	1
0,3	0,9899	139,128	2
0,45	0,9836	118,221	2
0,6	0,9711	107,829	3
0,75	0,9911	57,086	4
0,9	1	35,982	4
<b>Média</b>		<b>120,587</b>	

É importante destacar que a regressão foi realizada nos intervalos de conversão de 0,05 a 0,90, porém, os estudos exploratórios encontrados na literatura mostram que os resultados da média da  $E_a$  global podem ser influenciados quando há uma reta não paralela às outras conversões adotadas. Chen *et al.* (2014) também observaram retas não paralelas nos gráficos para cálculo da energia de ativação. Desta forma, foi mostrada nas regressões lineares a conversão de até 0,90 para a compreensão, porém, foram utilizados os resultados das conversões de 0,15 a 0,60 na média final, pois as retas não paralelas mascararam a verdadeira  $E_a$  global.

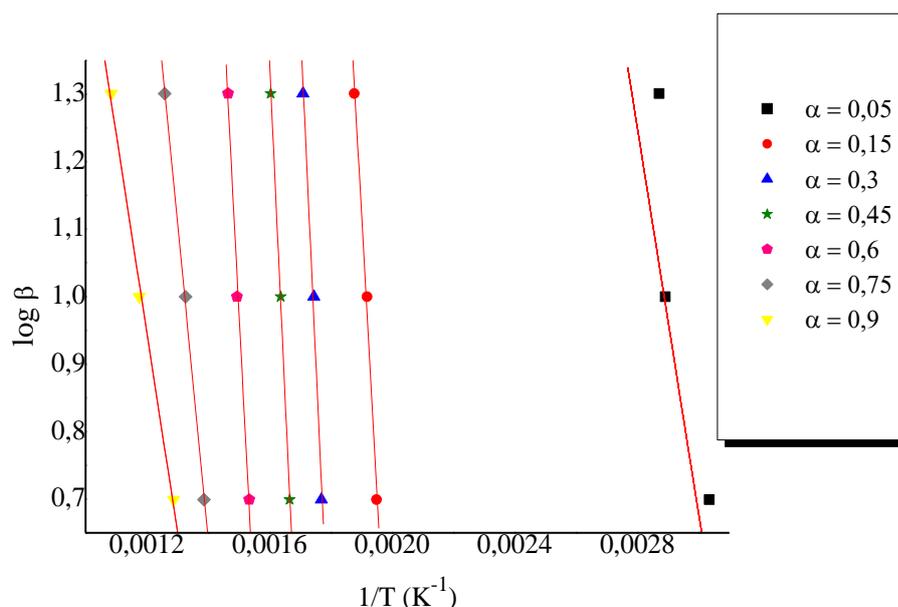


Figura 4.9 – Regressão linear para o método de Osawa da casca da árvore de jatobá.

Chen *et al.* (2014) realizaram a análise termogravimétrica do bambu moso utilizando as taxas de 5, 10, 20 e 30°C/min e observaram que quanto maior a taxa de aquecimento, maior é a energia de ativação. Esse resultado pode ser explicado porque em altas taxas de aquecimento, a temperatura máxima é alcançada num tempo menor e, mais reações são acionadas simultaneamente num menor intervalo de tempo (MUI *et al.*, 2010).

Destaca-se que na literatura são encontrados valores altos da energia de ativação da celulose, variando de 195 a 213 kJ/mol (GRONLI, *et al.*, 2002; BIAGINI *et al.*, 2006), mas são encontrados também valores de 50 a 150 kJ/mol (GAUR e REED, 1998). Ao comparar estes valores com os obtidos neste trabalho, é possível concluir que há uma grande variação da energia de ativação global com o tipo de biomassa adotada.

Tabela 4.10 – Resultados – método de Osawa da casca da árvore de jatobá.

$\alpha$	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	Pico
0,05	0,9162	56,283	-
0,15	0,9962	149,944	1
0,3	0,9937	178,997	1
0,45	0,9997	177,947	2
0,6	0,9963	158,754	2
0,75	0,9992	85,426	3
0,9	0,9984	53,672	3
<b>Média</b>		<b>166,411</b>	

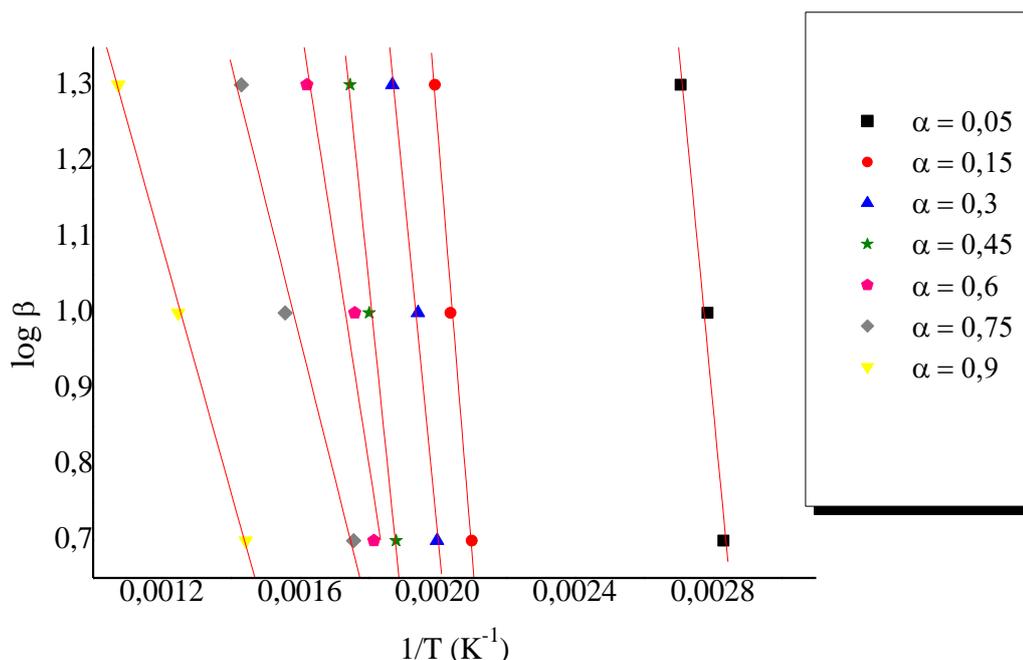


Figura 4.10 – Regressão linear para o método de Osawa do caroço de pequi.

Tabela 4.11 – Resultados – método de Osawa do caroço de pequi.

$\alpha$	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	Pico
0,05	0,9895	86,291	-
0,15	0,9960	101,954	1
0,3	0,9966	84,066	1
0,45	0,9946	81,074	2
0,6	0,9708	53,240	2
0,75	0,9922	33,017	Lignina
0,9	0,9994	29,593	Lignina
<b>Média</b>		<b>80,084</b>	

#### 4.2.1.2 Método de K-A-S

As Figuras 4.11; 4.12 e 4.13 mostram a linearização feita através do método de K-A-S. A inclinação da reta foi obtida pela relação  $F \equiv \ln(\beta/T^2)$  versus  $z \equiv 1/T$ . A média entre os valores da energia de ativação calculados pelo método de K-A-S está na Tabela 4.12; 4.13 e 4.14. Vieira *et al.* (2010) encontraram um valor de 184,47 kJ/mol para o bagaço da cana através do modelo de K-A-S. É possível observar que a energia de ativação global do bagaço do sorgo obtida pelo mesmo método de Vieira *et al.* (2010) foi menor do que a do bagaço da cana.

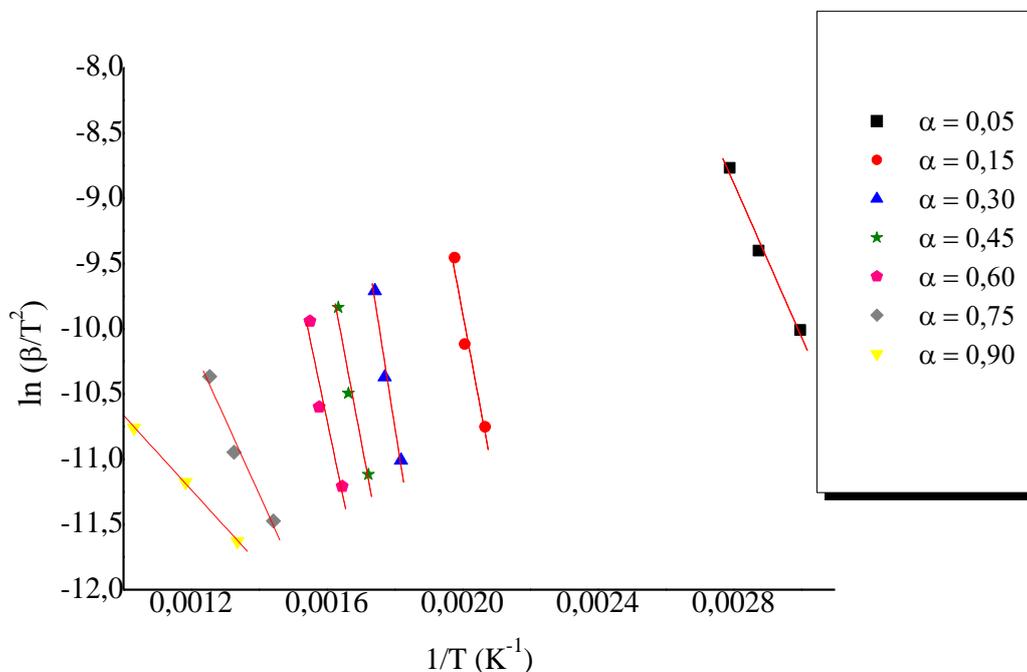


Figura 4.11 – Regressão linear para o método de K-A-S da casca do fruto do baru.

Tabela 4.12 – Resultados – método de K-A-S da casca do fruto do baru.

$\alpha$	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	Pico
0,05	0,9932	49,030	-
0,15	0,9803	115,000	1
0,3	0,9886	136,971	2
0,45	0,9809	114,424	2
0,6	0,9654	103,000	3
0,75	0,9868	47,711	4
0,9	0,9997	23,708	4
<b>Média</b>		<b>117,349</b>	

Outra conclusão importante foi acerca dos resultados da  $E_a$ . Biagini *et al.* (2008) concluíram que a  $E_a$  aumenta nas primeiras etapas e depois decrescem a medida que há um aumento na temperatura. Esse mesmo fato foi observado nos resultados da energia de ativação desta tese, pois há um maior valor da  $E_a$  no início e menor no final da decomposição. Isto pode ser explicado porque o aumento da temperatura leva a um aumento da velocidade de reação e, no início da reação a temperatura é menor necessitando então de maior energia de ativação.

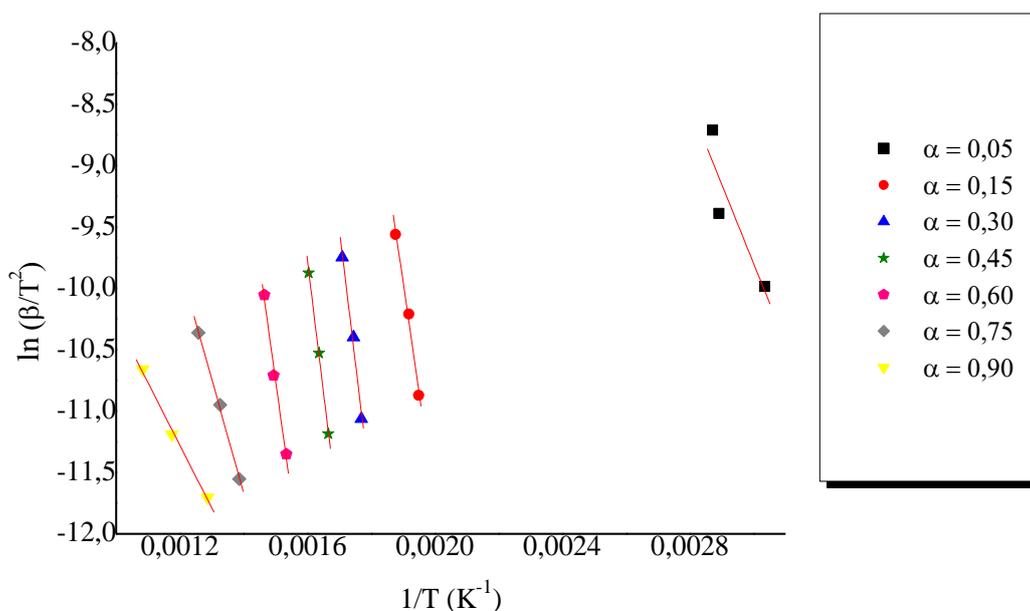


Figura 4.12 – Regressão linear para o método de K-A-S da casca da árvore de jatobá.

Tabela 4.13 – Resultados – método de K-A-S da casca da árvore de jatobá.

$\alpha$	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	Pico
0,05	0,9005	53,561	-
0,15	0,9957	148,982	1
0,3	0,9929	178,665	1
0,45	0,9996	176,956	2
0,6	0,9958	155,859	2
0,75	0,9988	77,235	3
0,9	0,9977	42,394	3
<b>Média</b>		<b>165,115</b>	

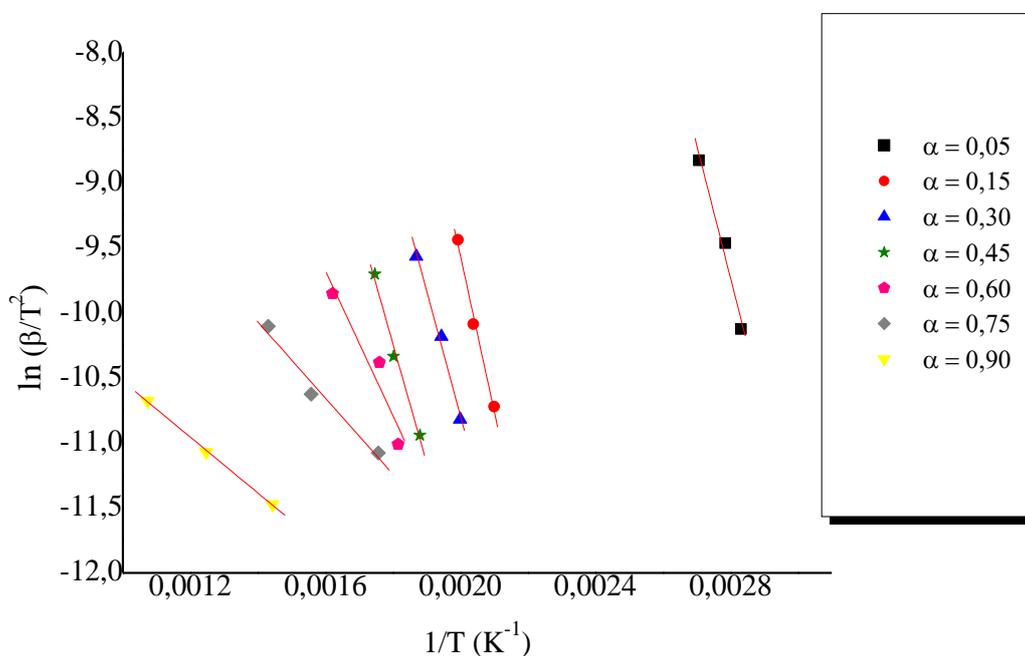


Figura 4.13 – Regressão linear para o método de K-A-S do caroço de pequi.

Tabela 4.14 – Resultados – método de K-A-S do caroço de pequi.

$\alpha$	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	Pico
0,05	0,9879	84,733	-
0,15	0,9954	99,060	1
0,3	0,9958	79,798	1
0,45	0,9934	76,094	2
0,6	0,9575	46,272	2
0,75	0,9863	24,287	Lignina
0,9	0,9996	17,826	Lignina
<b>Média</b>		<b>75,306</b>	

Na literatura são encontrados valores baixos e altos de energia de ativação. O caroço de pequi deste trabalho obteve em todos os três métodos uma energia de ativação mais baixa do que o das outras duas biomassas. El-Sayed e Mostafa (2014) encontraram um valor de 87,7 kJ/mol para o primeiro pico e 77 kJ/mol para o segundo pico do bagaço de cana usando o modelo de Coats e Redfern (1964). Este valor encontrado para o bagaço de cana é considerado um valor baixo, assim como os resultados do caroço de pequi.

#### 4.2.1.3 Método de Starink

As Figuras 4.14; 4.15 e 4.16 mostram a linearização feita através do método de Starink e a inclinação da reta é obtida pela relação  $G \equiv \ln(\beta/T^{1,8})$  versus  $w \equiv 1/T$ .

Os valores da energia de ativação calculados pelo método de Starink são apresentados nas Tabelas 4.15; 4.16 e 4.17. Cardoso *et al.* (2010) calcularam a energia de ativação para a pirólise de pó de fumo pelo método de Starink e encontraram uma energia média de 135,951 kJ/mol.

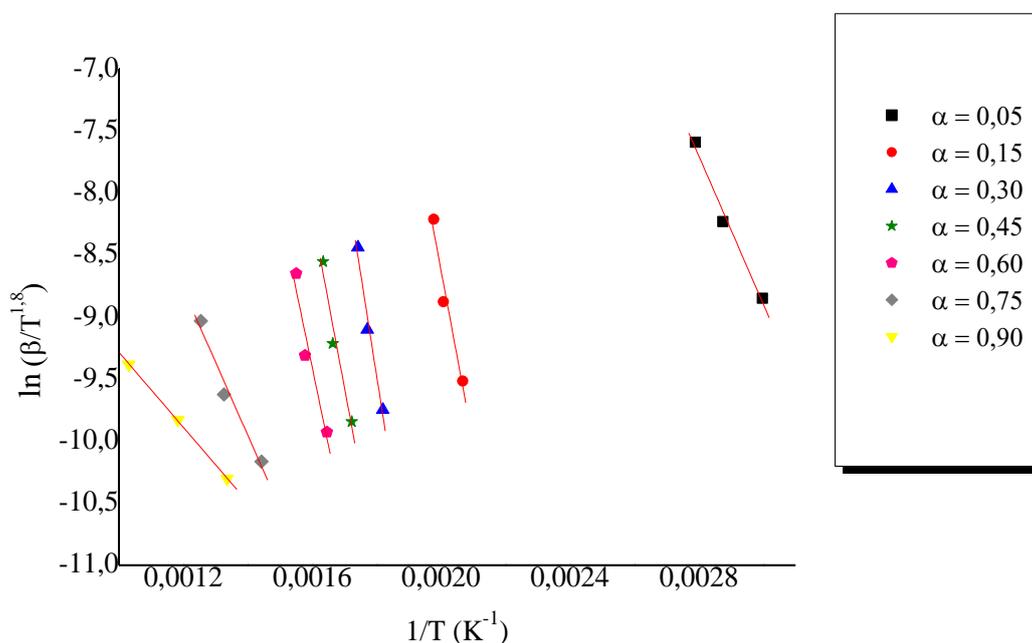


Figura 4.14 – Regressão linear para o método de Starink da casca do fruto do baru.

Tabela 4.15 – Resultados – método de Starink da casca do fruto do baru.

$\alpha$	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	Pico
0,05	0,9934	49,259	-
0,15	0,9806	115,015	1
0,3	0,9887	136,944	2
0,45	0,9812	114,610	2
0,6	0,9661	103,314	3
0,75	0,9873	48,602	4
0,9	0,9998	24,946	4
<b>Média</b>		<b>117,471</b>	

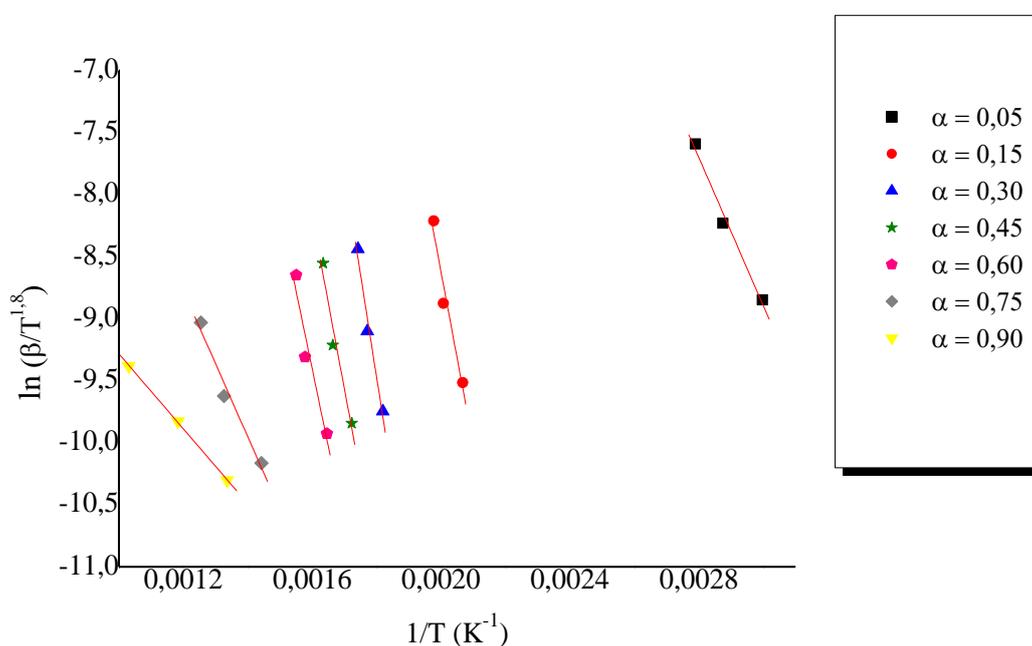


Figura 4.15 – Regressão linear para o método de Starink da casca da árvore de jatobá.

Tabela 4.16 – Resultados – método de Starink da casca da árvore de jatobá.

$\alpha$	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	Pico
0,05	0,9023	53,746	-
0,15	0,9958	148,809	1
0,3	0,9930	178,371	1
0,45	0,9997	176,734	2
0,6	0,9959	155,874	2
0,75	0,9989	77,949	3
0,9	0,9978	43,493	3
<b>Média</b>		<b>164,947</b>	

É muito importante ressaltar mais uma vez que para o cálculo da média da  $E_a$  global foi utilizado somente as conversões de 0,15 a 0,6 desconsiderando as outras conversões

conforme já afirmado por outros autores, por causa do não paralelismo das retas o que mascara o resultado real (VYAZOVKIN e COMPUT, 2001; BIAGINI *et al.*, 2008) De qualquer forma, é importante destacar que a decomposição do caroço de pequi foi uma exceção em todos os três métodos, já que na sua conversão de 0,6 percebeu-se que a variação entre as temperaturas na menor taxa e na maior taxa utilizada era bem maior ocasionando então uma reta não paralela nos gráficos a partir da conversão de 0,6. Muitos podem ser os fatores, por exemplo, por causa da sua oleaginosidade, alta umidade, alto teor de extrativos, entre outros. O fato é que na decomposição do caroço de pequi ocorre liberação de produtos mais pesados ainda em médias temperaturas.

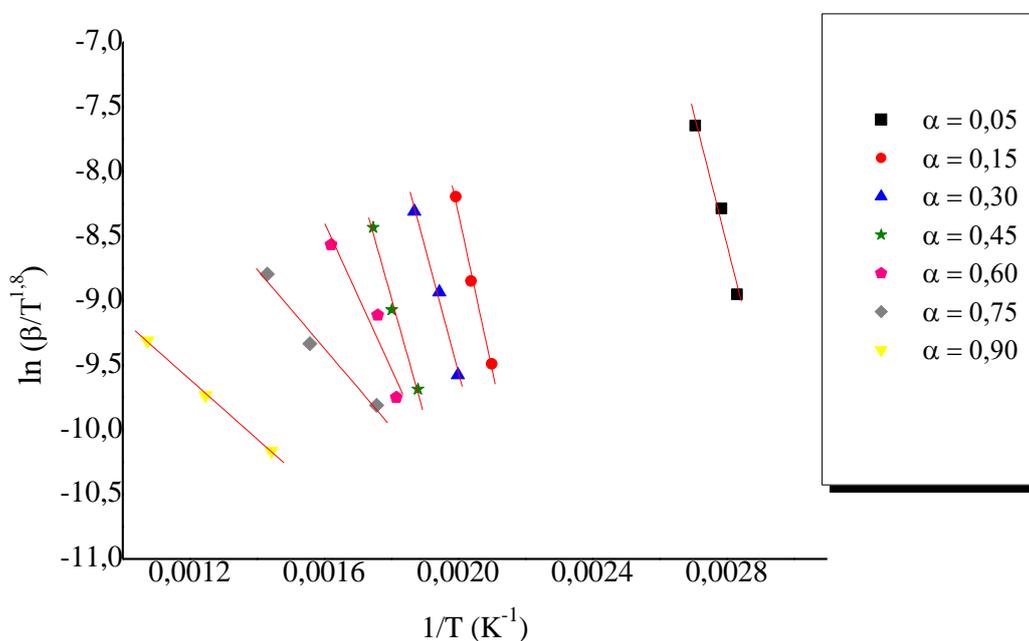


Figura 4.16 – Regressão linear para o método de Starink do caroço de pequi.

Tabela 4.17 – Resultados – método de Starink do caroço de pequi.

$\alpha$	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	Pico
0,05	0,9881	84,739	-
0,15	0,9955	99,177	1
0,3	0,9959	80,097	1
0,45	0,9936	76,474	2
0,6	0,9592	46,915	2
0,75	0,9872	25,154	Lignina
0,9	0,9996	19,022	Lignina
<b>Média</b>		<b>75,666</b>	

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos das três biomassas, a Tabela 4.18 compara os resultados de cada método.

Tabela 4.18 – Comparação da média da  $E_a$  para cada método.

Métodos	$E_a$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)
	Casca do fruto do baru	Casca da árvore de jatobá	Caroço de pequi
<b>Osawa</b>	120,587	166,411	80,084
<b>K-A-S</b>	117,349	165,115	75,306
<b>Starink</b>	117,471	164,947	75,666

Como pode ser observada na Tabela 4.18, não há uma diferença significativa entre os resultados dos modelos, mas a  $E_a$  resultante do método de Osawa foi maior do que a dos outros métodos para as três biomassas estudadas. Além disso, a  $E_a$  do caroço de pequi obteve um resultado bem menor do que os das outras duas biomassas. Santos *et al.* (2009), calcularam a energia de ativação por estes métodos, variando o tamanho da partícula, e percebeu que quanto maior for o tamanho, maior será a energia de ativação. No caso da utilização do TGA, por utilizar uma quantidade muito pequena, esta variação é mínima, porém os autores relatam que este pequeno aumento nos valores de energia de ativação com o aumento do tamanho da partícula pode ser devido a uma menor facilidade de evolução dos voláteis através das partículas maiores. Vieira *et al.* (2010) concluíram também em seus estudos que a energia de ativação não é muito afetada pelo tamanho das partículas, adotando estes modelos isoconversionais.

As equações dos métodos isoconversionais são assumidas se baseando numa energia de ativação constante. Esse pressuposto introduz e explica os possíveis erros nas estimativas da energia de ativação, especialmente quando esta varia significativamente nas conversões em que as retas não são paralelas. Como no método de K-A-S, Akahira e Sunose (1971) utilizaram a técnica da integração de Kissinger. Acredita-se que o método de Starink seja um método teoricamente mais preciso, pois se trata de um aperfeiçoamento dos demais métodos.

A Tabela 4.19 mostra a comparação de vários tipos de biomassas. É possível notar que a energia de ativação global é diferente para cada biomassa que está sendo estudada.

Os valores da energia de ativação das biomassas aqui estudadas foram bem próximos àqueles relatados pela literatura. YAO *et al.* (2008) concluíram que os valores de energia de ativação global fornecem informações sobre a energia necessária para iniciar uma reação e por isso, será um dado importante neste trabalho para melhorar a eficiência da tecnologia utilizada nos tópicos a seguir, além de identificar a potencialidade das biomassas aqui estudadas em comparação com as existentes na literatura.

Tabela 4.19 – Energia de ativação de algumas biomassas.

Referência Bibliográfica	Biomassa	Parâmetros cinéticos
VERDUGO <i>et al.</i> (2013)	Pinheiro e Lodo de Esgoto	Modelo DAEM – $E_a=160$ a $270$ kJ/mol ; $170$ a $400$ kJ/mol respectivamente
BIAGINI <i>et al.</i> (2008)	Casca de cacau	Kissinger - $E_a=83,3$ kJ/mol
SÁNCHEZ <i>et al.</i> (2009)	Lodo de esgoto, esterco animal e resíduo sólido urbano.	Osawa – $E_a=143$ kJ/mol, $140$ kJ/mol e $173$ kJ/mol respectivamente.
LUANGKIATTIKHUN <i>et al.</i> (2008)	Três variedades de óleo de palma.	Modelo proposto por FONT <i>et al.</i> , (1991) – $E_a=106$ kJ/mol a $176$ kJ/mol.
YAO <i>et al.</i> (2008)	Fibra de 11 biomassas.	Osawa – $E_a=162,8$ kJ/mol a $195,9$ kJ/mol
SHUPING <i>et al.</i> (2010)	Microalga	K-A-S – $E_a=145,713$ kJ/mol
REN <i>et al.</i> (2013)	Bambu Moso	Difusão em 3D - $E_a=164,3$ kJ/mol

### 4.3 Pirólise Lenta

A Figura 4.17 mostra o gráfico de um ensaio realizado em um reator pirolítico. Todos os gráficos correspondentes aos demais ensaios de pirólise realizados nesta tese estão no ANEXO B.

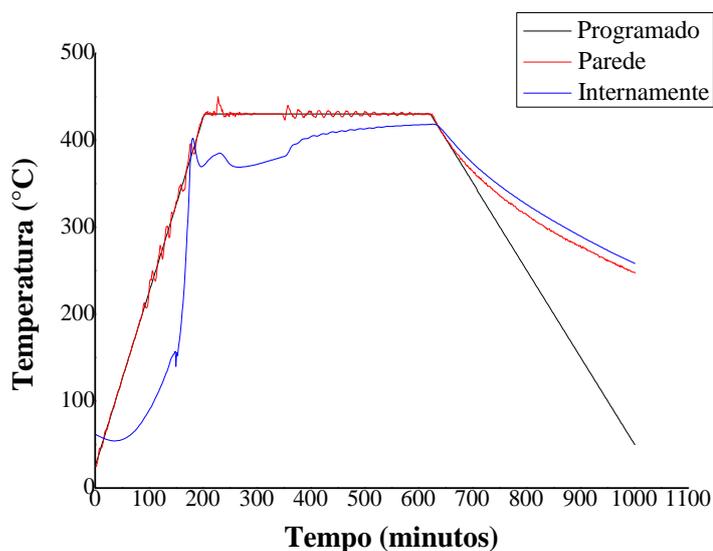


Figura 4.17 – Ensaio 1 utilizando a casca do fruto do baru (>40mesh).

É possível observar que a temperatura no interior do reator não é a mesma que a programada. Outro aspecto importante a ser ressaltado é a semelhança entre os gráficos da mesma biomassa, com as mesmas condições de pirólise, porém com os dois tamanhos de partículas diferentes.

#### **4.3.1 Influência das variáveis de operação na distribuição dos produtos da pirólise**

Os rendimentos de produtos da pirólise podem ser influenciados pelos parâmetros de operação. Desta forma, para uma melhor compreensão da influência destes, variou-se a temperatura, a taxa de aquecimento, o tamanho das partículas e o tempo de residência nos processos de pirólise aqui realizados, como é mostrado nos próximos tópicos.

##### **4.3.1.1 Partículas maiores (>40mesh)**

As três biomassas de partículas maiores foram pirolisadas e o resultado do carvão de cada uma é apresentado nas Figuras 4.18 a 4.20.



Figura 4.18 – Carvão da pirólise lenta da casca do fruto do baru.



Figura 4.19 – Carvão da pirólise lenta da casca da árvore de jatobá.



Figura 4.20 – Carvão da pirólise lenta do caroço de pequi.

A Tabela 4.20 apresenta os rendimentos de carvão e bio-óleo para cada biomassa e para os diferentes parâmetros estabelecidos. Pode-se concluir que os ensaios 1 e 3 não foram interessantes. O ensaio 1 demonstrou que longos patamares não resultam em aumento de rendimento de qualquer produto, e, no ensaio 3 por aumentar a temperatura, percebeu-se que o rendimento de carvão diminuiu ligeiramente.

É possível ainda observar que a pirólise da casca de jatobá teve um rendimento maior de carvão (46,51% no ensaio 2) se comparada às outras biomassas e a pirólise da casca do fruto do baru obteve um rendimento maior de bio-óleo (54,13% no ensaio 4), superando até mesmo o caroço de pequi, que apresentou um rendimento considerado alto em praticamente todos os ensaios. Algo interessante também a ser mencionado é a diferença entre os resultados do caroço de pequi ao passar do ensaio 2 para o ensaio 3, se comparar com as outras biomassas. Não houve diferenças significativas ao aumentar a temperatura de 430°C (ensaio 2) para 600°C (ensaio 3) para a casca do fruto do baru e para a casca da árvore de jatobá, mas o caroço de pequi diminuiu significativamente o rendimento de carvão passando de 42,26% (ensaio 2) para 25,03% (ensaio 3). Conforme mencionado anteriormente, o caroço de pequi é uma biomassa com alto teor de extrativos, alta umidade e alto teor de materiais voláteis, o que favorece a diminuição do rendimento de carvão, já que este é consumido mais rapidamente. Desta forma, isso explica essa grande diferença nos resultados ao aumentar a temperatura.

Xiao *et al.* (2007) realizaram a pirólise do bambu e em seus resultados observaram que os rendimentos dos produtos sólidos diminuiriam lentamente de 25% para 17% quando a temperatura aumentou de 400°C a 700°C. Chen *et al.* (2014) também estudaram o efeito da taxa de aquecimento sobre os rendimentos dos produtos da pirólise do bambu moso e

observaram que quanto maior a taxa de aquecimento, menor o rendimento de carvão, fato este que também ocorreu nesta tese para as três biomassas estudadas.

Tabela 4.20 – Rendimento dos produtos da pirólise utilizando as partículas maiores.

Ensaio	Baru	Casca de Jatobá	Caroço de Pequi
1 = 2°C/min até 430°C Patamar de 7 horas	Carvão = 34,92% Bio-Óleo = 46,84%	Carvão = 43,28% Bio-Óleo = 32,24%	Carvão = 40,51% Bio-Óleo = 43,24%
2 = 2°C/min até 430°C Patamar de 3,5 horas	Carvão = 38,08% Bio-Óleo = 47,19%	Carvão = 46,51% Bio-Óleo = 31,54%	Carvão = 42,26% Bio-Óleo = 42,67%
3 = 2°C/min até 600°C Patamar de 3,5 horas	Carvão = 31,74% Bio-Óleo = 46,96%	Carvão = 38,36% Bio-Óleo = 35,67%	Carvão = 25,03% Bio-Óleo = 52,77%
4 = 5°C/min até 600°C Patamar de 3,5 horas	Carvão = 30,62% Bio-Óleo = 54,13%	Carvão = 38,59% Bio-Óleo = 36,55%	Carvão = 26,29% Bio-Óleo = 53,66%

Park *et al.* (2014) estudaram a pirólise lenta da casca de arroz, nas taxas de 300°C a 700°C a 10°C/min e perceberam que a 300°C o rendimento de carvão foi de 55%, enquanto que o bio-óleo foi de 30%. A 400°C o rendimento de carvão reduziu em 10%, enquanto que o bio-óleo aumentou em 8% em relação a temperatura de 300°C. Após 500°C o rendimento de carvão continua diminuindo, enquanto que o rendimento de bio-óleo aumenta, mas a partir de 600°C esta variação para os dois produtos não é tão significativa, pois o rendimento começa a se estabilizar.

Chaiwong *et al.* (2013) estudaram o bio-óleo e carvão produzidos a partir da pirólise lenta da alga de rio doce (*Spirulina Sp.*) utilizando uma taxa de 8°C/min, ajustando a temperatura de 450 a 600°C. Os autores concluíram que em altas temperaturas, altas quantidades de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), de água e de hidrogênio (H<sub>2</sub>) são liberados e os produtos de combustão (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) são ainda convertidos em um gás de síntese (uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio). O resto do material, segundo os autores, são convertidos em carvão. Para o bio-óleo, o pico de rendimento máximo ocorre em aproximadamente 550°C e em temperaturas maiores o

rendimento diminui. Não houveram mudanças significativas no rendimento de carvão, mas com o aumento da temperatura o seu rendimento diminuiu segundo os resultados dos autores, por outro lado, após 550°C o rendimento de gás aumenta com o aumento da temperatura.

A forma das partículas também é um parâmetro a ser considerado nos rendimentos dos produtos, visto que as três biomassas possuem formas totalmente diferentes, conforme mostrado em fotos no início deste capítulo. Janse *et al.* (2000) estudaram a influência das partículas esféricas, cilíndricas e planas nos rendimentos dos produtos da pirólise. Os autores concluíram que o aumento no diâmetro das partículas não influencia na alteração do rendimento de bio-óleo, mas diminui ligeiramente o rendimento de gás e aumenta sensivelmente o rendimento de carvão. Lu *et al.* (2010) também estudaram o efeito das formas e tamanhos das partículas e verificaram que o rendimento dos voláteis em partículas esféricas, cilíndricas e planas diminui com o aumento do tamanho das partículas. Os autores concluíram que o impacto da forma aumenta ainda mais com o aumento do tamanho da partícula.

#### 4.3.1.2 Partículas menores (<60mesh)

As Figuras 4.21 a 4.23 mostram as imagens do carvão produzido utilizando as partículas menores.



Figura 4.21 – Carvão da pirólise lenta da casca do fruto do baru.



Figura 4.22 – Carvão da pirólise lenta da casca da árvore de jatobá.



Figura 4.23 – Carvão da pirólise lenta do caroço de pequi.

A Tabela 4.21 apresenta os rendimentos dos produtos da pirólise do caroço de pequi, utilizando as partículas menores. Não são encontrados muitos trabalhos sobre o caroço de pequi no que diz respeito ao seu aproveitamento energético, por isso foram realizados todos os ensaios desta biomassa.

É importante também ressaltar que foi perceptível a diferença física entre o bio-óleo do ensaio 4 e o do ensaio 3. O bio-óleo usando a taxa de 5°C/min até 600°C resultou num bio-óleo mais escuro e mais viscoso. Além disso, o caroço de pequi de partícula menor (<60mesh), assim como o de partícula maior (>40mesh) obtiveram na pirólise lenta resultados satisfatórios quando ao seu rendimento de bio-óleo.

Tabela 4.21 – Rendimento dos produtos da pirólise do caroço de pequi utilizando as partículas menores (&lt;60mesh).

Ensaio	Caroço de Pequi
1 = 2°C/min até 430°C Patamar de 7 horas	Carvão = 35,73% Bio-Óleo = 43,86%
2 = 2°C/min até 430°C Patamar de 3,5 horas	Carvão = 36,62% Bio-Óleo = 37,39%
3 = 2°C/min até 600°C Patamar de 3,5 horas	Carvão = 25,96% Bio-Óleo = 51,34%
4 = 5°C/min até 600°C Patamar de 3,5 horas	Carvão = 26,14% Bio-Óleo = 53,03%

Ressalta-se mais uma vez, que não foram realizados os ensaios 1 e 3 para a casca do fruto do baru e casca de jatobá utilizando as partículas menores (<60mesh), por causa da similaridade dos resultados dos ensaios intermediários, o que concluiu não ser vantajoso por causa dos rendimentos dos produtos obtidos. É possível encontrar na literatura a pirólise lenta para uma estreita faixa de temperatura e um tempo de residência baixo também. Park *et al.* (2014) realizaram a pirólise de 300 a 700°C para a palha de arroz, utilizando um tempo de residência de apenas 1 hora. Além disso, se o objetivo são rendimentos maiores de carvão, as temperaturas mais elevadas e o maior tempo de residência de vapor podem causar craqueamento térmico dos compostos de hidrocarbonetos, diminuindo o rendimento de bio-óleo.

A Tabela 4.22 apresenta os resultados da casca do fruto do baru e os da casca da árvore de jatobá. Os resultados mostraram que o rendimento de carvão e de bio-óleo independente do tamanho, variam com a biomassa e suas características. Usando partículas menores, o caroço de pequi e a casca do fruto do baru tiveram rendimentos maiores de bio-óleo, enquanto que com a casca da árvore de jatobá, rendimentos maiores de carvão. Demirbas (2006) estudou a pirólise de musgos e vários tipos de algas a 10°C/min até 775°C e

obtiveram rendimentos de bio-óleo a partir das algas e musgos de 34,3% e 55,3%, respectivamente.

Tabela 4.22 – Rendimento dos produtos da pirólise da casca do fruto do baru e da casca da árvore de jatobá utilizando as partículas menores (<60mesh).

Ensaio	Baru	Casca de Jatobá
2 = 2°C/min até 430°C Patamar de 3,5 horas	Carvão = 39,83% Bio-Óleo = 44,89%	Carvão = 43,83% Bio-Óleo = 33,26%
4 = 5°C/min até 600°C Patamar de 3,5 horas	Carvão = 29,47% Bio-Óleo = 53,95%	Carvão = 38,11% Bio-Óleo = 37,07%

Como já dito anteriormente e também já estudado por vários pesquisadores, a composição da biomassa interfere no rendimento dos produtos da pirólise. Segundo Cagnon *et al.* (2009), devido as diferenças de reatividade entre a hemiceluloses, celulose e lignina durante a pirólise, o estudo da carbonização se torna bastante complexo. A transformação térmica destes componentes é altamente dependente das condições experimentais. Neste sentido, os autores estudaram a contribuição dos componentes lignocelulósicos para o carvão e descobriram que a lignina é a maior contribuinte para o seu rendimento. O caroço de pequi, possui um alto teor de extrativos (40,73%), enquanto a casca de jatobá possui 13,25% e a casca do fruto do baru 21,65%. Segundo Moreira (2015), quanto maior o teor de extrativos da biomassa, menor será o rendimento de carvão. No caso do caroço de pequi houve uma grande diminuição do rendimento de carvão, principalmente após o aumento da temperatura de 430°C para 600°C. Além do alto teor de extrativos, o baixo carbono fixo (15,77%) influencia no baixo rendimento de carvão e o alto teor de voláteis (83,01%) diminui o rendimento de carvão. O carbono fixo corresponde à quantidade de carbono presente no carvão vegetal e está relacionado com o poder calorífico, sendo uma das características químicas de maior influência na sua utilização (OLIVEIRA *et al.*, 1982b; BRITO, 1993).

Estas características podem ter causado esta grande diminuição no rendimento de carvão do caroço do pequi ao aumentar a temperatura, principalmente quando se compara a pirólise das três biomassas, nas quais não foram observadas uma diminuição tão considerável ao elevar de 430° para 600°C. Brito e Barrichelo (1977) fizeram este estudo sobre as

correlações das principais características e relataram esta relação positiva entre carbono fixo da biomassa e o rendimento em carvão, enquanto que os teores de voláteis e de cinzas relacionam-se negativamente com o rendimento em carvão.

#### 4.3.1.3 Temperatura, Taxa de Aquecimento e Tamanho de Partícula

Como já comentado antes, o primeiro ensaio foi feito para análise inicial dos rendimentos e para uma prévia sobre quais parâmetros empregar. Desta forma, o ensaio 1 foi executado usando uma taxa de 2°C/min até uma temperatura de 430°C e um patamar de 7 horas. O ensaio 2 utilizou a mesma taxa e mesma temperatura, porém reduziu-se o patamar para 3,5 horas. O objetivo disso foi verificar se um patamar longo era realmente viável. O que foi observado em todas as três biomassas é que o ensaio 1 com este patamar longo não é viável em termos de rendimentos dos produtos. A Figura 4.24 mostra o rendimento dos produtos para cada biomassa e para os ensaios 1 e 2. É possível observar que não houve uma diferença significativa nos resultados.

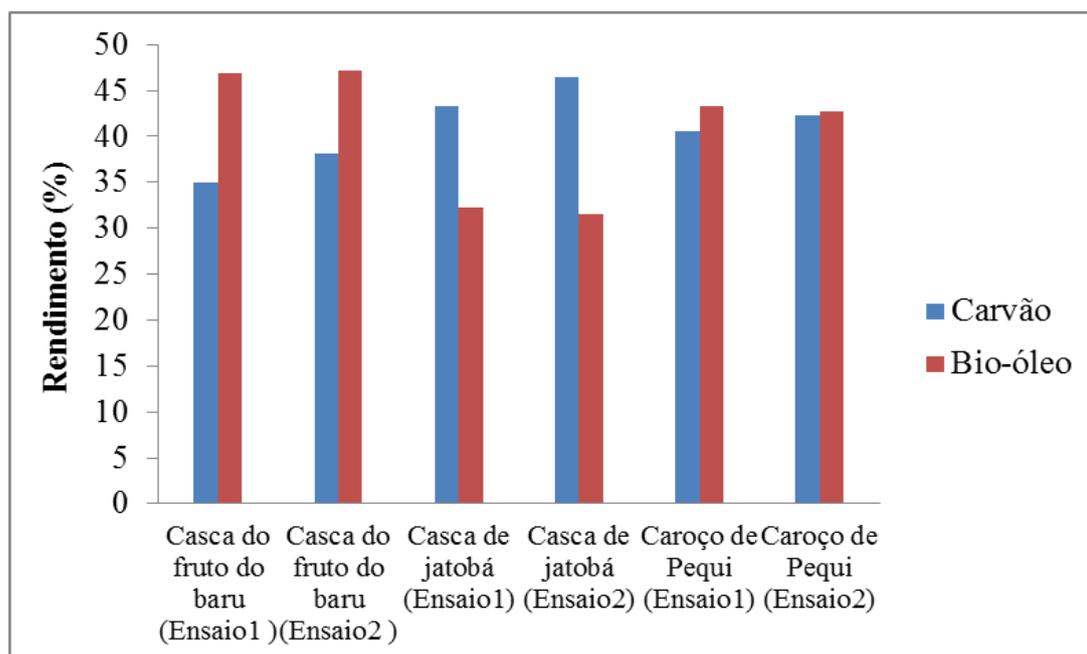


Figura 4.24 – Rendimento dos produtos da pirólise das três biomassas sob as condições do ensaio 1 e ensaio 2 utilizando as partículas maiores.

Nos dois tamanhos de partículas foi possível observar que o rendimento máximo de carvão obtido para as três biomassas foi na temperatura de 430°C, a uma taxa de 2°C/min, com um tempo de residência de 3,5 horas. As Figuras 4.24 a 4.26 mostram este rendimento e fazem um comparativo entre os resultados dos produtos obtidos, variando os tamanhos das

partículas. É possível observar que em todas as biomassas o rendimento de carvão foi maior nas partículas maiores, porém com a casca do fruto do baru, o rendimento de carvão usando a partícula maior foi de 38,08%, enquanto que com a partícula menor, foi sensivelmente maior resultando em 39,83%.

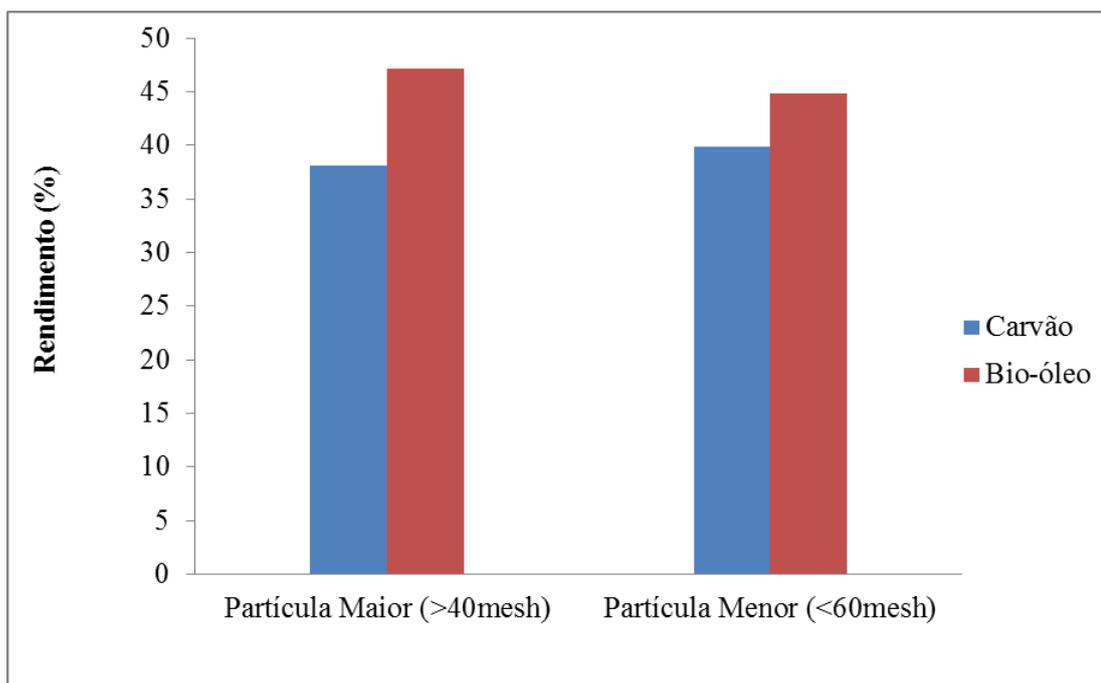


Figura 4.25 – Rendimento dos produtos da pirólise da casca do fruto do baru com os parâmetros do ensaio 2.

O rendimento de sólidos é ligeiramente maior em partículas maiores, uma vez que a temperatura no interior dessas partículas é menor do que a da superfície, impedindo as reações de pirólise (LI e ZHANG, 2005). Isso ocorre devido à baixa condutividade térmica da biomassa, exigindo nesse caso, uma maior taxa de transferência de calor para que ocorram as reações de degradação (BRIDGWATER, 2003). A mesma conclusão foi obtida por Santos (2013) que observou que as partículas maiores que 0,43mm de três biomassas apresentaram maiores porcentagens de resíduo sólido. No caso das biomassas desse estudo – baru e jatobá não se observou grande diferença nos rendimentos de carvão ao comparar os resultados das partículas maiores e menores. Porém, os resultados do pequi foram bem diferentes quando comparados as outras biomassas, sendo Carvão = 36,62% e Bio-Óleo = 37,39% para as partículas menores, e Carvão = 42,26% Bio-Óleo = 42,67% para as partículas maiores, corroborando com os resultados de Li e Zhang (2005). O alto teor de extrativos apresentado pelo caroço de pequi (40,73%) pode estar relacionado ao alto teor de óleo presente nesta

biomassa, o que pode justificar juntamente com seu alto teor de materiais voláteis o rápido aquecimento e, conseqüentemente, os maiores rendimentos utilizando as partículas maiores do caroço de pequi.

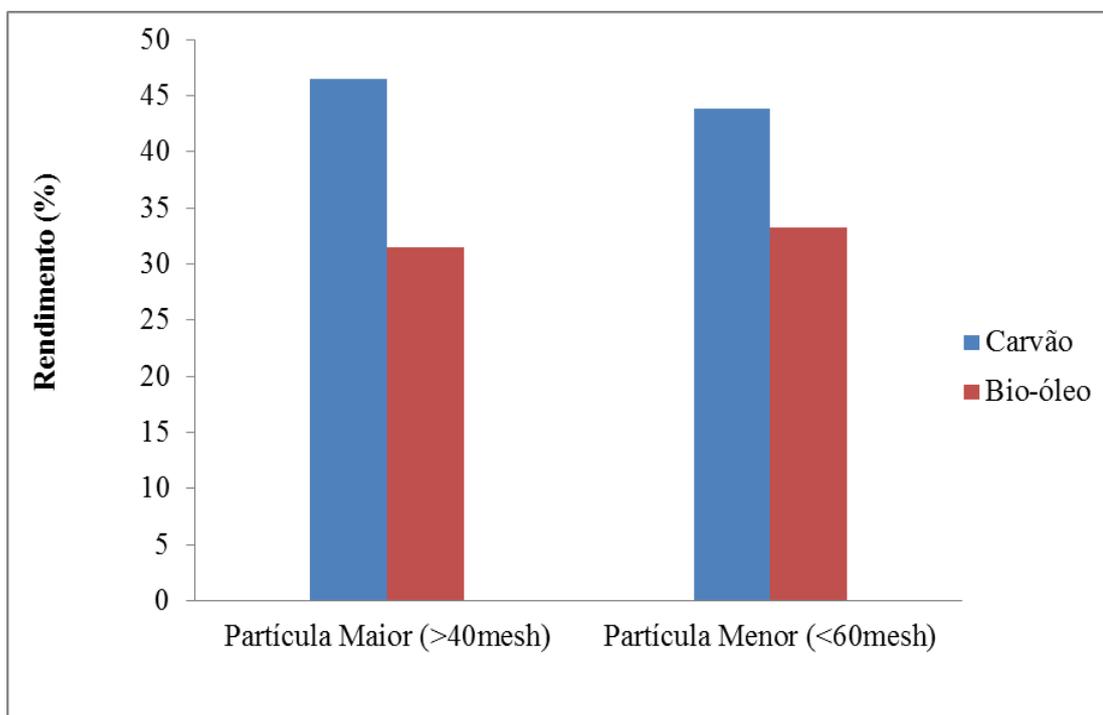


Figura 4.26 - Rendimento dos produtos da pirólise da casca de jatobá com os parâmetros do ensaio 2.

É importante ressaltar que nos primeiros ensaios foi utilizado o tempo de residência de 7 horas para uma análise inicial dos parâmetros. Nestas condições percebeu-se em todas as três biomassas que um tempo de residência muito longo, além de não ser viável com relação ao tempo de operação total e custos, não influencia num maior rendimento dos produtos, o que leva a concluir que utilizar um patamar menor e estudar os outros parâmetros de entrada com maior eficiência torna o processo mais atrativo e vantajoso economicamente.

Na Figura 4.27 é possível notar a diferença entre os rendimentos dos produtos da pirólise do caroço de pequi utilizando os dois tamanhos de partículas. A partícula menor usando a temperatura de 430°C obteve rendimentos menores. Este mesmo fato foi observado por Demirbas (2004) ao estudar alguns resíduos como casca de oliva e sabugo de milho. O autor concluiu que houve aumento nos rendimentos quando elevou o tamanho das partículas.

Outro aspecto importante a ser considerado é o fato de que o caroço de pequi apesar de ter apresentado um PCS maior, isso não incrementou os resultados, mostrando que

nenhuma variável trabalha individualmente, já que o caroço de pequi possui uma alta umidade e isso de alguma forma, interfere na formação de compostos importantes e na sua reatividade.

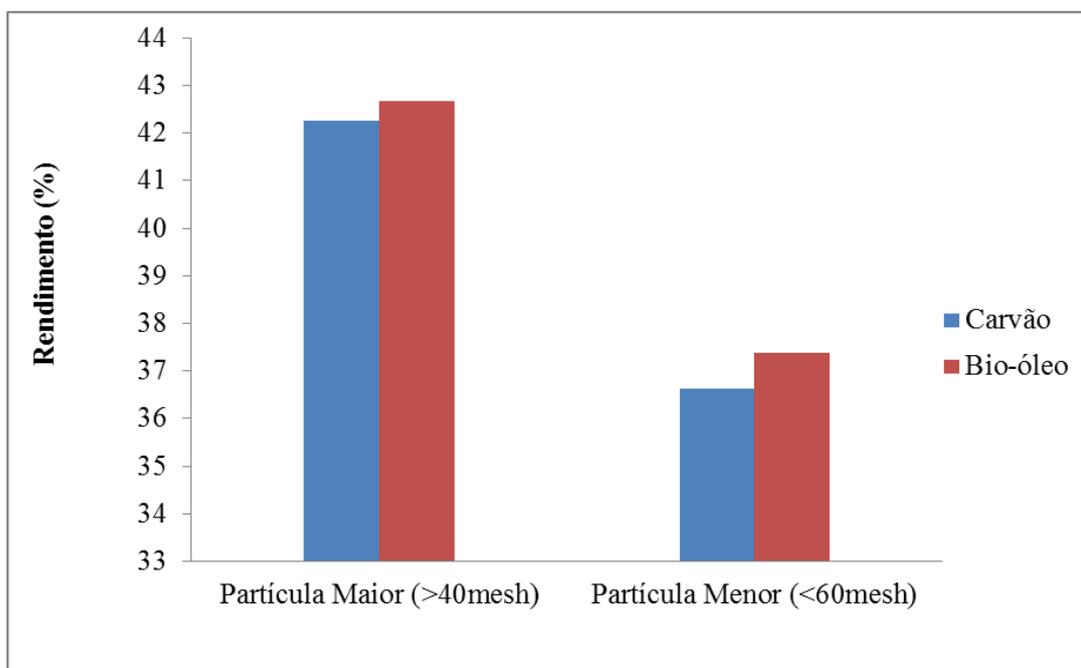


Figura 4.27 - Rendimento dos produtos da pirólise do caroço de pequi com os parâmetros do ensaio 2.

As Figuras 4.28 e 4.29 faz um comparativo entre as os resultados dos produtos obtidos comparando as biomassas de estudo.

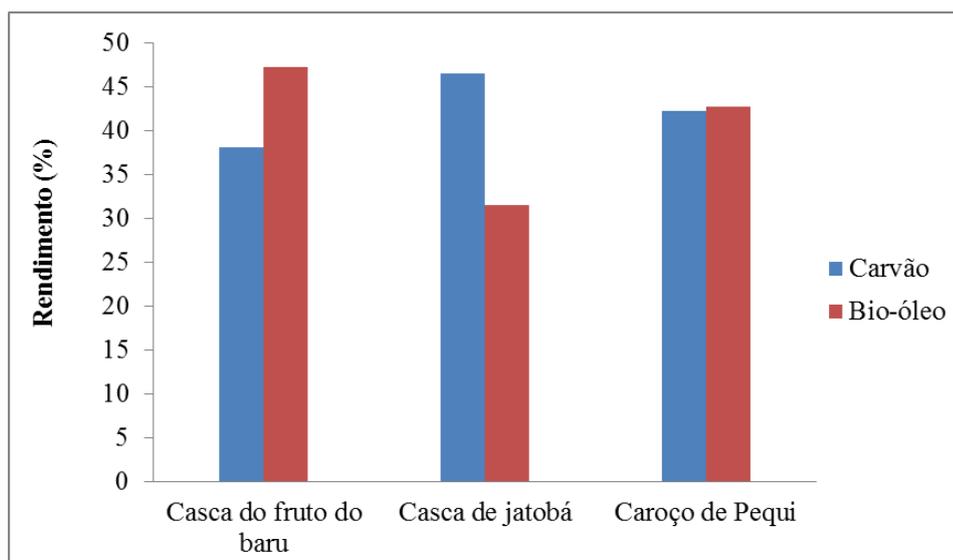


Figura 4.28 - Rendimento dos produtos da pirólise provenientes das partículas maiores com os parâmetros do ensaio 2.

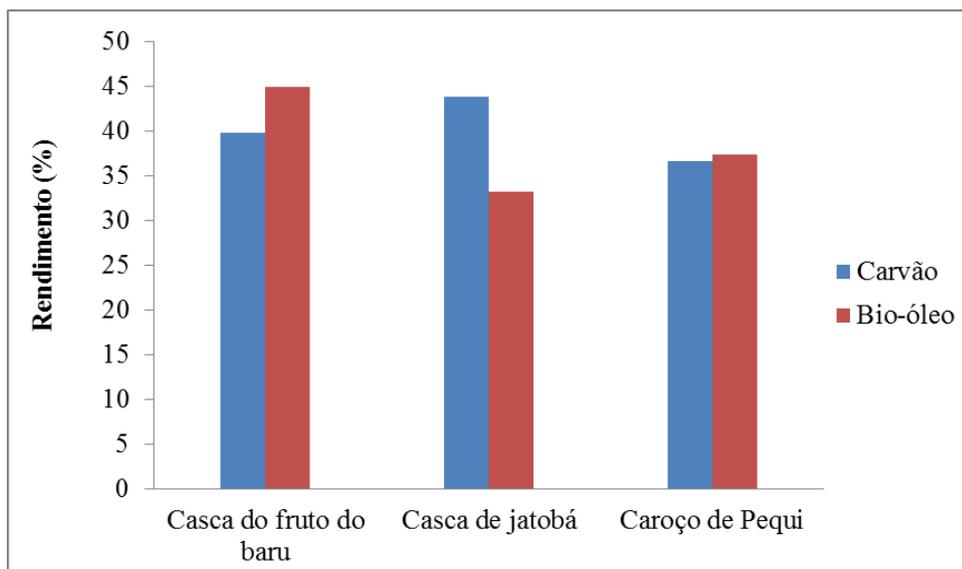


Figura 4.29 - Rendimento dos produtos da pirólise provenientes das partículas menores com os parâmetros do ensaio 2.

É possível observar que a casca de jatobá possui um rendimento maior de carvão, nos dois tamanhos de partículas do que as outras duas biomassas. Esse fato pode ser comprovado com aquilo mencionado no início deste capítulo sobre as interferências da composição lignocelulósica nos rendimentos dos produtos da pirólise. A casca de jatobá possui um maior teor de lignina, o que proporciona um maior rendimento de carvão.

Santos (2013) concluiu que o rendimento máximo de carvão na pirólise da torta de tucumã e da torta de mamona, na temperatura de 300°C, foi de 44,70% e 58,54%, respectivamente. Repare que estes resultados estão dentro daqueles encontrados na literatura, visto que neste trabalho foram feitos ensaios acima de 430°C e, mesmo assim, chegaram próximos aos da torta de tucumã a uma temperatura de 300°C. Para Kim *et al.* (2010), o rendimento máximo a 300°C foi devido a decomposição incompleta do material e, por isso, encontrar as melhores condições de operação, em geral, aumenta a eficiência do processo de conversão como um todo.

A Tabela 4.23 apresenta os resultados da pirólise do bagaço de laranja segundo Martini (2009,) variando a temperatura e o tamanho de partículas. Martini (2009) analisou o efeito das variáveis de processo para a pirólise do bagaço de laranja e concluiu que algumas variáveis como, por exemplo, a taxa de aquecimento, não representa um fator determinante no processo, pois os rendimentos variando a taxa de 5 a 50°C/min foram muito semelhantes. Além disso, o autor observou que com um tempo de residência muito longo, o rendimento da fração gasosa aumenta, mas o rendimento de carvão e bio-óleo diminui. É possível também

observar na Tabela 4.23 que o tamanho de partícula não pode ser considerado um parâmetro isolado com maior influência.

Tabela 4.23 – Resultados da pirólise do bagaço de laranja. Fonte: Martini (2009).

Variáveis	Carvão	Bio-óleo	Gases
Temperatura			
350°C	36,39%	32,30%	26,79%
450°C	33,06%	35,57%	27,41%
Tamanho de partículas			
0,045<dp<0,18	35,33%	34,17%	27,17%
0,3<dp<0,84	36,39%	35,57%	23,54%
1,68<dp<2	36,98%	33,82%	26,23%

#### 4.3.1.4 Rendimento máximo dos produtos da pirólise

As Figuras 4.30 e 4.31 mostram os rendimentos máximos totais de carvão+bio-óleo. Mesmo não havendo diferenças significativas entre os rendimentos dos produtos com granulometria maior ou menor, o rendimento maior foi empregando partículas maiores. O rendimento máximo de carvão+bio-óleo foi na temperatura de 430°C com a taxa de 2°C/min (Ensaio 2). A pirólise da casca do fruto do baru resultou em 85,27% de carvão+bio-óleo, contra 78,05% da casca da árvore de jatobá e 84,93% do caroço do pequi. É importante ressaltar que a casca de jatobá apresenta rendimentos maiores de carvão, enquanto que seu rendimento de bio-óleo foi baixo ao comparar com o do baru e do pequi. A Figura 4.30 mostra o resultado do Ensaio 4 que teve um rendimento maior de bio-óleo para a pirólise da casca do fruto do baru e do caroço de pequi.

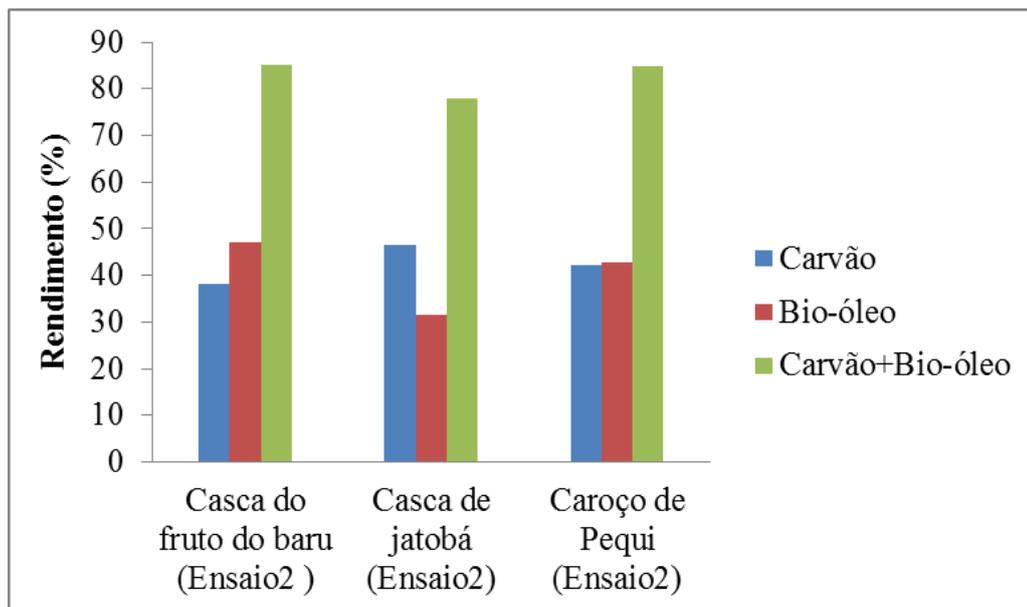


Figura 4.30 - Rendimento total dos produtos das partículas maiores no Ensaio 2.

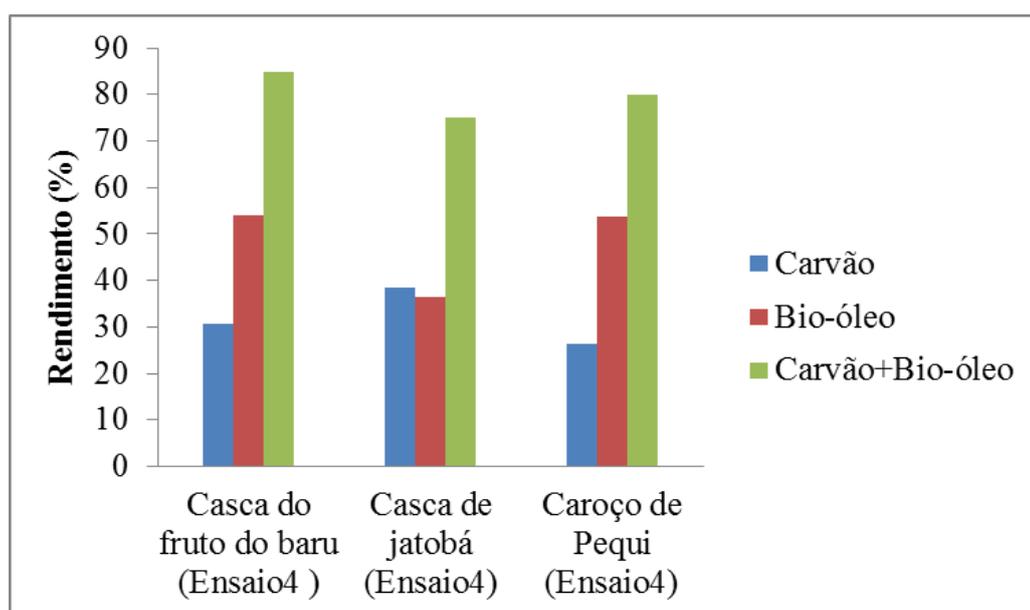


Figura 4.31 - Rendimento total dos produtos das partículas maiores no Ensaio 4.

### 4.3.2 Caracterização dos produtos da pirólise

#### 4.3.2.1 Carvão

As Figuras 4.32 a 4.40 mostram as análises feitas com o carvão obtido pelos ensaios de pirólise nesta tese.

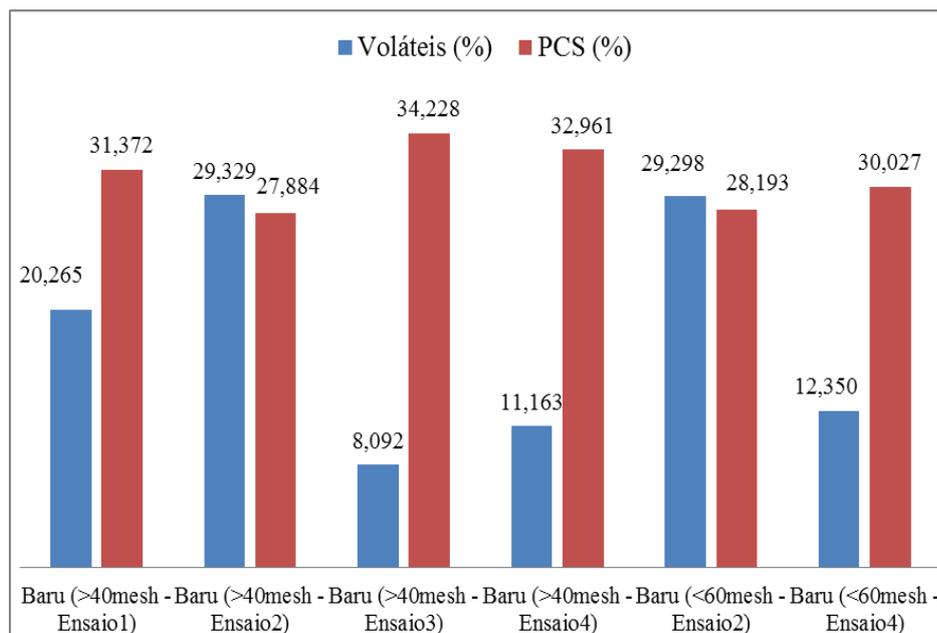


Figura 4.32 – Resultados do teor de materiais voláteis e PCS do carvão da casca do fruto do baru.

Para os carvões obtidos a partir das três biomassas foi possível observar que temperaturas menores proporcionam um teor de material volátil maior. Com relação as cinzas, observou-se que quanto maior a temperatura, menor será o teor em cinzas. Com relação ao PCS não houve diferença significativa, mas temperaturas menores resultaram em PCS ligeiramente menores. Chen *et al.* (2014) estudaram o bambu moso e observaram que o teor de materiais voláteis da biomassa foi de 85,53% enquanto, que no carvão foi menor que 7%. Os autores concluíram que quanto maior a taxa de aquecimento menor é o teor de voláteis e, conseqüentemente, maior será o teor de cinzas, porém não observaram efeito significativo na análise elementar com o aumento da taxa de aquecimento. Além disso, não observaram diferenças significativas no poder calorífico superior, mas a área específica do carvão aumenta com o aumento da taxa de aquecimento.

Park *et al.* (2014) estudaram a pirólise lenta da palha de arroz e reportaram que quanto maior for o teor de cinzas, menor será o poder calorífico superior. Além disso, os autores concluíram que a quantidade de cinzas produzida depende muito do procedimento adotado, pois quanto mais elevada for a temperatura e maior o tempo de duração do teste, maior será a probabilidade de causar alguma perda de compostos inorgânicos voláteis, tais como, K, Na, diminuindo assim o teor de cinzas.

Com relação ao teor de cinzas, o carvão do baru obteve resultados (0,709% a 1,300%) bem menores do que o das outras biomassas e o carvão do caroço de pequi

apresentou teor de cinzas (2,182% a 6,474%) maior. Outra análise importante e que foi resultado em comum para todos os carvões das três biomassas, foi que o PCS aumenta com a elevação da temperatura e que a densidade diminui com o aumento da temperatura e da taxa de aquecimento. Além disso, quanto maior o PCS, menor será o teor de voláteis. Essas mesmas conclusões foram extraídas de Soares *et al.* (2014) ao analisarem o carvão de algumas espécies de *eucalyptus*.

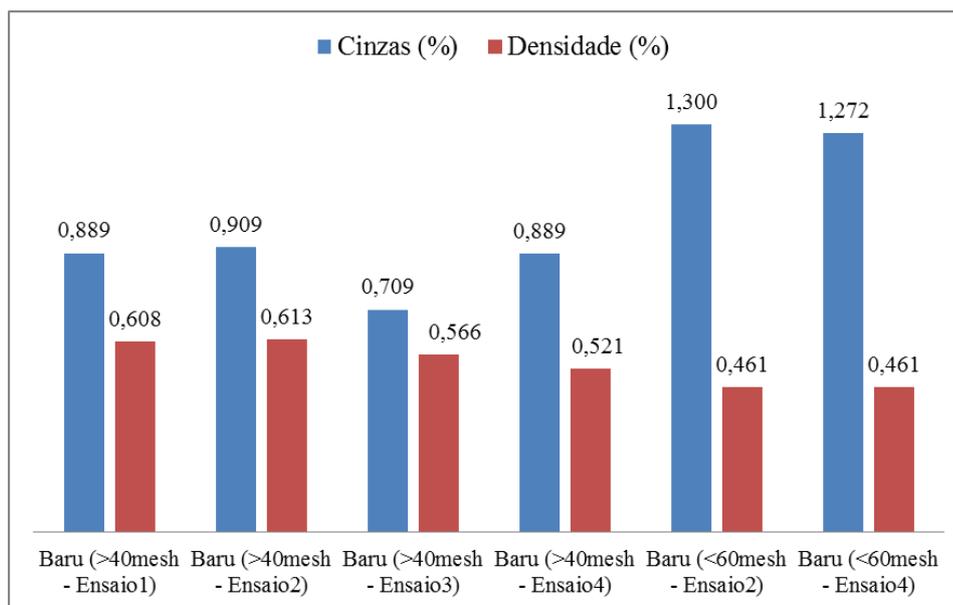


Figura 4.33 – Resultados do teor de cinzas e densidade do carvão da casca do fruto do baru.

Foi percebida uma correlação entre o teor de voláteis e o PCS, pois quanto menor o teor de voláteis, maior é o PCS. Esse fato ocorreu para os carvões obtidos com as três biomassas. Para a utilização bioenergética do carvão vegetal deve-se analisar o teor de carbono fixo, de materiais voláteis e cinzas, pois essas características possuem significativas correlações com o poder calorífico e com o desempenho do carvão nos fornos siderúrgicos (PARIKH *et al.*, 2005; THIPKHUNTHOD *et al.*, 2005; MAJUMDER *et al.*, 2008; PROTÁSIO *et al.*, 2011; REIS *et al.*, 2012b).

Outros resultados importantes são acerca da análise elementar. O teor de carbono dos carvões da casca do fruto do baru apresentou uma diferença maior de um ensaio para outro, variando de 64,26% a 83,55% de C. Além disso o teor de carbono para o carvão da casca do fruto do baru foi maior do que o das outras duas biomassas, sendo de 83,55% no ensaio 4 com partículas maiores.

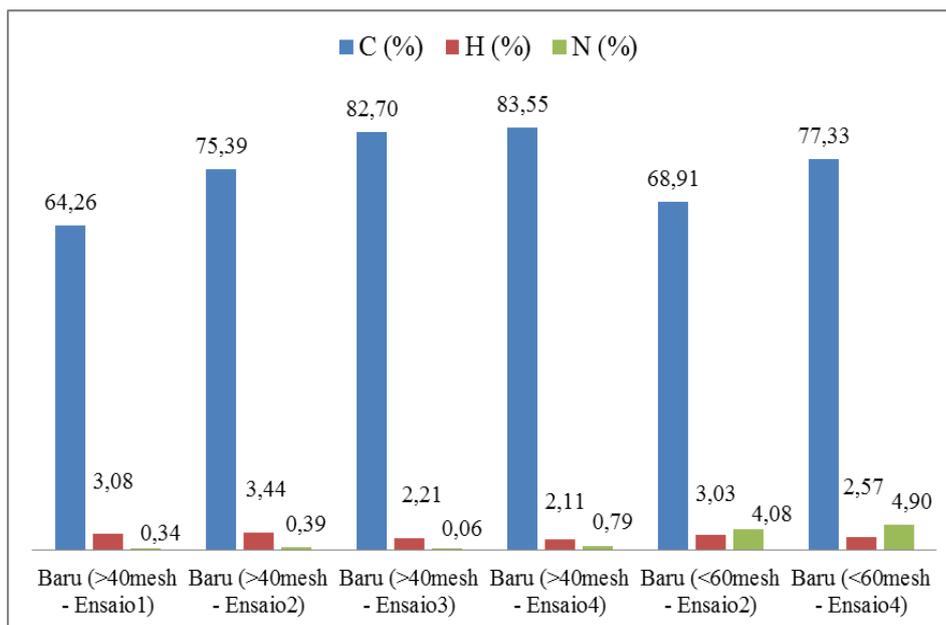


Figura 4.34 – Resultados da análise elementar do carvão da casca do fruto do baru.

Com relação ao nitrogênio, é importante comparar o seu valor da biomassa de origem com relação ao seu carvão. Para Wabel *et al.* (2013) a perda de nitrogênio ( $N_2$ ) do carvão em relação a matéria-prima original pode ser atribuída ao efeito de temperatura na quebra das ligações mais fracas na estrutura da biomassa. Para Sanna *et al.* (2011) o elevado teor de  $N_2$  do carvão poderia ser uma vantagem, uma vez que poderia ser utilizado para fornecer nutrientes para o solo e aumentar o rendimento das culturas, no caso de utilizar o carvão como fertilizantes. No presente trabalho, as biomassas de origem apresentaram 1,18; 0,53 e 1,29% de N para a casca do fruto do baru, casca da árvore de jatobá e caroço de pequi, respectivamente. Ao observar as análises imediatas dos carvões, percebe-se que o carvão do caroço de pequi não teve perda de  $N_2$  em relação à sua biomassa original, ao contrário disso, aumentou nas partículas menores variando de 2,23 para 2,96% de  $N_2$  e 1,73 para 3,38% de  $N_2$  nas partículas maiores. O carvão da casca do fruto do baru teve um aumento considerável em relação ao N da biomassa original (1,18%) somente nas partículas menores variando de 4,08 a 4,90%, enquanto o carvão da casca da árvore de jatobá não teve diferença nos resultados de  $N_2$  em nenhum dos dois tamanhos de partículas.

É possível observar em todas as análises dos carvões que os teores de carbono são altos (>64,26%), o que comprova a sua natureza carbonácea. Alguns autores também afirmam que para a produção de bioenergia é desejável que a biomassa apresente altos teores de C e H e baixos teores de O e cinzas, em decorrência das relações existentes entre esses componentes elementares e o poder calorífico (DEMIRBAS, 2004; HUANG *et al.*, 2009; PAULA *et al.*,

2011; PROTÁSIO *et al.*, 2011). No caso deste trabalho, os resultados iniciais mostraram que os carvões da pirólise das biomassas estudadas possuem teor de O próximo a 1%.

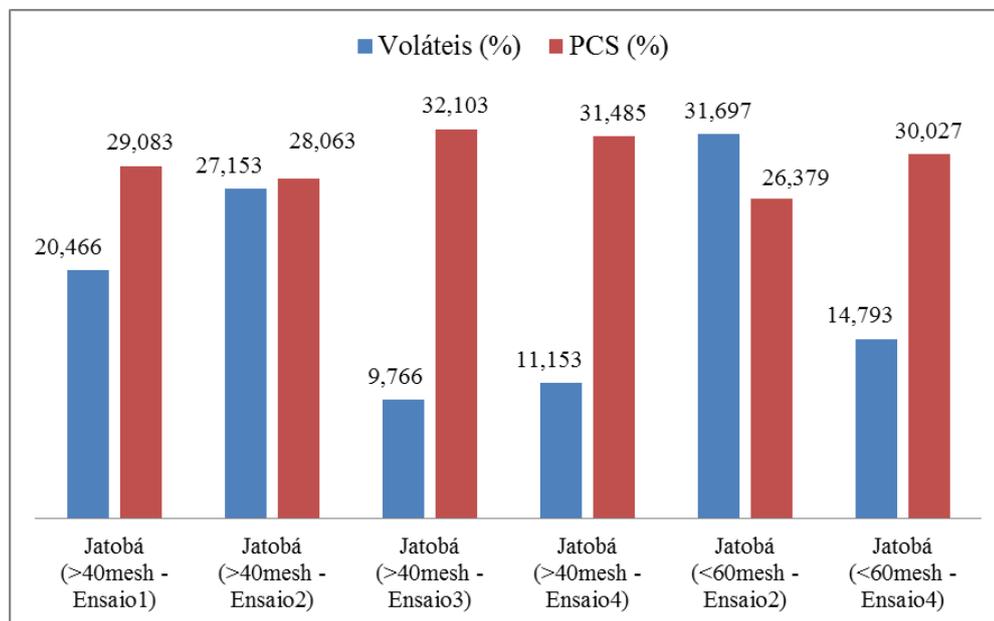


Figura 4.35 – Resultados do teor de materiais voláteis e PCS do carvão da casca da árvore de jatobá.

Foi perceptível para todas as biomassas que, quanto maior a temperatura, menor foi o teor de voláteis e que este teor aumenta gradativamente como incremento da taxa de aquecimento. Martini (2009) descreve que um alto teor de material volátil nos resíduos carbonosos é uma característica de um combustível de baixa qualidade. O teor de materiais voláteis é influenciado pela temperatura de carbonização, taxa de aquecimento e pela composição química da biomassa (CARMO, 1988), sendo a temperatura o principal parâmetro que regula os teores de materiais voláteis e carbono fixo do carvão.

Conforme observado nos resultados dos rendimentos dos produtos nos tópicos anteriores, o rendimento do carvão diminui com altas taxas de aquecimento e por sua vez, o teor de materiais voláteis também diminui, conforme visto nas Figuras 4.32, 4.35 e 4.38 referentes aos resultados do teor de voláteis. Para Vella *et al.* (1989) maiores taxas de aquecimento acarretam em diminuição no rendimento em carvão, nos teores de materiais voláteis e nos valores de densidade aparente. Enquanto que para teores de carbono fixo e cinzas, maiores taxas de aquecimento, implicam em aumento desses valores. A razão de tal comportamento parece estar relacionada com a eliminação rápida dos gases formados no leito de carbonização, quando a velocidade é maior. No caso dos resultados desta tese, foi possível

observar essa mesma conclusão dos autores, pois à medida que a taxa de aquecimento aumenta, o rendimento de carvão, teor de voláteis e a densidade diminui, enquanto as cinzas aumentam.

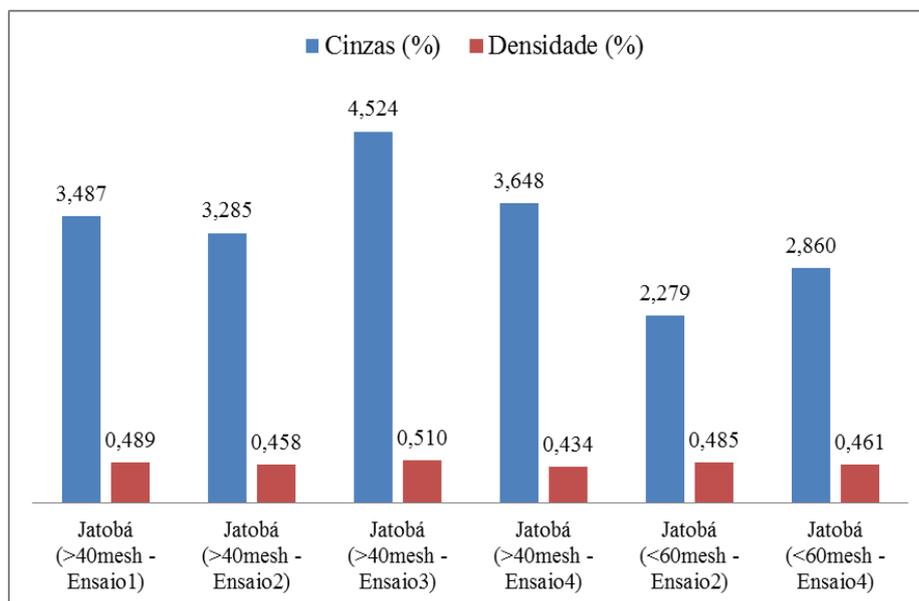


Figura 4.36 – Resultados do teor de cinzas e densidade do carvão da casca da árvore de jatobá.

Conforme já dito anteriormente, não foram observadas diferenças significativas com o aumento da taxa de aquecimento de 2°C/min para 5°C/min nos resultados de C para os carvões da casca da árvore de jatobá e caroço de pequi.

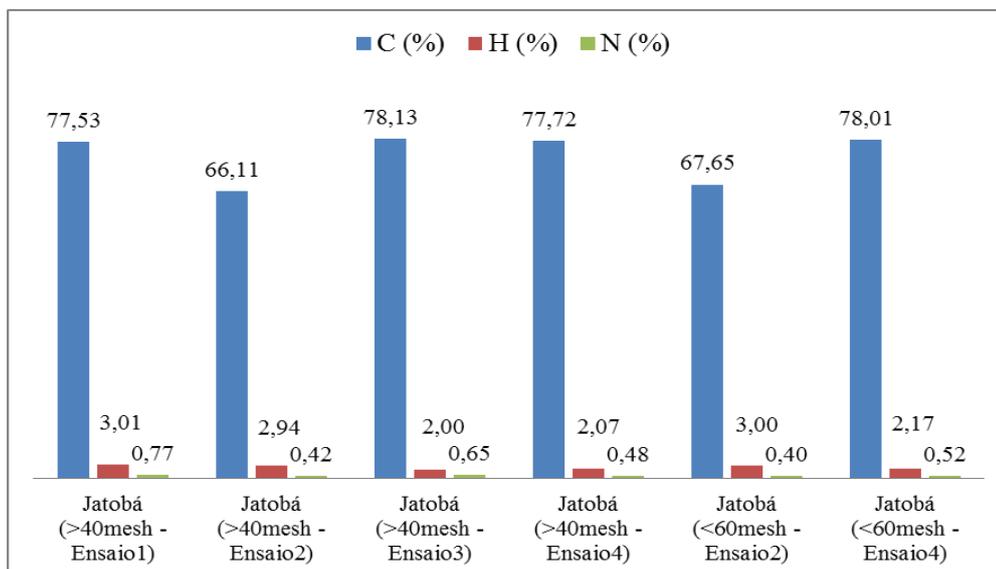


Figura 4.37 – Resultados da análise elementar do carvão da casca da árvore de jatobá.

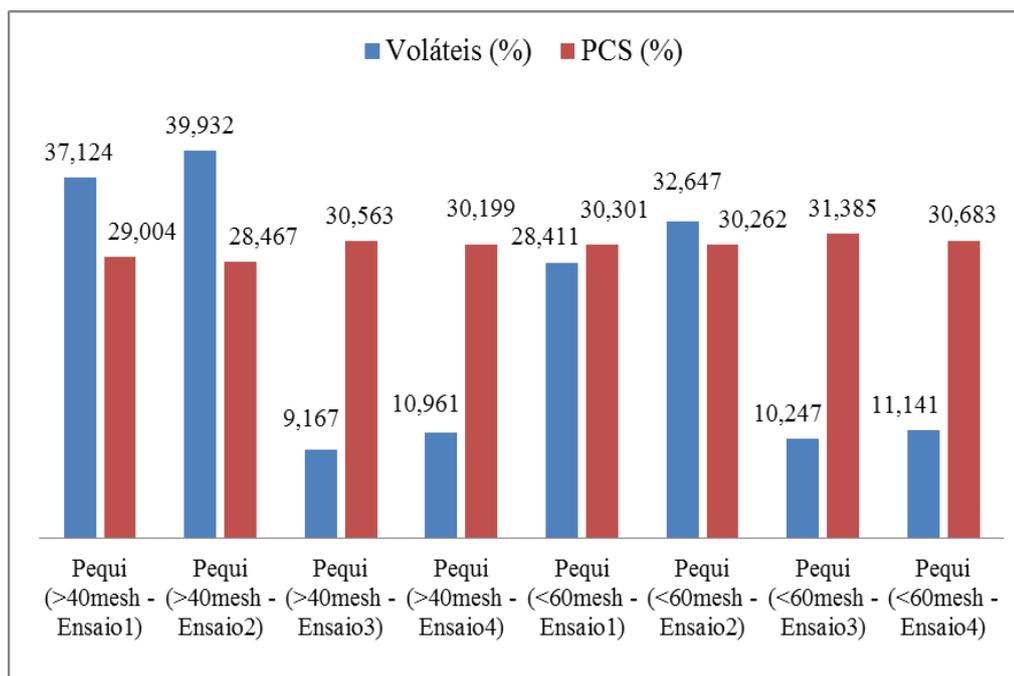


Figura 4.38 – Resultados do teor de materiais voláteis e PCS do carvão do caroço de pequi.

Para o carvão do caroço de pequi também foi percebido que quanto maior a temperatura, menor o teor de voláteis. Park *et al.* (2014) estudaram a pirólise lenta da casca de arroz nas taxas de 300°C a 700°C a 10°C/min e ao analisarem o carvão perceberam que os materiais voláteis diminuíram com o aumento da temperatura, enquanto o teor de cinzas aumentou com o aumento da temperatura. Já na análise elementar, o teor de carbono aumentou com o aumento da temperatura e, em contrapartida, os teores de H, O e N diminuíram com o aumento da temperatura. Este mesmo fato ocorreu no presente trabalho para as três biomassas, já que para os dois tamanhos de partículas estudados, percebeu-se que aumentando a temperatura de 430°C para 600°C o teor de carbono também aumenta.

Com relação ao PCS, quanto maior a temperatura de operação, maior será o PCS, porém este aumento não é tão significativo. O carvão da pirólise de serragem também foi analisado por Kimura (2009), utilizando várias temperaturas. A autora percebeu que quanto maior a temperatura, maior será o poder calorífico superior, variando de 29,12 a 35,56 MJ/kg nas temperaturas de 300 a 700°C com uma taxa de 12,5°C/min.

Além disso, o carvão do caroço de pequi não apresentou um aumento de PCS considerável em relação a sua biomassa de origem. As Tabelas 4.24 e 4.25 mostram a comparação entre os resultados de PCS e cinzas das biomassas de origem e seus carvões. Os resultados mostram que todas as biomassas tiveram um aumento no PCS do seu carvão ao

comparar com o PCS da biomassa de origem, no entanto, é importante ressaltar que o carvão da casca do fruto do baru teve um aumento maior. Doumer *et al.* (2015) realizaram a pirólise de algumas biomassas usando uma taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura de 350°C e perceberam que o poder calorífico superior do carvão dos resíduos da colheita de eucalipto foi de 25,32 MJ/kg enquanto o a biomassa de origem foi de 18,85 MJ/kg. Perceberam também um aumento significativo no bagaço de cana, onde seu poder calorífico foi de 17,27 MJ/kg e o seu carvão resultou em 24,35 MJ/kg. Os autores ainda ressaltaram que este aumento foi devido à formação de carbono fixo e de incrementos substanciais, o qual é um indicador de melhoria da qualidade destes materiais para uso como combustível.

Tabela 4.24 – Cinzas e PCS das biomassas de origem.

Biomassa	PCS (MJ/kg)	Cinzas (%)
Casca do fruto do baru	19,68	2,6
Casca da árvore de jatobá	20,41	1,08
Caroço de pequi	26,69	1,22

Tabela 4.25 – Cinzas e PCS do carvão.

Carvão	PCS (MJ/kg)	Cinzas (%)
Casca do fruto do baru	27,88 a 34,23	0,71 a 1,30
Casca da árvore de jatobá	26,38 a 32,10	2,28 a 4,52
Caroço de pequi	28,47 a 31,38	2,18 a 6,47

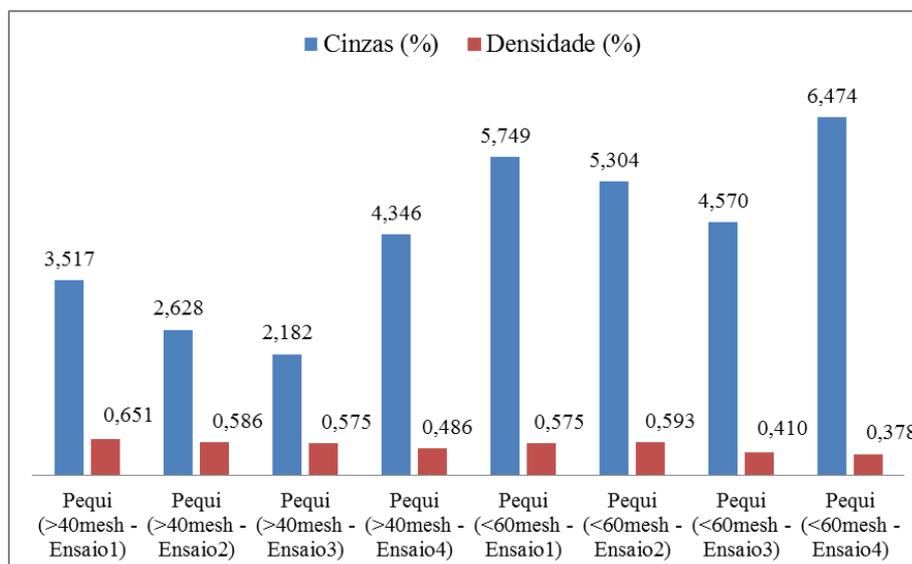


Figura 4.39 – Resultados do teor de cinzas e densidade do carvão do caroço de pequi.

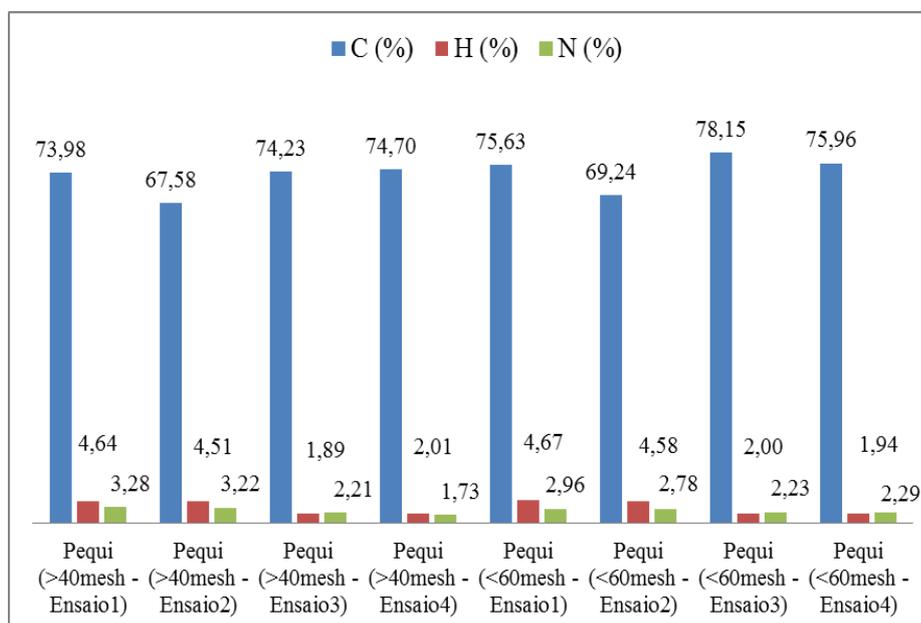


Figura 4.40 – Resultados da análise elementar do carvão do caroço de pequi.

A Tabela 4.26 apresenta alguns resultados da literatura de análises de carvão. Apesar de cada condição de pirólise ter sido aplicada diferentemente, os resultados desta tese estão na mesma faixa e condizentes com os da literatura. Alho (2012) estudou o efeito da temperatura final da pirólise do carvão obtido por algumas espécies de *pinus* e *eucalyptus*. O autor verificou que quanto maior a temperatura, maior será o teor de carbono e, conseqüentemente, menor é o teor de oxigênio. O autor ainda concluiu que quanto maior a temperatura final de pirólise, menores serão as razões O/C e H/C e maior o grau de aromaticidade, relacionado à sua recalcitrância, logo, à sua estabilidade. Além disso, observou-se que para todas as espécies estudadas, independente do grupo botânico (conífera ou folhosa), quanto maior a temperatura final de pirólise, maior será o teor de carbono fixo. Em contrapartida, o teor de voláteis diminui com o aumento da temperatura final de pirólise para todas as espécies estudadas, o que pode ser explicado porque quanto maior a temperatura final de pirólise, maior a liberação de compostos voláteis durante o processo de pirólise em si, resultando numa menor concentração de voláteis nos materiais sólidos ao final do processo.

Demiral e Kul (2014) realizaram a pirólise da casca de semente de damasco variando a temperatura de 400 a 550°C. Lee *et al.* (2013) analisaram o cocopeat – pó da produção das cascas de coco e realizaram a pirólise a 500°C numa taxa de 10°C/min e um patamar de 1 hora, obtendo 38,7% de rendimento de carvão e 39,1% de bio-óleo.

Tabela 4.26 – Resultados de análises de carvão da literatura. Fonte: (a) Alho (2012); (b) Demiral e Kul (2014); (c) Lee *et al.* (2013)

	Espécies de <i>Eucalyptus</i> e <i>Pinus</i> <sup>a</sup>	Casca de semente de damasco <sup>b</sup>	Cocopeat <sup>c</sup>
Material Volátil (%)	18,1 a 42,3	–	14,30
Teor de Cinzas (%)	0,3 a 2,1	–	15,90
PCS (MJ/kg)	–	30	–
Análise Elementar			
C	67,52 a 83,21	72,72	84,44
H	3,08 a 4,44	3,17	2,88
N	0,07 a 0,96	1,27	11,67
O	12,78 a 27,97	19,84	1,02

A Tabela 4.27 mostra alguns resultados de pesquisas de autores que realizaram a pirólise em diversas condições de operação.

É possível observar na Tabela 4.27 que o rendimento de carvão varia com o tipo de biomassa e que esta variação está relacionada, além das características físico-químicas das biomassas, aos parâmetros de entrada da pirólise, como temperatura e taxa de aquecimento. Mais uma vez é importante destacar que nenhuma característica pode influenciar individualmente no rendimento dos produtos da pirólise. A análise do conjunto de algumas variáveis, que se destacam numa condição ótima e numa eficiência desejável, pode ser uma das alternativas para analisar a viabilidade da pirólise utilizando determinada biomassa.

Tabela 4.27 – Resultados da literatura.

Biomassa	Rendimento de Carvão	PCS (MJ/kg)	Cinzas (%)	Referência
Farelo de Mamona (Pirólise a 5°C/min até 350°C)	75%	22,74	10,35	DOUMER <i>et al.</i> (2015)
Bagaço de Cana (Pirólise a 5°C/min até 350°C)	43%	24,35	5,50	DOUMER <i>et al.</i> (2015)
Pericarpo do Coco (Pirólise a 5°C/min até 350°C)	47%	25,97	5,22	DOUMER <i>et al.</i> (2015)
Bambu (Pirólise a 10°C/min até 350°C a um patamar de 30 min)	40%	28,01	8,3	MENA (2014)
Bambu (Pirólise a 10°C/min até 500°C a um patamar de 30 min)	30%	31,46	10,1	MENA (2014)

#### 4.3.2.2 Bio-óleo

O bio-óleo é considerado uma mistura complexa de diferentes compostos contendo uma grande variedade de classes químicas resultantes do processo de despolimerização dos principais constituintes da biomassa: a celulose, a hemicelulose e a lignina (ÖZBAY *et al.*, 2008; CZERNIK e BRIDGWATER, 2004; Busetto *et al.*, 2011). A caracterização dos compostos presentes no bio-óleo tem sido realizada por diferentes técnicas como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS) (WannaPeera *et al.*, 2011; DAS *et al.*, 2004; JUNG *et al.*, 2008; Garcia-Perez *et al.*, 2007; Salehi *et al.*, 2009). Com o intuito de conhecer os principais componentes foi feita uma análise por cromatografia gasosa dos bio-óleos obtidos por meio dos ensaios 2 da pirólise. As Figuras 4.41 e 4.42 mostram os cromatogramas do bio-óleo do caroço de pequi. Os demais cromatogramas estão no ANEXO C.

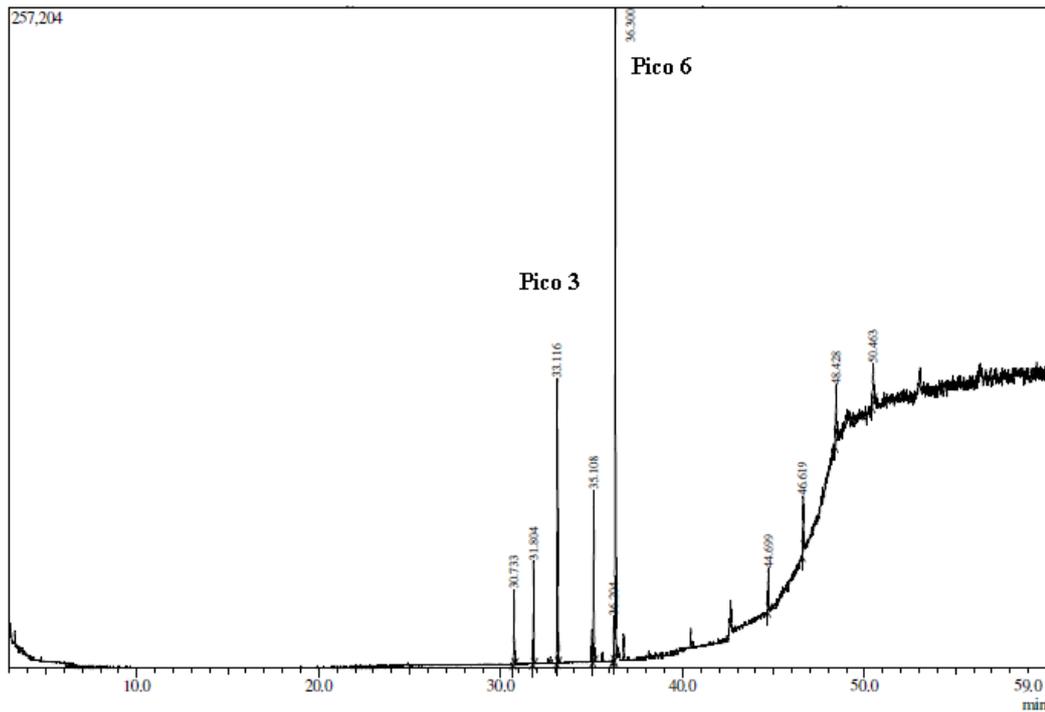


Figura 4.41 – Cromatograma do bio-óleo obtido pelo ensaio 2 do caroço de pequi (partícula maior).

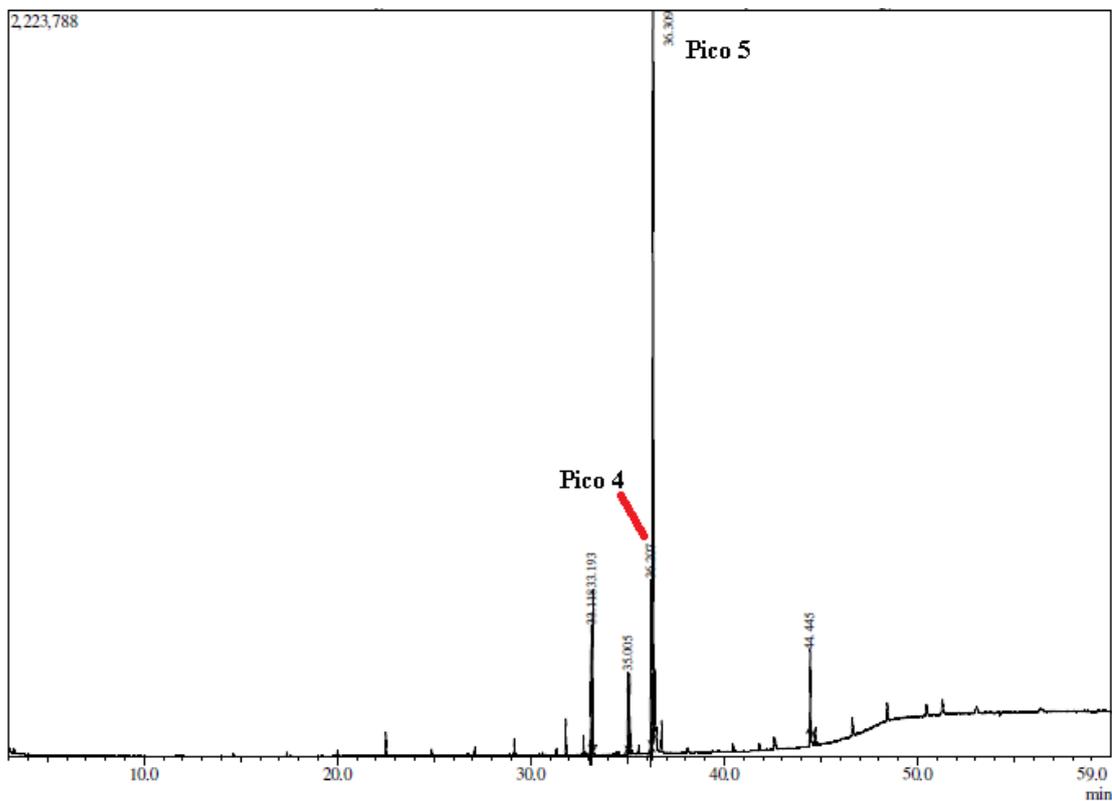


Figura 4.42 – Cromatograma do bio-óleo obtido pelo ensaio 2 do caroço de pequi (partícula menor).

A Tabela 4.28 mostra os picos identificados na biblioteca do estabelecimento de massas, fórmulas e componentes segundo a biblioteca do analisador em questão. Os bio-óleos são heterogêneos, apresentando ácidos, derivados de açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, éteres e fenóis. O ensaio 2 para os dois tamanhos de partículas do caroço de pequi tiveram como maior área o componente ácido oleico C18 comum em óleos vegetais (*Octadecenoic acid, ethyl ester*), que é um ácido carboxílico. O primeiro componente é um ácido oleico que corresponde a um ácido graxo bastante utilizado em produtos cosméticos. Com relação ao segundo componente – éster etílico, na União Européia, a definição de biodiesel é definida como sendo: “ésteres metílicos produzidos a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível” (Diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu, 2003). Desta forma, o caroço de pequi por ser uma biomassa do cerrado oleaginosa, apresentou também grande potencialidade para este combustível, já que os resultados do ensaio 2 mostraram maior porcentagem do ester etílico que é conhecido como biodiesel (SILVA, 2008).

O pico 4 utilizando a partícula maior da casca do fruto do baru e o pico 7 da partícula maior da casca de jatobá obtiveram área maior com os mesmos constituintes citados no bio-óleo do caroço de pequi, o ácido oleico. O bio-óleo obtido da partícula maior da casca do fruto do baru obteve também o pico 2 com área de 43,03%, que corresponde a um éter. Da mesma forma, foi encontrado com maior área (39,73%), um éter no bio-óleo da partícula menor da casca do fruto do baru.

É importante ressaltar que como já mencionado anteriormente, o ácido oleico é majoritário no ensaio 2. Este mesmo fato foi observado por SILVEIRA (2014). O autor analisou o óleo de macaúba e percebeu que o ácido oleico foi predominante e em seguida o ácido palmítico e o ácido linoleico.

No que diz respeito às possíveis aplicações dos bio-óleos, são encontrados alguns trabalhos que descrevem o emprego de compostos como por exemplo os fenóis. A grande concentração de fenóis nos bio-óleos, em especial, os obtidos por pirólise, os torna, provavelmente, adequados como substitutos de fenol em resinas de fenol-formaldeído que são utilizadas como cola de madeira compensada, mostrando alta resistência mecânica e ainda como precursores para a produção de nanofios de zinco (EFFENDI *et al.*, 2008; CHUM e KREIBICH, 1992; ANDREW, 1991).

Tabela 4.28 – Constituintes obtidos na biblioteca do GC.

	Bio-óleo	Time (min)	Área (%)	Fórmula	Nome
<b>CAROÇO DE PEQUI</b>	Ensaio2 (partícula maior):				
	Pico 1	30,733	4,61	C16H22O4	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester
	Pico 2	31,804	6,62	C23H46O2	Methyl Docosanoate
	Pico 3	33,116	17,42	C18H36O2	Hexadecanoic acid, ethyl ester, palmitic acid
	Pico 4	35,108	10,67	C23H44O2	13-Docosenoic acid, methyl ester
	Pico 5	36,204	2,50	C18H34O3	12-Hydroxy-9-octadecenoic acid, Ricinoleic acid
	<b>Pico 6</b>	<b>36,300</b>	<b>42,19</b>	<b>C20H38O2</b>	<b>Oleic acid, ethyl ester, 9-octadecadienoic acid</b>
	Ensaio2 (partícula menor):				
	Pico 1	33,118	9,04	C18H36O2	Hexadecanoic acid, ethyl ester, palmitic acid
	Pico 2	33,193	10,76	C35H72	Pentatriacontane, tricosane, heptadecane, hentriacontane
	Pico 3	35,005	5,18	C15H28O	(Z-E)-10,12-Pentadecadienol
	Pico 4	36,207	12,52	C20H36O2	Linoleic acid, ethyl ester, 9,12-octadecadienoic acid
<b>Pico 5</b>	<b>36,309</b>	<b>57,59</b>	<b>C20H38O2</b>	<b>Oleic acid, ethyl ester, 9-octadecadienoic acid</b>	
Pico 6	44,445	5,46	C16H34O	1-Decanol, 2-hexyl-2-Hexyl-1-decanol	
<b>BARU</b>	Ensaio 2 (partícula maior):				
	Pico 1	33,126	6,67	C18H36O2	Hexadecanoic acid, ethyl ester, palmitic acid
	<b>Pico 2</b>	<b>33,199</b>	<b>43,03</b>	<b>C35H72</b>	<b>Pentatriacontane, tricosane, heptadecane, hentriacontane</b>
	Pico 3	36,214	5,15	C17H30O2	Hexadecadienoic acid, methyl ester
	<b>Pico 4</b>	<b>36,308</b>	<b>43,28</b>	<b>C20H38O2</b>	<b>Oleic acid, ethyl ester, 9-octadecadienoic acid</b>
	Pico 5	44,456	1,88	C16H34O	1-Decanol, 2-hexyl-2-Hexyl-1-decanol
	Ensaio2 (partícula menor):				
	<b>Pico 1</b>	<b>32,867</b>	<b>39,73</b>	<b>C27H56</b>	<b>Heptacosane (CAS) \$\$\$n-Heptacosane</b>
	Pico 2	48,100	9,34	C9H5C1N2S	7-Chloro-4H-3,1-benzothiazine-2-carbonitrile
	Pico 3	57,496	10,26	C2H7N3	1,3-Dimethyltriazene
<b>JATOBÁ</b>	Ensaio2 (partícula maior):				
	Pico 1	31,817	6,72	C17H34O2	Hexadecanoic acid, methyl ester, \$\$\$Palmitic acid
	Pico 2	33,127	12,45	C18H36O2	Hexadecanoic acid, ethyl ester, palmitic acid
	Pico 3	33,199	3,79	C35H72	Pentatriacontane, tricosane, heptadecane, hentriacontane
	Pico 4	35,015	1,82	C15H28O	(Z,E)-10,12-Pentadecadienol
	Pico 5	35,119	11,93	C19H36O2	Octadecenoic acid, methyl ester
	Pico 6	36,217	8,79	C20H36O2	Linoleic acid ethyl ester \$\$\$9,12-Octadecadienoic acid
	<b>Pico 7</b>	<b>36,314</b>	<b>38,66</b>	<b>C20H38O2</b>	<b>Oleic acid, ethyl ester, 9-octadecadienoic acid</b>
	Ensaio2 (partícula menor):				
	Pico 1	8,367	4,65	C6H6O	Phenol, Benzenol, Oxybenzene, Monophenol, Phenic Acid
	Pico 2	8,420	5,35	-	-
	Pico 3	8,792	3,08	C6H8O2	2-Propenoic acid, 2-methyl-, ethenyl ester, vinyl ester
	Pico 4	8,929	4,50	C5H7ClO2	Furan-2-carbonyl chloride, tetrahydro
	Pico 5	9,485	9,88	C8H16	2-octene
<b>Pico 6</b>	<b>11,263</b>	<b>46,40</b>	<b>C7H8O2</b>	<b>Phenol. 2-methoxy, guaiacol, guasol, guaicolina</b>	
Pico 7	14,213	11,07	C8H10O2	2-methoxy-4-methylphenol, p-cresol, 2-methoxy	
Pico 8	18,583	12,28	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy, syringol	

A grande preocupação das pesquisas de bio-óleo está na predominância de compostos altamente oxigenados fazendo com que os bio-óleos tenham características bem distintas das do petróleo e seus derivados, sendo necessários processos de refinamento. O uso de catalisadores tem por objetivo reduzir o teor de oxigênio, aumentando-se assim a estabilidade do bio-óleo e tornando-o mais compatível com os combustíveis fósseis.

A ideia do uso de óleos e gorduras, sejam de origem animal ou vegetal, como matéria-prima alternativa para obtenção de combustíveis tem sido levantada desde o início do desenvolvimento de motores a combustão (SANTOS, 2007). A partir de então, diversos estudos foram realizados com o intuito de utilizar óleos e gorduras como combustíveis, bem como o uso de derivados dos mesmos. No caso do craqueamento, esta rota visa obter derivados de triacilglicerídeos com determinadas propriedades físico-químicas, tais como a viscosidade e densidade, mais próximas aos combustíveis líquidos usados em motores à combustão interna, como por exemplo o Diesel (SANTOS, 2007).

Na literatura são encontrados vários trabalhos sobre craqueamento e pirólise de óleos ou gorduras, onde as caracterizações químicas dos óleos obtidos indicam que os materiais podem ser usados como combustível (GERÇEL, 2002). Alguns autores estudaram as reações de pirólise de três óleos extraídos de plantas tropicais: babaçu (*Orbygnya Martiana*), pequi (*Caryocar Coriaceum*) e palma (*Elaeis Guineensis*). As reações de pirólise foram realizadas na ausência de catalisador, à pressão ambiente e temperatura variando de 300-500°C. A identificação dos componentes do produto obtido na pirólise foi feita de cromatografia. Foi proposto um mecanismo de decomposição térmica dos ácidos graxos saturados. Os resultados mostraram que as diferenças na composição química dos produtos obtidos para cada óleo, está associada ao índice de ácido graxo insaturado (principalmente o ácido oleico) presente no óleo original, o qual, provavelmente gera mais moléculas voláteis do que os saturados (ALENCAR *et al.*, 1983).

A Tabela 4.29 apresenta os resultados do bio-óleo produzidos a partir das biomassas estudadas neste trabalho. É importante ressaltar que as análises foram feitas da fase orgânica, ou seja, aparência de alta viscosidade e coloração preta. A fase aquosa possui a coloração marrom castanho.

A água é a substância mais abundante na composição dos bio-óleos. Resultante do teor de umidade inicial da biomassa e de reações de desidratação durante a pirólise, a água varia entre 15% e 30% da massa total do bio-óleo (QIANG *et al.*, 2009). Bio-óleos têm solubilidade limitada em água, altos teores de umidade criam duas fases: uma aquosa e outra mais pesada, orgânica. Para manter a homogeneidade da solução, o teor de umidade deve estar em um limite máximo de 30 a 35% (RADLEIN, 2002). A presença de água tem consequências negativas e positivas para o combustível. A umidade diminui o poder calorífico, dificulta a ignição, diminui as taxas de combustão, entre outros (CALABRIA *et al.*, 2007).

Tabela 4.29 – Caracterização físico-química do bio-óleo provenientes das biomassas de estudo.

<b>Bio-óleo/Análises</b>	<b>Teor de Enxofre (ppm)</b>	<b>Viscosidade a 40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Acidez (mgKOH/g)</b>
<b>Casca do fruto do baru Ensaio 2 - &gt;40 mesh</b>	360	2,41	1,05	193,54
<b>Casca do fruto do baru Ensaio 2 - &lt;60 mesh</b>	406,5	1,34	1,03	179
<b>Casca do fruto do baru Ensaio 4 - &gt;40 mesh</b>	355,9	2,22	1,06	184,72
<b>Casca do fruto do baru Ensaio 4 - &lt;60 mesh</b>	341,2	2,55	1,07	189,25
<b>Casca de jatobá Ensaio 2 - &gt;40 mesh</b>	411,4	0,99	1,03	103,74
<b>Casca de jatobá Ensaio 2 - &lt;60 mesh</b>	384,1	1,05	1,02	113,90
<b>Casca de jatobá Ensaio 4 - &gt;40 mesh</b>	374	0,98	1,33	87,89
<b>Casca de jatobá Ensaio 4 - &lt;60 mesh</b>	369,3	1,10	1,28	94,27
<b>Caroço de pequi Ensaio 2 - &gt;40 mesh</b>	953,7	15,57	0,89	90,11
<b>Caroço de pequi Ensaio 2 - &lt;60 mesh</b>	836,5	14,52	0,86	74,30
<b>Caroço de pequi Ensaio 4 - &gt;40 mesh</b>	736,8	16,54	0,92	107,66
<b>Caroço de pequi Ensaio 4 - &lt;60 mesh</b>	682,9	24,33	0,95	113,99

A acidez está diretamente relacionada à quantidade de ácidos livres presentes na matéria-prima. É possível observar nos resultados do bio-óleo da casca do fruto do baru maiores valores de acidez (184,72 a 193,54 mgKOH/g) se comparado as outras duas biomassas (jatobá e pequi). Tal característica não é uma constante do material, mas é de grande importância o seu conhecimento para a rotulação da qualidade de um óleo (SANTOS, 2007; QUIRINO et al., 2005). A acidez é uma indicação de nível de oxidação do óleo. Conforme o óleo oxida, ocorre a formação de ácidos orgânicos, aumentando assim a acidez (pH) (CHANH et al., 2013). Wisniewski Jr (2009), analisou o bio-óleo orgânico do óleo de peixe residual e obteve uma acidez de 142 mgKOH/g, mostrando ser uma acidez alta, assim como o bio-óleo do baru deste trabalho. A acidez torna o bio-óleo muito corrosivo e

extremamente severo a elevadas temperaturas, o que impõem mais requisitos em relação aos materiais utilizados na construção de reservatórios, e um melhoramento nos processos de obtenção antes do seu uso como combustível aplicado ao transporte (QI et al., 2007).

Como já se esperava, o bio-óleo proveniente da pirólise do caroço de pequi obteve resultados maiores de viscosidade (24,33 a 14,52 mm<sup>2</sup>/s), quando comparado aos demais bio-óleos desta tese. Observa-se também o resultado maior da viscosidade do bio-óleo do caroço de pequi está no ensaio 4, onde a taxa de aquecimento é maior (5°C/min) e a temperatura também é maior sendo de 600°C. Segundo Bridgwater (1996) a alta viscosidade causa alta pressão na injeção, aumentando o custo do equipamento, e possibilidades de vazamentos e rupturas. Esta grandeza expressa a resistência de um líquido ao escoamento e está diretamente ligada com as interações intermoleculares presentes. A viscosidade aumenta com o aumento do tamanho das cadeias dos ácidos graxos, ao mesmo passo que diminui com o número de instaurações (MORETTO e FEET, 1998). Além disso, a viscosidade mais elevada está mais relacionada aos álcoois presentes na amostra (MELO, 2010). A presença de ácidos livres e o resultante aumento da viscosidade afetam no desempenho do craqueado quando utilizado como biocombustível, devido à ação corrosiva de ácidos em componentes metálicos e a sua dificuldade de fluidez (SANTOS, 2007; SILVERSTEIN, 1998).

Em relação ao enxofre, o bio-óleo do caroço de pequi obteve também resultados maiores variando de 682,9 a 953,7 ppm. É importante ressaltar que foi observado que o teor de enxofre nos bio-óleos das três biomassas teve valores maiores nas taxas de aquecimento mais baixas (2°C/min) e temperaturas menores (400°C). O enxofre é um elemento químico indesejável para os motores de combustão interna por corroer partes metálicas do motor, como mancais, guias de válvulas, etc. Como lubrificante se a concentração desse elemento for elevada, as emissões de material particulado também serão elevadas, assim como as emissões de poluentes, acarretando prejuízos ao meio ambiente. O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e a formação de gases tóxicos, como dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), que ocorrem durante a combustão do produto (GARCIA, 2002).

A densidade dos bio-óleos do baru e do jatobá tiveram resultados bem semelhantes e o bio-óleo do caroço de pequi apresentou resultados de densidades menores (0,86 a 0,95 g/cm<sup>3</sup>), sendo que temperaturas e taxas maiores (Ensaio 4) favorecem densidade maior.

Vale salientar que as análises da viscosidade e da densidade são de grande importância, pois quando da utilização desses biocombustíveis em motores de injeção por combustão, essas exercem significativa influência na circulação, injeção e a auto ignição

destes. O valor da densidade deve-se à necessidade de obter potência no motor o qual é realizado com controle de vazão na bomba de injeção. É válido ressaltar que o intervalo delimitado para a densidade previne a formação de fumaça quando opera com potência máxima. Ao passo que a viscosidade, uma das propriedades mais importantes, tem influência direta na operação de injeção do combustível no motor (MORAES, 2008). O aumento da viscosidade afeta a fluidez do combustível, ocasionando também heterogeneidade na combustão, devido à dificuldade de atomização na câmara de combustão, ocasionando na deposição de resíduos no motor (LÔBO *et al.*, 2009). Neste sentido, os valores apresentados na Tabela 4.29, referentes a viscosidade do bio-óleo do caroço de pequi não possuem uma conformidade ao que se refere aos valores presentes nas especificações para o óleo diesel vigente no Brasil, ou seja, os bio-óleos do caroço de pequi não se encontram dentro do limite do intervalo 2.0 – 4.5 mm<sup>2</sup>/s (OLIVEIRA, 2014).

Como já descrito anteriormente, várias pesquisas são realizadas a fim de comparar os resultados do bio-óleo de biomassa obtido por processos termoquímicos e ter características melhores que a dos produtos de petróleo. O processo de craqueamento e a utilização de catalisadores podem ser opções para otimizar e melhorar as características do bio-óleo. A Tabela 4.30 mostra alguns resultados da literatura que fizeram craqueamento do bio-óleo.

Tabela 4.30 – Resultados da literatura de craqueamento de óleos.

	<b>Material</b>	<b>Índice de Acidez</b>	<b>Referência</b>
1	Óleo de Peixe Residual (bio-óleo bruto)	131 mg KOH/g	Wisniewski Jr., 2009
2	Óleo Vegetal Residual (bio-óleo bruto)	52,4 mg KOH/g	Moraes, 2008
3	Óleo de Soja Comercial (bio-óleo bruto)	39,8 mg KOH/g	Moraes, 2008
4	Óleo de Girassol (bio-óleo fração orgânica)	67 mg KOH/g	Melo, 2010
5	Óleo de Girassol (bio-óleo fração orgânica)	16 mg KOH/g	Melo, 2010
6	Óleo de Girassol (bio-óleo fração orgânica)	17 mg KOH/g	Melo, 2010
7	Óleo de Girassol (bio-óleo fração orgânica)	36 mg KOH/g	Melo, 2010

O item 5, 6 e 7 também realizaram o craqueamento usando os catalisadores H-Beta, AIMCM-41 e o MCM-41, respectivamente. Os resultados mostraram que o craqueamento térmico do óleo de girassol empregando H-Beta resultou em um valor maior (67 mg KOH/g), do que aqueles empregando os catalisadores AIMCM-41 e MCM-41 que tiveram uma acidez de 16 e 17 mg KOH/g, respectivamente. Estes catalisadores promoveram uma menor acidez das frações líquidas orgânicas, indicando a ação efetiva dos sítios ácidos presentes nos catalisadores.

A literatura mostra que os resultados indicam uma semelhança na composição dos produtos no craqueamento térmico e termocatalíticos, confirmando a ideia de que a presença de catalisadores não altera significativamente a composição dos produtos do craqueamento de um óleo vegetal (MELO, 2010). Desta forma, estudar catalisadores para minimizar o índice de acidez pode ser uma estratégia visando obter produtos com propriedades idênticas a do diesel, já que os principais problemas do uso direto do bio-óleo como combustível é a baixa volatilidade, alta viscosidade, coqueificação, corrosividade e baixa estabilidade.

#### **4.4 Ensaio de Gaseificação**

Inicialmente foram realizados testes de fluidização. Estes testes consistem em determinar a perda de carga no leito de partículas sólidas em função da vazão do agente gaseificante. Esta calibração é fundamental para caracterizar os regimes operacionais e ajustar a faixa de operação de vazão do gás no regime de fluidização desejado. Avaliou-se o comportamento da fluidização à temperatura de gaseificação (800 °C) utilizando o ar como agente de gaseificação. Como material do leito foi utilizado 1 kg quartzo ocre mesh 30 (diâmetro característico de aproximadamente 0,6 mm) (DOS ANJOS, 2017). O detalhamento da metodologia deste teste de fluidização pode ser visto no Capítulo de Materiais e Métodos desta tese.

A Figura 4.43 apresenta a perda de carga no leito em função da vazão de ar no reator. Foi utilizada uma vazão de 0 a 30NL/min, variando de 3 em 3L/min. A cor preta, conforme descrita na legenda, representa os pontos quando se tem o aumento de vazão, e a cor vermelha o decréscimo da vazão ao chegar na vazão máxima estipulada de 30NL/min.

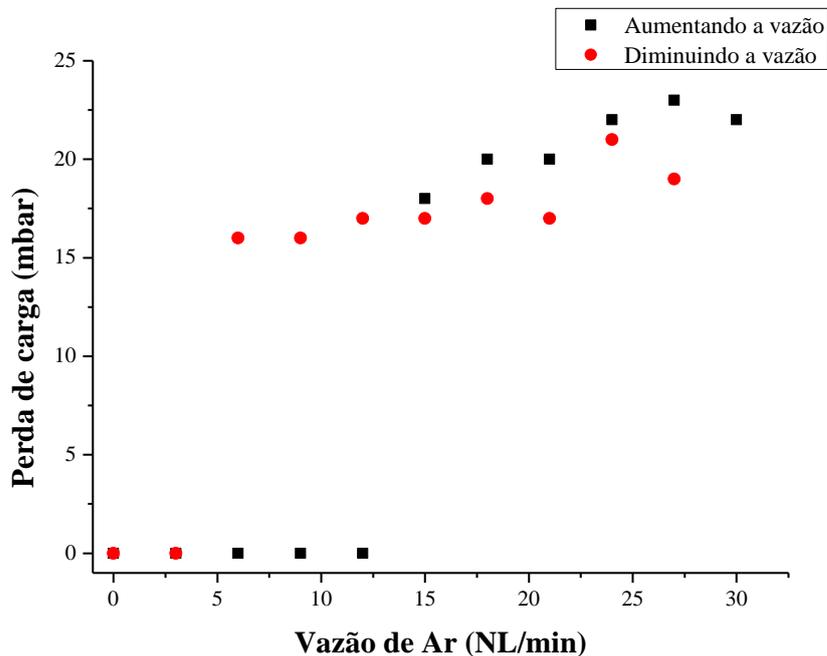


Figura 4.43 – Teste de Fluidização.

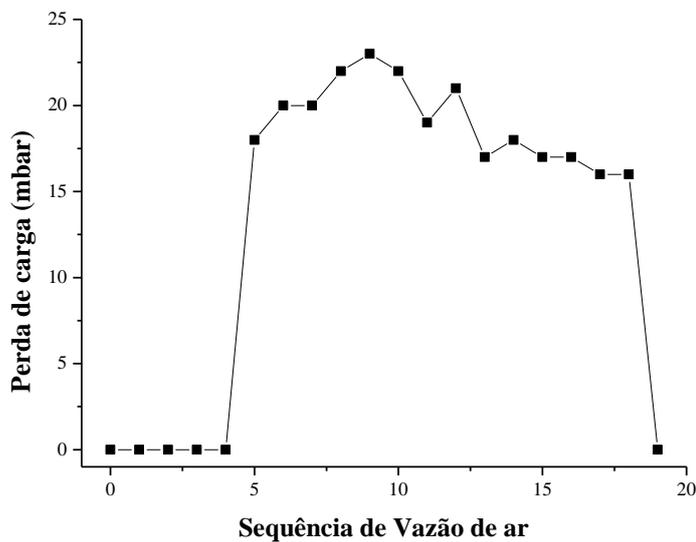


Figura 4.44 – Teste de Fluidização em função do nível de vazão de ar.

A Figura 4.44 possui os mesmos resultados da Figura 4.43, porém na sequência em nº de vazões utilizadas para melhor visualização e interpretação dos resultados. O nível de vazão 0 representa 0NL/min, nível de vazão 1 representa 3NL/min, o nível de vazão 2

representa 6NL/min, e assim por diante. É possível observar que somente a partir do nível de vazão 5 = 15NL/min é que a perda de carga se mantém praticamente constante com o aumento da vazão de ar, apresentando comportamento de fluidização típico de processo em leito fluidizado borbulhante. Assim, pode-se considerar que a partir desta vazão o leito de quartzo se comporta como um leito fluidizado clássico.

Feito o teste de fluidização, o experimento de gaseificação foi realizado conforme item 3.7 do capítulo de Materiais e Métodos desta tese. Em resumo, os experimentos foram realizados adicionando o leito de quartzo ocre 30 mesh ao sistema de reação; inserção no programa da vazão de ar de 15NL/min; aquecimento do sistema de reação até a temperatura de 800°C e adição do carvão ao sistema de alimentação. Foi utilizado somente o ar como agente de gaseificação e a condição foi mantida durante 50 minutos.

Ressalta-se que foi utilizado para a gaseificação, o carvão da casca do fruto do baru proveniente do ensaio 2, utilizando a biomassa *in natura* com partícula menor que 60mesh. O motivo pela escolha do carvão proveniente da casca do baru e devido à possibilidade de compará-lo com os outros carvões desta tese, o mesmo resultou em um rendimento maior de bio-óleo/alcatrão, sendo portanto, objeto de estudo na proposta de gaseificação estagiada para minimização do seu rendimento no processo final.

A Tabela 4.31 apresenta os resultados comparando a pirólise e a gaseificação. Observa-se que o rendimento do bio-óleo na pirólise foi de 44,89%, enquanto que no bio-óleo obtido na gaseificação foi de 6,52%, mostrando uma redução de 85,48% da quantidade do alcatrão. Caprariis et al. (2014) também propôs a gaseificação da casca de oliveira baseada em um reator de dois estágios, e concluíram que a redução da quantidade de alcatrão foi cerca de 75%. Os autores ainda afirmaram que a utilização desse gaseificador de dois estágios permite controlar esta quantidade de alcatrão, além de aumentar a concentração de H<sub>2</sub>, aumentando assim a qualidade do gás de síntese. A oxidação parcial do gás de síntese fornece calor para as reações endotérmicas da gaseificação, resultando na redução do teor de alcatrão. Ahnrenfeldt et al. (2013) também analisaram a gaseificação da biomassa em dois estágios e concluíram que a temperatura alta e o estudo das relações do ar ideal contribuem positivamente para a destruição direta do alcatrão, já que há um aumento da decomposição do fenol e inibição da formação de naftaleno. Para os autores, a relação entre estes dois compostos no mecanismo, aumenta a conversão e a gaseificação de alcatrão no leito de carvão, contribuindo assim para a redução ou ainda a destruição total do alcatrão.

Tabela 4.31 – Comparação dos resultados da pirólise e da gaseificação

	Bio-óleo do Baru	Bio-óleo do Carvão do Baru
Rendimento (%)	44,89	6,52
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,03	1,006
Acidez (mgKOH/g)	179	0,0885

Com relação ao índice de acidez, conforme já descrito anteriormente, a acidez é uma indicação de nível de oxidação do óleo. Ou seja, conforme o óleo oxida, ocorre a formação de ácidos orgânicos, aumentando assim a acidez do alcatrão. No caso da gaseificação estagiada, a justificativa para a redução da acidez (0,0885 mg KOK/g) pode ser explicada porque a oxidação na gaseificação é parcial e há o ganho de H<sub>2</sub> durante o processo. Esse valor mais baixo torna o bio-óleo mais atrativo, visto que a acidez o faz muito corrosivo prejudicando em suas aplicações como subproduto ou combustível. Santos et al. (2017) determinaram o índice de acidez de várias amostras de biodiesel comercial. Os autores tiveram como resultados valores entre 0,22 a 0,38 mg KOH/g utilizando o método oficial da ASTM D 664. Gonçalves et al. (2009) também estudaram o índice de acidez de 11 tipos de óleos e gorduras residuais para a produção de biodiesel e também obtiveram valores baixos de acidez, variando de 0,7 a 8,7 mgKOH/g. Desta forma, com o resultado do índice de acidez do bio-óleo do carvão do baru desta tese (0,0885 mgKOH/g) pode se concluir que este valor está de acordo com os parâmetros estabelecidos do biodiesel da Resolução ANP 45/2014, onde estipula o valor máximo de índice de acidez de 0,5 mg KOH/g.

# CAPÍTULO V

## *CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS*

### 5.1 Conclusões

As biomassas apresentam potencial para serem utilizadas na geração de energia e por isso uma breve conclusão dos resultados será listada a seguir:

- A razão de O/C do caroço de pequi é menor do que nas outras biomassas e, quanto menor for esta razão, melhores serão as propriedades térmicas do combustível.
- O caroço de pequi possui um alto teor de umidade, um baixo teor de carbono fixo, alto teor de extrativos e alto teor de voláteis, o que possivelmente acarretou em um baixo rendimento de carvão nas temperaturas mais altas, ao se comparar com as outras biomassas.
- O alto teor de voláteis e o baixo teor de carbono fixo do caroço de pequi indica que ele queima mais rapidamente, quando comparado as outras biomassas.
- A biomassa casca de jatobá possui um maior teor de lignina, o que provavelmente influenciou num maior rendimento de carvão.
- A biomassa caroço de pequi possui um PCS maior do que o da casca do fruto do baru e o da casca da árvore de jatobá, porém apresentou uma alta umidade, o que provavelmente afetou esta potencialidade com alto poder calorífico.
- Os resultados termogravimétricos e a aplicação dos métodos de Osawa, K-A-S e Starink mostraram que a energia de ativação do caroço de pequi é menor (75,666 a 80,084 kJ/mol) se comparado as outras biomassas, que variaram de 117,471 a 166,411 kJ/mol. Esta energia de ativação menor é interessante, porque se refere a energia necessária para iniciar uma reação.
- A pirólise da casca da árvore de jatobá resultou em rendimentos maiores de carvão, atingindo o máximo foi ensaio 2 (46,51%), utilizando a taxa de 2°C/min até uma temperatura de 430°C e um patamar de 3,5 horas. Em contrapartida, a pirólise desta biomassa resultou em rendimentos inferiores de bio-óleo, mesmo com taxas de aquecimento e temperaturas mais altas, sendo que o rendimento de bio-óleo variou entre 31,54% a 37,07%, considerando as partículas maiores e menores.
- A pirólise da casca do fruto do baru resultou num rendimento maior de bio-óleo (54,13%) no ensaio 4, utilizando a taxa de 5°C/min até uma temperatura de 600°C e um patamar de 3,5 horas. Mesmo assim, foi bem próximo ao rendimento de bio-óleo obtido na pirólise do caroço de pequi (53,66%).

- Os resultados obtidos permitiram determinar que a melhor temperatura final do processo de pirólise, para produção de carvão aplicado na geração de energia, é por volta dos 400 °C (Ensaio 2), em função da máxima eficiência no rendimento dos produtos carvão+bio-óleo, além de uma maior densidade e um menor teor de cinzas obtidos nas temperaturas mais baixas. Já a melhor temperatura final do processo de pirólise para a produção do bio-óleo é em 600°C a uma taxa de 5°C/min (Ensaio 4).

- Não foram observadas diferenças significativas entre os resultados dos rendimentos dos produtos obtidos das partículas maiores e menores, porém a pirólise do caroço de pequi, utilizando os ensaios 1 e 2, resultaram em rendimentos inferiores quando empregado as partículas menores. Este fato pode ser explicado por causa da alta umidade, densidade e volatilização das partículas por causa do seu alto teor de materiais voláteis, já que as mesmas não são uniformes e contêm muitos espinhos.

- Com relação aos rendimentos de carvão, foi observado também que quanto maior a temperatura da pirólise, menor é o rendimento de carvão; quanto maior o teor de extrativos e de voláteis da biomassa, menor é o rendimento de carvão; e, quanto maior o teor de carbono fixo e de lignina da biomassa, maior é o rendimento de carvão.

- Nos resultados da caracterização do carvão obtido pela pirólise das biomassas foi observado que quanto maior a temperatura, menor é o teor de material volátil e menor é a densidade. Por outro lado, maior é o PCS e maior é o teor de cinzas. Desta forma, quanto maior o PCS, menor o teor de voláteis.

- Os resultados mostram que todas as biomassas tiveram um aumento de PCS no seu carvão ao comparar com o PCS da biomassa de origem, no entanto, é importante ressaltar que o carvão da casca do fruto do baru teve um aumento maior.

- O carvão do caroço de pequi obteve um maior teor de cinzas quando comparado as outras biomassas, o que pode dificultar o seu uso como combustível em outras conversões energéticas.

- Com relação a análise imediata, o teor de C aumentou com o aumento da temperatura, em contrapartida, os teores de H, O e N diminuíram com o aumento da temperatura.

- As análises do bio-óleo mostraram que a casca do fruto do baru possui uma maior acidez, enquanto que o bio-óleo do caroço de pequi apresentou uma maior viscosidade e um maior teor de enxofre.

- Com relação a proposta de gaseificação estagiada, observou-se que o rendimento do bio-óleo na pirólise da casca do fruto do baru foi de 44,89%, enquanto que com o bio-óleo obtido na gaseificação foi de 6,52%, mostrando uma redução de 85,48% da quantidade do alcatrão. Além disso, o índice de acidez diminuiu, mostrando a potencialidade de mais estudos utilizando este tipo de processo.

## **5.2 Perspectivas**

Como continuidade deste trabalho propõe-se calcular a eficiência energética dos produtos obtidos e, investigar os resultados de vários tipos de experimentos de gaseificação estagiada, variando a razão de equivalência, os agentes de gaseificação e também a temperatura, já que foi percebido na leitura de várias pesquisas, que quanto maior a temperatura, menor é a quantidade de alcatrão, melhorando os gases produzidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOYADE, A.O.; HUGO, T.J.; CARRIER, M.; MEYER, E.L.; STAHL, R.; KNOETZE, J.H.; GORGENS, J.F. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. *Thermochimica Acta*. Accepted Manuscript. 2011.
- ABRAF - Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas. Anuário Estatístico da ABRAF 2013 – Ano Base 2012. Disponível em: <<http://www.ipef.br/estatisticas/>> Acesso em 18 de janeiro de 2016.
- AGRAWAL, R. K. Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose – i. the three reaction model. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 66, p. 403 – 412, 1988.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. Biomassa, 2005. Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf) -> Acessado em 20 de setembro de 2010.
- AGEITEC - Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5eo0sawqe3egcicvo.html>. Acesso em: 09-04-2015.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. 2,3 – Benzofurano. Departamento de Salud y Servicios Humanos. (1995).
- AHRENFELDT, J.; EGSGAARD, H.; STELTE, W.; THOMSEN, T.; HENRIKSEN, U.B. The influence of partial oxidation mechanisms on tar destruction in twostage biomass gasification. *Fuel* 112 (2013) 662-680.
- AGUIAR, C.M., Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas pelo fungo *Aspergillus Níger*, Unioese, Toledo/PR, 106p., 2010. Dissertação de mestrado.

- AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Joint convention of four electrical institutes. Res. Rep. Chiba Inst. Technol, vol.16, p.22-31, 1971.
- ALHO, C.F.B.V. Efeito da temperatura final de pirólise na estabilidade de biocarvão produzido a partir de madeira de Pinus sp. e Eucalyptus sp. Dissertação submetida ao Programa de Pós- Graduação em Ciências Ambientais e Florestais. Seropédica-RJ, 2012.
- ALMEIDA, M.B.B. Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico. Escola de Química/UFRJ. Dissertação submetida à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ-Brasil, 2008.
- ALVAREZ J., LOPEZ G., AMUTIO M., BILBAO J., OLAZAR M., 2014b, Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor, Fuel, 128, 162-169.
- ALVAREZ J., KUMAGAI S., WU C., YOSHIOKA T., BILBAO J., OLAZAR M., WILLIAMS P.T., 2014a, Hydrogen production from biomass and plastic mixtures by pyrolysis-gasification, Int. J. Hydrogen Energy, 39, 10883-10891.
- AL-WABEL, M.I.; AL-OMRAN, A.; EL-NAGGAR, A.H.; NADEEM, M.; USMAN, A.R.A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes, Bioresour. Technol. 131 (2013) 374–379.
- ANDRADE, Rubenildo Vieira. Gaseificação de Biomassa: Uma Análise Teórica e Experimental. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Itajubá, 2007.
- ANDREW, H. Method and apparatus for producing water-soluble resin and resin product made by that method. 1991.

- ANGIN, D., 2013. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresour. Technol.* 128, 593–597.
- ANTAL, M. J., Jr., CROISSET, E., DAI, X., De ALMEIDA, C., MOK, W. S., NORBERG, N., RICHARD, J., and MAJTHOUB, M. (1996). *Energy & Fuels* 10 (3), 652.
- ANTAL, M. J.; MORTEN, G. The art, science, and technology of charcoal production. *Ind. Eng. Chem. Res.* Washington, v.42, n.8, p.1619-1640, 2003.
- ANTAL, M. J., Jr., and VARHEGYI, G. (1995). *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (3), 703.
- ATKINS, P; JONES, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.* Oxford University and University of Northern Colorado. 354 pág. Bookman, Porto Alegre, 2001.
- ANTUNES, E. C., ZUPPA NETO, T. O., ANTONIOSI, Filho, N. R., & CASTRO, S. S. Utilização do Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) como Espécie Recuperadora de Ambientes Degradados no Cerrado e Fornecedora de Matéria Prima para a Produção de Biodiesel. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, 2006.
- ASADULLAH, M.; MIYAZAWA, T.; ITO, S.; KUNIMORI, K.; YAMADA, M.; TOMISHIGE, K. Gasification of different biomasses in a dual-bed gasifier system combined with novel catalysts with high energy efficiency. *Appl Catal A*; vol. 267: pag. 95-102, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14853. Madeira – Determinação do material solúvel em etanol: tolueno e em diclorometano.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7989. Pasta celulósica e madeira - Determinação de lignina insolúvel em ácido.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8112. Carvão vegetal – análise imediata – Método de Ensaio.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6923. Carvão vegetal – amostragem e preparação da amostra.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8633/84. Carvão vegetal: determinação do poder calorífico – método de ensaio.

ASTM D664. Total Acid Number (TAN). Potentiometric titration Application: Petrochemical oils.

BABU, S.P.; LEADER, T. Work Shop n°1: Perspectivas on Biomass Gasification, IEA Bioenergy Agreement, Task 33: Thermal Gasification of Biomass, 2006.

BABU, B.V.; SHETH, N.P. Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: effect of char reactivity fator. *Energy Convers Manag* 2006; 47: 2602-11.

BAJAY, S. V., ROSILLO-CALLE, F., & ROTHMAN, H. *Uso da Biomassa para Produção de Energia na Indústria Brasileira*. Campinas, SP. Editora da Unicamp, 2008.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL – BEN (2010). Disponível em: <[https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2014.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf)> Acesso em 05 de novembro de 2015.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL – BEN (2015). Disponível em: <[https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final\\_2015\\_Web.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2015_Web.pdf)> Acesso em 05 de novembro de 2015.

BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*. Vol.50. p.3147-3157, 2009.

BANAPURMATH, T.P.G. Comparative performance studies of a 4-stroke CI engine operated on dual fuel mode with producer gas and Honge oil and its methyl ester (HOME) with and without carburetor. *Renew Energy* 2009; 34: 1009-15.

- BANYASZ JL, LI S, LYONS-HART J, et al. Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis. *Fuel* 2001;80:1757–63.
- BARAKAT, A.; MONLAU, F.; SOLHY, A.; CARRERE, H. Mechanical dissociation and fragmentation of lignocellulosic biomass: effect of initial moisture, biochemical and structural proprieties on energy requirement. *Applied Energy* 142 (2015) 240-246.
- BELGIORNO, V.; DE FEO, G.; DELLA ROCCA, C.; NAPOLI, R.M.A. Energy from gasification of solid wastes. *Waste Management*, v.23, n.1, p.1-15, 2003.
- BETHGE, P.; BREDOW, R. V.; SCHWÄGERL, C. Quanto custaria para salvar a natureza? Trad. George El Khouri Andolfato (2008). Disponível em: <<http://blog.controversia.com.br/2008/06/21/quanto-custaria-para-salvar-a-natureza-parte-7/>>. Acessado em 28 de fevereiro de 2011.
- BIAGINI, E.; BARONTINI, F.; TOGNOTTI, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4486-4493.
- BIAGINI, E.; FANTEI, A.; TOGNOTTI, L. Effect of the heating rate on the devolatilization of biomass residues. *Thermochimica Acta* 472 (2008) 55-63.
- BIAGINI, E.; LIPPI, F.; PETARCA, L.; TOGNOTTI, L. Devolatilization rate of biomasses and coal biomass blends: an experimental investigation. *Fuel*, London, v.81, p.1041-1050, 2002.
- BINGYAN, X.; CHUANGZHI, W.; ZHENGFEN, L.; GUANG, Z.X. Kinetic study on biomass gasification. *Solar Energy*, v. 49, n.3, p. 199-204, 1992.
- BIOWARE. Disponível em: <[www.bioware.com.br](http://www.bioware.com.br)> Acesso em 23 de agosto de 2015.
- BORGES, F.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S.H.W. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia. Programa de mestrado em Engenharia de Processos. Joinville-SC, 2008.

- BRAGA, R.M.; Pirólise Rápida Catalítica do Capim Elefante Utilizando Materiais Mesoporosos e Óxidos Metálicos para Deoxigenação em Bio-Óleo. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN, RN), 2012.
- BRAME, J.S.S., KING, J.E., “Fuel: solid, liquid and gaseous”, Edward Arnold, London, 1956.
- BRIDGWATER, A.V.; Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. *Biomass and Bioenergy*, Vol.38, p.68-74, 2011.
- BRIDGWATER, A.V.; Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 86, p.1755-1768, 2006.
- BRIDGWATER, A.V., Biomass Fast Pyrolysis. *Thermal Science*, Vol.8, p.21-49, 2004(b).
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012.
- BRIDGWATER, AV. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chem Eng J* 2003;91:87–102.
- BRIDGWATER, C.; CSERNIK, S.; DIEBOLD, J.; MEIER, D.; OASMAA, A.; PEACOCKE, C.; PIISKORZ, J.; RADLEIN, D. *Fast Pyrolysis of Biomass: a handbook*. Aston University, Bio-Energy Research Group, UK, 2008. 188p.
- BRIDGWATER, A. V.; CZERNICK, S.; PISKORZ J. An Overview of Fast Pyrolysis. In:\_\_\_\_\_ (Ed.). *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. [S. l.:] IEA Bioenergy; Blackwell Sciences, 2001. p. 977-997.
- BRIDGWATER, A.V., PEACOCKE, C. Biomass Fast Pyrolysis. Presented at: Second Biomass Conference of the Americas, Portland, USA, august, p. 1037-1047, 1995.
- BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, C. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.4, p. 1-73, 2000.

- BRIDGWATER A.V.; MANIATIS, K.; The production of Biofuels by the Thermochemical Processing of Biomass. Archer MD, Barber J. Molecular to Global Photosynthesis. IC Press, p.521-612, 2004(a).
- BRITO, J. O. Reflexões sobre a qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico. Piracicaba: IPEF, 1993. 6p. (Circular Técnica, 181).
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. IPEF, n.14, p. 9-20, 1977.
- BROIDO, A. (1976). In "Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins," (F. Shafizadeh, K. V. Sarkanen, and D. A. Tillman, eds.), p. 19. Academic Press, New York.
- CAGNON, B.; XAVIER, P.; GUILLOT, A.; STOECKLI, F.; CHAMBAT, G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous proprieties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. Bioresource Technology 100 (2009) 292-298.
- CAMARGO, F.L. Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. 2006.
- CANETTIERI, E.V., ALMEIDA e SILVA, J.B., FELIPE, M.G.A. Application of factorial design to the study of xylitol production from eucalyptus hemicellulosic hydrolysate, Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 94, p. 159-168, 2001.
- CAPRARIIS, B.; FILIPPIS, P.; SCARSELLA, M.; PETRULLO, A.; PALMA, V. Biomass gasification and tar reforming in a two-stage reactor. Energy-Procedia 61 (2014) 1071-1074.

- CARDOSO, C. R.; CERQUEIRA, D. A.; ATAÍDE, C. H. Termogravimetria: estudo cinético da pirólise de pó de fumo. XVIII COBEQ, 2010.
- CARMO, J.S. Propriedades físicas e químicas do carvão vegetal destinado à siderurgia e metalurgia. 1988. 36p. Monografia (Graduação em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- CARPENTER D, WESTOVER TL, CZERNIK S, et al. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chem* 2014;16:384–406.
- CARRAZA, L.R.; D'ÁVILA, J.C.C. Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Baru (*Dipteryx alata*). 2ed. ISPN. Brasília-DF, 2010.
- CENTRAL DO CERRADO. Disponível em: <http://www.centraldocerrado.org.br/pequi-caryocar-brasiliense-camb.html/>. Acesso em: 09-04-2015.
- CHAIWONG, K.; KIATSIRIROAT, T.; VORAYOS, N.; THARARAX, C. Study of bio-oil and bio-char production from algae by slow pyrolysis. *Biomass and Bioenergy* 56 (2013) 600-606.
- CHANG, S.; ZHAO, Z.; ZHENG, A.; LI, X.; WANG, X.; HUANG, Z.; HE, F.; LI, H. *Bioresour Technol.* 2013, 138, 321-8.
- CHANNIWALA SA, PARIKH. PP. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 2002;81:1051–63.
- CHEN, Y.; LUO, Y.H.; WU, W.G.; SU, Y. Experimental investigation on tar formation and destruction in a lab-scale two-stage reactor. *Energy and Fuels*; 23:4659-67. 2009.
- CHEN, D.Y., ZHENG, Y., ZHU, X.F., 2012. Determination of effective moisture diffusivity and drying kinetics for poplar sawdust by thermogravimetric analysis under isothermal condition. *Bioresour. Technol.* 107, 451–455.

- CHEN, D.Y., ZHENG, Y., ZHU, X.F., 2013. In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass. Part I: kinetic analysis for the drying and devolatilization stages. *Bioresour. Technol.* 131, 40–46.
- CHEN, D.; ZHOU, J.; ZHANG, Q. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. *Bioresource Technology*, Volume 169, October 2014, Pages 313-319.
- CHUM, H.; KREIBICH, R. Process for preparing phenolic formaldehyde resole resin products derived from fractionated fast-pyrolysis oils. 1992.
- CERRATINGA. Disponível em: <<http://www.cerratinga.org.br/>> Acesso em: 28/07/2015.
- CIFERNO, J.P.; MARANO, J.J. Benchmarking biomass gasification Technologies for fuels, chemicals and hydrogen production. In: U.S. Department of Energy/National Energy Technology Laboratory. 2002.
- COATS AW, REDFERN JP. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature* 1964;201:68.
- COLLARD FX, BLIN J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignina. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014; 38: 594–608.
- COLLARD FX, BLIN J, BENSAKHRIA A, VALETTE J. Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents. *J Anal Appl Pyrolysis* 2012; 95:213–26.
- COLLINSON, S.R.; THIELEMANS, W. The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin. *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254 (2010) págs.1854–1870.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/>> Acesso em 10 de outubro de 2015.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.S. Biomassa para energia. Editora da Unicamp. Campinas-SP, 2006.

CORTEZ, L.A.B., LORA, E.E.S., GÓMEZ, E.O. Biomassa para energia. Editora UNICAMP. Campinas-SP, 2008.

CORTEZ, L.A.B.; LORA; E.E.S.; GÓMEZ, E.O. Biomassa para energia. Campinas: Editora Unicamp. p. 31 – 60, 2009.

COUHERT, C.; COMMANDRE, J-M.; SALVADOR, S. Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin. *Fuel* 2009; 88; 408-17.

DEMIRAL, I.; KUL, S.C. Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed-bed reactor: characterization of bio-oil and char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 107 (2014) 17-24.

DEMIRBAS, A., 2001. Relationships between lignin contents and heating values of biomass. *Energy Convers. Manage.* 42 (2), 183–188.

DEMIRBAS, A. Oily products from mosses and algae via pyrolysis. *Energy Source Part A* 2006; 28 (10): 933-40.

DEMIRBAS, A.; Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections, *Energy Conversion and Management*, 49, 2106-2116, 2008.

DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72 (2004) 243-248.

- DOREZ, G.; FERRY, L.; SONNIER, R.; TAGUET, A.; LOPEZ-CUESTA, J.M. Effect of cellulose, hemicellulose and lignina contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 107 (2014) 323-331.
- DOUMER, M.E.; ARIZAGA, G.G.C.; SILVA, D.A.; YAMAMOTOD, C.I.; NOVOTNY, E.H.; SANTOS, J.M.; SANTOS, L.O.; WISNIEWSKI JR, A.; ANDRADE, J.B.; MANGRICH, A.S. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113 (2015) 434–443.
- DUMAN, G. et al. The slow and fast pyrolysis of cherry seed. *Bioresource Tecnology*, Essex, v.102, n.2, p.1869-1878, jan.2011.
- EFFENDI, A.; GERHAUSER, H.; BRIDGWATER, A.V. *Renew and Sustain. Energy Reviews*. 2008, 12, 2009-2116.
- EL-SAYED, S.S.; MOSTAFA, M.E. Pyrolysis characteristics and parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). *Energy Conversion and Management* 85 (2014) 165–172.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/Estudos/Documents/DEA%201314%20Demanda%20de%20Energia%202050.pdf>> Acesso em 20 de novembro de 2015.
- EVANS RJ, MILNE TA. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals. *Energy Fuels* 1987;1:123–37.
- FARAVELLI, T., FRASSOLDATI, A., MIGLIAVACCA, G., RANZI, E., 2010. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins. *Biomass Bioenergy* 34 (3), 290–301.
- FERREIRA, A. D., Utilização da levedura *Pichia stipitis* UFMG-IMH 43.2 para obtenção de etanol em hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 119 p., 2010.

- FERREIRA, N. de L. PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES PARA DE BIO-ÓLEO. Dissertação de Mestrado – UFMG. Belo Horizonte-MG, 2014.
- FESTUCCI-BUSELLI., R.A.; OTONI, W.C.; JOSHI, C.P. Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. *Brazilian Journal Plant Physiology*, Rio de Janeiro, vol.19, n°1, p.1-13, 2007.
- FIGUEIREDO, C.K. Análise estatística do efeito da pressão na carbonização da madeira de *Eucaliptus grandis*. Dissertação de mestrado em Ciências Florestais, 104 págs. Universidade de Brasília, 2009.
- FIGUEIREDO, F.A.B. Pirólise e Gaseificação de Casca de Castanha de Caju: Avaliação da Produção de Gás, Líquidos e Sólidos. Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2009.
- FIGUEIREDO, R.A. Caracterização dos Produtos da Pirólise da Casca de Castanha de Caju: Influência da Taxa de Aquecimento e da Temperatura. Tese apresentada ao curso de Doutorado da Faculdade de Engenharia Mecânica, da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.
- FRYDA, L.; VISSER, R. Biochar for Soil Improvement: Evaluation of Biochar from Gasification and Slow Pyrolysis. *Agriculture* 2015, 5, 1076-1115; doi:10.3390/agriculture5041076.
- GÁMEZ, S., GONZÁLEZ-CABRIALES, J. J., RAMÍREZ, J. A., GSRROTE, G., VÁZQUEZ, M., Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid, *Journal of Food Engineering*, v. 74, p. 78–88, 2006.
- GANDHI, A.S.; KANNADASAN, T.; SURESH, R. Biomass downdraft gasifier controller using intelligent techniques. Chapter 5. *Gasification for Practical Applications*. Publisher InTech. India, 2012. Disponível em: < <http://www.intechopen.com/>>. Acesso em: 23/04/2014.

- GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C.; Vacuum Pyrolysis of Sugarcane Bagasse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.65, p.111-136, 2002.
- GAUR, S.; REED, T.B. *Thermal data for natural and synthetic fuels* marcel dekker. Inc., New Youk, 1998.
- GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel*, v. 75, n. 5, p. 565 – 573, 1996.
- GEORGES, F. Caracterização da palha de cana-de-açúcar do Rio Grande do Sul e de seus produtos de pirólise. 2011. Dissertação de mestrado em Ciência dos Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- GIANESELLA, M. Pyrolytic kinetics of ligno-cellulosic biomass. Politechnic of turin first school of engineering. April, 2010.
- GÓMEZ, E.O. Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão, 2002. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola.
- GÓMEZ, E.O.; LORA, E.E.S.; CORTEZ, L.A.B. *Biomassa Para Energia*. Capítulo I: Biomassa no Brasil e no Mundo. Editora Unicamp, 2ª reimpressão, 2011.
- GONÇALVES, A.; SOARES, J.; BRASIL, A.N.; NUNES, D.L. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. 3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília-DF, 2009. Disponível em: <[http://www.alexbrasil.com.br/\\_upload/4dcebf0217424536ba08a1686dc0edca.pdf](http://www.alexbrasil.com.br/_upload/4dcebf0217424536ba08a1686dc0edca.pdf)> Acesso em 28-06-2017.
- GOYAL HB, SEAL D, SAXENA RC. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2008; 12: 504–17.

GRONLI, M.G.; VARHEGYI, C. DI BLASI. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4201-4208.

HEMATI, M., El GHESOL, L., LAGUERIE, C., “Modelling of wood sawdust pyrolysis in a fluidized bed”, in *Fluidization IV*, Engineering Foundation, p. 709-717, New York, 1989.

HINRICHS, Roger A.; KLEINBACH, Merlin. *Energia e meio ambiente*. Tradução de Lineu Belico dos Reis, Flávio Maron Vichi, Leonardo Freire Mello. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

HOFFMAN, B.S. O ciclo combinado com gaseificação integrada e a captura de CO<sub>2</sub>: uma solução para mitigar as emissões de CO<sub>2</sub> em termelétricas a carvão em larga escala no curto prazo. 128f. Dissertação (mestrado em Ciências). CPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

HOSOYA T, KAWAMOTO H, SAKA S. Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature. *J Anal Appl Pyrolysis* 2007;78:328–36.

HOSOYA T, KAWAMOTO H, SAKA S. Role of methoxyl group in char formation from lignin-related compounds. *J Anal Appl Pyrolysis* 2009;84:79–83.

HUANG, C.; HAN, L.; YANG, Z.; LIU, X. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. *Waste Management*, Oxford, v. 29, n. 6, p. 1793-1797, 2009.

HUBER, G.; W.; IBORRA, S.; CORMA, A.; *Synthesis of Transportation Fuels From Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering*. *Chemical Reviews*, Vol.106, p.4044-4098, 2006.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção de Extração Vegetal e da Sicultura – PEVS. Disponível em: <<http://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=774>>. Acesso em 05/07/2015.

ISPN – Instituto Sociedade, População e Natureza. Disponível em: <  
<http://www.cerratinga.org.br/jatoba/>>. Acesso em 22/02/2015.

JAHIRUL, M. I.; RASUL, M. G.; CHOWDHURY, A. A.; ASHWATH, N. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis - A Technological Review. *Energies* v. 5, p. 4952-5001, 2012.

JANSE AMC, WESTERHOUT RWJ, PRINS W. Modelling of flash pyrolysis of a single wood particle. *Chem Eng Process* 2000;39:239–52.

JARA, E.R.P. O Poder Calorífico de Algumas Madeiras que Ocorrem no Brasil. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, 1989.

KIM, S.; JUNG, S.; KIM, J. Fast pyrolysis of palm kernel shells: influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds. *Bioresour Technol*, Essex, v.101, n.23, p.9294-9300, Dec. 2010.

KIMURA, L. M., Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa, PPG-EQ/UFU, Uberlândia/MG, 2009, Dissertação de mestrado.

KLASS, D.L. Biomass for Renewable Energy. Fuels, and Chemicals, Academic Press; 1<sup>st</sup> edition, 651 p, 1998.

KLAUTAU, J. V. P. Análise Experimental de uma Fornalha a lenha de Fluxo Cocorrente Para Secagem de Grãos. 2008. 140p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) PPGERHA, UFPR, Curitiba, 2008.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G.I.B.; Hernandez, J.A.; Andrade, A.S. Química da Madeira. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 3<sup>a</sup> ed. 2005.

KOPPEJAN J, VAN LOO S. Biomass Combustion: an Overview. In: Bridgwater AV, Hofbauer H, van Loo S, editors. Thermal biomass conversion. CPL Press, 2009.

- LABEGALINI, A. Obtenção de biochar a partir da pirólise rápida da torta de pinhão manso: uso como adsorvente e suporte. Dissertação de mestrado. Universidade de Lavras. Lavras-MG, 2013.
- LAKSHMANAN, C. C., WHITE, N. A New Distributed Activation Energy Model Using Weibull Distribution for the Representation of Complex Kinetics. *Energy and Fuels*, v.8, pp. 1158 - 1167, 1994.
- LANZA, R., NOGARE, D.D., CANU, P., Gas phase chemistry in cellulose fast pyrolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 1391–1399, 2009.
- LASER, M. SCHULMAN, D., ALLEN, S. G., LICHWA, J., ANTAL JR, M. J., LYND, L. R., A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol, *Bioresour. Technology*, v. 81, p. 33-44, 2002.
- LEE, Y., PARK, J., RYU, C., GANG, K.S., YANG, W., PARK, Y.-K., JUNG, J., HUYN, S., 2013b. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. *Bioresour. Technol.* 148, 196–201.
- LEWIN, M.; GOLDSTEIN, IS. *Wood Structure and Composition*. New York: M. Dekker; 488 p., 1991.
- LI, L.; ZHANG, H. Production and characterization of pyrolysis oil from *Herbaciuss biomass (Achanatherum Splendens)*. *Energy Sources*, New York, v.27, n.4, p.319-326, 2005.
- LIMA, D.G.; SOARES, V.C.D.; RIBEIRO, E.B.; CARVALHO, D.A.; CARDOSO, E.C.V.; RASSI, F.C.; MUNDIM, K.C.; RUBIM, J.C.; SUAREZ, P.A.Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v.71, p.a987-996, 2004.
- LIN, Y.C., CHO, J., TOMPSETT, G.A., WESTMORELAND, P.R., HUBER, G.W. Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis, *J. Phys. Chem. C*, v. 113, p. 20097-20107, 2009.

- LIRA, T.; SANTOS, K.; MURATA, V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M. The use of nonlinearity measures in the estimation of kinetic parameters of sugarcane bagasse pyrolysis. *Chemical Engineering & Technology*. Vol. 33, n° 10, págs.1699-1705. 2010.
- LORA, E.E.S. et al. Gaseificação e Pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. *Biocombustíveis*, vol.2. Editora Interciência, 2012.
- LU Q, X-C YANG C-Q DONG, et al. In fluence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: analytical Py-GC/MS study. *J Anal Appl Pyrolysis* 2011;92:430–8.
- LV, G, WU S. Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS. *J Anal Appl Pyrolysis* 2012;97:11–8.
- LV, P., XIONG, Z., CHANG, J., WU, C., CHEN, Y., ZHU, J., 2004. An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed. *Bioresource Technology* 95 (1), 95–101.
- LIU R, SHEN C, WU H, DENG C, LIU S. Characterisation of bio-oil from fast pyrolysis of rice husk in a fluidised bed reactor. *J Energy Inst* 2011;84:73–9.
- LU, H.; IP, E.; SCOTT, J.; FOSTER, P.; VICKERS, M.; BAXTER, L.L. Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle. *Fuel* 89 (2010) 1156–1168.
- LUANGKIATTIKHUN, P.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M. Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes. *Bioresource Technology*. Thailand. Vol 99, p. 986–997, 2008.
- MAJUMDER, A. K.; JAIN, R.; BANERJEE, P.; BARNWAL, J. P. Development of a new proximate analysis based correlation to predict calorific value of coal. *Fuel*, London, v. 87, n. 13-14, p. 3077-3081, 2008.

- MAMLEEV V, BOURBIGOT S, LE BRAS M, et al. The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis: Interdependence of the steps. *J Anal Appl Pyrolysis* 2009;84:1–17.
- MANON, V.V.; JAN, B.; ANKE, B.; BART, J.; RAF, D. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy*, 2009.
- Manual Gasification Pilot Plant. *Pid Eng & Tech. PROCESS INTEGRAL DEVELOPMENT ENG&TECH. REF: PPGS1104FUNARBE*. Disponível nos arquivos da Embrapa Agroenergia.
- MANTILLA, S.V. Comparative study of bio-oil production from sugarcane bagasse and palm empty fruit bunch: yield optimization and bio-oil characterization, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 108 (2014) 284–294.
- MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Portugal, v. 14, pp. 217-232, May. 2009.
- MARCHIORI, H. Estudo de viabilidade de utilização de pneus como combustível em geração de energia elétrica. *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*, 2007.
- MARTINI, P.R.R. Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos. 2009. *Dissertação de mestrado em Química – Universidade Federal de Santa Maria*.
- MELLO, M.A.M.F. Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel (dissertação de mestrado); *Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, PB*, 2010.
- MELO, A.C.R. Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol (*Helianthus annus L.*) sobre materiais micro e mesoporosos. *Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. UFRN. Natal/RN*, 2010.

- MESA-PÉREZ, J.M., Testes em uma Planta de Pirólise Rápida de Biomassa em Leito Fluidizado: Critérios para sua Otimização, Universidade Federal de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas – SP, 162 p., 2004. Tese de doutorado.
- MESA, J.M.; ROCHA, J.D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L.A.; BROSSARD, L.E.; BROSSARD JUNIOR, L.E. Pirólise Rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa. Revista Analytica nº 04, (2003). Disponível em:[http://www.revistaanalytica.com.br/ed\\_anteriores/04/4%20Art%20Biomassa.pdf](http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/04/4%20Art%20Biomassa.pdf). Acessado em 11 de setembro de 2010.
- MEZERETTE C., and GIRARD P. "Environmental Aspects of gaseous Emissions from Wood Carbonisation and Pyrolysis Proecess", in "Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization", Elsevier Applied Science, Vol I, pp. 263-287, Londres, 1991.
- MILNE, T., "Pyrolysis- the thermal behavior of biomass below 600°C", in Biomass Gasification: Principles and Technology, ed. by Reed, T.B., p. 91-111, Noyes Data Corporation, 1981.
- MIRANDA, M.R.S. BAGAÇO DO SORGO: ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS E PIRÓLISE ANALÍTICA. Dissertação de Mestrado. Universidade de Uberlândia, 2011.
- MOHAN, D., PITTMAN, C.U., STEELE, P.H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. Energy Fuels 20, 848–889.
- MOHANTY, P., NANDA, S., PANT, K.K., NAIK, S., KOZINSKI, J.A., DALAI, A.K., 2013. Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: effects of heating rate. J. Anal. Appl. Pyrol. 104, 485–493.
- MORAES, G.B.M. de. CONJUNTURA DE MERCADO E INTERVENÇÃO GOVERNAMENTAL: O CASO DA PGPM-BIO PARA O PEQUI. GRADUAÇÃO EM GESTÃO DO AGRONEGÓCIO. ESTÁGIO SUPERVISIONADO EM AGRONEGÓCIO. Planaltina, UnB, 2013.

- MORAES, M.S.A. Biodiesel de sebo: avaliação de propriedades e teste de consume em motor a diesel. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- MOREIRA, R. Estudo da pirólise lenta da casca da castanha de caju. Dissertação. Tecnologia Nuclear – Materiais. AUTARQUIA ASSOCIADA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. 2015.
- MORF P, HASLER P, NUSSBAUMER T. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel* 2002;81:843–53.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise Térmica de Materiais*. Editora. 324 págs, 2002.
- MUI, E.L., CHEUNG, W.H., LEE, V.K., MCKAY, G., 2010. Compensation effect during the pyrolysis of tyres and bamboo. *Waste Manage.* 30 (5), 821–830.
- MULLEN CA, BOATENG AA. Characterization of water insoluble solids isolated from various biomass fast pyrolysis oils. *J Anal Appl Pyrolysis* 2011;90: 197–203.
- NAIK, S.; GOUD, V.V.; ROUT, P.K.; JACOBSON, K.; DALAI, A.K. Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. *Canadá. Renewable Energy*. Vol. 35, (2010), p.1624–1631.
- NEVES D, THUNMAN H, MATOS A, et al. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progr Energy Combust Sci* 2011;37:611–30.
- NIKITIN, N. I. et al. (1962). "The Chemistry of Cellulose and Wood," (translated in 1966 from Russian by J. Schmorak, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, Israel).
- OASMAA, A., CZERNIK, S. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils-State of the Art of The End Users. *Energy & Fuels*, Vol.13, p.914-921,1999.

- OLIVEIRA, E. Características anatômicas, químicas e térmicas da madeira de três espécies de maior ocorrência no Semi-Árido Nordestino. 2003. 122f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.
- OLIVEIRA, W. L.; SCARIOT, A. Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do pequi. Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2010.
- OLIVEIRA, de J.B.; GOMES, P.A. ; ALMEIDA, de M.R. 1982. Estudos preliminares de normatização de testes de controle de qualidade do carvão vegetal. In: Penedo, W. R.. CARVÃO VEGETAL. Belo Horizonte, CETEC, p. 7-38. (Série de Publicações Técnica, 006).
- OLIVEIRA, J. B.; GOMES, P. A.; ALMEIDA, M. R. Propriedades do carvão vegetal. In: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (Ed.). Carvão vegetal: destilação, propriedades e controle de qualidade. Belo Horizonte: CETEC, 1982b. p. 39-61. (Série de Publicações Técnicas, 6).
- OLIVEIRA, J.L. Potencial energético da gaseificação de resíduos da produção de café e eucalipto. Dissertação de Mestrado. UFV. Viçosa-MG, 2010.
- OLIVEIRA, E.; VITAL, B. R.; PIMENTA, A. S.; DELLA LUCIA, R. M.; LADEIRA, A. M. M.; CARNEIRO, A. C. O. Estrutura anatômica da madeira e qualidade do carvão de *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir. Revista Árvore, Viçosa, v.30, n.2, p. 311-318, 2006.
- ÓRFÃO, J.J.M.; ANTUNES, F.J.A.; FIGUEIREDO, J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model. Fuel, v. 78, p. 349–358, 1999.
- ÓRFÃO, J.J.M.; FIGUEIREDO, J.L. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. Thermochemica Acta, Amsterdam, v.380, p.67-78, 2001.
- OSAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. Tokyo. vol. 38, nº11, p.1881-1886, 1965.

- PANG, C.H.; GADDIPATTI, S.; TUCKER, G.; LESTER, E.; WU, T. Relationship between thermal behaviour of lignocellulosic components and properties of biomass. *Bioresource Technology* 172 (2014), 312-320.
- PANG, C.H., HEWAKANDAMBY, B., WU, T., LESTER, E., 2013. An automated ash fusion test for characterisation of the behaviour of ashes from biomass and coal at elevated temperatures. *Fuel* 103, 454–466.
- PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, London, v. 84, n. 5, p. 487–494, 2005.
- PARK, J.; LEE, Y.; RYUA, C.; PARKB, YOUNG-KWON. Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields. *Bioresource Technology* 155 (2014) 63–70.
- PASANGULAPATI, V.; RAMACHANDRIVA, K.D.; KUMAR, A.; WILKINS, M.R.; Jones, C.L.; HUHNE, R.L. Effects of cellulose, hemicellulose and lignina on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technology* 114 (2012) 663-669.
- PASQUINI, D., PIMENTA, M. T. B., FERREIRA, L. H., CURVELO, A. A. S., Sugar cane bagasse pilping using supercritical CO<sub>2</sub> associated with co-solvent 1-butanol/water, *Journal of supercritical Fluids*, v. 34, p 125–131, 2005.
- PATTIYA, A. Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassaca plants in a fluidised-bed reactor. *Bioresource Technology*, Essex, v.102, n.2. p.1959-1967, jan.2011.
- PAULA, L. E. R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. *Cerne*, Lavras, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

- PEREZ, J., MUNOZ-DORADO, J., DE LA RUBIA, T., MARTINEZ, J., 2002. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *Int. Microbiol.* 5, 53–63.
- PISKORZ, J., RADLEIN, D., SCOTT, D.S., On the mechanism of the rapid pyrolysis of Cellulose, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 9, p. 121–137, 1986.
- PLANO NACIONAL DE ENERGIA – PEN (2030). Disponível em: <[http://www.epe.gov.br/PNE/20080111\\_1.pdf](http://www.epe.gov.br/PNE/20080111_1.pdf)> Acesso em 07 de novembro de 2015.
- PONDER, G.R., RICHARDS, G.N., Thermal synthesis and pyrolysis of a xylan, *Carbohydr. Res.*, v. 218, p. 143–155, 1991.
- PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JÚNIOR, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. *Pesquisa Florestal Brasileira*, Colombo, v. 31, n. 66, p. 122-133, 2011.
- PROTÁSIO, T. P.; SANTANA, J. D. P.; GUIMARÃES NETO, R. M.; GUIMARÃES JÚNIOR, J. B.; TRUGILHO, P. F.; RIBEIRO, I. B. Avaliação da qualidade do carvão vegetal de *Qualea parviflora*. *Pesquisa Florestal Brasileira*, Colombo, PR, v. 31, n. 68, p. 295– 07, 2011b. DOI: 10.4336/2011.pfb.31.68.295.
- QI, Z.; JIE, C.; TIEJUN, W.; YING, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion & Management*, 48, 87-92, 2007.
- QUIRINO, W. F.; VALE, A. T.; ANDRADE, A. P. A.; ABREU, V. L. S.; & AZEVEDO, A. D. S. Poder Calorífico da Madeira e de Materiais Lignocelulósicos. *Revista da Madeira*, 89, 100-106, 2005.
- RABAÇAL, M. Influência das Características do Combustível no Desempenho Energético e Ambiental de Caldeiras Domésticas. Tese de Doutorado. Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2010.

- REIS, A. A.; PROTÁSIO, T. P.; MELO, I. C. N. A.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. C. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. *Pesquisa Florestal Brasileira*, Colombo, v. 32, n. 71, p. 277-290, 2012b. DOI: 10.4336/2012.pfb.32.71.277
- REN, X.-Y., ZHANG, Z.-T., WANG, W.-L., SI, H., WANG, X., CHANG, J.-M., 2013. Transformation and products distribution of moso bamboo and derived components during pyrolysis. *Bioresources* 8 (3), 3685–3698.
- RENZHAN YIN, RONGHOU LIU, YUANFEI MEI, WENTING FEI, XINGQUAN SUN. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. *Fuel* 112 (2013) 96–104.
- RESENDE, A. A. P., *Fertirrigação do eucalipto com efluente tratado de fábrica de celulose kraft branqueada, Viçosa: UFV. 152p., 2003. Tese Doutorado.*
- Resolução ANP 45/2014: especificação de biodiesel. Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – ANP.
- RAMAGE, J; SCURLOCK, J. Biomass. In: BOYLE, G. *Renewable Energy: Power for a Sustainable Future*. New York: Oxford University Press, 1996.
- RANGEL, R.N. *Modelagem, Caracterização e Simulação da Pirólise do Caroço de Açaí*. Monografia. Engenharia de Energia da UnB. Brasília-DF, 2014.
- RAO, T.R.; SHARMA, A. Pyrolysis rates of biomass materials, *Energy*, v.23, n.11, p.973-978, 1998.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K.C. (1996). Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, v.75, n.8, p.987-998.
- REED, T.B. *Biomass gasification: principles and technology*, Noyes Data Corporation, 1981.

- REDDY, S.; FARELL, A.; STANFORD, T. Evaluation and implementation of control strategies for moving-bed coal gasifier using MGAS. *The Chemical Engineering Journal*, v.59, n.2, p.133-141, 1995.
- RIEGEL, I.; MOURA, A.B.D.; MORISSO, F.D.P.; MELLO, F.S. Análise termogravimétrica da pirólise da Acácia-Negra (*Acácia mearnsii* de Wild) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. *R. Árvore*, Viçosa-MG, v.32, n.3, p.533-543, 2008.
- ROCHA, J.D; Bio-óleo por Hidropirólise de Biomassa como Precursor de Materiais Carbonosos. Tese, Universidade de São Paulo (USP, SP). 1997.
- ROCHA, J.D.; MESA PÉREZ, J.M.; CORTEZ, L.A.B.; Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool” UNIFEI, Itajubá. 2004.
- RODRIGUES, J. P. Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo. 2007. 50 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília. Brasília-DF 2007.
- RODRIGUES, R. Modelagem e simulação de um gaseificador em leito fixo para o tratamento térmico de resíduos sólidos na indústria calçadista. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre-RS, 2008.
- ROWELL, R.M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J.S.; TSHABALALA, M.A. Cell wall chemistry. In: *Handbook of wood chemistry and wood composites*, Ed, CRC Press, 2005, Pgs 35-79.
- RUDLOFF, M. The case of Carbo V gasifier, 1st European Summer School on Renewable Motor Fuels, Birkenfel Germany, 29-31, 2005.
- SALES, A.L.C. Síntese, caracterização e análise térmica dos sais de Lítio, Sódio e Potássio do Àcido palmítico e do seu éster etílico. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2006.

- SAMANIEGO, M. R. P. Uso de bicomcombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação de Mestrado. Campinas, 2007.
- SÁNCHEZ, C.G (org.). Tecnologia da gaseificação de biomassa. Campinas, SP. Editora Átomo, 2010.
- SÁNCHEZ, Caio Glauco. Apostila do curso de Tecnologia de Gaseificação – IM 338. Curso de pós- graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, UNICAMP. 2003. Cap. 5, 16 p.
- SÁNCHEZ, M.E.; OTERO, M.; GÓMEZ, X.; MORANA, A. Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes. *Renewable Energy*. Vol 34, p. 1622–1627, 2009.
- SANNA, A.; LI, S.; LINFORTH, R.; SMART, K.A.; ANDRÉSEN, J.M. Bio-oil and bio-char from low temperature pyrolysis of spent grains using activated alumina, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 10695–10703.
- SANO, S.M.; RIBEIRO, J.F.; BRITO, M.A.de. Baru: biologia e uso. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Embrapa. Planaltina-DF, 2004.
- SANTOS, E.P.S.; SOUZA, E.F.; RAMOS, T.C.P.M.; SILVA, M.S.; FIORUCCI, A.R. DETERMINAÇÃO DE ÍNDICE DE ACIDEZ EM AMOSTRAS DE BIODIESEL COMERCIAIS: PROPOSTA DE MÉTODO ALTERNATIVO. 1º Simpósio Científico sobre Recursos Naturais. Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul. Dourados-MS, 2017. Disponível em: <[http://eventos.sistemas.uems.br/assets/uploads/eventos/279d95c879e48101c4aa753ef42570f4/programacao/2\\_2017-05-15\\_09-52-01.pdf](http://eventos.sistemas.uems.br/assets/uploads/eventos/279d95c879e48101c4aa753ef42570f4/programacao/2_2017-05-15_09-52-01.pdf)> Acesso em 28-06-2017.
- SANTOS, F.A.; QUEIRÓZ, J.H.; DE; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; RESENDE, S.T. Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol. *Química Nova*, Vol.35, p.1004-1010, 2012.

- SANTOS, K. G.; MURATA, V. V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M. A. S. Estudo de caracterização e de cinética da pirólise de bagaço de cana. XXXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. Enemp 2009. Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, 2009.
- SANTOS, N.A.V. Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo de biodiesel: efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos. Dissertação de mestrado. Universidade de Lavras. Lavras-MG, 2013.
- SARASUK, K.; SAJJAKULNUKIT, 2011. Design of a Lab-Scale Two-Stage Rice Husk Gasifier. *Energy Procedia* 9 ( 2011 ) 178 – 185
- SCHEIRS J, CAMINO G, TUMIATTI W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. *Eur Polym J* 2001;37:933–42.
- SCHÜTZ, F. C. A., ANAMI, M. H., & TRAVESSINNI, R. Desenvolvimento e Ensaio de Briquetes Fabricados a Partir de Resíduos Lignocelulósicos da Agroindústria. *Inovação e Tecnologia*, 1(1), 1-8, 2010.
- SEABRA, J. E. A., Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil. FEM/Unicamp, Campinas, 2008. 274 p. Tese de doutorado.
- SHAW, J.T., PATERSON, N.P., “Studies of the gasification of solid fuels in a fluidized bed at atmospheric pressure”, *Fluidization*, p. 229-234, Cambridge University Press, 1978.
- SHEN DK, GU S, BRIDGWATER AV. Study on the pyrolytic behaviour of xylan- based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR. *J Anal Appl Pyrolysis* 2010;87:199–206.
- SHEN, D.K., GU, S., LUO, K.H., BRIDGWATER, A.V., FANG, M.X., 2009. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel* 88 (6), 1024–1030.

- SHUPING, Z.; YULONG, W.; MINGDE, Y.; CHUN, L.; JUNMAO, T. Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer. *Bioresource Technology*, vol.101, págs. 359-365. (2010).
- SILVEIRA, I.S. PIRÓLISE DE PEQUI (*Caryocar brasiliense*) – AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO E DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA FRAÇÃO ORGÂNICA. UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROENERGIA. PALMAS – TO, 2012.
- SIMMONS, G.M., LEE, W.H., “Kinetics of gas formation from cellulose and wood pyrolysis”, in *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, ed. by Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K., p. 385-395, Elsevier App. Sc. Pub., London, 1985.
- SOARES, V.C.; BIANCHI, M.L.; TRUGILHO, P.F.; PEREIRA, A.J.; HOFER, J. CORRELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES DA MADEIRA E DO CARVÃO VEGETAL DE HÍBRIDOS DE EUCALIPTO. *Revista Árvore*, Viçosa-MG, v.38, n.3, p.543-549, 2014.
- STAMATOV, V.; HONNERY, D.; SORIA, J. Combustion properties of slow pyrolysis bio-oil produced from indigenous Australian species. *Renew Energy* 2006; 31 (13): 2108-21.
- STARINK, M.J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate. *Thermochimica Acta*, vol.288, p.97-104, 1996.
- STEDANIDIS, S.D.; KONSTANTINOS, G.K.; LLIPOULOU, E.F.; MICHAÏLOF, C.M.; PILAVACHI, P.A.; LAPPAS, A.A.; A Study of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis via the Pyrolysis of Cellulose, Hemicellulose and Lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.105, p.143-150, 2014.

- TAVARES, S.R.L.; SANTOS, T.E. Uso de diferentes fontes de biomassa vegetal para produção de biocombustíveis sólidos. *Holos*, ano 29, vol.5, 2013.
- TEIXEIRA, M.A. Babassu—A new approach for an ancient Brazilian biomass. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 32. p. 857 – 864, 2008.
- THIPKHUNTHOD, P.; MEEYOO, V.; RANGSUNVIGIT, P.; KITIYANAN, B.; SIEMANOND, K.; RIRKSOMBOON, T. Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. *Fuel*, London, v. 84, n. 7-8, p. 849–857, 2005.
- TRUGILHO, P.F.; SILVA, J.R.M.; MORI, F.A.; LIMA, J.T.; MENDES, L.M.; MENDES, L.F.B. Rendimentos e características do carvão vegetal em função da posição radial e de amostragem em clones de *Eucalyptus*. *Cerne*, Lavras, v.11, n.2, p.178-186, 2005.
- TSOUMIS, G. *Science and technology of Wood: structure, properties, utilization*. New York: Chapman & Hall, p. 309-339, 1991.
- US DOE – U. S. Department of energy. *Renewable energy technology characterizations*. Office of Utility Technologies, Washington DC, USA, 2006.
- VALE, A.T.do.; BRASIL, M.A.M.; LEÃO, A.L. Quantificação e Caracterização Energética da Madeira e Casca de Espécies do Cerrado. *Ciência Florestal*, v.12, n.1, p. 71-80, 2002.
- VAN DE VELDEN M, BAEYENS J, BREMS A, et al. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renew Energy* 2010;35: 232–42.
- VAN SWAAIJ, W.; KERSTEN, S.; VAN DEN AARSEN, F. Routes for Metanol from biomass, *Int 2-day Business Conference on Sustainable Industrial Developments*, Delfzijl, Netherlands, April, 2004.
- VASSILEV, S.V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K.; VASSILEVA, C.G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*. Vol. 89, p.913–933, 2010.

- VELLA, M.M.C.F.; et al. Influência da velocidade de carbonização da madeira nos rendimentos e nas propriedades do carvão produzido. Revista IPEF, Piracicaba, n.41/42, p.64-76, 1989.
- VERA, R.; NAVES, R. V.; NASCIMENTO, J. L. DO; CHAVES, L. J.; LENDRO, W. M.; SOUZA, E. R. B. de. Caracterização física de frutos do pequi (Caryocar brasiliense Camb.) no Estado de Goiás. Pesquisa Agropecuária Tropical, Goiânia, v.35, p.71-79, 2005.
- VERDUGO, A.S.; HERNANDO, N.G.; GUTIERREZ, L.M.G.; RIVAS, U.R. Analysis of biomass and sewage sludge devolatilization using the distributed activation energy model. Energy Conversion and Management 2013; 65:239-244.
- VIANA, N.A. Aproveitamento energético de biomassas residuais florestais do cerrado para produção de gás de síntese por meio do processo de gaseificação. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília-DF, 2015.
- VIEIRA, B. C. N.; SANTOS, K. G.; BARROZO, M. A. S.; MUTTONI, N.; MURATA, V. V. Estimativa da energia de ativação global da pirólise de bagaço de cana empregando métodos isoconversionais. XV Jorneq. Universidade Federal de Uberlândia, 2010.
- VIEIRA, G. E. G. Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica. 2004. 181p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense. 2004.
- VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A.P.; TEIXEIRA, L.F.; COLEN, A.G.N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, p. 105-212, jul./dez. 2014.
- VYAZOVKIN, S.; COMPUT, J. Chem.22 (2001) 178-183.
- WANG, S.; GUO, X.; WANG, K, et al. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. J Anal Appl Pyrolysis 2011; 91: 183-9.

- WANG S, WANG K, LIU Q, et al. Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from different tree species. *Biotechnol Adv* 2009;27:562–7.
- WANG, Z.; HE, T.; QIN, J.; WU, J.; LI, J.; Z, Z.; LIU, G.; WU, J.; SUN, L. Gasification of biomass with oxygen-enriched air in a pilot scale two-stage gasifier. *Fuel* 150 (2015) 386–393.
- WEI L, XU S, ZHANG L, et al. Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. *Fuel Process Technol* 2006;87:863–71.
- WENDER, I. Reactions of synthesis gas. *Fuel Processing Technology*, v. 48, n. 3, p. 189-297, 9// 1996. ISSN 0378-3820. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838209601048X>>.
- WISNIEWSKI JR., A. Caracterização química dos produtos obtidos por craqueamento térmico de óleo de peixe residual – estudo da classificação como biocombustíveis. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Química. Tese de Doutorado. 2009.
- WHITE, J.E; CATALLO, W.J. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. “Accepted Manuscript”. 2011.
- WORASUWANNARAK N, SONOBE T, TANTHAPANICHAKOON W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. *J Anal Appl Pyrolysis* 2007;78:265–71.
- XIAO, G., NI, M.-J., HUANG, H., CHI, Y., XIAO, R., ZHONG, Z.-P., CEN, K.-F., 2007. Fluidized- bed pyrolysis of waste bamboo. *J. Zhejiang Univ. Sci. A* 8 (9), 1495–1499.
- XU, R. et al. Flash pyrolysis of grape residues into biofuel in a bubbling fluid bed. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, London, v.86, n.1, p.58-65, sept. 2009.

- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C.; Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel*, Vol.86, p.1781-1788, 2007.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; ZHENG, C.; LEE, D.H.; LIANG, D.T.; In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. *Energy and Fuels*, Vol.20, p.388-393, 2006.
- YARRIS, L., The Evolutionary Road to Biofuels, A U.S. Department of Energy National Laboratory Operated by the University of California, California, US, 2009, <http://www.lbl.gov/Publications/YOS/Feb/> acessado 03/01/2011.
- YU, Y. H.; KIM S.D.; LEE J. M.; LEE K. H. Kinetic studies of dehydration, pyrolysis and combustion of paper sludge. *Energy*, v. 27, p. 457 – 469, 2002.
- YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, vol.93. pags. 90-98. (2008).
- ZANZI, R.; SJOSTROM, K.; BJORNBOM, M. Rapid Pyrolysis of Agricultural Residues. Proceedings of the International Conference “Biomass for Energy and Industry”, 10<sup>th</sup> European Conference and Technology Exhibition, Würzburg, Germany, pp. 1581-1584, June 1998.
- ZAROR, C. A., and PYLE, D. L. (1982). *Proc. Indian Acad. Sci. (Eng. Sci.)* 5 (4), 269.
- ZHANG, K., CHANG, J., GUAN, Y., CHEN, H., YANG, Y., & JIANG, J. Lignocellulosic Biomass Gasification Technology in China. *Renewable Energy*, 49, 175-184, 2013.
- ZHANG, QI.; CHANG, JIE.; WANG, TIEJUN.; XU, YING. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 87–92.

## **ANEXO A**

### **MATERIAL E MÉTODOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS**

### **1. Classificação dos Resíduos Moídos**

Os resíduos florestais moídos foram classificados em duas granulometrias por meio de um agitador de peneiras, marca Betel com peneiras de 40 ABNT/ASTM (40 Mesh) para obtenção de partículas com maior granulometria e de 60 ABNT/ASTM (60 Mesh) para a obtenção de partículas com granulometria mais fina. O agitador foi programado durante o tempo de 20 minutos e vibrações de 7 rpm.

### **2. Análise Elementar (CHNO)**

Para a caracterização quantitativa dos elementos: Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Oxigênio (O) foi utilizado um equipamento de análise elementar da marca PerKin Elmer, série II, modelo 2400, CHN/S. Para o ajuste do equipamento foi utilizado Acetanilida (Perkin Elmer, P.A), como padrão. A partir desses dados e do teor de cinzas, foi possível obter o teor de Oxigênio (O).

### **3. Análises Imediatas**

A análise imediata realizada nas amostras de resíduos de Caryocar brasiliense (pequi), Hymenaea stigonocarpa (jatobá-do-cerrado) e Dipteryx alata (baru), seguiu os procedimentos da Norma ABNT NBR 8112/86, com adaptações, pois tal norma foi produzida para análise de carvão vegetal.

As adaptações consistiram na substituição dos cadinhos de platina por cadinhos de porcelana, a realização dos ensaios em triplicata e na massa utilizada para os teores de cinzas que foi aumentada para 2 g, tendendo ao aumento proporcional das cinzas medidas para a realização de outras análises químicas.

### **4. Teor de Umidade**

O teor de umidade foi obtido partindo de 1 g de amostra in natura com granulometria menor que 60 mesh. O ensaio consistiu em colocar as amostras em placas de petri de massa conhecida, e em seguida as mesmas foram colocadas na estufa, marca Marconi- estufa com circulação e renovação de ar e modelo 035, a 105°C. As amostras permaneceram na estufa até massa constante. Após tal período, as amostras foram retiradas da estufa, resfriadas em dessecador e após o total resfriamento, as massas das placas de petri com as amostras sem umidade foram anotadas para o cálculo do teor de umidade, conforme equação abaixo.

$$T_u = \frac{m_{B0} - m_{Bf}}{m_{B0}} \times 100\%$$

Onde:

$m_{B0}$  - massa da biomassa inicial (g)

$m_{Bf}$  - massa da biomassa final (g)

$T_u$  - teor de umidade (%)

## 5. Teor de Voláteis

O teor de voláteis foi obtido partindo de 1 g de amostra seca (0% de umidade) com granulometria menor que 60 mesh. O ensaio consistiu em colocar as amostras em cadinhos de porcelana de massa conhecida e com tampa, e em seguida os mesmos foram colocados na porta de uma mufla, marca Quimis e modelo Q- 3185357, previamente aquecida a 900°C. Os cadinhos permaneceram 3 minutos na porta da mufla e 7 minutos dentro da mesma, com a porta fechada, totalizando 10 minutos. Após tal período os cadinhos foram colocados dentro do dessecador para o total resfriamento, as massas dos cadinhos com os respectivos materiais resultantes foram anotadas para o cálculo do teor de voláteis, conforme a fórmula:

$$MV = \frac{m_{cadi} - m_{cadv}}{m_a} \cdot 100\%$$

Onde:

$MV$  - Teor de materiais voláteis (%)

$m_a$  - Massa da amostra inicial (mg)

$m_{cadv}$  - Massa final do cadinho e amostra (mg)

$m_{cadi}$  - Massa inicial do cadinho e amostra (mg)

## 6. Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi obtido partindo de 2 g de amostra seca (0% de umidade) com granulometria menor que 60 mesh. O ensaio consistiu em colocar as amostras em cadinhos de porcelana de massa conhecida, e em seguida os mesmos foram colocados em uma mufla, marca Quimis e modelo Q-3185357, previamente aquecida a 700°C. Os cadinhos permaneceram no interior da mufla até a calcinação total do material, por um tempo de 5 horas. Após a calcinação os cadinhos foram retirados da mufla e colocados em um dessecador

para o total resfriamento. Em seguida, as massas dos cadinhos com as respectivas cinzas foram anotadas para o cálculo do teor de cinzas, conforme a fórmula:

$$CZ = \frac{m_{cadf} - m_{cad}}{m_a} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

Onde:

$m_a$  - Massa da amostra inicial (mg)

$m_{cad}$  - Massa do cadinho (mg)

$m_{cadf}$  - Massa final do cadinho e amostra (mg)

$CZ$  - Teor de Cinzas (%)

## 7. Teor de Carbono Fixo

O teor de carbono fixo é calculado partindo dos teores de voláteis e cinzas, conforme a fórmula:

$$CF = 100 - (MV + CZ)$$

## 8. Poder Calorífico

O Poder Calorífico Superior (PCS) foi determinado de acordo com a Norma ABNT NBR 8633/84. O poder calorífico superior foi obtido partindo de aproximadamente 1 g das amostras secas em estufa, por 3 horas a 105 °C, em estufa. As amostras, com granulometria de 60 mesh, foram pesadas em uma balança analítica com precisão de 0,1 mg, em duplicata. O poder calorífico superior foi determinado em uma bomba calorimétrica IKA, modelo C 2000 basic, obtendo-se a média entre duplicatas, não podendo a diferença entre elas ficar acima de 29 cal/g, conforme a norma determina.

## 9. Densidade

A densidade é uma variável que tem sido citada por vários autores como um dos parâmetros mais importante em termos de determinação da qualidade da biomassa para energia. A densidade energética foi determinada a partir do produto entre a densidade aparente e o Poder Calorífico Útil (PCU) da biomassa.

## 10. Composição Química

Para determinar a composição lignocelulósica (lignina e holocelulose livre de extrativos e cinzas) dos resíduos utilizados no experimento foram utilizadas as normas adotadas pelo Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro (SFB). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

### 10.1. Teor de Extrativos Totais

A metodologia adotada neste experimento segue as diretrizes TAPPI 204 om- 88 (Solvent Extratives of Wood and Pulp), com adaptações.

Para a primeira etapa do experimento secou-se os balões de extração em estufa, marca Marconi e modelo MA 037, à 115°C por 2 horas. Após as duas horas, todos os balões foram colocados em um dessecador para resfriamento. Posteriormente, mediu-se a massa desses balões em uma balança analítica, com precisão de 0,3 g, marca Metter e modelo AE 160, onde a massa de cada um foi anotada. Preparou-se uma solução etanol: tolueno, na proporção em volume de 1:2, atribuindo respectivamente, 9 unidades experimentais com 3 repetições cada uma.

Para cada tipo de resíduo analisado foram separadas 3 amostras, com massa de 13 g e acondicionadas em casulos de celulose. Cada casulo com as suas respectivas amostras foi inserido na coluna de extração sorxlet. Cada balão de extração foi preenchido com 210 ml da solução, etanol:tolueno e posteriormente, foram ajustados em extratores sorxlet e assentados sobre as placas aquecedoras.

Cada extração exigiu um tempo médio de 12 horas. Após o período correspondente de extração, foram retirados gradativamente das colunas de extração os solventes sem a presença de extrativos, até ficar aproximadamente 2 ml de solventes com os extratos em cada balão de extração. Os balões foram secos em estufa, marca Marconi e modelo MA 037, pelo período de 2 horas à 115°C.

Para obter-se o teor de extrativos correspondente a cada amostra, foi utilizada a seguinte equação:

$$Te = \frac{m_{b2} - m_{b1}}{m_{seca}} \cdot 100\%$$

Onde:

Te - Teor de Extrativos em Percentual (%)

$m_{\text{seca}}$  - Massa da amostra descontada a umidade (g)

$m_{b1}$  - Massa do balão de extração (g)

$m_{b2}$  - Massa do balão de extrator + Extratos após processo de secagem à 115°C, em estufa por 2 horas (g)

## 10.2 Teor de Lignina

Para realizar as análises de isolamento da lignina ácida (Lignina Klason), as amostras de caroço de pequi, casca do fruto de baru e casca da árvore de jatobá- do-cerrado, foram submetidas à limpeza dos extrativos com solução 1:2 (etanol: tolueno), posteriormente com etanol e para a finalização da limpeza, lavagem com água quente. Todas essas etapas foram realizadas conforme a norma TAPP 204 om-88 (Solvent extratives of Wood and pulp).

Na determinação dos teores de lignina solúvel e insolúvel foram adotados os seguintes procedimentos laboratoriais: LAP #003 (Templeton e Ehrman, 1995) e LAP #004 (Templeton e Ehrman, 1995), respectivamente.

## 10.3 Teor de Holocelulose

O teor de holocelulose sem extrativos foi calculado por diferença, onde se subtraíram de 100%, os teores de lignina total e o teor de cinzas livres de extrativos, de acordo com a equação abaixo:

$$TH = 100\% - \text{lignina} - CZ$$

## **ANEXO B**

**GRÁFICOS OBTIDOS EM TODOS OS ENSAIOS PIROLÍTICOS**

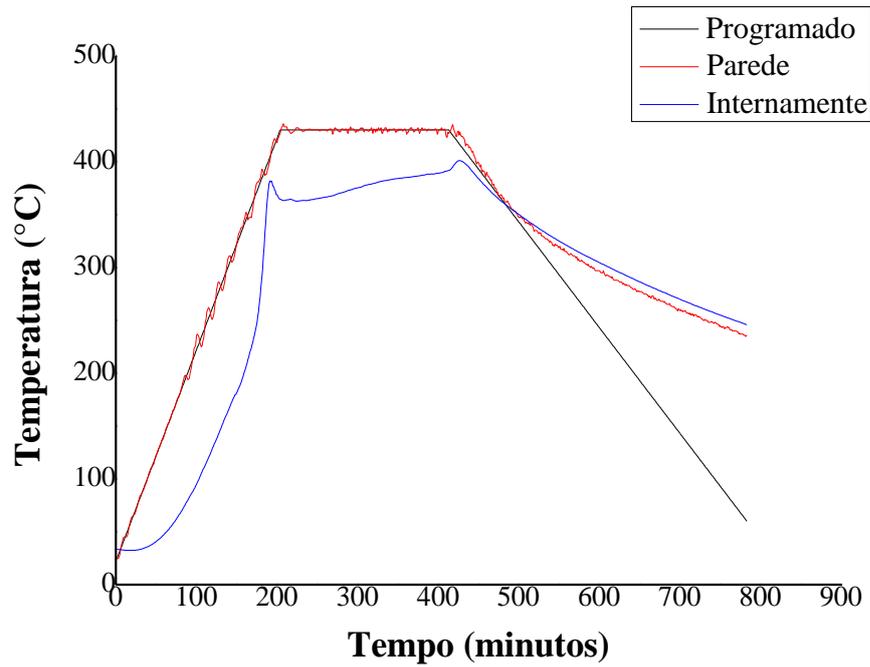


Figura – Ensaio 2 utilizando a casca do fruto do baru (>40mesh).

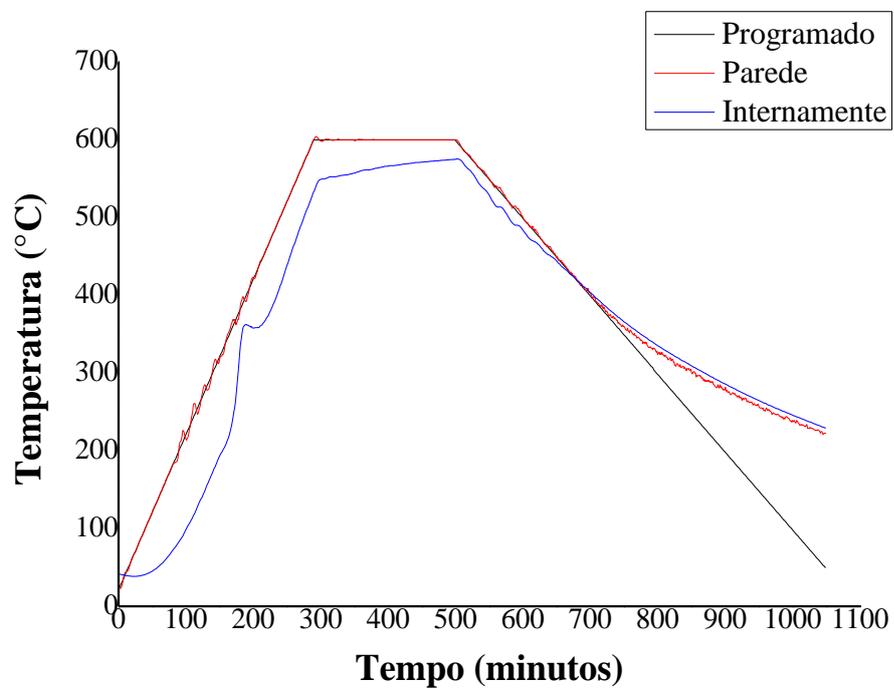


Figura – Ensaio 3 utilizando a casca do fruto do baru (>40mesh).

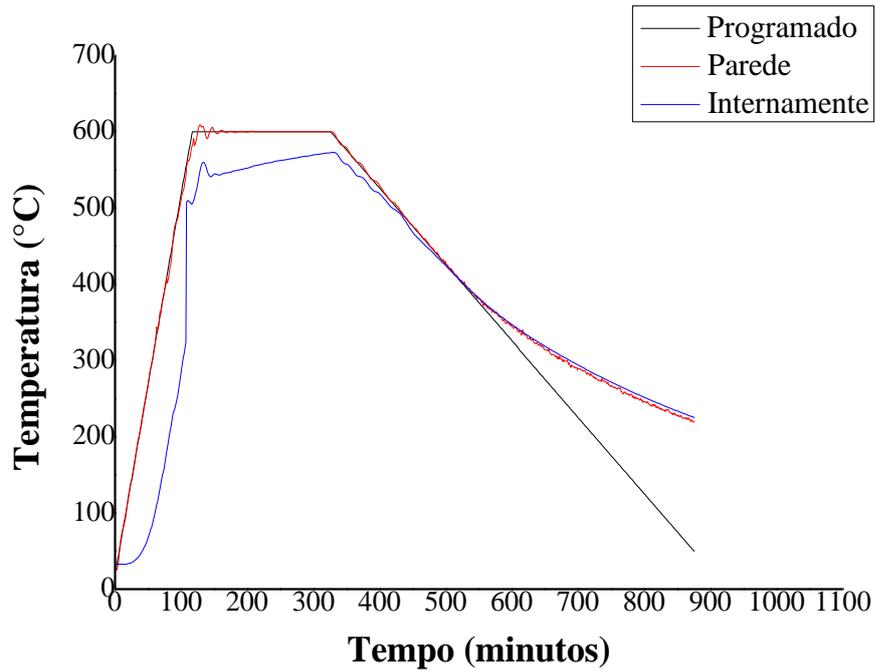


Figura – Ensaio 4 utilizando a casca do fruto do baru (>40mesh).

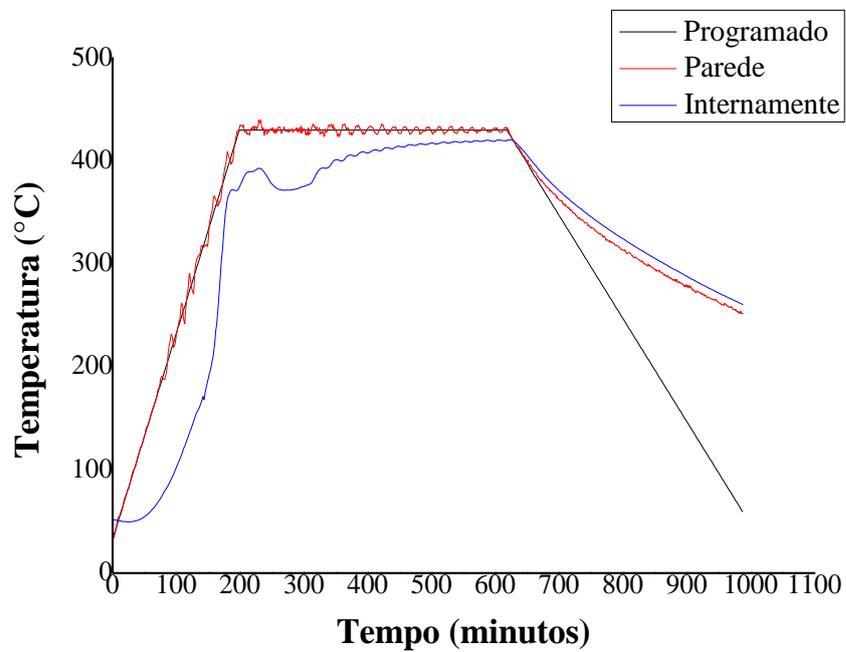


Figura – Ensaio 1 utilizando a casca da árvore de jatobá (>40mesh).

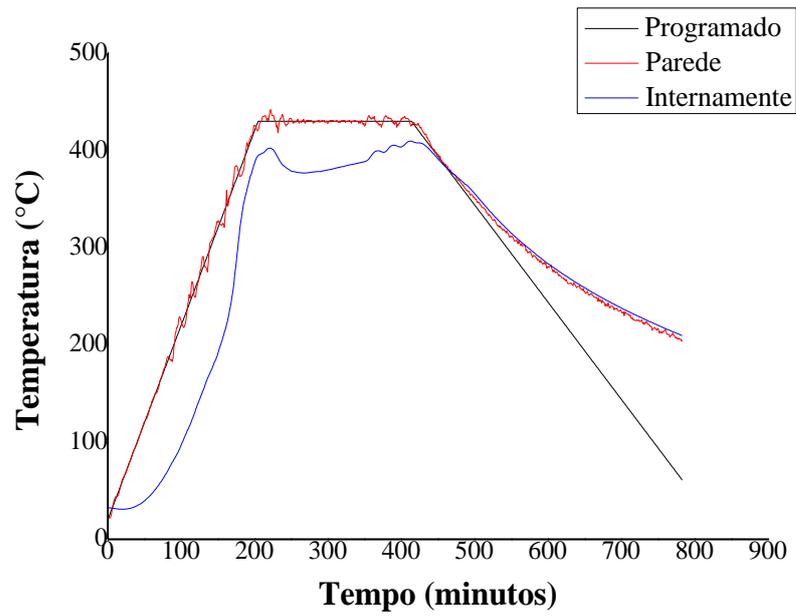


Figura – Ensaio 2 utilizando a casca da árvore de jatobá (>40mesh).

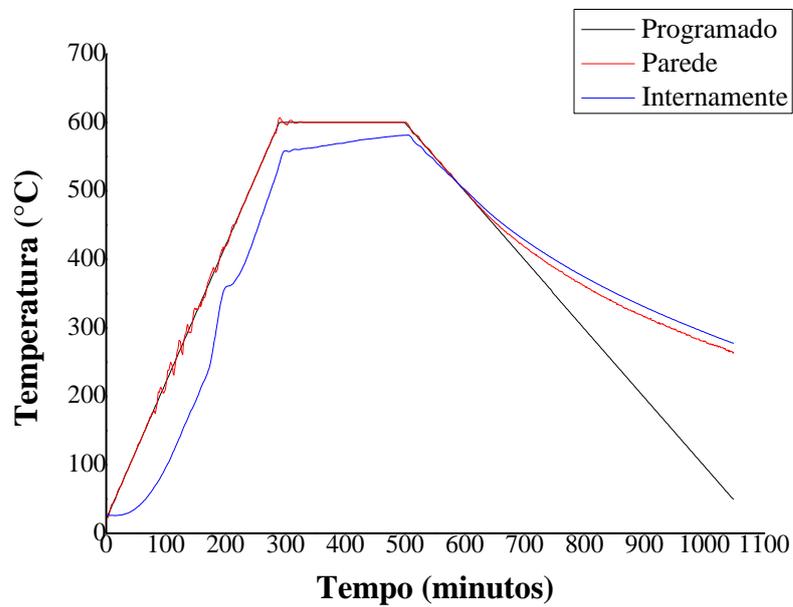


Figura – Ensaio 3 utilizando a casca da árvore de jatobá (>40mesh).

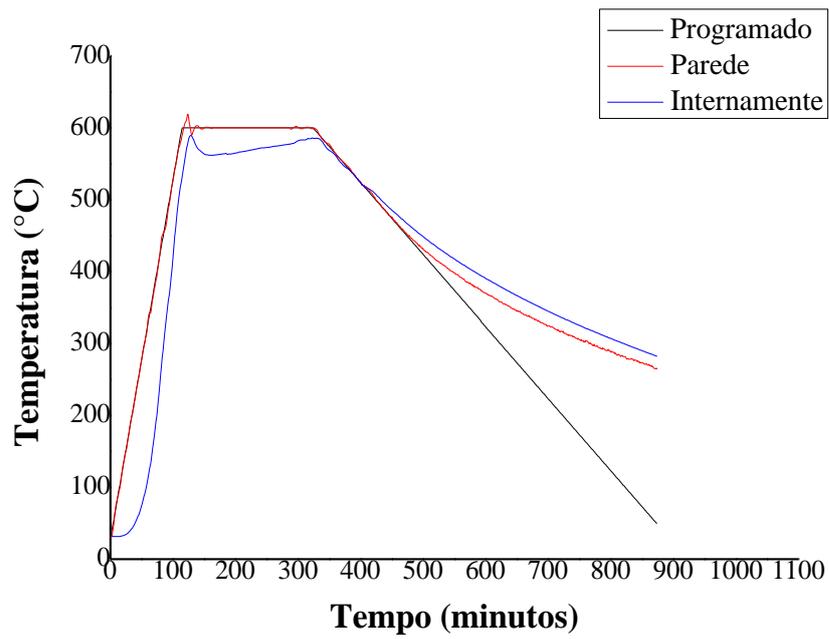


Figura – Ensaio 4 utilizando a casca da árvore de jatobá (>40mesh).

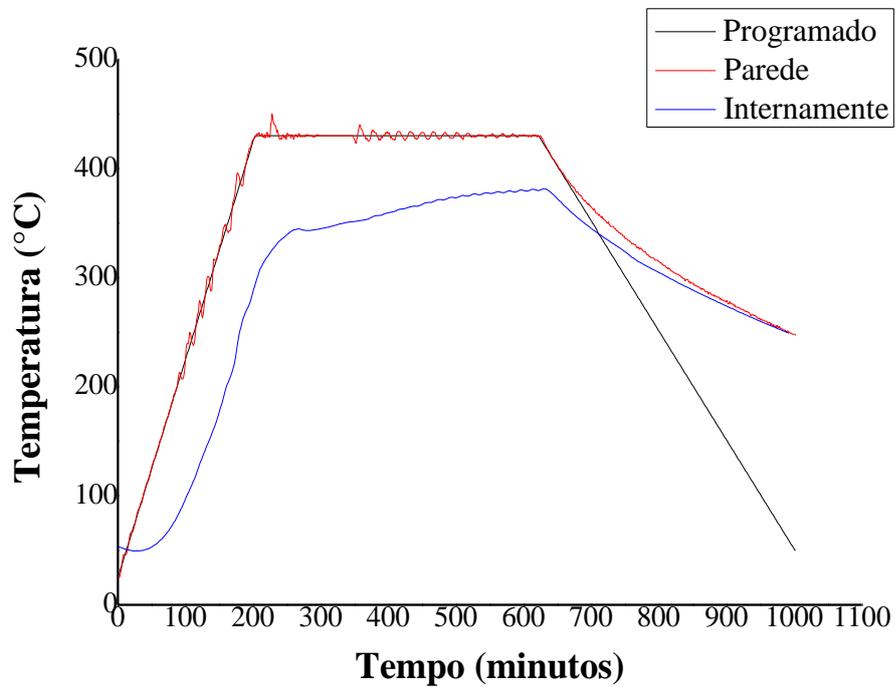


Figura – Ensaio 1 utilizando o caroço de pequi (>40mesh).

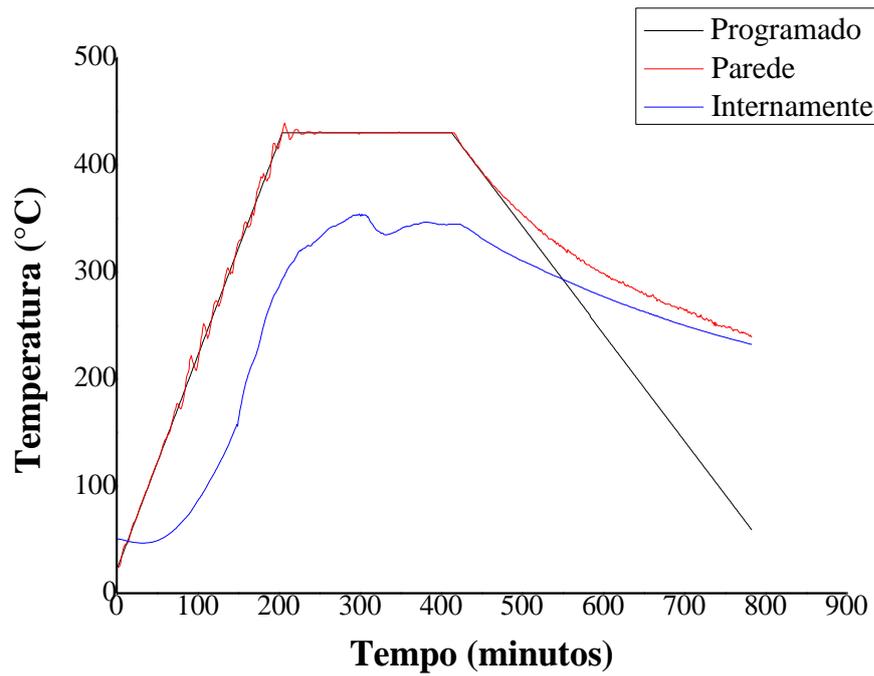


Figura – Ensaio 2 utilizando o caroço de pequi (>40mesh).

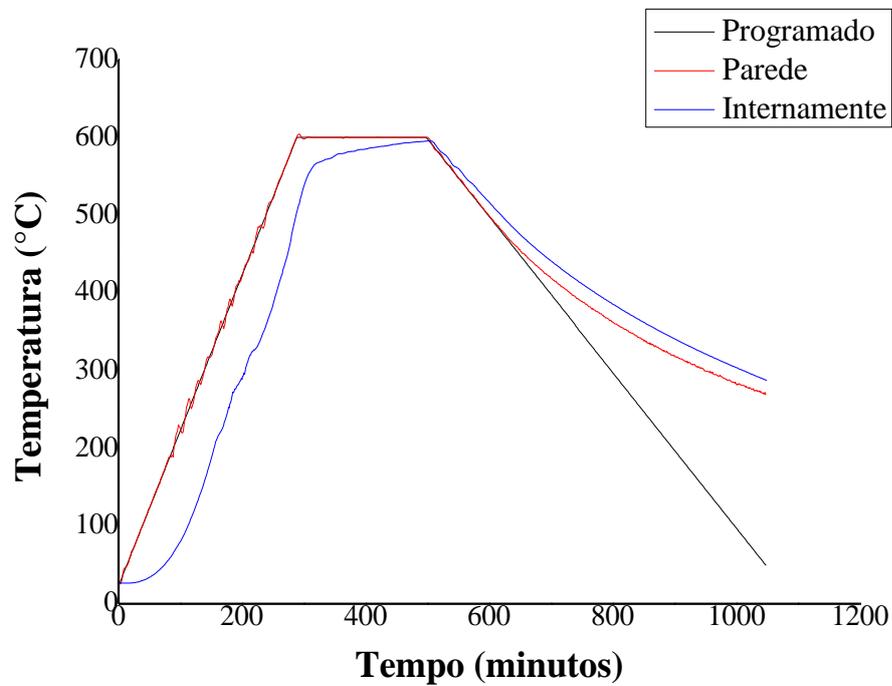


Figura – Ensaio 3 utilizando o caroço de pequi (>40mesh).

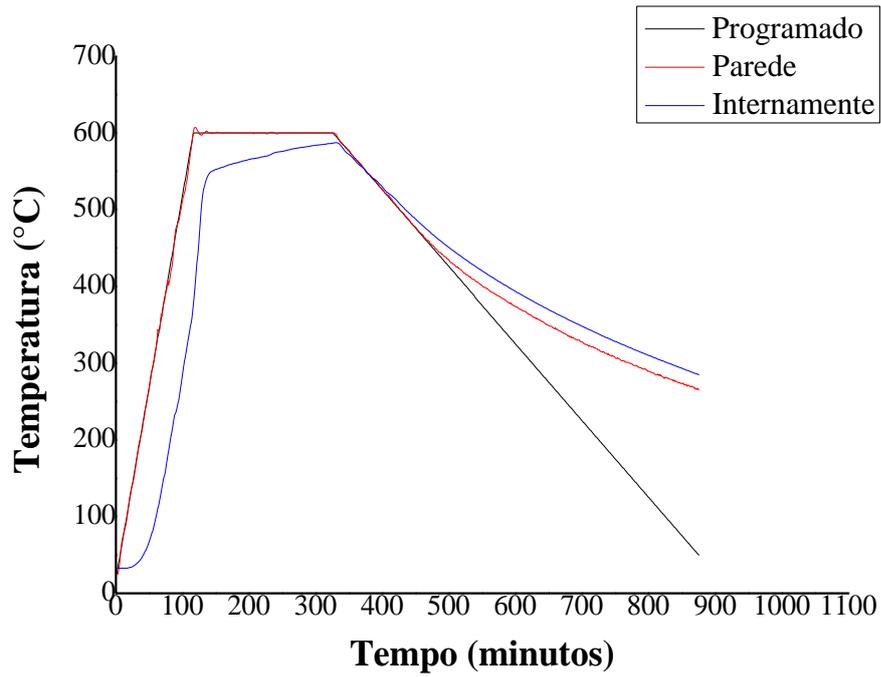


Figura – Ensaio 4 utilizando o caroço de pequi (>40mesh).

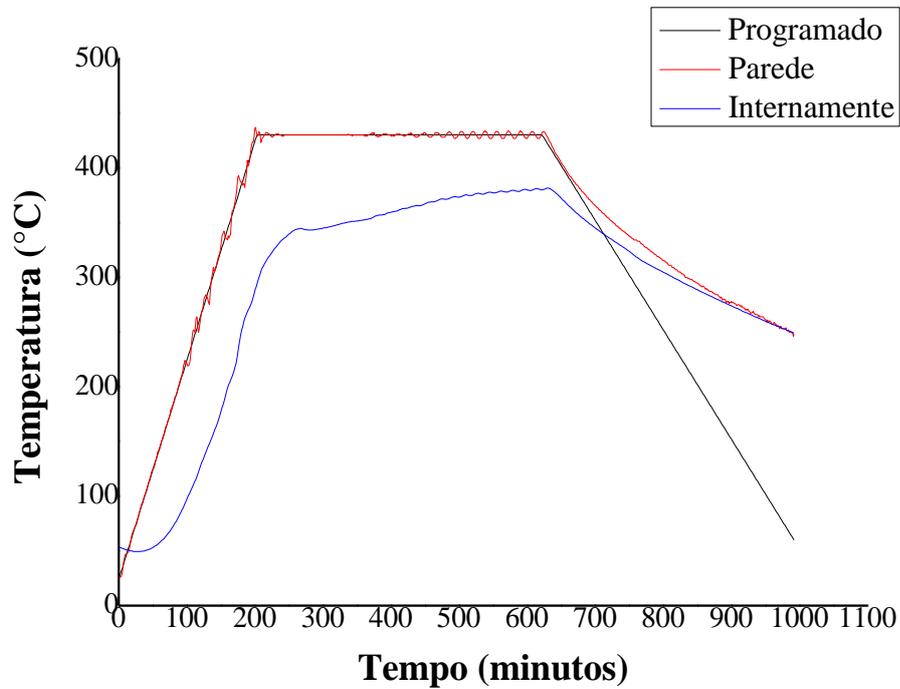


Figura – Ensaio 1 utilizando o caroço de pequi (<60mesh).

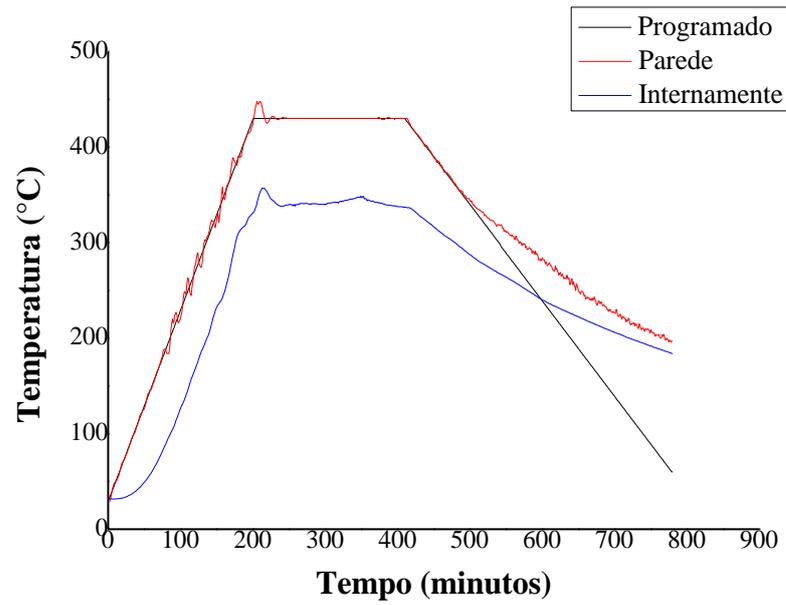


Figura – Ensaio 2 utilizando o caroço de pequi (<60mesh).

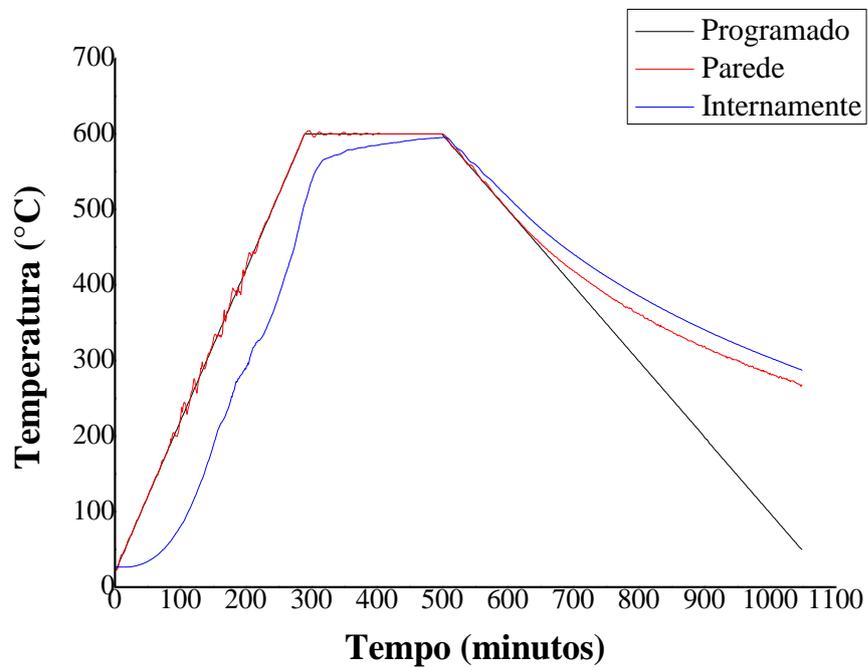


Figura – Ensaio 3 utilizando o caroço de pequi (<60mesh).

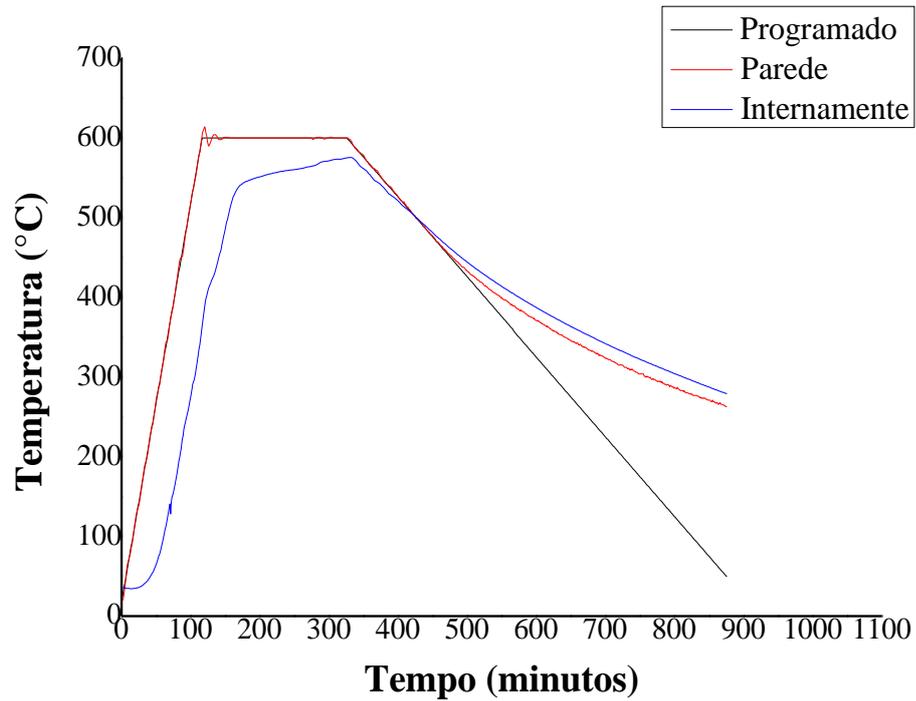


Figura – Ensaio 4 utilizando o caroço de pequi (<60mesh).

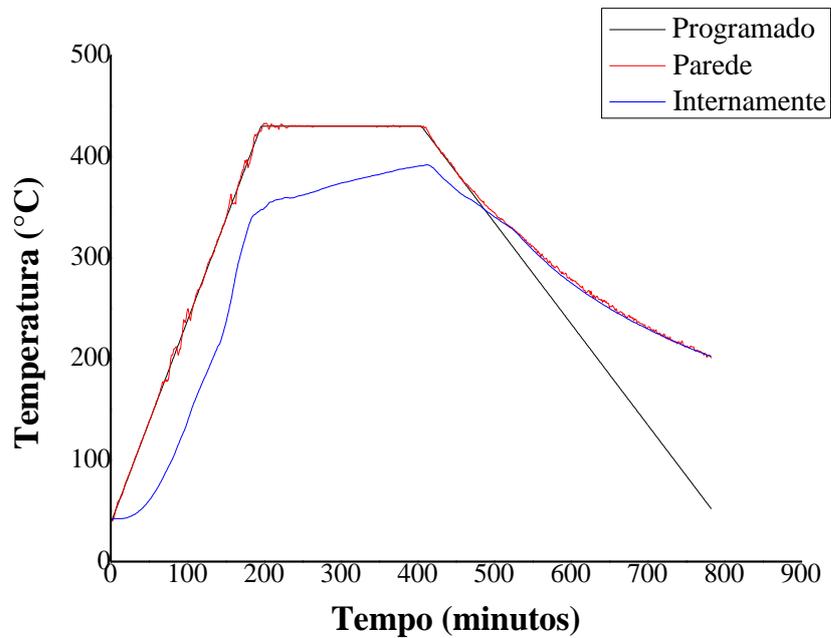


Figura – Ensaio 2 utilizando a casca do fruto do baru (<60mesh).

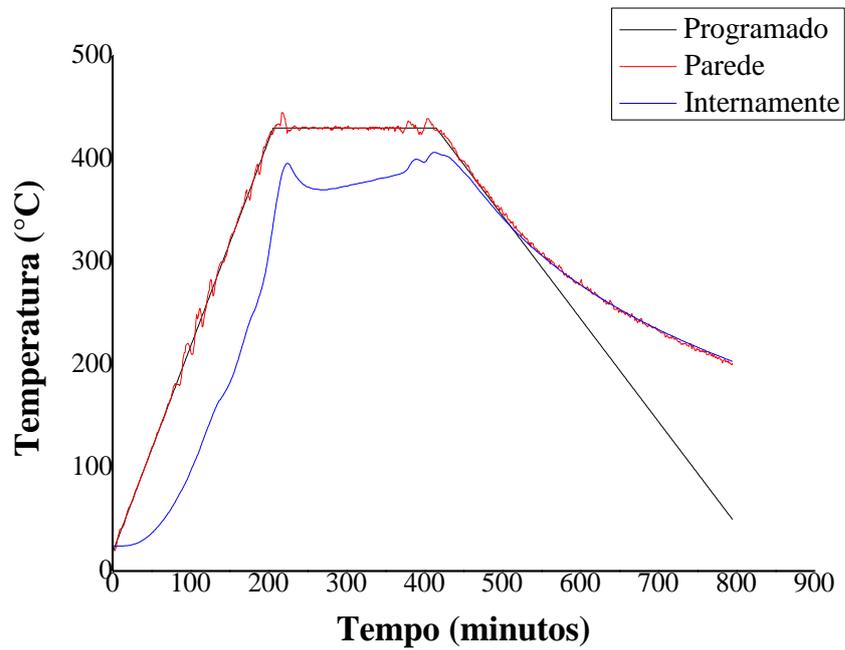


Figura – Ensaio 2 utilizando a casca da árvore de jatobá (<60mesh).

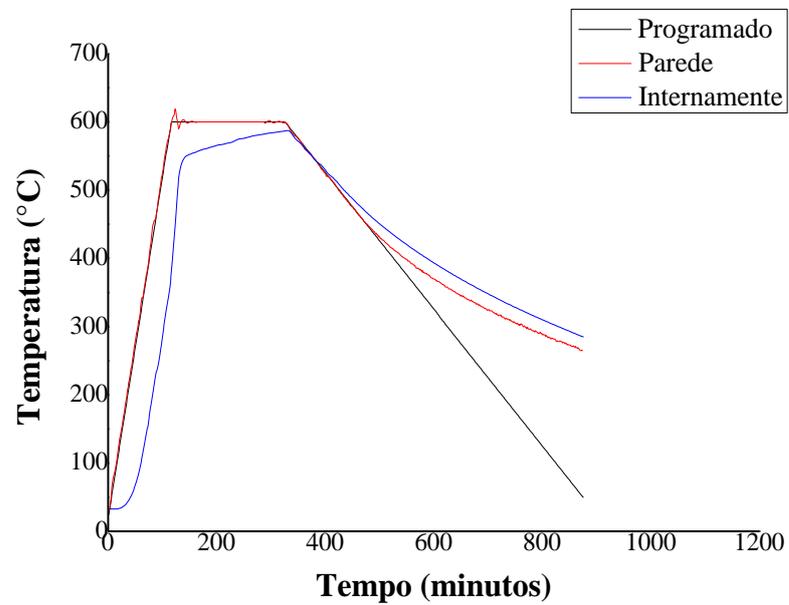


Figura – Ensaio 4 utilizando a casca do fruto do baru (<60mesh).

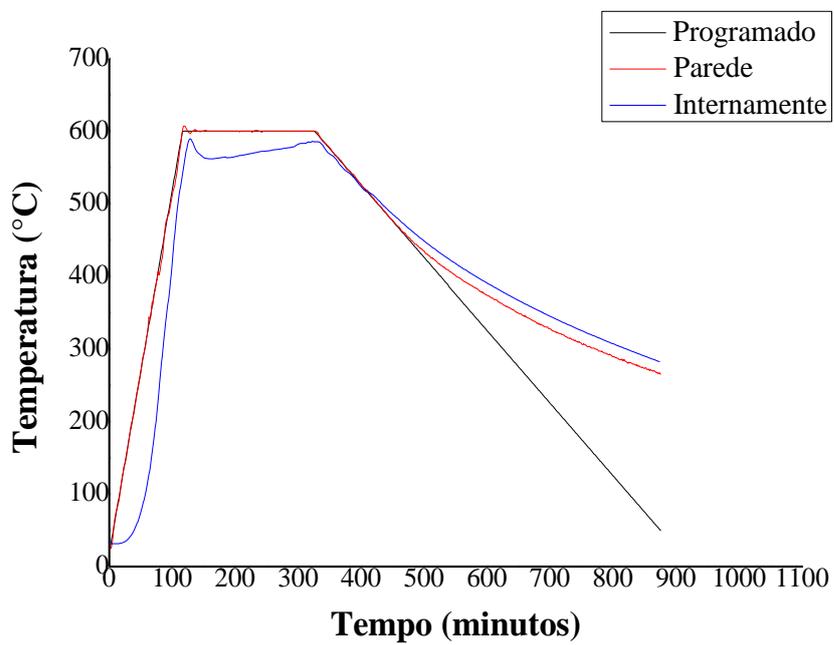


Figura – Ensaio 4 utilizando a casca da árvore de jatobá (<60mesh).

**ANEXO C**  
**GRÁFICOS DOS CROMATOGRAMAS DOS BIO-ÓLEOS**

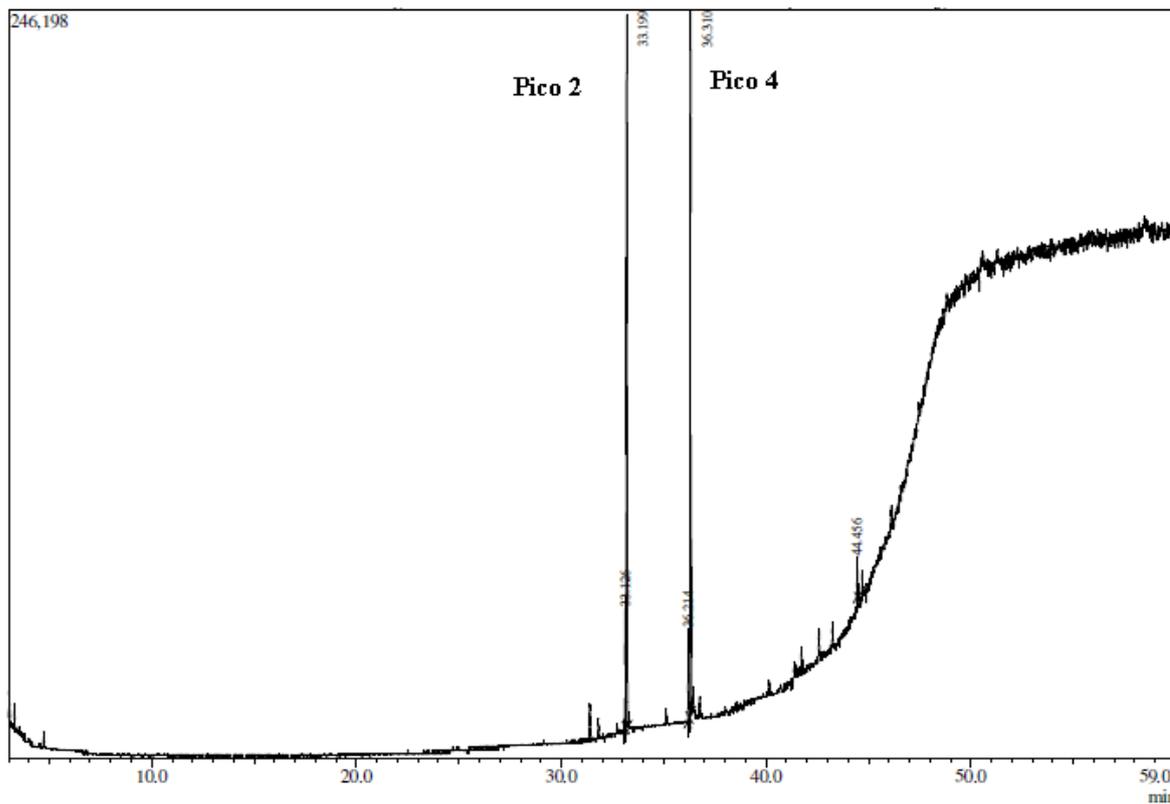


Figura – Cromatograma do bio-óleo obtido pelo ensaio 2 da casca do fruto do baru (partícula maior).

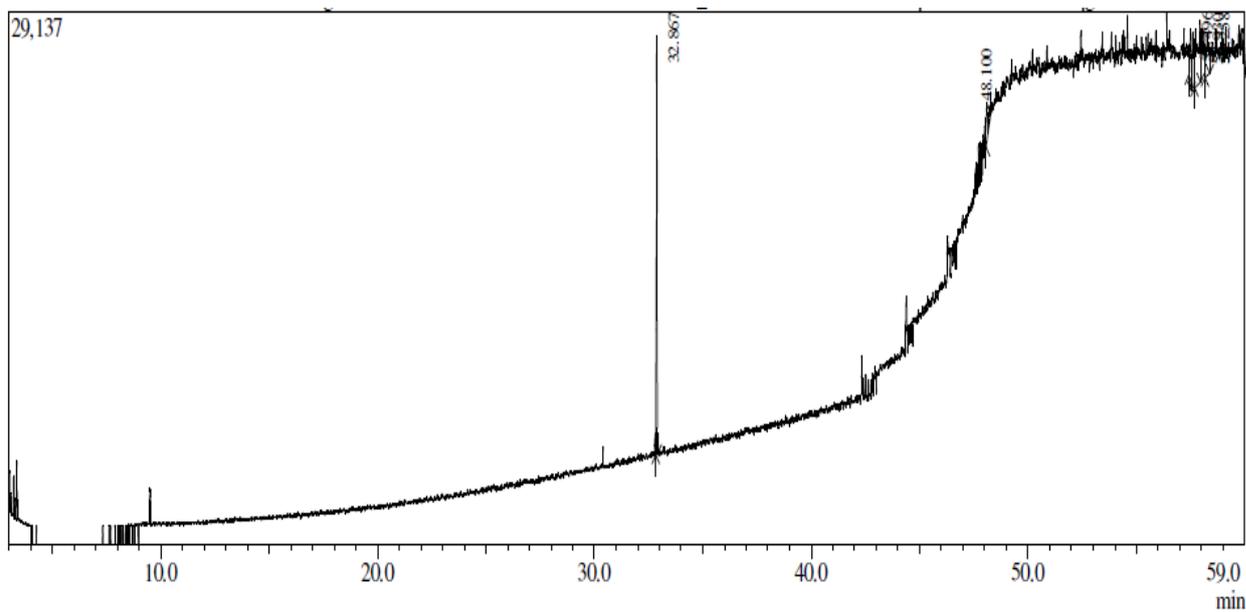


Figura – Cromatograma do bio-óleo obtido pelo ensaio 2 da casca do fruto do baru (partícula menor).

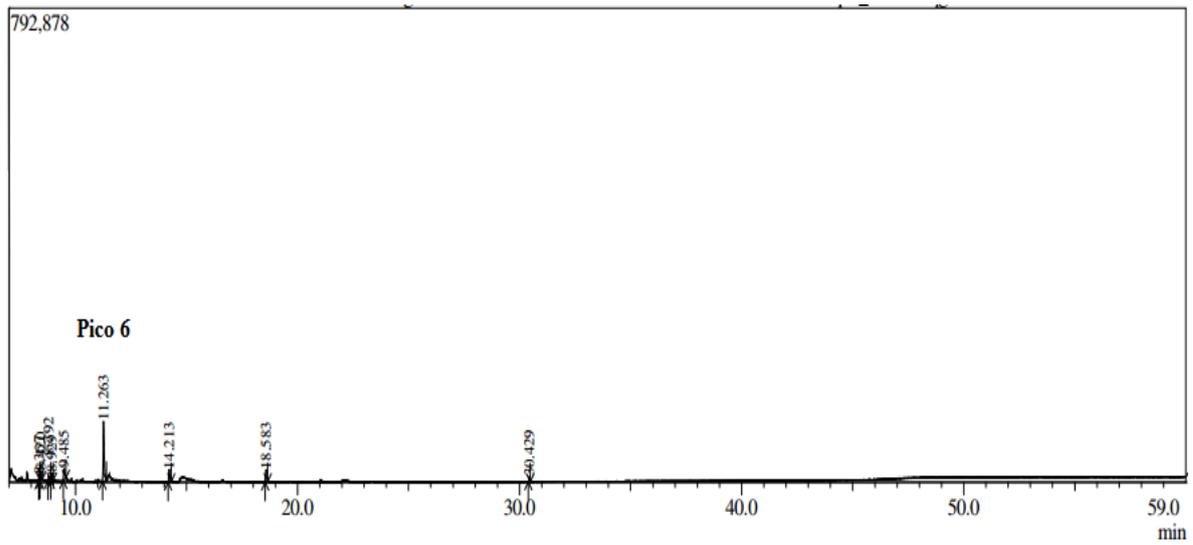


Figura – Cromatograma do bio-óleo obtido pelo ensaio 2 da casca da árvore de jatobá (partícula menor).

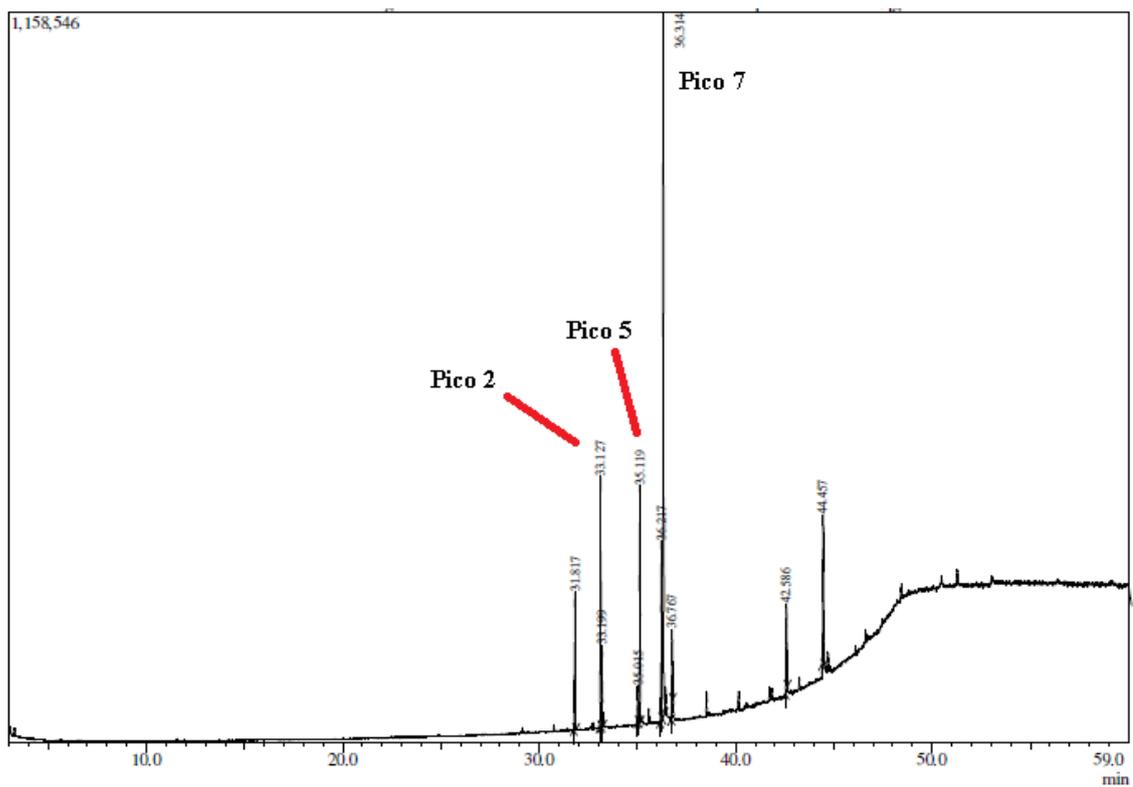


Figura – Cromatograma do bio-óleo obtido pelo ensaio 2 da casca da árvore de jatobá (partícula maior).