

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Nathália de Lima Ferreira

**PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA
UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES PARA
PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO**

Belo Horizonte

2014

UFMG/ICEx/DQ 1003^a

D 544^a

Nathália de Lima Ferreira

**PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA
UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES PARA
PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Físico-Química.

Belo Horizonte

2014

F383p
2014
D

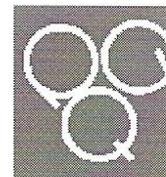
Ferreira, Nathália de Lima
Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando
diferentes catalisadores para produção de bio-óleo
[manuscrito] / Nathália de Lima Ferreira. 2014.
115 f. : il.

Orientadora: Vanya Márcia Duarte Paza.
Coorientadora: Isabel Cristina Pereira Fortes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Pirólise - Teses 3.
Biomassa - Teses 4. Catalisadores - Teses I. Paza,
Vanya Márcia Duarte, Orientadora II. Fortes, Isabel
Cristina Pereira, Coorientadora III. Título.

CDU 043

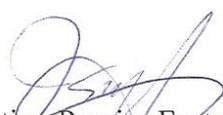


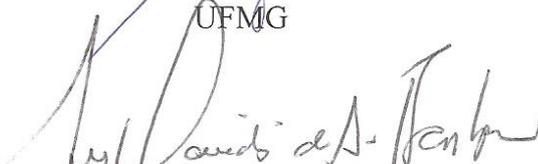
**"Pirólise de Biomassa Lignocelulósica Utilizando Diferentes Catalisadores Para
Produção de Bio-Óleo"**

Nathália de Lima Ferreira

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa - Orientadora
UFMG


Profa. Isabel Cristina Pereira Fortes - Coorientadora
UFMG


Prof. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa
UFMG


Prof. Fabiano Vargas Pereira
UFMG

Belo Horizonte, 21 de fevereiro de 2014.

“Lâmpada para os meus pés é tua palavra, e luz para o meu caminho”

Salmos 119:105

Agradecimentos

Primeiramente quero agradecer tudo o que sou e tenho a Deus, por todas as oportunidades da minha vida, por mandar seu filho ao mundo, a quem pude conhecer e com isso mudar minha vida. A ele por minha vida e pela vida das tantas pessoas que tenho encontrado pelo caminho.

À Vânia, que me recebeu desde o princípio de braços abertos. Sempre tão carinhosa, trabalhadora e feliz. Cujos ensinamentos vão muito além da química.

À Isabel, por ser tão prática e mostrar que o caminho mais fácil é o da simplicidade. E claro, por sempre me fazer rir!

À Camila por apoiar todos os alunos do PRH. Por entender nossos momentos, nos ajudar e ser sempre uma fonte de tranquilidade quando precisamos.

Ao PRH-46 e à ANP pela chance de fazer parte desse grupo, onde além de crescer como profissional tive a oportunidade de conhecer pessoas maravilhosas.

A TODOS os amigos que encontrei no LEC por proporcionarem um ótimo ambiente de estudo e trabalho, às queridas Adriana, Camila, Jéssica, Renata e Roberta. E aos funcionários que sempre fizeram muito por mim, principalmente gostaria de agradecer à Rosângela, Raquel, Soninha, Rafaela, Walquíria, Alessandra e Vinicius, por me quebrarem muitos galhos.

Aos companheiros do PRH por todos os momentos. Momentos de muito trabalho, de correria, de lanches na cozinha (principalmente os de comemoração) e pelas viagens: Cris, Danniell, Edson, Fabi, Guilherme, Gustavo, Larissa, Lílian, Lorena, Mari, Rafael, Virgínia e Vítor. Vocês são maravilhosos. E à Silvinha por me ajudar tanto no início dessa jornada e pela amizade que permaneceu.

Às empresas Total Agroindústria Canavieira e Associação dos Macaubeiros de Montes Claros, por concederem matéria-prima para realização deste trabalho.

Aos professores Aldo Eloizo Job, Luiz Cláudio Barbosa, Elina Bastos Caramão e Rochel Montero Lago por cederem tempo e equipamento para nosso trabalho. Agradeço também ao José Luis, ao Tiago e ao Leandro pela disponibilidade de realizar análises em minhas amostras e ensinar o manuseio dos equipamentos e softwares das técnicas utilizadas.

Ao Sérgio, funcionário do laboratório de nanotubos, por me ajudar na montagem do forno e pelas grandes ideias que me adiantaram a vida.

Ao prof. Ênio José Leão Lana do CETEC pela imensa ajuda na reta final do mestrado.

À toda minha família e amigos, que sempre me orgulharam e estiveram ao meu lado!

Às minhas amigas de graduação, Cássia, Chris, Leila, Luciana, Lumena e Paula, por continuarem participando dessa nova etapa.

Aos meus irmãos, Leonardo e Mariana, pelo exemplo de estudo, honestidade e trabalho e ao meu sobrinho Miguel que ainda não tem consciência da vida, mas que acrescentou muito amor e união à nossa família.

Aos meus pais pelo exemplo e ensinamentos. Por sempre me apoiarem e pelos muitos não e sim que me disseram na vida. Por tornarem minha vida mais fácil até aqui.

Ao meu noivo Cristiano, pela grande ajuda que vem desde meu primeiro relatório na faculdade até a concretização dessa dissertação. Por me amar e incentivar e ser o melhor namorado, companheiro e amigo. Obrigada pelo simples fato de existir em minha vida!

Resumo

A procura por fontes energéticas de origem sustentável, renovável e de baixo custo, tem estimulado processos capazes de transformar biomassa em produtos substituintes dos derivados de petróleo. A pirólise é uma alternativa viável, capaz de converter biomassa lignocelulósica em produtos líquidos (bio-óleo), sólidos e gasosos.

O interesse no bio-óleo vem crescendo, pois ele pode ser utilizado como substituinte de combustíveis tradicionais, além de ser usado como matéria-prima para a indústria de polímeros e química fina. No entanto, o bio-óleo é altamente oxigenado, apresenta baixa densidade energética e baixa estabilidade química. Para minimizar estes problemas ele pode ser processado para eliminação dos compostos oxigenados. Um método em potencial para alcançar esse objetivo é a pirólise utilizando catalisadores, que além de melhorar a qualidade do bio-óleo, também abranda o processo utilizando menores temperaturas e tempos de reação.

Com isso este trabalho tem como objetivo estudar a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar e da torta de prensagem da macaúba para a produção de bio-óleo, verificando os rendimentos e a qualidade dos produtos.

Inicialmente as técnicas de TG-FTIR e Py-GC/MS foram empregadas para análise inicial dos parâmetros de reação e produtos formados. Diferentes catalisadores foram utilizados no processo de pirólise em escala de bancada, CaO, ZnO e FCC, visando à obtenção de um bio-óleo de melhor qualidade como combustível (“upgrading”). A composição química dos óleos foi estudada por cromatografia gasosa bidimensional acoplada à espectrometria de massas. Testes físico-químicos comuns para combustíveis como composição elementar, acidez, teor de umidade e poder calorífico também foram realizados.

Os resultados foram comparados para a comprovação do melhoramento do bio-óleo obtido a partir da pirólise catalítica em relação ao processo não catalítico. Pela análise dos produtos obtidos na pirólise, observou-se que a utilização de catalisadores favoreceu a degradação da lignina em todas as pirólises realizadas. A diminuição do oxigênio e acidez, e o aumento do poder calorífico nos bio-óleos foram obtidos com o emprego dos catalisadores na pirólise do bagaço de cana, mas não na da torta de macaúba, o que comprova que a procura por catalisadores para a pirólise de biomassa é uma busca constante. O uso dos catalisadores na pirólise mostrou-se promissor para emprego futuro do produto formado da pirólise das biomassas como uma promissora fonte de produtos químicos.

Sumário

Lista de Tabelas	12
Lista de Figuras	14
1.Introdução	18
1.1.Biomassa Lignocelulósica	20
1.1.1.Celulose	21
1.1.2.Hemicelulose	22
1.1.3.Lignina	23
1.2.Cana-De-Açúcar	24
1.3.Macaúba	26
1.4.Processos de Conversão da Biomassa	27
1.5.Pirólise	29
1.5.1.Principais Produtos Obtidos na Pirólise da Biomassa Lignocelulósica	31
1.6.Pirólise Catalítica	33
1.7.Bio-óleo	35
2.Objetivos	37
3.Parte Experimental	38
3.1.Biomassas	38
3.1.1.Bagaço de Cana-de-Açúcar	38
3.1.2.Torta de Polpa e Casca de Macaúba	38
3.2.Catalisadores	39
3.2.1.Óxido de Cálcio	39
3.2.2.Óxido de Zinco	39
3.2.3.FCC	39
3.3.Análise Termogravimétrica acoplada a Infravermelho (TG-FTIR)	39
3.4.Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa associada a espectrometria de Massas (Py-GC/MS)	40
3.5.Pirólise em Forno Tubular- Escala de Bancada e Secagem do Bio-óleo Recuperado	42
3.5.1.Rendimento das Pirólises	44
3.5.2.Análise Elementar	45

3.5.3. Teor de Umidade	45
3.5.4. Índice de Acidez (IA)	45
3.5.5. Espectroscopia de Infravermelho	45
3.5.6. Poder Calorífico	45
3.5.7. Cromatografia Gasosa Bidimensional acoplada a Espectrometria de Massas (GC-TOF-MS)	46
4. Resultados e discussão	48
4.1. Biomassas	48
4.2. Análise Termogravimétrica acoplada a Infravermelho (TG-FTIR)	48
4.2.1. Bagaço de Cana	48
4.2.2. Torta de Polpa e Casca de Macaúba	53
4.3. Pirólise acoplada a Cromatografia Gasosa associada a espectrometria de Massas (Py-GC/MS)	55
4.3.1. Bagaço de Cana	55
4.3.2. Torta de Polpa e Casca de Macaúba	62
4.4. Pirólise em Forno Tubular- Escala de Bancada e Secagem do Bio-óleo Recuperado	69
4.4.1. Rendimento das Pirólises	70
4.4.1.1. Bagaço de Cana-de-açúcar	70
4.4.1.2. Torta de Polpa e Casca Macaúba	73
4.4.2. Análise Elementar	75
4.4.2.1. Bagaço de Cana	75
4.4.2.2. Torta de Polpa e Casca Macaúba	79
4.4.3. Teor de Umidade	82
4.4.3.1. Bagaço de Cana	83
4.4.3.2. Torta de Polpa e Casca Macaúba	84
4.4.4. Índice de Acidez (IA)	86
4.4.4.1. Bagaço de Cana	86
4.4.4.2. Torta de Polpa e Casca Macaúba	89
4.4.5. Espectroscopia de Infravermelho (IV)	91
4.4.5.1. Bagaço de Cana	91
4.4.5.2. Torta de Polpa e Casca Macaúba	93
4.4.6. Poder Calorífico	94
4.4.6.1. Bagaço de Cana	94
4.4.6.2. Torta de Polpa e Casca Macaúba	95
4.4.7. Cromatografia Gasosa Bidimensional acoplada a Espectrometria de Massas (GC-TOF-MS)	96
4.4.7.1. Bagaço de Cana	96

4.4.7.2.Torta de Polpa e Casca Macaúba _____	101
5.Conclusões _____	105
6. ReferênciasBibliográficas _____	106
Anexos _____	113

Abreviaturas

BAG= Bagaço de Cana-de-açúcar

Cal (fio)= Correção da quantidade de calor associadas à queima do fio metálico no experimento de poder calorífico;

DTG= Termogravimetria Derivada Diferencial

FCC = *Fluid Catalytic Cracking* = Catalisador Utilizados no Craqueamento Catalítico nas Refinarias de Petróleo

FTIR= *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* = Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GNC= Gases não condensáveis

IA= Índice de Acidez

IV= Infravermelho

MAC= Torta de Polpa e Casca de Macaúba

M_A = Massa da amostra utilizada no experimento de poder calorífico;

M_B = Massa da Biomassa

M_L = Massa do Licor Pirolenhoso

M_R = Massa do Resíduo

PCI= Poder Calorífico Inferior

PCS= Poder Calorífico Superior

TG= Termogravimetria

V_a = Volume em mL da solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ gasto na titulação da amostra

V_b = Volume em mL da solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ gasto na titulação do branco

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1. Parâmetros utilizados na pirólise e principais produtos obtidos (Brigdwater, 1999)</i>	30
<i>Tabela 2. Condições adotadas na Cromatografia Gasosa dos voláteis gerados na pirólise das biomassas</i>	41
<i>Tabela 3. Condições cromatográficas adotadas nas análises de GCxGC/MS dos bio-óleos obtidos nas pirólises</i>	47
<i>Tabela 4. Características físico-químicas das biomassas utilizadas no trabalho</i>	48
<i>Tabela 5. Perdas de massa obtidas das curvas TGs das amostras de bagaço de cana</i>	49
<i>Tabela 6. Perdas de massa obtidas das curvas TGs das amostras de torta de macaúba</i>	54
<i>Tabela 7. Principais compostos obtidos nas pirólises do bagaço de cana em presença dos diferentes catalisadores</i>	60
<i>Tabela 8. Principais compostos obtidos nas pirólises da torta de macaúba em presença dos diferentes catalisadores</i>	67
<i>Tabela 9. Rendimento dos produtos obtidos na pirólise do bagaço de cana com e sem a utilização de catalisadores</i>	70
<i>Tabela 10. Rendimento dos produtos obtidos na pirólise da torta de macaúba com e sem a utilização de catalisadores</i>	73
<i>Tabela 11. Análise elementar das amostras de bio-óleo obtidas nas pirólises do bagaço de cana-de-açúcar</i>	76
<i>Tabela 12. Análise elementar das amostras de bio-óleo obtidas na pirólise da torta de macaúba</i>	80
<i>Tabela 13. Teor de umidade das amostras de bio-óleo da pirólise do bagaço de cana antes e após a extração líquido-líquido</i>	83
<i>Tabela 14. Teor de umidade das amostras de bio-óleo da pirólise da torta de macaúba antes e após a extração líquido-líquido</i>	85
<i>Tabela 15. Índice de acidez das amostras de bio-óleo da pirólise do bagaço de cana antes e após a extração líquido-líquido</i>	87

<i>Tabela 16. Índice de acidez das amostras de bio-óleo da pirólise da torta de macaúba antes e após a extração líquido-líquido</i>	89
<i>Tabela 17. Bandas relacionadas aos principais componentes encontrados nos bio-óleos analisados por Infravermelho (Shen, 2010)</i>	91
<i>Tabela 18. Poder calorífico superior das amostras de bio-óleo das pirólises do bagaço de cana</i>	94
<i>Tabela 19. Poder Calorífico das amostras de bio-óleo das pirólises da torta de Macaúba</i>	95
<i>Tabela 20. Principais compostos encontrados nos bio-óleos obtidos nas pirólises do bagaço de cana em presença dos diferentes catalisadores</i>	98
<i>Tabela 21. Principais compostos encontrados nos bio-óleos obtidos nas pirólises da torta de macaúba em presença dos diferentes catalisadores</i>	102

Lista de Figuras

<i>Figura 1. Estrutura da celulose, formada por monômeros de glicose</i>	21
<i>Figura 2. Estrutura de alguns componentes da hemicelulose (a) Glicose (b) Galactose (c) Manose (d) Xilose (e) Arabinose (f) Ácido Glucurônico</i>	22
<i>Figura 3. Constituintes da lignina (a) Guaiacol, (b) Siringol e (c) Hidroquinona</i>	23
<i>Figura 4. Estrutura da lignina altamente polimerizada (CSE, 2014)</i>	24
<i>Figura 5. (a) Plantação de cana-de-açúcar, (b) bagaço de cana-de-açúcar, resíduo da cadeia produtiva de etanol e açúcar</i>	25
<i>Figura 6. (a) Frutificação em cachos da macaúba (b) Partes do fruto da macaúba</i>	27
<i>Figura 7. Bio-óleo obtido através do processo de pirólise de biomassa</i>	35
<i>Figura 8. Bagaço de cana-de-açúcar utilizado no trabalho</i>	38
<i>Figura 9. Torta de polpa e casca de macaúba utilizada no trabalho</i>	39
<i>Figura 10. Pirolisador do tipo microforno acoplado a um cromatógrafo a gás associado a um espectrômetro de massas</i>	41
<i>Figura 11. (a) Forno tubular onde foram realizadas as pirólises, (b) malha metálica móvel usada como suporte para as amostras.</i>	43
<i>Figura 12. Processo de pirólise para obtenção do bio-óleo</i>	44
<i>Figura 13. Fio metálico utilizado para ignição no experimento do poder calorífico</i>	46
<i>Figura 14: Espectros em 3D (TG-FTIR) dos produtos gasosos gerados durante a degradação do (a) BAG (b) BAG + 5% de ZnO (c) BAG + 5% de CaO (d) BAG+ 5% de FCC</i>	51
<i>Figura 15. Curvas (a) TG e (b) DTG da torta de macaúba e das misturas MAC + catalisadores</i>	53
<i>Figura 16. Pirogramas dos pirolisados obtidos na pirólise do bagaço de cana, onde (a): BAG sem a utilização de catalisador, (b): BAG + 10% FCC, (c) BAG+ 10% ZnO e (d): BAG + 10% CaO</i>	56
<i>Figura 17. Cromatogramas de massas de BAG sem catalisador para os íons: (a) m/z=55 (b) m/z=58 e 60 (c) m/z=77,91 e 94 (d) m/z=83 e 85 e (e) m/z=31,45 e 59</i>	58
<i>Figura 18. Estrutura do Benzofurano</i>	61

<i>Figura 19. Distribuição dos compostos obtidos na pirólise do BAG com e sem a utilização de catalisadores</i>	62
<i>Figura 20. Pirogramas do pirolisado da torta de macaúba, onde (a): MAC sem a utilização de catalisador (b) MAC + 10% CaO e (c): MAC+ 10% FCC</i>	63
<i>Figura 21. Cromatograma de massas da amostra de MAC para os íons: (a) m/z=55 (b) m/z=58 e 60 (c) m/z=77,91 e 94 (d) m/z=83 e 85 e (e) m/z=31,45 e 59</i>	65
<i>Figura 22. Distribuição dos compostos obtidos na pirólise do MAC com e sem a utilização de catalisadores</i>	68
<i>Figura 23. Bio-óleos obtidos nas pirólise de (a) Bagaço de cana (b) Torta de macaúba</i>	69
<i>Figura 24. Rendimento (a) dos licores, (b) dos bio-óleos, (c) dos carvões e (d) dos gases não condensáveis das pirólises do BAG com diferentes frações de catalisadores</i>	71
<i>Figura 25. Rendimento (a) dos licores, (b) dos bio-óleos, (c) dos carvões e (d) dos gases não condensáveis das pirólises do MAC com diferentes frações de catalisadores</i>	74
<i>Figura 26. Razão atômica de oxigênio/carbono dos bio-óleos obtidos da pirólise do BAG com e sem catalisadores.</i>	77
<i>Figura 27. Estrutura do Levoglucosano (1,6-anidro-β-D-glucopirranose)</i>	78
<i>Figura 28. Razão atômica de oxigênio/carbono dos carvões obtidos da pirólise do BAG com e sem catalisadores</i>	79
<i>Figura 29. Razão de oxigênio/carbono dos bio-óleos obtidos da pirólise da MAC com e sem catalisadores</i>	81
<i>Figura 30. Razão atômica de oxigênio/carbono dos carvões obtidos da pirólise do MAC com e sem catalisadores</i>	82
<i>Figura 31. Teor de umidade dos bio-óleos obtidos da pirólise do BAG com diferentes frações de catalisadores</i>	84
<i>Figura 32. Teor de umidade dos bio-óleos obtidos da pirólise da MAC com diferentes frações de catalisadores</i>	86
<i>Figura 33. Índice de acidez dos bio-óleos obtidos da pirólise do BAG com diferentes frações de catalisadores</i>	88

<i>Figura 34. Índice de Acidez dos bio-óleos obtidos da pirólise da MAC com diferentes frações de catalisadores</i>	90
<i>Figura 35. Espectros de IV dos bio-óleos obtidos nas pirólises do BAG com diferentes frações de catalisadores</i>	92
<i>Figura 36. Espectros de IV dos bio-óleos obtidos nas pirólises da MAC com diferentes frações de catalisadores</i>	93
<i>Figura 37. Diagrama de contorno obtido por GCxGC/TOF-MS para separação do bio-óleo obtido para a amostra de BAG sem catalisador</i>	96
<i>Figura 38. Cromatograma em 3D do bio-óleo obtido através da pirólise do BAG sem catalisadores</i>	97
<i>Figura 39. Estrutura do Maltol</i>	99
<i>Figura 40. Distribuição das áreas encontradas na GCxGC/MS dos compostos obtidos na pirólise do BAG com e sem a utilização de catalisadores</i>	100
<i>Figura 41. Cromatograma total de íons em 3D do bio-óleo obtido através da pirólise da MAC sem catalisadores</i>	101
<i>Figura 42. Distribuição das áreas encontradas na GCxGC/MS dos compostos obtidos na pirólise do MAC com e sem a utilização de catalisadores</i>	103
<i>Figura 43. Cromatograma de massas de BAG + 10% de ZnO para os íons: (a) m/z=55 (b) m/z=58 e 60 (c) m/z=77,91 e 94 (d) m/z=83 e 85 e (e) m/z=31,45 e 59</i>	113
<i>Figura 44. Cromatograma de massas de BAG + 10% de CaO para os íons: (a) m/z=55 (b) m/z=58 e 60 (c) m/z=77,91 e 94 (d) m/z=83 e 85 e (e) m/z=31,45 e 59</i>	114
<i>Figura 45. Cromatograma de massas de BAG + 10% de FCC para os íons: (a) m/z=55 (b) m/z=58 e 60 (c) m/z=77,91 e 94 (d) m/z=83 e 85 e (e) m/z=31,45 e 59</i>	115
<i>Figura 46. Cromatograma de massas de MAC + 10% de CaO para os íons: (a) m/z=55 (b) m/z=58 e 60 (c) m/z=77,91 e 94 (d) m/z=83 e 85 e (e) m/z=31,45 e 59</i>	116
<i>Figura 47. Cromatograma de massas de MAC + 10% de FCC para os íons: (a) m/z=55 (b) m/z=58 e 60 (c) m/z=77,91 e 94 (d) m/z=83 e 85 e (e) m/z=31,45 e 59</i>	117
<i>Figura 48. Pode Calorífico Superior para as amostras de BAG com e sem catalisadores</i>	118
<i>Figura 49. Pode Calorífico Superior para as amostras de MAC com e sem catalisadores</i>	118

Figura 50. Cromatograma em 3D do bio-óleo obtido através da pirólise de (a) BAG + 10% CaO (b) BAG + 10% FCC (c) BAG + 10% ZnO _____ 119

Figura 51. Cromatograma em 3D do bio-óleo obtido através da pirólise de (a) MAC + 10% de CaO (b)MAC + 10% de FCC _____ 120

1.Introdução

A diminuição de reservas de combustíveis fósseis, ligada a um rápido aumento da demanda energética, devido ao crescimento da população e o desenvolvimento tecno-industrial, juntamente com questões políticas relacionadas à dependência de importações de petróleo e segurança energética são fatores que tem colocado a população diante de um grande desafio em relação ao fornecimento mundial de energia. Este cenário torna-se ainda mais complexo se considerarmos as mudanças climáticas detectadas nas últimas décadas no planeta, ocasionadas, principalmente, pela liberação de gases poluentes como os responsáveis pelo aumento do efeito estufa. Os principais gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa são o dióxido de carbono (CO₂), o gás metano (CH₄), e o óxido nitroso (NO₂). O aumento da concentração de CO₂, que em comparação aos outros gases é o que predomina em relação à quantidade liberada na atmosfera, ocorre principalmente devido ao uso de combustíveis fósseis, como os derivados do petróleo. Em consequência disto, há um grande estímulo para uma maior diversificação da matriz energética e viabilização tecnológica e econômica de uso de energias com menor impacto ambiental.

A utilização de biomassa lignocelulósica tem sido apontada como uma alternativa viável e com maturidade tecnológica adequada para implantação imediata como bioproduto, especialmente em países como o Brasil, com elevado incidência solar, grande disponibilidade de terras e de mão de obra rural. Além disso, ela se relaciona diretamente com a fixação do CO₂ atmosférico, absorvido no processo de fotossíntese das plantas, reduzindo as emissões desse poluente.

As fontes de biomassa incluem muitos resíduos agrícolas. Os resíduos estão disponíveis em grande quantidade no meio ambiente e apresentam uma grande vantagem em não competirem com o mercado de alimentos, juntando-se ao fato de possuírem grande quantidade de constituintes orgânicos e, com isso, grande quantidade de energia (Jenkins, 1998). A biomassa representa a quarta fonte de energia mais utilizada em nível global (Demirbas, 2001) e a partir dela podem ser produzidos combustíveis sólidos, líquidos e gasosos.

O Brasil destaca-se em nível mundial por apresentar uma grande indústria siderúrgica verde, onde o carvão vegetal é produzido a partir da pirólise de eucaliptos, produzidos em florestas homogêneas, substituindo assim, parte do coque mineral usado como termo-redutor. Este país também é o segundo maior produtor de etanol combustível do mundo e um dos maiores produtores de biodiesel. As cadeias produtivas do etanol e biodiesel, considerados combustíveis de primeira geração, geram resíduos aptos a serem convertidos em outros combustíveis via pirólise. Com a

valorização destes resíduos poderá ser viável o uso integral da biomassa, aumentando a eficiência dos processos produtivos e atribuindo maior viabilidade econômica às tecnologias verdes. Estes combustíveis, derivados de resíduos, podem ser classificados como biocombustíveis de segunda geração.

Mesmo com a recente descoberta de petróleo na subcamada do pré-sal na costa brasileira, trazendo um grande entusiasmo devido aos grandes volumes desse petróleo passíveis de serem extraídos no país, ainda existem discussões sobre o alto custo de extração desta matéria-prima fóssil em relação ao custo para produção de biocombustíveis. Também há de se considerar o problema ambiental trazido pelo uso massivo de petróleo, o que nos incentiva a prosseguir na busca da diversificação energética.

A energia resultante da biomassa tem estimulado o desenvolvimento de vários processos termoquímicos para produção de biocombustíveis (Gross, 2003). Entre as opções termoquímicas, a pirólise tem algumas vantagens como alta eficiência de transformação e baixo investimento de produção. Também os processos de pirólise são os que proporcionam produtos diretamente em forma líquida (Rocha, 2004). Porém, esses produtos líquidos, bio-óleos como são conhecidos, são altamente oxigenados, uma característica indesejada em combustíveis, além disso, possui teor de água elevado, alta acidez, instabilidade química e baixo poder calorífico. Portanto eles devem ser melhorados para posterior utilização como substitutos de combustíveis convencionais como gasolina e óleo diesel.

A pirólise catalítica é uma técnica de melhoramento do bio-óleo que vem crescendo nas últimas décadas. A utilização de catalisadores durante a pirólise tem gerado bio-óleos com melhores características para aplicação como combustíveis. Com isso, esta dissertação apresenta o objetivo principal de estudar o processo de pirólise, com a utilização de diferentes catalisadores, dois dos grandes resíduos provenientes da cadeia produtiva de biocombustíveis no Brasil, o bagaço de cana-de-açúcar e a torta de polpa e casca da Macaúba. Além disso, os bio-óleos foram caracterizados, sendo que suas propriedades foram utilizadas na avaliação da performance dos catalisadores testados.

A partir de agora serão apresentados alguns conceitos importantes para melhor compreensão e discussão dos resultados experimentais obtidos.

1.1. Biomassa Lignocelulósica

Existem várias definições para biomassa, entre elas: totalidade de matéria orgânica viva em nosso sistema ecológico; material das plantas produzido constantemente pela fotossíntese e massa das células de plantas, animais e microorganismos usados como matérias-primas em diferentes processos (Kamm, 2006). Recentemente foi sugerida uma definição de biomassa no contexto de utilização industrial. O termo “biomassa industrial” significa qualquer matéria orgânica que está disponível em base renovável, incluindo plantas, resíduos agrícolas, plantas aquáticas, madeira e resíduos de madeira, dejetos de animais, resíduos urbanos e outros resíduos usados para produção industrial de energia, combustíveis, químicos e materiais (Kamm, 2006).

Plantas convertem o dióxido de carbono e água em carboidratos e oxigênio usando a energia solar, através da fotossíntese. Os açúcares são armazenados na forma de polímeros como celulose e hemicelulose (Huber, 2006).

A biomassa lignocelulósica é considerada um compósito 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). No passado, a biomassa era a fonte de energia mais utilizada, até o início da revolução industrial onde o petróleo começou a ser a principal fonte de energia (Yin, 2013).

Ela é constituída basicamente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, sendo que o enxofre pode estar presente em pequenas proporções (Yaman, 2004). Algumas biomassas também contêm quantidades consideráveis de compostos inorgânicos, sendo os principais elementos encontrados: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg (Rocha, 1997). A concentração na cinza destes compostos inorgânicos pode variar desde menos de 1% em madeiras macias até 15% em biomassa herbácea e resíduos agroindustriais (Yaman, 2004).

Os extrativos orgânicos funcionam como intermediários no metabolismo de reserva de energia, defesa microbiana e contra o ataque de insetos (Mohan, 2006). São compostos que podem ser extraídos usando solventes polares ou apolares. São considerados extrativos orgânicos as gorduras, ceras, proteínas, alcalóides, compostos fenólicos, açúcares simples, pectinas, mucilagens, gomas, resinas, terpenos, amidos, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais (Mohan, 2006).

Hemicelulose, celulose e lignina são os três principais componentes da biomassa e que, em geral, abrangem, respectivamente, 20-40, 40-60, e 10-25% em peso. A variação na composição da biomassa entre os três principais componentes dão a ela

diferentes energias internas e diferentes estabilidades térmica (Yang, 2006). A combinação de celulose e hemicelulose é chamada holocelulose.

A biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos de pirólise, pois cada material exibe uma característica particular quando pirolisado, devido à proporção dos componentes que o constituem e o modo como eles estão arranjados (Rocha, 2004).

1.1.1.Celulose

A celulose, um dos principais componentes da parede celular da fibra vegetal, é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero, glicose, e por isso classificado como homopolissacarídeo (Yang, 2007). A Figura 1 representa a estrutura polimérica da celulose. Segundo Silva (Silva, 2009 (a)), é o material orgânico mais abundante na terra, com uma separação industrial anual de mais de 50 bilhões de toneladas.

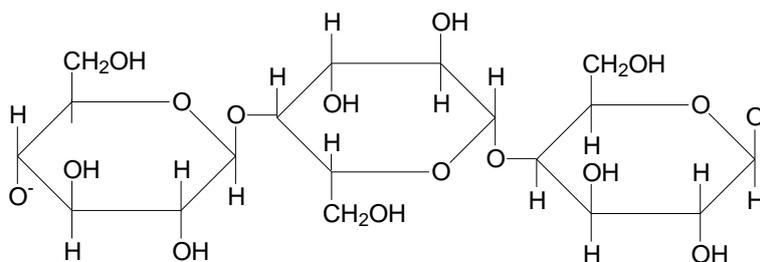


Figura 1. Estrutura da celulose, formada por monômeros de glicose

Cada unidade repetitiva da celulose contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. A celulose possui uma forte tendência em formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, isso devido à presença das ligações de hidrogênio (Mohan, 2006). Sua estrutura forma-se pela união de moléculas de β -D-glicose através de ligações β -1,4-glicosídicas carbono-carbono. São polímeros lineares que formam fibras compactas que constituem a parede celular dos vegetais (Lemos, 2001). O comprimento das cadeias de celulose pode variar de 1.000 a 15.000 unidades de glicose, dependendo da origem e do possível grau de degradação (Fengel, 1991).

As ligações de hidrogênio intermoleculares são responsáveis pela rigidez; e as ligações intramoleculares, entre as estruturas de glicose, são responsáveis pela formação de fibrilas, estruturas altamente ordenadas que se associam formando as fibras de celulose. As fibrilas apresentam desde regiões com elevado grau de cristalinidade, até regiões com menor grau de ordenação, chamadas de regiões

amorfas. Na região cristalina, as fibras têm maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação que na região amorfa, onde a fibra possui sua maior flexibilidade (Vásquez, 2007).

1.1.2.Hemicelulose

A hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza (Peng, 2011). Encontra-se intercalada às microfibrilas de celulose, promovendo elasticidade e impedindo que elas se toquem (Ferreira, 2009). Possui alto grau de ramificação entre suas cadeias, é bastante hifrofílica com natureza altamente amorfa (Silva, 2009 (a)).

As hemiceluloses são polissacarídeos complexos, também presentes nas formações das paredes celulares de células vegetais (Yaman, 2004). A variedade de ligações e de ramificações, assim como a presença de diferentes unidades monoméricas, contribui para a complexidade da estrutura da hemicelulose e suas diferentes conformações (Kootstra, 2009), fazendo que seja mais complexa do que a estrutura da celulose (Di Blasi, 2008). Constitui de 20 a 35% (em massa) da biomassa lignocelulósica. Dentre os componentes da biomassa é o menos estável termicamente (Di Blasi, 1997).

Essas macromoléculas conferem propriedades à parede celular e desempenham funções de regulação do crescimento e desenvolvimento das plantas (Fengel, 1991). Suas cadeias poliméricas incluem, como principais componentes: glicose, galactose, manose, xilose, arabinose e ácido glucurônico, que podem ser lineares ou ramificados e possuem massa molecular relativamente baixa (Lima, 2007). Suas unidades monoméricas são unidas por ligações do tipo 1,3; 1,4 e 1,6 (Szengyel, 2000). A Figura 2 representa alguns dos principais componentes da hemicelulose.

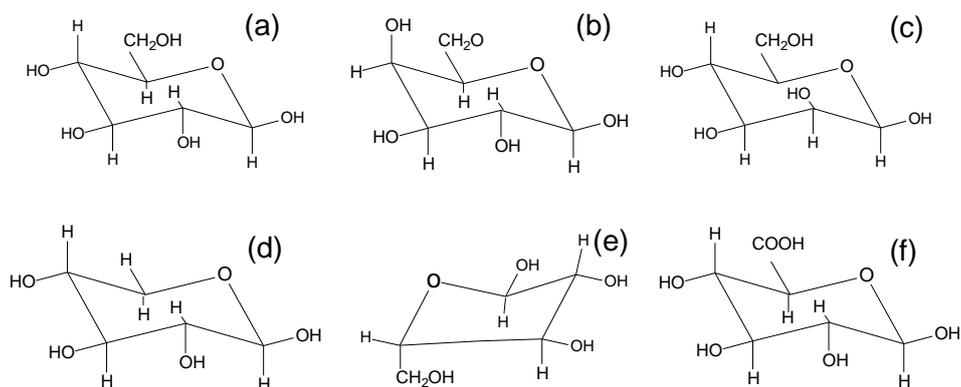


Figura 2. Estrutura de alguns componentes da hemicelulose (a) Glicose (b) Galactose (c) Manose (d) Xilose (e) Arabinose (f) Ácido Glucurônico

1.1.3.Lignina

A lignina é um polímero tridimensional amorfo encontrado nas plantas terrestres, associado à celulose nas paredes celulares formando um complexo lignocelulósico. Tem a função de conferir resistência a ataques microbiológicos aos tecidos vegetais (Yaman, 2004). Além de proteção contra os microorganismos, as ligninas são responsáveis pela resistência mecânica, pelo transporte de nutrientes, água e metabólitos nas plantas vasculares. As ligninas não estão presentes apenas em vegetais primitivos como fungos, algas e líquens não lignificados.

É uma macromolécula que tem sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico, derivado de unidades aromáticas fenilpropano, que se arranjam de forma desordenada, apresentando estrutura amorfa, altamente complexa e apresenta comportamento termofixo. Essas unidades de fenil-propano monoméricas exibem a estrutura de guaiacol, siringol e hidroquinona (Saliba, 2001), que estão representadas na Figura 3.

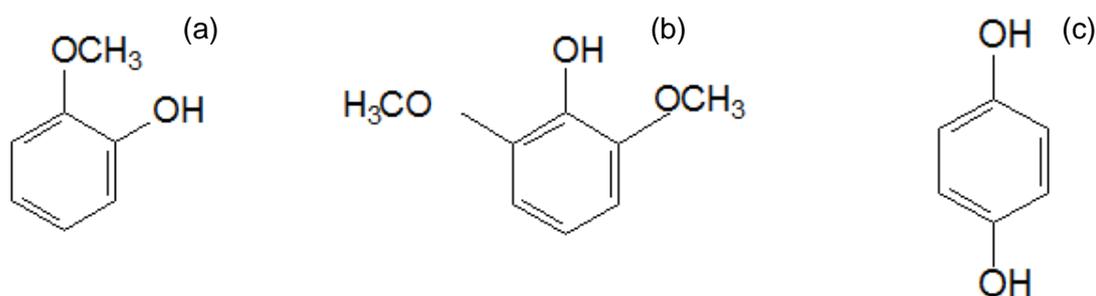


Figura 3. Constituintes da lignina (a) Guaiacol, (b) Siringol e (c) Hidroquinona

Devido à alta complexidade da lignina seus resíduos são difíceis de serem convertidos em outros produtos. Apesar disso, ela representa um dos maiores estoques de carbono/energia da natureza e é o maior depósito de estruturas químicas aromáticas, constituindo-se em uma fonte potencial de valiosos insumos para a indústria química (Pereira, 2008).

Contém cerca de 30% dos carbonos da biosfera (Fengel, 1991). Sua estrutura é bastante heterogênea e consiste em uma rede de anéis aromáticos unidos com grandes quantidades de ligações cruzadas entre eles (Argyropoulos, 1997). A estrutura da lignina é formada por unidades de fenol, com substituintes metoxila no anel aromático, unidos por ligações do tipo éter. A maioria dos valores de massa molecular para ligninas isoladas está na faixa de 1.000 a 1.200 u.m.a, dependendo da intensidade da degradação química e/ou da condensação ocorrida (Lemos, 2001).

A Figura 4 representa a estrutura da lignina.

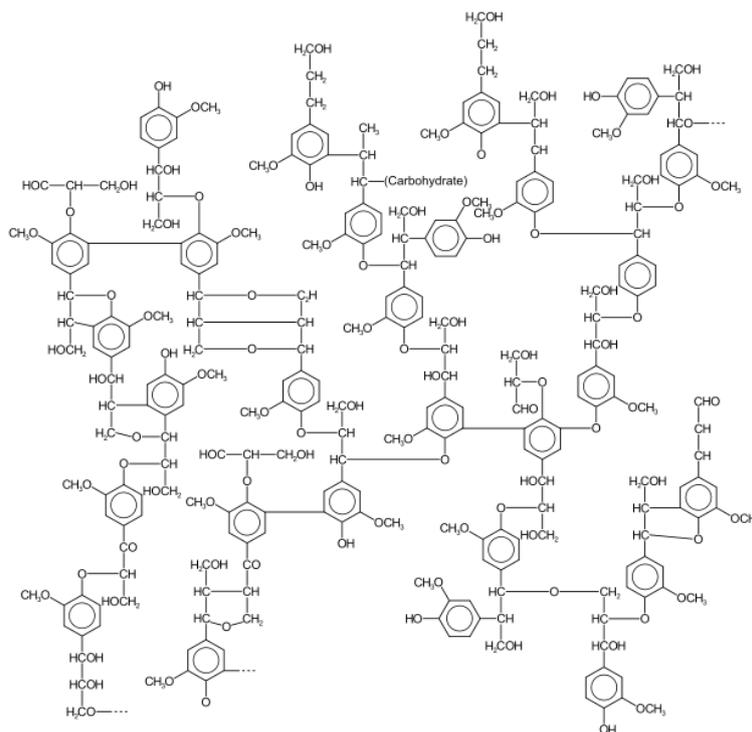


Figura 4. Estrutura da lignina altamente polimerizada (CSE, 2014)

1.2.Cana-De-Açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta pertencente ao gênero *Saccharum*, da família das gramíneas. Ela é nativa de regiões tropicais da Ásia, especialmente Índia. A planta é composta por colmos, onde se concentra a sacarose, e pelas pontas e folhas, que constituem a palha da cana. Todos esses componentes somam aproximadamente 35 toneladas de matéria seca por hectare (Nogueira, 2008).

O ciclo completo da cana-de-açúcar é variável. No Brasil, o ciclo é, geralmente, de seis anos, dentro do qual ocorrem cinco cortes. De forma geral, o primeiro corte é feito 12 ou 18 meses após o plantio, onde a planta é chamada cana-planta. Os demais cortes, quando a planta passa-se a chamar cana-soca, são feitos uma vez por ano, durante quatro anos, com redução gradual da produtividade, até que se torne economicamente mais interessante reformar o canavial a realizar mais cortes (Nogueira, 2008).

Com cerca de 7 milhões de hectares, cerca de 2% de toda o território nacional ocupado com o plantio de cana-de-açúcar, o Brasil é o maior produtor mundial, seguido pela Índia, Tailândia e Austrália (Única, 2013). A Figura 5 (a) representa uma plantação de cana-de-açúcar no Brasil.

A cultura da cana-de-açúcar vem crescendo nos últimos anos devido à valorização do etanol. Além disso, o Brasil apresenta as melhores condições em relação à disponibilidade de recursos naturais, tecnologia, clima e solo, com menores custos de produção de etanol em relação a outras matérias-primas (Goes, 2009).

No processo produtivo das agroindústrias sucroalcooleiras encontram-se como produtos o etanol e o açúcar, e como resíduos sólidos o bagaço (Figura 5 (b)) e a palha. O bagaço, que antes era considerado um dejetivo que trazia problemas, tem hoje grande aproveitamento, sendo empregado como ração animal, fertilizante, matéria-prima para indústria química e cogeração de energia, sua principal aplicação (Silva, 2010).

Tipicamente, uma tonelada de cana-de-açúcar pode produzir 100kg de açúcar, 35kg de melaço e aproximadamente 270kg de bagaço seco (Drummond, 1996). O bagaço de cana seco é constituído por aproximadamente 48,9% de celulose, 27,5% de hemicelulose e 23,3% de lignina (Pandey, 2000). É um combustível sólido com poder calorífico de aproximadamente 18 MJ kg⁻¹(Zandersons, 1999). Geralmente, a energia gerada pela combustão direta do bagaço de cana em caldeiras tem um máximo de eficiência de 26%. Em áreas populosas, caldeiras de queima de bagaço podem ser um grande risco à saúde devido à poluição no ar (Garcia-Pérez, 2002).

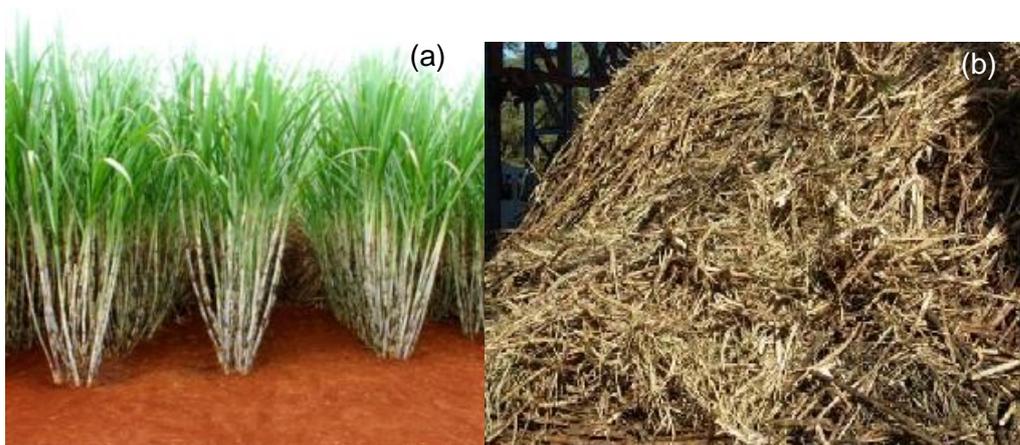


Figura 5. (a) Plantação de cana-de-açúcar, (b) bagaço de cana-de-açúcar, resíduo da cadeia produtiva de etanol e açúcar

A transformação do bagaço em um combustível renovável, como o carvão vegetal e o bio-óleo, pode aumentar significativamente a rentabilidade das plantas de cana-de-açúcar.

Um estudo sobre a pirólise do bagaço de cana em presença de catalisadores foi desenvolvido e os resultados serão apresentados.

1.3.Macaúba

A macaúba, nome de origem indígena, é uma palmácea e pertencente ao gênero *Acrocomia*. Recebe diferentes nomeações por ser encontrada em praticamente todo o território brasileiro, em particular, no estado de Minas Gerais (Fortes, 1999).

Tem crescido o interesse por esta planta como boa alternativa na produção de biocombustíveis, principalmente o biodiesel, no Brasil. Ela apresenta grande volume, em toneladas, de biomassa além de necessitar de pouca água durante o plantio e crescimento (Farias, 1987), sendo interessante a exploração de novas formas de seu aproveitamento.

A árvore alcança uma altura de até 15 m, seus frutos podem ser comestíveis e de sua amêndoa se extrai um óleo fino. Do miolo do tronco se faz uma fécula nutritiva, as folhas são forrageiras e podem produzir fibras têxteis usadas para fazer redes e linhas de pesca e a sua madeira pode ser usada em construções (CPT, 2013).

No Brasil, prevalece na região do Planalto Central, onde há predominância do cerrado, precipitação pluviométrica acima de 900 mm por ano e estação seca bem definida com duração de 7 ou 8 meses (Acrotech, 2013). Mostra-se resistente a pragas e variações climáticas, embora estejam em fase inicial as experiências de plantio planejado. Produzem frutos redondos, lisos, de coloração marrom-amarelada agrupados em cachos (Acrotech, 2013), como mostrado na Figura 6 (a). O fruto ou coco da macaúba pesa em média 25 g e apresenta de 3,5 a 4,5 cm de diâmetro (Acrotech, 2013) sendo formado por casca, polpa, castanha e amêndoa (Figura 6 (b)). A floração ocorre ao longo de todo o ano, com maior intensidade de outubro a janeiro (Lorenzi, 1992).

As plantas iniciam o seu ciclo produtivo entre o 4º e 5º ano, com uma produtividade média observada de 25.000 Kg de frutos por hectare ao ano.

O processamento dos frutos resulta na produção de óleo vegetal, consumido pela indústria cosmética, alimentícia e energética; e da torta de prensagem, resíduo sólido resultante após a extração do óleo, utilizada na alimentação animal e humana e matéria prima para a fabricação de carvão e biocombustíveis (Acrotech, 2013). A macaúba tem possibilidade de se tornar uma das palmeiras oleaginosas mais importantes comercialmente no Brasil, pois seus frutos fornecem de 20 a 30% de óleo, 5% de farinha comestível e 35% de tortas de prensagem (Embrapa, 2014). As tortas

são constituídas por aproximadamente 19,0% de celulose, 30,2% de lignina e 39,5% de hemicelulose (Silva, 2013(a)).

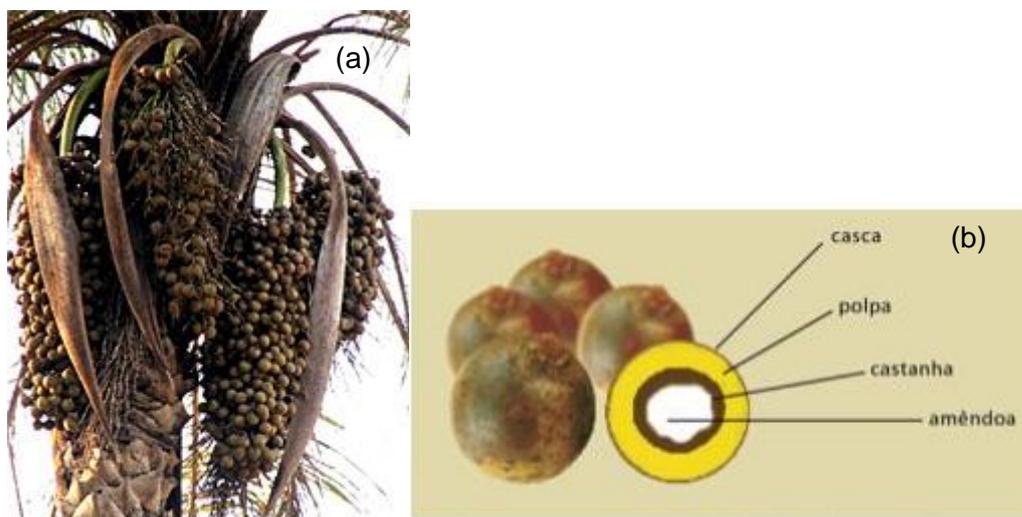


Figura 6. (a) Frutificação em cachos da macaúba (b) Partes do fruto da macaúba

Sua exploração econômica esteve restrita ao extrativismo, principalmente no pantanal mato-grossense e no interior de Minas Gerais, onde existem pequenas indústrias que sobrevivem da extração do seu óleo (Silva, 2009 (b)). Todas as partes do fruto possuem potencial econômico de aproveitamento.

Atualmente, a macaúba tem sido estudada para que possa ser feita a colheita mecanizada e com isso uma produção de óleo de baixa acidez. Em Minas Gerais tem sido considerada prioridade, com legislação específica capaz de estimular seu uso.

Neste trabalho, resíduos da macaúba estão sendo estudados para produção de biocombustíveis via pirólise, agregando maior valor aos óleos, que também são estudados para este fim.

1.4. Processos de Conversão da Biomassa

Produtos provenientes de biomassa e de seus resíduos podem ser convertidos em uma valiosa forma de energia, através de alguns processos, incluindo, térmicos, biológicos e mecânicos (Brigdwat, 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).

Dos grupos que convertem a biomassa, através de reações químicas, temos os processos biológicos (digestão anaeróbia e fermentação) e termoquímicos (gaseificação, liquefação, combustão e pirólise), sendo que cada um desses processos conduz a um conjunto de produtos e utilizam diferentes equipamentos. Segundo Bridgwater (Bridgwater, 2011), o processamento biológico é geralmente muito seletivo e produz um pequeno número de produtos com baixos rendimentos.

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 CO_2 , água e liberando energia. A combustão da biomassa é uma tecnologia comercial bem estabelecida com aplicações em países mais industrializados e em desenvolvimento e está concentrada em resolver problemas de estocagem de resíduos (Koppejan, 2009). É muito aplicada para fins energéticos em caldeiras e turbinas, como no processo de cogeração de energia em usinas de cana-de-açúcar.

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), com a utilização de solventes no processo. O bio-óleo produzido na liquefação possui menor teor de oxigênio e maior viscosidade em relação ao bio-óleo de pirólise (Braga, 2012), entretanto, o processo de liquefação é mais complexo e possui maior custo de implantação do que o de pirólise.

Gaseificação é um processo de termo conversão que transforma combustíveis sólidos ou líquido em uma mistura combustível de gases por meio da oxidação parcial e elevada temperatura (Bridgwater, 2012). Gaseificação tem sido praticada há muitos anos, mas ainda há, surpreendentemente, poucas unidades operacionais bem sucedidas (Bridgwater, 2004(a)). A gaseificação e a pirólise muitas vezes são consideradas variações de um mesmo processo (Bridgwater, 2001).

Gaseificação e pirólise podem aumentar muito o aproveitamento de energia 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 acima, 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).

1.5.Pirólise

A pirólise é a conversão de uma amostra em outra substância, ou substâncias, pelo aquecimento. Existem dois principais tipos de pirólise: a pirólise analítica e a pirólise aplicada. A pirólise analítica visa à caracterização da amostra original, pela análise dos produtos de pirólise. A pirólise aplicada tem o propósito de gerar produtos de pirólise para um objetivo específico (Irwin, 1982).

A pirólise aplicada tem sido largamente empregada como tecnologia de conversão de biomassa em combustíveis gasosos, líquidos e sólidos entre outros processos de conversão termoquímica (Tsai, 2006).

Ela consiste da decomposição química da biomassa, pelo calor, na ausência de oxigênio. O calor fornecido à biomassa provoca rupturas e recombinações de ligações químicas e de interações físicas, fracionando assim a estrutura molecular da biomassa, liberando compostos de carbono que poderão ser utilizados como combustíveis ou insumos químicos (Diniz, 2005).

Quando a biomassa é termicamente decomposta, a quebra térmica das ligações químicas ocorre. Esse estágio é referido como a primeira etapa da reação de pirólise. As espécies formadas durante a primeira etapa podem se submeter a reações adicionais de quebra de ligações na fase condensada para formar mais compostos voláteis ou podem realizar reações de policondensação/polimerização para formar compostos maiores, que constituirão a fase líquida ou a sólida dos produtos. Na segunda etapa, as espécies voláteis podem sofrer mais reações heterogêneas com os sólidos residuais e/ou as reações homogêneas em fase gasosa. Reações homogêneas da fase vapor podem converter alguns produtos de óleo em gases e uma pequena quantidade de carvão. Todas essas reações são minimizadas por um pequeno tempo de reação (Garcia-Perez, 1999).

As espécies primárias formadas na pirólise são principalmente produtos de eliminação simples ou de radicais formados por clivagem homolítica de ligações químicas (Wampler, 2006). Se os radicais saem da zona de aquecimento rapidamente, eles não têm tempo para reagir com o material não pirolisado ou entre si, evitando reações secundárias indesejáveis. Se o aquecimento for lento ou as amostras forem grandes, há a possibilidade dos radicais reagirem entre si ou com outros não pirolisados, à medida que se difundirem pelo reator de pirólise (Wampler, 1999).

A pirólise é a primeira etapa dos processos de combustão e gaseificação. Os rendimentos e a qualidade dos produtos são influenciados pelas condições operacionais empregadas. A pirólise recebe diferentes denominações dependendo das condições utilizadas. Na pirólise lenta, ou carbonização, são empregadas baixas

temperaturas e longos tempos de residência favorecendo a produção de carvão vegetal (fase sólida). Altas temperaturas e longos tempos de residência dos vapores favorecem a formação de gases. Na pirólise rápida são empregadas temperaturas moderadas e pequenos tempos de residência dos gases favorecendo a produção de líquidos (Bridgwater, 2004(a)). O gás produzido é composto, principalmente, de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) hidrogênio (H₂), hidrocarbonetos leves, traços de alguns componentes orgânicos maiores e vapor de água (Yang, 2007). O líquido de coloração escura é chamado de bio-óleo e o sólido de carvão vegetal. O carvão é considerado matéria-prima para produção de carvão ativado, melhora propriedades do solo e é usado para seqüestrar carbono na atmosfera (Laird, 2009). O longo tempo de permanência do carvão no solo, quando utilizado em plantações, faz dele um importante candidato para retirar CO₂ da atmosfera (Lehmann, 2006). No Brasil é usado na siderurgia em substituição ao coque mineral para reduzir o óxido de ferro a ferro metálico.

O mecanismo de decomposição da maioria das biomassas é desconhecido devido à complexidade da pirólise e da diferença na composição na biomassa (Burhenne, 2013). Se os parâmetros do aquecimento e a quantidade da amostra são controlados, pode-se esperar que os pirolisados sejam semelhantes ao se compararem amostras de uma mesma substância.

Na Tabela 1 são mostradas as condições adotadas nos diferentes tipos de pirólise e os principais produtos obtidos.

Tabela 1. Parâmetros utilizados na pirólise e principais produtos obtidos (Brigdwater, 1999)

Parâmetros			Rendimento dos Produtos (%)		
Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C min)	Tempo de Residência do Vapor	Líquidos	Sólidos	Gases
~500	~100	segundos	75	12	13
<450	~10	dias	30	35	35
~900	>100	horas	5	10	85

A pirólise tem sido aplicada por milhares de anos para a produção de carvão vegetal, mas é apenas nos últimos 30 anos que pirólise rápida a temperaturas moderadas, de cerca de 500 °C, e tempos curtos de reação tornou-se de grande interesse. Isto é porque o processo gera elevado rendimento de líquidos, de até 75 % (m/m), que

podem ser usados diretamente em uma variedade de aplicações (Czernik, 2004), até como fonte de energia.

Os primeiros experimentos, envolvendo pirólise, com o objetivo de produzir combustível líquido, ocorreram na Europa na década de 70 (Bridgwater, 2003). Esta prática começou a ganhar destaque com a implementação comercial de produtos químicos e combustíveis líquidos, obtidos a partir da pirólise de diversos resíduos agroindustriais, nos Estados Unidos e Canadá, e de combustíveis líquidos e gás para a produção de energia na Europa (Rocha, 2004).

No entanto, a utilização de bio-óleos de pirólise, como combustíveis, tem sido inibida por propriedades indesejáveis dos líquidos. Suas propriedades incluem tendência a polimerização parcial durante armazenamento, resultando em alta viscosidade, o que causa problemas de bombeamento do óleo. Também o bio-óleo pode ser corrosivo e heterogêneo, o que está diretamente relacionada ao seu alto grau de oxigenação (Mohan, 2006). Ao contrário do petróleo, que consiste quase inteiramente de hidrocarbonetos, o bio-óleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, incluindo, aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas, éteres cíclicos e fenóis (Mullen, 2008). A alta concentração de compostos reativos dá origem a problemas referidos acima e serve como uma grande barreira a se superar (Mullen, 2011). Com isso há uma necessidade de produzir um bio-óleo de maior qualidade, mais estável e facilmente manipulável em uma refinaria de petróleo ou em outra instalação. Um método em potencial para alcançar isto é desoxigenar parcialmente a biomassa durante o processo inicial de pirólise, utilizando catalisadores.

1.5.1.Principais Produtos Obtidos na Pirólise da Biomassa Lignocelulósica

Os três componentes da biomassa lignocelulósica, hemicelulose, celulose e lignina, possuem diferentes constituições e a pirólise desses componentes obterá produtos que pertencerão a diferentes classes orgânicas, como hidrocarbonetos, ésteres e éteres, aromáticos, cetonas, ácidos carboxílicos, aldeídos e álcoois (Yang, 2007).

As hemiceluloses, por serem mais facilmente degradadas com o aumento de temperatura, formarão muitos componentes voláteis, como CO, CO₂, H₂O e alguns hidrocarbonetos de pequena massa molar (Yang, 2007). Os produtos líquidos da pirólise de hemicelulose se apresentam como uma mistura orgânica de diferentes constituintes, principalmente, metanol, formaldeído, ácido fórmico, acetaldeído, ácido acético e furanos (Bassilakis, 2001). Também podem conter diferentes açúcares, como glucopiranose, glicose, muitas hexoses e levoglucosanona, entre outras

substâncias. Isto é devido à falta de cristalinidade e cadeias laterais curtas, que se quebram facilmente, resultando em despolimerização e reações de desidratação intramolecular (Greenhalf, 2012).

O ácido acético é formado por clivagem do grupo acetila da estrutura da hemicelulose com libertação simultânea do CO₂ (Stefanidis, 2014). A pirólise da hemicelulose também pode apresentar fenóis e cetonas cíclicas como produtos. Os fenóis são, provavelmente, derivados da clivagem do éster do ácido ferúlico, que pode constituir a hemicelulose, bem como a partir da polimerização em fase gasosa de espécies leves insaturados (Evans, 1987). As cetonas cíclicas são provavelmente derivadas a partir da cadeia principal dos constituintes da hemicelulose por clivagem das ligações O-glicosídicas e subsequente remoção dos grupos hidroxila dos anéis de hemicelulose. Outro importante produto da pirólise térmica de hemicelulose é a hidroxiacetona (Stefanidis, 2014).

Os principais produtos da pirólise térmica da celulose são estruturas de açúcares. O principal açúcar encontrado, levoglucosano (1,6-anidro-β-D-glucopiranos), pode ser obtido a partir de celulose pura. Alguns fenóis simples (moléculas de fenol e fenol com substituintes), cetonas (principalmente cíclicas), aldeídos e alcoóis (Stefanidis, 2014) também são produtos encontrados na pirólise da celulose, também como voláteis leves, (CO, CO₂, metanol, acetaldeído, hidroxiacetaldeído), Anidroglucofuranose (1,6-anidro-β-D-glucofuranose), furanos e ácido acético (Greenhalf, 2012). A decomposição térmica de celulose é mais complexa que a da hemicelulose, com a quebra de ligações começando das cadeias poliméricas antes da quebra de ligações glicosídicas entre os próprios monômeros (Greenhalf, 2012).

Os compostos identificados de pirólise térmica da lignina são compostos quase inteiramente fenólicos, mais complexos do que os fenóis de celulose e hemicelulose, como na maioria fenóis com substitutos metoxi, benzenedíoxi e fenóis polissubstituídos (Stefanidis, 2014), como Catecóis, Vanilinas, guaiacóis, propil-guaiacóis, outros fenóis, hidrocarbonetos aromáticos, entre outros. Também encontram-se como produtos principais da lignina os voláteis leves (Greenhalf, 2012).

As fases preliminares dos estudos de processo de pirólise indicaram que as ligações éter entre as unidades fenilpropano são clivadas, levando de forma eficaz para a repartição dos polímeros de lignina, enquanto que as ligações duplas das cadeias aromáticas são relativamente estáveis e permanecem em grande parte intactas (Kawamoto, 2007).

1.6. Pirólise Catalítica

O bio-óleo a fim de ser utilizado quer como um combustível, ou como uma fonte de produtos químicos valiosos, precisa ter algumas características melhoradas. Hidrotratamento e craqueamento catalítico são métodos muito utilizados para o melhoramento de bio-óleos. Por outro lado, a pirólise, utilizando catalisadores, é um processo em desenvolvimento eficaz para melhorar a qualidade do bio-óleo por uma remoção de oxigênio, aumentando seu poder calorífico e estabilidade química (Samolada, 2000), já na fase de degradação térmica da biomassa.

A estabilização de bio-óleos pode ser conseguida por melhoramento, ou “upgrading” como é conhecido, principalmente com a ajuda de catalisadores durante o processo. Este tipo de processo é chamado comumente de pirólise catalítica. No entanto, as reações catalíticas conduzem geralmente a uma produção adicional de água e de carvão, o que tende a diminuir o rendimento no produto orgânico (Adam, 2006). A busca de um catalisador adequado para o processo de pirólise é o objetivo de muitas atividades de pesquisa.

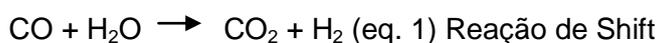
A diferença do processo de craqueamento catalítico para a pirólise catalítica é que na pirólise o catalisador está misturado à biomassa e é minimizada a degradação térmica do bio-óleo (Aho, 2007).

Pirólise catalítica pode ser considerado como um processo em duas etapas, onde o primeiro passo envolve a decomposição térmica, ou craqueamento, da biomassa em vapores de pirólise, para tornar os compostos disponíveis, e o segundo passo envolve reações secundárias dos vapores sobre o catalisador (Mullen, 2011). Alguns grupos de catalisadores são mais utilizados, como as zeólitas e os óxidos metálicos.

O termo zeólita designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos, geralmente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos como contra íons. Consiste de uma rede de poliedros com tetraedros do tipo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ligados por oxigênios comuns, formando as unidades primárias (Braga, 2007). O bio-óleo pode ser melhorado usando zeólitas para reduzir o teor de oxigênio e incrementar sua estabilidade térmica. Várias reações ocorrem durante esse processo incluindo, desidratação, craqueamento, desoxigenação e desidrogenação (Huber, 2006).

Reações de desidratação ocorrem nos sítios ácidos do catalisador, produzindo água e um produto desidratado. O hidrogênio pode ser produzido através da desidrogenação de carboidratos e reação de “shiff” (equação 1) após a decarbonilação das espécies parcialmente desidratadas. Estas reações produzem CO , CO_2 coque e H_2 . Ele pode ser trocado diretamente através das reações de transferências de hidrogênio entre dois hidrocarbonetos ou carboidratos, ou através de duas reações

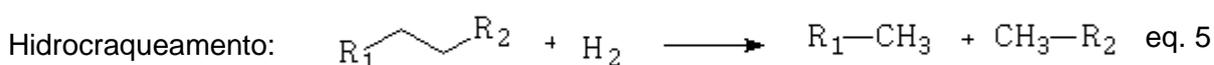
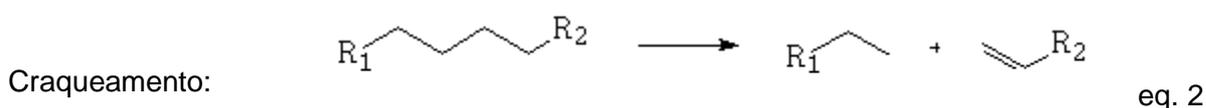
consecutivas de desidrogenação e hidrogenação. As reações de transferências de hidrogênio ocorrem nos sítios ácidos da zeólita. Esta reação envolve tipicamente um doador e um receptor de hidrogênio, formando parafinas e aromáticos (Huber, 2007).

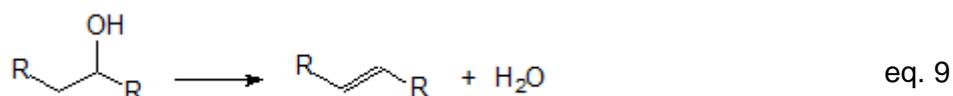
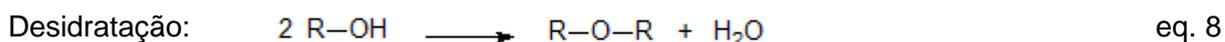
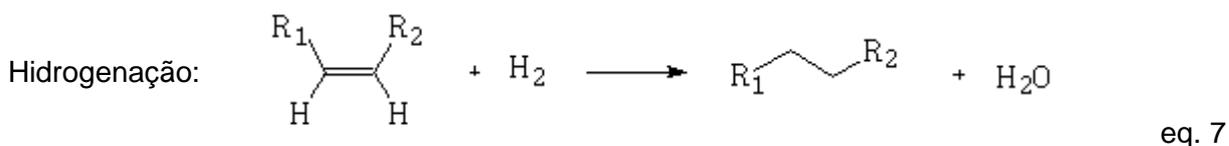


Os óxidos metálicos também são muito utilizados na pirólise. Um óxido é um composto químico binário formado por átomos de oxigênio, um sítio ativo básico, com outro elemento menos eletronegativo. Nas reações de pirólise eles também podem desidrogenar carboidratos (Sels, 2001). O hidrogênio dissociado pode então ser usado em reações de hidrogenação, hidrocraqueamento e hidredesoxigenação. A descarboxilação é uma reação que pode ocorrer na presença de catalisadores básicos, como os óxidos. Descarboxilação é uma etapa importante no acoplamento de duas moléculas de ácidos carboxílicos para formar uma cetona (Sels, 2001), diminuindo a acidez do produto final.

Desidratação, assim como desidrogenação, pode ocorrer em sólidos com um grande número de sítios básicos, sendo a desidrogenação mais favorável. A desidratação provavelmente resulta da interação de um sítio básico com um próton do carbono beta de uma hidroxila para formar um carbânion, seguido da eliminação da hidroxila formando um produto menos oxidado (Aramendía,1996).

A seguir são apresentadas as principais reações que acontecem durante a pirólise, e que podem ser catalisadas por zeólita ou óxido metálico (Massoth, 2006; Yunquan, 2008):





1.7. Bio-óleo

O líquido derivado da pirólise é referenciado na literatura por diferentes nomes, tais como: alcatrão vegetal, óleo de pirólise, líquido de madeira, óleo de madeira, líquido condensado da fumaça, destilado da madeira e alcatrão pirolenhoso (Rocha, 2004), mas o termo bio-óleo é a mais utilizado atualmente.

O bio-óleo de biomassa é uma mistura complexa de compostos orgânicos, apresenta uma cor escura, como apresentado na Figura 7, e a sua composição elementar é aproximada a da biomassa (Rocha, 2004).



Figura 7. Bio-óleo obtido através do processo de pirólise de biomassa

A composição e rendimento dos bio-óleos variam segundo a tecnologia utilizada, assim, produtos com maior massa molar podem ser obtidos a partir de pirólise lenta e produtos com menor massa molar a partir de pirólise rápida. O tipo e características físico-químicas de biomassa também influenciam as características e rendimentos dos líquidos condensados. Moléculas grandes provocam grande viscosidade do bio-óleo, o que dificulta sua aplicação como combustível (Bridgwater, 1999).

O líquido é produzido em temperaturas moderadas (~500 °C) seguido por uma operação de resfriamento rápido. No *trap* de arrefecimento, os compostos de vapor são condensados e podem sofrer reações químicas mesmo após a condensação (García-Perez, 2002). O processo de envelhecimento (oxidação) do óleo é devido principalmente à presença de grande quantidade de compostos orgânicos oxigenados, que são muito reativos. Altas temperaturas, presença de partículas de carvão vegetal, assim como a acidez do meio podem acelerar o envelhecimento do bio-óleo (García-Perez, 2002). Durante o envelhecimento, reações de eterificação e/ou esterificação ocorrem entre compostos que contêm hidroxila, carbonila e grupo carboxila (Diebold, 1997). A água do bio-óleo pode vir da umidade natural da biomassa e de reações de desidratação que ocorrem durante a pirólise (Oasmaa, 1999).

A separação da água do óleo pode ser conseguida por frações condensadas em diferentes temperaturas (Yin, 2013), ou extração líquido-líquido entre as duas fases, aquosa e orgânica. Componentes oxigenados significam alta polaridade e resultam em baixa densidade energética e baixa miscibilidade em combustíveis fósseis que são compostos em sua maioria por hidrocarbonetos e componentes apolares (Yin, 2013). A extração líquido-líquido auxilia na retirada desses componentes altamente polares da fase orgânica.

O bio-óleo, muitas vezes, possui diversos usos por não ter um composto principal, mas sim famílias de compostos (Gómez, 2008). Durante a pirólise da biomassa, vários compostos fenólicos são produzidos, provenientes da lignina. Eles são componentes de alto valor agregado, podendo ser utilizados em combustíveis e resinas (Lu, 2013). Para utilizar determinados produtos de interesse comercial cria-se a necessidade de refino do bio-óleo. O melhoramento destes permite a obtenção de vários produtos como fertilizantes, adesivos, flavorizantes e combustíveis.

2.Objetivos

Este projeto de pesquisa tem como objetivo estudar a pirólise de biomassa lignocelulósica, resíduos de cadeias produtivas de biocombustíveis no Brasil, de bagaço de cana-de-açúcar e torta de prensagem da polpa e casca de macaúba, para a produção de bio-óleo, verificando os rendimentos e a qualidade dos produtos. As pirólises deverão ser catalisadas com óxido de cálcio (CaO), óxido de zinco (ZnO) e zeólita utilizada no processo craqueamento catalítico durante o refino petróleo, *Fluid Catalytic Cracking* (FCC), visando a obtenção de um bio-óleo de melhor qualidade como combustível (“upgrading”).

São apresentados como objetivos específicos:

1. Empregar bagaço de cana-de-açúcar e torta de polpa e casca de Macaúba na pirólise em escala de bancada, visando obter bio-óleo, com a utilização de catalisadores;
2. Avaliar o rendimento dos produtos no processo;
3. Caracterizar os bio-óleos em relação às suas propriedades físico-químicas;
4. Avaliar os produtos voláteis obtidos via TG-FTIR das biomassas com a utilização de catalisadores;
5. Avaliar os produtos voláteis através da pirólise das biomassas com a utilização de catalisadores através da técnica de Py-CG/MS;
6. Avaliar, através da técnica de GCxGC/TOF-MS, os componentes dos bio-óleos obtidos frente às funções orgânicas pertencentes;
7. Comparar a utilização dos catalisadores no processo de pirólise empregado.

3. Parte Experimental

3.1. Biomassas

3.1.1. Bagaço de Cana-de-Açúcar

A amostra de bagaço de cana-de-açúcar foi gentilmente cedida pela empresa Total Agroindústria Canavieira S/A, da cidade de Bambuí - Minas Gerais e se refere à safra do primeiro semestre de 2012. A Figura 8 mostra o bagaço utilizado no estudo. O bagaço de cana foi moído, em um moinho de facas, de modo a obter um tamanho de partícula menor e mais homogêneo. Secou-se o bagaço em estufa a uma temperatura de 100°C para retirar a provável umidade presente na amostra.



Figura 8. Bagaço de cana-de-açúcar utilizado no trabalho

3.1.2. Torta de Polpa e Casca de Macaúba

A amostra de torta de prensagem de polpa e casca de macaúba foi cedida pela Associação dos Macaubeiros de Montes Claros, também no estado de Minas Gerais e se refere à safra do primeiro semestre de 2013. A Figura 9 mostra a torta de macaúba utilizada no projeto. Assim como o bagaço, a torta de prensagem também foi moída em um moinho de facas.



Figura 9. Torta de polpa e casca de macaúba utilizada no trabalho

A análise elementar das biomassas e seus poderes caloríficos foram determinados e serão apresentados na seção de resultados.

3.2.Catalisadores

Os óxidos utilizados no processo são reagentes sólidos e referenciados na literatura de pirólise como catalisadores.

3.2.1.Óxido de Cálcio

Foi utilizado no trabalho o óxido de cálcio P.A da marca Vetec de massa molar 56,08 e teor mínimo de 95,0%.

3.2.2.Óxido de Zinco

Foi utilizado o óxido de zinco P.A da marca Synth de massa molar 81,39 e teor mínimo de 99,0%.

3.2.3.FCC

O catalisador FCC foi produzido na Fábrica Carioca de Catalisadores e apresenta as seguintes especificações: óxido de sílica: 2,0 a 60% (m/m), zeólita: 5 a 45% (m/m), óxido de alumínio 25 a 60% (m/m) e Caulim: 10 a 45% (m/m).

3.3.Análise Termogravimétrica acoplada a Infravermelho (TG-FTIR)

Amostras de bagaço de cana-de-açúcar (BAG) e misturas de BAG com os catalisadores ZnO, FCC e CaO foram submetidas a tratamento térmico em uma termobalança. As amostras de torta de polpa e casca de macaúba (MAC) e misturas de MAC com os catalisadores CaO e FCC também foram submetidas ao tratamento

térmico. As misturas biomassa/catalisador foram preparadas na proporção de 5% (m/m) de catalisador.

Após a preparação, as amostras foram transferidas, individualmente, para um cadinho de alumina, o qual foi inserido em uma termobalança (NETZSCH STA 204) instalada no Departamento de Física, Química e Biologia na Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP). A amostra foi submetida ao tratamento térmico, com temperaturas entre 25 a 900 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹). Medidas simultâneas de TG e a detecção de gases evoluídos durante a pirólise das amostras foram obtidas em um equipamento TG-FTIR. Os gases gerados durante a pirólise destas amostras seguiram da termobalança, para o espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR (BRUCKER, model Vector 22) com um detector DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate). Cada espectro de infravermelho foi obtido numa faixa de comprimento de onda de 400 - 4000 cm⁻¹ a partir de 32 varreduras e com resolução de 4 cm⁻¹.

3.4. Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa associada a espectrometria de Massas (Py-GC/MS)

Foi realizado um estudo com a técnica de micropirólise (Py) acoplada à cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas (GC/MS) para pirolisar o bagaço de cana-de-açúcar e a torta de polpa e casca de Macaúba em presença e ausência de catalisadores e, simultaneamente, detectar os produtos voláteis gerados. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Utilizou-se um pirolisador do tipo microforno da Shimadzu, modelo Pyr A-4 acoplado GC/MS Shimadzu, modelo PQ5050A com modo de ionização por impacto de elétrons de 70 eV e faixa de varredura entre 40 e 800 u.m.a. A pirólise foi realizada a uma temperatura de 500 °C utilizando-se gás hélio como gás inerte (1 mL min⁻¹). A quantidade de amostra usada foi em torno de 100 µg. Os catalisadores, CaO, ZnO e FCC, para o bagaço, e CaO e FCC, para a torta de macaúba, foram utilizados em um teor de 10% (m/m). A análise por cromatografia gasosa foi realizada com uma coluna RTX-5 com comprimento de 30 m, espessura de 0,25 µm e diâmetro de 0,25 mm e uma razão de SPLIT de 1:100. A temperatura inicial da coluna foi 40 °C sendo aquecida a uma taxa de 4 °C min⁻¹ até 300 °C, onde permaneceu por 40 minutos. A temperatura utilizada no detector foi de 290 °C e o espectrômetro de massas operou no módulo SCAN de 50 a 600 Daltons. A Tabela 2 apresenta as condições cromatográficas empregadas no experimento.

Tabela 2. Condições adotadas na Cromatografia Gasosa dos voláteis gerados na pirólise das biomassas

Parâmetros	Condições
Coluna	RTX-5 30 m x 0,25 µm x 0,25 mm
Razão de SPLIT	1:100
Rampa de aquecimento	4°C min ⁻¹ até 300 °C, permanecendo por 40 minutos
Temperatura Injetor	100°C
Temperatura Detector	290 °C

A identificação dos compostos foi feita por meio da comparação dos espectros de massas obtidos das amostras com os espectros existentes no banco de dados da literatura do software. A quantificação foi baseada nas áreas dos picos, considerando a área total, soma de todos os picos, como 100%.

A Figura 10 representa o sistema de pirólise acoplada a GC/MS empregado no trabalho.

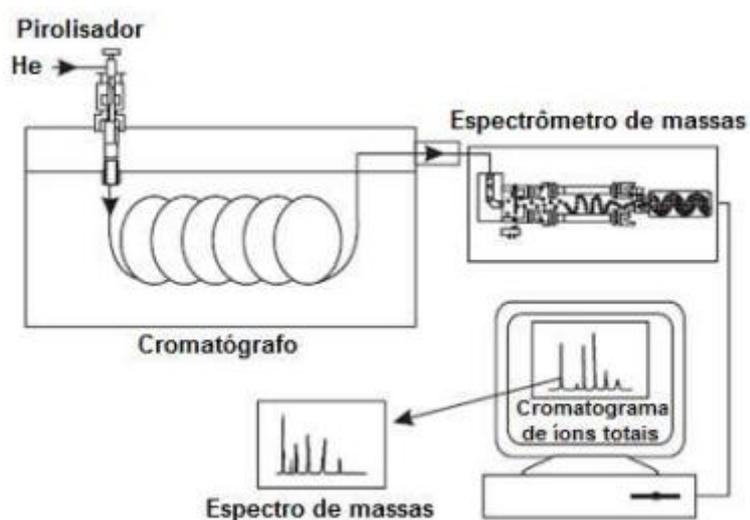


Figura 10. Pirolisador do tipo microforno acoplado a um cromatógrafo a gás associado a um espectrômetro de massas

3.5. Pirólise em Forno Tubular- Escala de Bancada e Secagem do Bio-óleo Recuperado

Para a obtenção do bio-óleo, amostras de bagaço de cana-de-açúcar (BAG) e torta de polpa e casca de Macaúba (MAC) foram submetidas a um processo de pirólise. As pirólises foram realizadas na presença e ausência de catalisador. Os catalisadores CaO, ZnO e FCC foram utilizados nas proporções de 5, 10, 15, 20 e 25% (m/m) misturados ao BAG. Os catalisadores CaO e FCC também foram utilizados nas mesmas proporções e misturados ao MAC. As amostras foram pesadas na balança analítica, marca Shimadzu modelo AY220, e misturadas mecanicamente para homogeneizar os sistemas biomassa/catalisador.

As pirólises foram realizadas em um Forno Tubular Fortelab modelo FT 1200 H/V em aço inoxidável e com um diâmetro interior de 6 cm, e comprimento de 45 cm (Figura 11 (a)), construído especialmente para o desenvolvimento desta dissertação, já que inicialmente não existia, no laboratório onde o trabalho foi realizado, um equipamento capaz de desempenhar as pirólises desejadas.

As pirólises foram feitas nas seguintes condições: razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ onde permaneceu por 30 minutos, para retirada da umidade das biomassa, em seguida aqueceu-se, a uma razão de $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até a temperatura final de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ que foi mantida por 60 minutos. As amostras foram colocadas em uma “gaiola tubular” feita de tela metálica (aço) (Figura 11 (b)), que foi inserida no forno. As duas extremidades do tubo foram presas por dois flanges de aço. No flange da parte de baixo do forno foi conectada uma mangueira para a entrada de nitrogênio, fazendo-se uma purga de 10 minutos a um fluxo de 500 mL min^{-1} . No flange de cima foi conectada outra mangueira para a saída do gás de purga e para os gases expelidos na reação, sendo esta conectada a um *trap* em banho de gelo para recuperação dos condensáveis. Os gases não condensáveis (GNC) foram considerados às diferenças de massa entre a biomassa e os produtos, líquido e sólido, obtidos no processo. Após resfriamento do forno, os carvões obtidos foram removidos retirando-se a “gaiola” metálica de dentro do forno. O perfil de temperatura no reator foi medido com dois termopares, um disposto verticalmente no centro do forno tubular e outro disposto horizontalmente na zona de aquecimento e parte externa do tubo, próximo às resistências. O controle do aquecimento foi feito através de um computador que continha o software de comando do forno. O experimento foi realizado pelo menos três vezes para cada sistema.

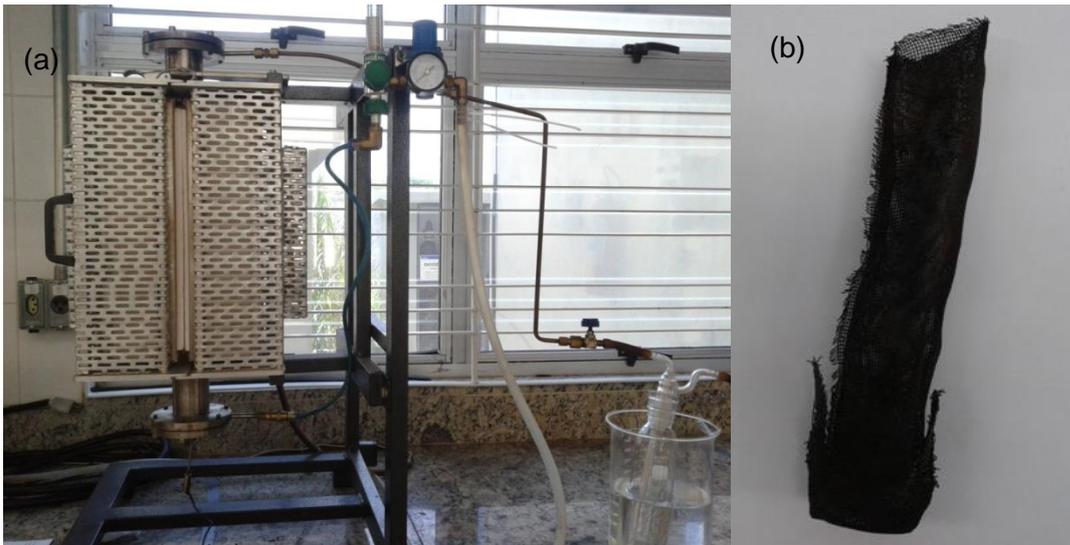


Figura 11. (a) Forno tubular onde foram realizadas as pirólises, (b) malha metálica móvel usada como suporte para as amostras.

No trap de arrefecimento obteve-se o produto líquido do processo, conhecido como licor pirolenhoso, que é a soma das frações aquosa e orgânica obtidas no processo. Após as pirólises foram realizadas extrações líquido-líquido para retirada da água do licor pirolenhoso. Foram adicionados, em um funil de decantação, 5mL de cada amostra e 4 mL de diclorometano. Este procedimento foi repetido três vezes, sendo a fase orgânica considerada como bio-óleo. Nas alíquotas orgânicas foram adicionados, aproximadamente, quatro gramas de sulfato de sódio anidro, para remoção da umidade residual. Após esse procedimento, a amostra foi filtrada através de papel filtro com poros de 25 μm e coletada em um béquer. O solvente contido na amostra foi evaporado a temperatura ambiente. Todas as análises posteriores, com exceção do teor de água e acidez, foram realizadas após a extração da água no sistema.

A Figura 12 representa um fluxograma simplificado do processo de pirólise realizado para obtenção do bio-óleo.

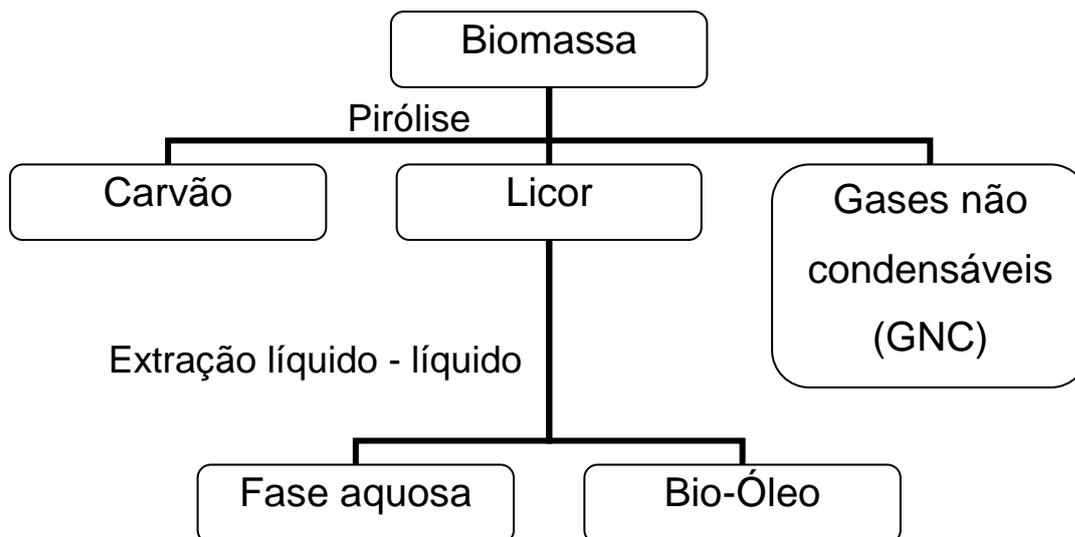


Figura 12. Processo de pirólise para obtenção do bio-óleo

3.5.1. Rendimento das Pirólises

Os rendimentos dos bio-óleos e dos carvões obtidos foram calculados de acordo com a massa de biomassa inserida no forno antes da realização da pirólise e a massa dos produtos no final da reação. Como os experimentos foram realizados em triplicata, fez-se a média do rendimento final.

As biomassas foram pesadas em um béquer antes das pirólises. Os bio-óleos obtidos foram pesados no *trap* onde eram recuperados após a pirólise e o peso foi corrigido pela diferença da massa do *trap* antes e após o procedimento. Os carvões, contidos na malha metálica, foram transferidos para um béquer onde foram pesados.

Os cálculos de rendimentos estão apresentados nas equações de 11 a 14 onde os valores são dados em porcentagem mássica.

$$\text{Rendimento do licor (\% m/m)} = M_L \text{ (g)} / M_B \text{ (g)} \times 100 \quad \text{eq. 11}$$

$$\text{Rendimento do bio-óleo (\% m/m)} = \text{Rendimento do licor} - \text{Teor de umidade} \quad \text{eq. 12}$$

$$\text{Rendimento do resíduo (\% m/m)} = M_R \text{ (g)} / M_B \text{ (g)} \times 100 \quad \text{eq. 13}$$

$$\text{Rendimento do carvão (\%m/m)} = \text{Rendimento do resíduo} - \text{Porcentagem utilizada de catalisador} \quad \text{eq. 14}$$

Onde: M_L = Massa do licor pirolenhoso

M_B = Massa da biomassa

M_R = Massa do resíduo

3.5.2. Análise Elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos bio-óleos obtidos nas pirólises foram analisados usando um aparelho Elemental Analyzer 2400 CHN Perkin-Elmer Series II – USA, da USP de São Paulo. O teor de oxigênio foi calculado por diferença, não considerando outros elementos que possam estar presentes em menores quantidades.

3.5.3. Teor de Umidade

O teor de umidade foi obtido no equipamento Karl Fischer coulométrico 808 Titrand, da Metrohn, conforme a norma ASTM E203. As análises foram realizadas em triplicata.

3.5.4. Índice de Acidez (IA)

A determinação do índice de acidez (IA), dado em mg KOH g⁻¹ do óleo, foi realizada por titulação colorimétrica, segundo as normas do Instituto Adolfo Lutz (Instituto Adolfo Lutz, 2008) utilizando solução aquosa de NaOH 0,1 mol L⁻¹ padronizada com solução de biftalato de potássio e utilizando solução alcoólica 1% m/v de fenolftaleína como indicadora. Cerca de 2 g de amostra foram pesadas e solubilizada em uma mistura 2:1 (v/v) de éter etílico: etanol. O resultado foi calculado conforme equação 15. As análises foram realizadas em triplicata.

$$IA = 56,1 \times (V_a - V_b) \times C_{NaOH}/m \quad \text{eq. 15}$$

Onde: 56,1 é a massa molar do KOH,

V_a é o volume em mL da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação da amostra,

V_b é o volume em mL da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação do branco,

C_{NaOH} é a concentração real do NaOH padronizado,

m é a massa pesada da amostra em gramas.

3.5.5. Espectroscopia de Infravermelho

Os bio-óleos obtidos foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio para determinação dos grupos orgânicos em amostras de bio-óleo utilizando um equipamento ARIS-ZONE ABB Bomem_MB Series, com 32 leituras e resolução de 4 cm⁻¹ em célula de diamante.

3.5.6. Poder Calorífico

O poder calorífico superior e inferior foi determinado por calorimetria segundo ABNT NBR 8628 (ABNT, 1984) em calorímetro adiabático PARR, modelo 1241. As análises foram realizadas em triplicata.

Como fonte de pequena quantidade de energia para iniciar o processo de queima da amostra, utilizou-se um fio metálico, mostrado na Figura 13, de modo que a energia associada a sua queima deve ser descontada nos cálculos ao final do ensaio.



Figura 13. Fio metálico utilizado para ignição no experimento do poder calorífico

Utilizaram-se as equações 16, 17 e 18 para as determinações do poder calorífico.

$$\text{PCS (cal g}^{-1}\text{)} = [\text{Ccal (Tf - Ti)} - \text{Cal (fio)}] / M_A \quad \text{eq. 16}$$

$$\text{PCI (cal g}^{-1}\text{)} = \text{PCS} - 50,68 \times (\%H) \quad \text{eq. 17}$$

$$\text{PCS (MJ kg}^{-1}\text{)} = \text{PCS (ca lg}^{-1}\text{)} \times 4,1868/1000 \quad \text{eq. 18}$$

Onde Ccal é capacidade calorífica, em calorias, do calorímetro, que para o calorímetro usado é de 2405 cal g⁻¹.

Tf e Ti são as temperaturas final e inicial, em graus Celsius, respectivamente;

Cal (fio) é a correção da quantidade de calorias associadas à queima do fio metálico;

M_A é a massa pesada da amostra;

%H é o percentual de hidrogênio na amostra, determinado pela análise elementar.

3.5.7. Cromatografia Gasosa Bidimensional acoplada a Espectrometria de Massas (GC-GC/TOF-MS)

A cromatografia gasosa bidimensional (GCxGC) utiliza, seqüencialmente, duas colunas cromatográficas, de forma que todo o efluente da primeira coluna é conduzido para a segunda através de um modulador (Muhlen, 2006). A combinação de duas colunas cromatográficas leva a um significativo aumento de seletividade. Tal característica torna essa técnica extremamente útil para análise de amostras complexas, como o bio-óleo de pirólise biomassa. O sistema usado para estas análises pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS em Porto Alegre.

Empregou-se um detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GCxGC/TOFMS) Leco Pegasus IV com modo de ionização por impacto de elétrons de 70 eV e faixa de varredura entre 45 e 450 u.m.a. O cromatógrafo utilizado foi o modelo Agilent 6890N. A separação cromatográfica na primeira dimensão foi realizada por uma coluna do tipo DB-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 μm), apolar. A coluna utilizada na segunda dimensão é do tipo DB-17 (2 m x 0,18 mm x 0,18 μm), de polaridade média.

Foi empregado um modulador criogênico de quatro jatos e dois estágios, refrigerado com vapor de nitrogênio resfriado com nitrogênio líquido. Foi utilizado o gás de arraste Hélio ($1,2 \text{ mL min}^{-1}$) e a injeção do bio-óleo, 1 μL , em uma razão de split de 1:100. As condições cromatográficas utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Condições cromatográficas adotadas nas análises de GCxGC/MS dos bio-óleos obtidos nas pirólises

Parâmetros	Condições
Colunas	1ª D: DB-5 - 60 m x 0,25 mm x 0,25 μm 2ª D : DB-17 - 2 m x 0,18 mm x 0,18 μm
Razão de SPLIT	1:100
Rampa de aquecimento 1ª Coluna	50°C por 4 minutos 2°C min^{-1} até 280°C por 30 minutos
Rampa de aquecimento 2ª Coluna	60°C por 4 minutos 2°C min^{-1} até 290°C por 30 minutos
Temperatura Injetor	280 °C
Temperatura Detector	340 °C
Modulador	Criogênico de quatro jatos
Duração entre os Jatos	Quente: 2,4s, Frio: 0,6s

Os processamentos de dados foram realizados com o auxílio do Software ChromaToF (Leco, versão 3.32) no Departamento de Química da UFMG. Os compostos foram identificados através da comparação dos espectros de massas obtidos e comparados com os da biblioteca do software. O tempo de retenção dos produtos também foi levado em consideração para uma identificação adicional do composto. A quantificação foi baseada nas áreas dos picos, considerando a área total, como a soma de todos os picos perfazendo 100%.

4. Resultados e discussão

4.1. Biomassas

A análise elementar das biomassas e seus poderes caloríficos superiores (PCS) em base seca estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Características físico-químicas das biomassas utilizadas no trabalho

Biomassa	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)*	PCS (MJ Kg ⁻¹)
Bagaço de cana-de-açúcar	45,00	5,94	0,47	48,59	18,34
Torta de Polpa e Casca de Macaúba	47,39	7,41	1,64	43,56	20,22

*- Calculado por diferença

Observa-se que o bagaço de cana encontra-se ligeiramente mais oxigenado e com menor poder calorífico quando se comparado à torta de macaúba. Espera-se com isso que os bio-óleos obtidos também se difiram na composição, apresentados na Tabela 4, de acordo com a biomassa empregada na pirólise.

4.2. Análise Termogravimétrica acoplada a Infravermelho (TG-FTIR)

4.2.1. Bagaço de Cana

As curvas de TG e DTG para o bagaço de cana-de-açúcar sem a utilização de catalisadores e com as misturas de ZnO, CaO e FCC estão mostradas na Figura 13.

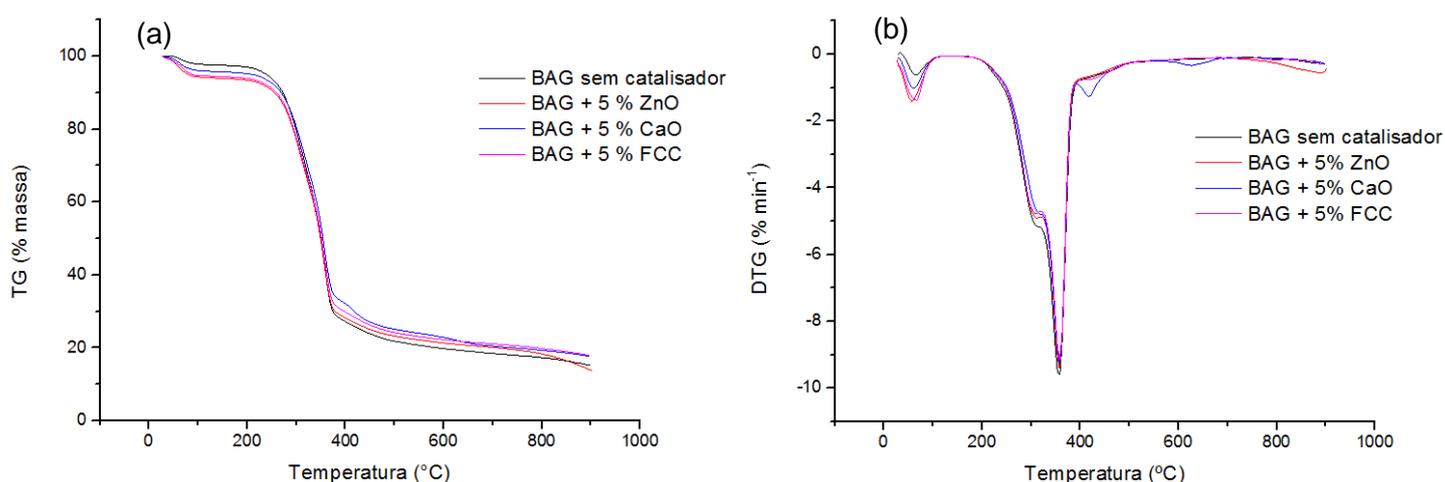


Figura 13. Curvas (a) TG e (b) DTG do bagaço de cana e das misturas BAG + catalisadores

Pode-se observar nessas curvas um primeiro estágio de perda de massa em uma faixa de temperatura de 50 a 110°C. A pequenas diferença entre as curvas está

relacionada à umidade da amostra, o que pode estar relacionada ao armazenamento e manuseio de cada amostra, além das características de cada uma no que tange ao processamento. A análise termogravimétrica mostrou que a secagem realizada anteriormente na amostra não foi eficiente para retirada completa da umidade do bagaço. A Tabela 5 apresenta as principais perdas de massa, nas diferentes temperaturas, apresentadas pelas curvas TG das amostras analisadas.

Tabela 5. Perdas de massa obtidas das curvas TGs das amostras de bagaço de cana

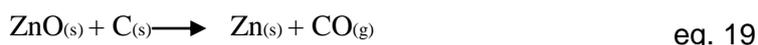
Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (% m/m)
BAG		2,1
BAG + 5% CaO	50-100	3,8
BAG + 5% ZnO		5,4
BAG + 5% FCC		5,3
BAG		58,2
BAG + 5% CaO	Até 400	61,8
BAG + 5% ZnO		56,9
BAG + 5% FCC		60,2
BAG		84,8
BAG + 5% CaO	Até 900	82,4
BAG + 5% ZnO		86,2
BAG + 5% FCC		82,4
BAG		84,8

Para a curva TG do BAG sem a utilização de catalisadores observa-se que a degradação térmica foi pronunciada entre 290 a 410°C. Acima de 400°C o material remanescente se degradou de forma gradual até 900°C, não observando uma grande diferença nas faixas de temperaturas de maior degradação e nas quantidades totais de perda de massa nessas faixas de temperatura para os diferentes catalisadores utilizados.

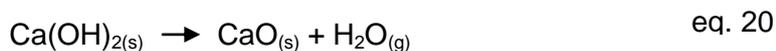
Os estágios de perda de massa relativos às amostras estão diretamente relacionados à degradação térmica da hemicelulose, celulose e lignina, que constituem a biomassa lignocelulósica. A hemicelulose, devido ao seu caráter fortemente amorfo, decompõe-se em uma faixa de temperatura de 200 a 260°C, a

celulose degrada-se entre 240 e 260°C e a lignina, que apresenta uma estrutura altamente aromática e polimerizada, decompõe-se termicamente em uma faixa de temperatura mais alta, de 280 a 460°C (Yao, 2008). Para o bagaço de cana observam-se todas essas degradações, hemicelulose, celulose e lignina, em sua curva termogravimétrica, com eventos sobrepostos, conforme mostra a Figura 13 (a).

Por ser o componente mais estável, a lignina se transforma basicamente na própria estrutura de carbono ou carvão (Rocha, 2004), formando um resíduo sólido, juntamente com as cinzas e os catalisadores termicamente mais estáveis, no final da degradação térmica na curva TG. As porcentagens de carbonos residuais obtidas foram 15,2% para o BAG sem catalisador 17,6% para o BAG + CaO, 13,8% para o BAG + ZnO e 17,6% BAG + FCC. A degradação do bagaço utilizando ZnO gerou um menor resíduo, em temperaturas superiores a 800 °C, fato esse que pode ser atribuído à reação de redução do zinco pelo carbono gerado no processo, com produção de monóxido de carbono como é mostrado no trabalho de Maciel (Maciel, 2012) e na equação 19:



Pelas curvas DTG observa-se que o maior sinal, relacionado à maior perda de massa, está ligado à degradação da celulose e da lignina. Todos os sinais das três amostras encontram-se em faixas de temperatura muito próximas, entre 300 e 400°C. Um ombro da curva à esquerda deste sinal corresponde à decomposição da hemicelulose e ao início da degradação da celulose. A decomposição da lignina ocorre em uma taxa lenta em um amplo intervalo de temperatura e não pode ser separada da decomposição dos polissacarídeos (Oudia, 2007). As curvas TG e DTG para o bagaço de cana com a utilização de CaO apontaram uma outra perda de massa diferente dos outros dois sistemas, na faixa de 400 a 450°C. Isto é devido à degradação térmica do catalisador, que está normalmente na forma de hidróxido de cálcio, por ser higroscópico e reativo. Próximo de 400-420 °C há a decomposição do hidróxido com geração do óxido, conforme mostra a equação 20.



Esses resultados apresentados pelas curvas termogravimétricas do bagaço de cana-de-açúcar sugerem que a pirólise a ser realizada não poderá ser muito diferente da faixa de temperatura de maior degradação térmica do bagaço, para se obter maior rendimento do produto líquido gerado. Ela deverá ser realizada em temperaturas na faixa de 400 até 500 graus centígrados.

Os espectros 3D de Infravermelho dos produtos voláteis gerados nas TG's dos quatro sistemas, bagaço de cana-de-açúcar (a) e misturas do BAG com ZnO (b), CaO (c) e FCC (d) são apresentados na Figura 14.

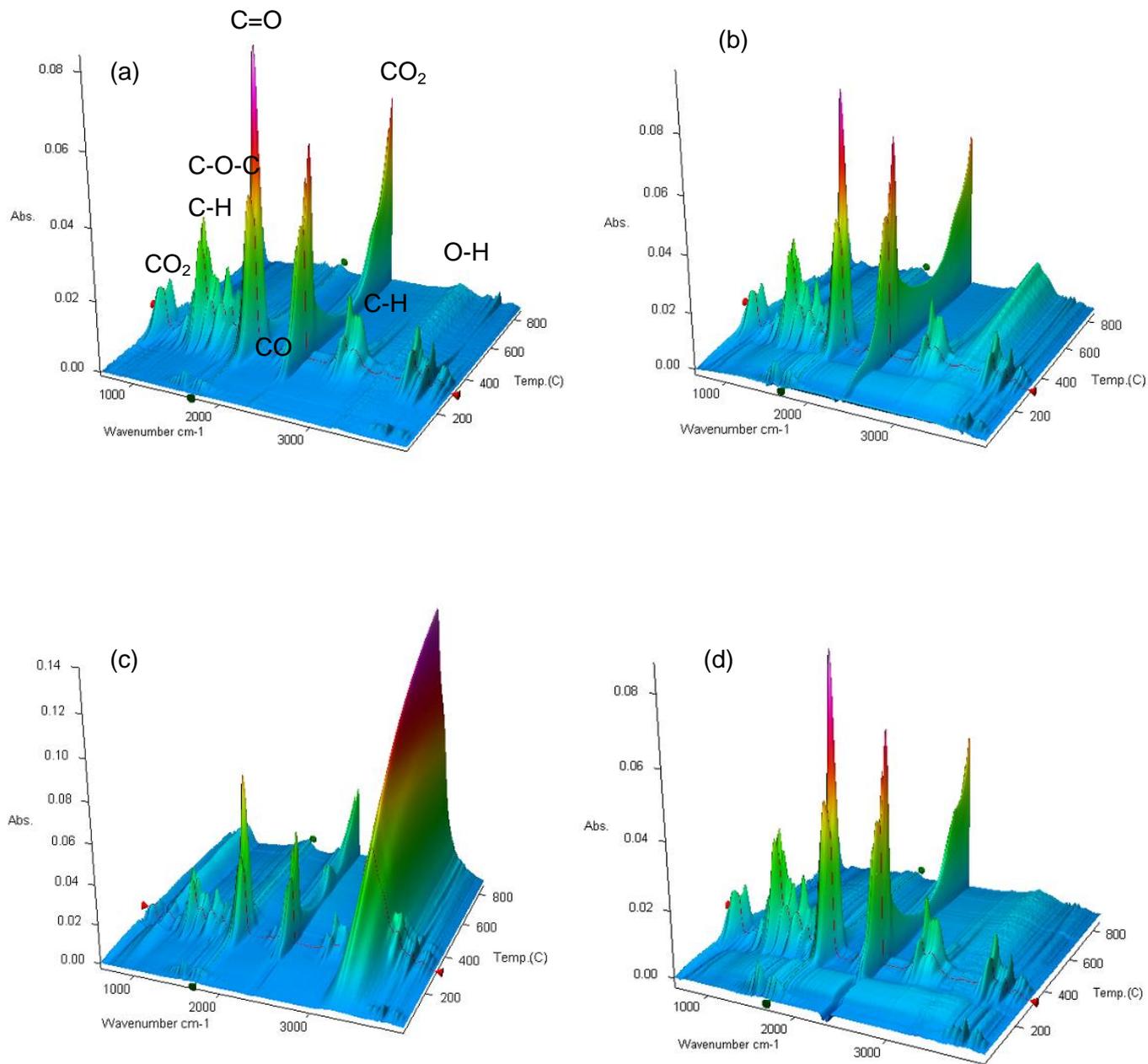


Figura 14: Espectros em 3D (TG-FTIR) dos produtos gasosos gerados durante a degradação do (a) BAG (b) BAG + 5% de ZnO (c) BAG + 5% de CaO (d) BAG+ 5% de FCC

Ao se observar na Figura 14 pode-se perceber que o sistema BAG + CaO (figura 14(c)) foi a que mais diferiu das outras amostras com sinal bem intenso acima de 3000 cm^{-1} . As amostras BAG e BAG+ FCC (Figura 14 (a) e (d)) são as mais parecidas. A amostra BAG + ZnO, Figura 14 (b), difere um pouco da amostra BAG, especialmente devido à banda, um pouco mais intensa, localizada em comprimento de onda acima de 3000 cm^{-1} .

Para o bagaço de cana-de-açúcar sem a utilização dos catalisadores (a) pode-se identificar várias bandas de absorção na temperatura de 331°C (seta vermelha nos gráficos). Observam-se bandas referentes a compostos orgânicos como nos intervalos de número de onda de $1680\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ onde há uma grande absorção relativa à carbonila (C=O) de cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. A liberação de compostos orgânicos foi, sobretudo, a menores temperaturas, inferiores a 400°C , que se relacionam ao pico de máxima degradação obtido pela DTG. As bandas de absorção centradas em torno de 2360 cm^{-1} e 2100 cm^{-1} correspondem a dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO) respectivamente, que são gases gerados durante a pirólise de biomassas lignocelulósicas, principalmente causada pelo craqueamento e reforma de grupos funcionais de carbonila (C=O) e carboxila (COOH). As bandas de $650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ também são atribuídas ao CO_2 . Também podem existir alguns gases que são indetectáveis usando FTIR, tais como H_2 . Nos intervalos de número de onda de $3400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ e $1200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ as bandas de absorção correspondem ao estiramento de hidroxila (O-H), possivelmente relativo à água na fase gasosa. Aparecem bandas de absorção entre 2800 e 3200 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de ligação carbono-hidrogênio (C-H) de alcanos presentes também na região entre $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. Em 1200 cm^{-1} também podem ser sinais característicos de ligações C-O-C de éteres.

Com um aumento da temperatura de degradação não se observa o aparecimento dos muitos compostos voláteis, identificando-se apenas as bandas de absorção centradas em torno de 2360 cm^{-1} e 2100 cm^{-1} , que correspondem ao CO_2 e ao CO, que ainda estão sendo gerados. Há também o aparecimento de uma banda em $3600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída à sinais vibracionais de O-H de H_2O .

Quando se compara o espectro de infravermelho das misturas do bagaço de cana com o catalisador CaO, observa-se uma redução das bandas correspondentes a muitos compostos orgânicos na temperatura de 331°C . Para o espectro de BAG/ZnO (b) observa-se que a banda entre $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, muito característica de estiramento C=O, não apresentou uma diminuição significativa, mas houve um aumento na banda de O-H de água, CO_2 e CO, sugerindo que os compostos orgânicos tenham se

transformado nestas espécies. Os picos que aparecem na faixa de 3600-4000 cm^{-1} em maiores temperaturas, acima de 600°C, podem ser atribuídos às bandas de absorção de alongamentos vibracionais de O-H de água em fase gasosa.

Para o espectro correspondente à mistura BAG/CaO (c) observa-se uma redução da absorção das bandas entre 1680-1800 cm^{-1} que correspondem ao grupo carbonila e das bandas em 2360 cm^{-1} e 2100 cm^{-1} correspondentes a CO_2 e CO, respectivamente, na temperatura de 331°C. Alguns estudos (Udomsirichakorn, 2014) indicam que o CaO ajuda a capturar o CO_2 do sistema, formando CaCO_3 (equação 21).



Além disto, observa-se um aparecimento, em várias temperaturas, de uma banda larga de alta absorção entre 3200-3400 cm^{-1} corresponde ao grupo O-H de água condensada, indicando que o oxigênio presente na biomassa pode ter sido retirado na forma de água com a degradação térmica do bagaço.

Para o espectro da mistura BAG/FCC (d) observa-se que a banda entre 1600-1800 cm^{-1} , característica de estiramento C=O, não diminuiu significativamente na temperatura de 331 °C. A banda relativa à ligação O-H de água apareceu com menor intensidade em temperaturas mais altas, indicando que o FCC, na proporção utilizada, não favorece reações de desidratação no processo. As bandas relacionadas aos compostos orgânicos não diferiram muito do espectro do bagaço sem a utilização de catalisadores. Sugere-se que o FCC não tenha sido muito eficiente na desoxigenação dos voláteis gerados na pirólise na proporção, 5% (m/m), em que o experimento foi realizado.

4.2.2. Torta de Polpa e Casca de Macaúba

As curvas de TG e DTG para a torta de macaúba sem a utilização de catalisadores e com as misturas de CaO e FCC estão mostradas na Figura 15.

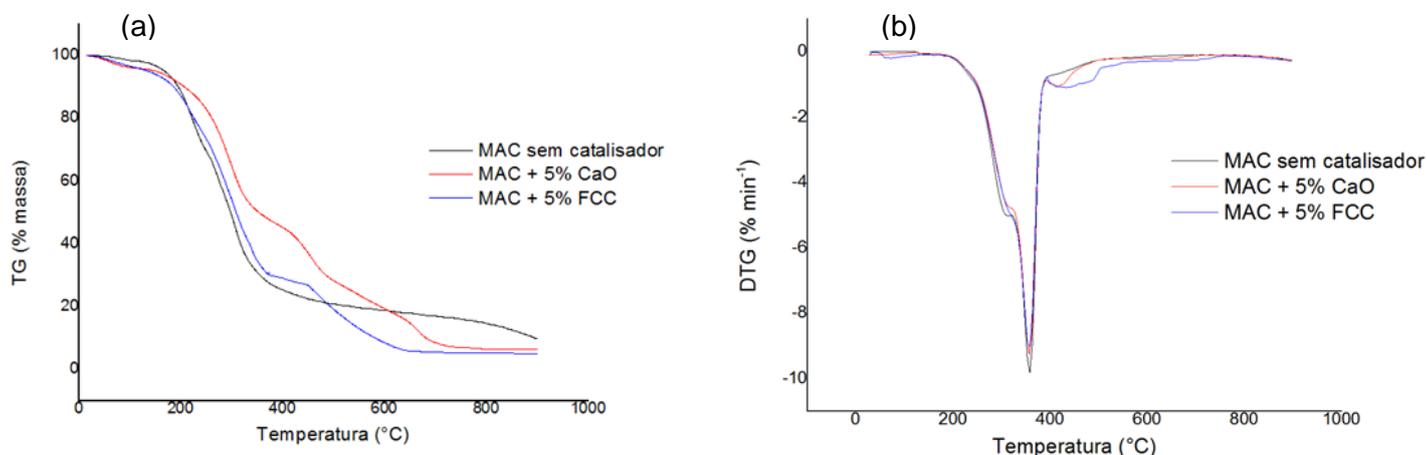


Figura 15. Curvas (a) TG e (b) DTG da torta de macaúba e das misturas MAC + catalisadores

Pode-se ressaltar por essas curvas, diferentemente das curvas do bagaço de cana, as amostras de macaúba não apresentaram um estágio de perda de massa na faixa de temperatura de 50 a 110°C referente à água contida na amostra e que o processo de secagem foi satisfatório para essa biomassa.

Para a curva TG da MAC sem a utilização de catalisadores observa-se que a degradação térmica foi pronunciada entre 290 a 410°C. Até 900°C a torta se degradou de forma gradual gerando mais resíduo carbonoso que as amostras catalisadas.

Os estágios de perda de massa relativos às amostras de torta de macaúba também se relacionam à degradação térmica da hemicelulose, celulose e lignina, como no caso do bagaço de cana, por ser uma biomassa lignocelulósica. As principais perdas de massa obtidas para as amostras de torta de macaúba estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Perdas de massa obtidas das curvas TGs das amostras de torta de macaúba

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (% m/m)
MAC		74,1
MAC + 5% CaO	Até 410	53,9
MAC + 5% FCC		70,6
MAC		90,3
MAC + 5% CaO	Até 900	93,7
MAC + 5% FCC		95,1

Na curva TG para o MAC com o CaO observa-se que a degradação da amostra não foi muito pronunciada, na faixa de temperatura de 290-410 °C, onde as outras amostras apresentaram grande degradação. Houve outra perda significativa de massa, em 420 °C, como mostrada na curva DTG. Essa degradação, assim como ocorreu com a mistura BAG + CaO, possivelmente está relacionada à degradação térmica do catalisador, que está na forma inicial de Ca(OH)_2 . Até a temperatura de 600 °C a amostra se decompôs 80,72%, indicando que a utilização deste catalisador levou a um mesmo teor de resíduo carbonoso + CaO similar ao teor de resíduo carbonáceo para a amostra não catalisada.

Na curva TG da mistura MAC + FCC nota-se que até a temperatura de 410°C a amostra degradou-se de forma acentuada e após essa temperatura a amostra começa

a se decompor mais lentamente. Possivelmente essa deterioração esteja ligada à degradação do carbono produzido, em menor quantidade que as demais amostras.

O resíduo (carbono + catalisador, quando for o caso) para o MAC sem a utilização de catalisador foi 9,7%, para a mistura MAC + CaO essa porcentagem foi de 6,3% e para a mistura MAC + FCC os resíduos apresentaram uma porcentagem de 4,9%. O catalisador FCC pode ter degradado as unidades aromáticas da lignina, não gerando, praticamente, carvão, ficando como resíduo só o material inorgânico referente ao catalisador. Com base nessas porcentagens pode-se concluir que os catalisadores foram eficazes na degradação da biomassa, em especial na degradação da lignina, componente mais estável.

Os resultados apresentados pelas curvas termogravimétricas da torta de macaúba indicam que a pirólise também deverá ser realizada em uma faixa de temperatura entre 400 e 600 °C. Como a TG do bagaço de cana mostrou uma faixa de temperatura de maior degradação de 400 a 500 °C foi escolhida a temperatura de 500 °C para realização das pirólises das biomassas para uma maior recuperação de condensáveis orgânicos. A maior formação de produtos líquidos na pirólise provavelmente está diretamente ligada à constituição da biomassa lignocelulósica, hemicelulose, celulose e lignina, que apresenta maior degradação nessa faixa de temperatura.

A realização da análise dos voláteis gerados por FTIR não foi obtida para as amostras de torta de macaúba, uma vez que não foi possível ter acesso ao equipamento da UNESP-SP para este conjunto de amostras.

4.3. Pirólise acoplada a Cromatografia Gasosa associada a espectrometria de Massas (Py-GC/MS)

4.3.1. Bagaço de Cana

A técnica de Py-CG/MS é importante para caracterizar polímeros naturais, como a lignina e polissacarídeos, pois ela pirolisa, separa e caracteriza os componentes voláteis derivados da pirólise da biomassa lignocelulósica. Embora seja uma técnica em escala muito pequena, tem grande importância analítica.

As pirólises realizadas via técnica de Py-CG/MS, geraram um pirograma (Figura 16) de elevada complexidade apresentando inúmeros compostos, o que já era esperado devido à natureza química da biomassa utilizada. A Figura 16 mostra os pirogramas do BAG, com e sem a utilização de catalisadores, que apresentam mais de 100 picos cada.

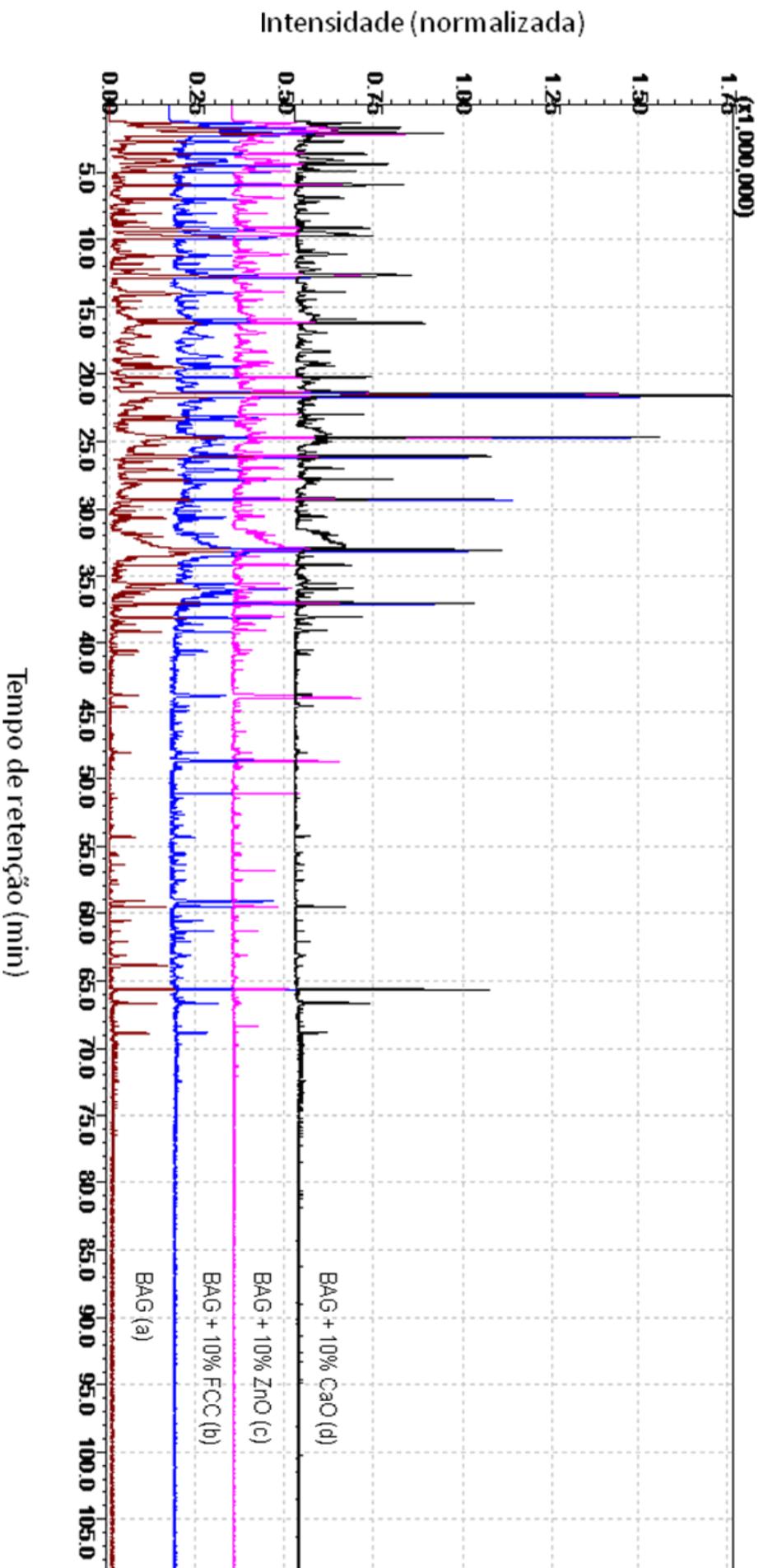


Figura 16. Pirogramas dos pirolisados obtidos na pirólise do bagaço de cana, onde (a): BAG sem a utilização de catalisador, (b): BAG + 10% FCC, (c) BAG+ 10% ZnO e (d): BAG + 10% CaO

Observa-se a partir da Figura 16 que os pirogramas não diferiram muito em relação aos tempos de retenção para a maioria dos componentes. No entanto, para tempos de retenção acima de 40 minutos eles se diferem para as amostras contendo catalisadores. Alguns compostos apareceram, nos pirogramas do BAG com a utilização dos catalisadores, em tempos de retenção maiores não apareceram nos outros cromatogramas. Alguns compostos aparecem, nos cromatogramas do BAG com a utilização dos catalisadores, em tempos de retenção maiores, referentes a componentes menos voláteis, ou seja, com maior massa molar, e não aparecem no pirograma do BAG sem catalisador. A utilização do CaO, ZnO e, principalmente, FCC, pode ter sido eficaz no craqueamento dos compostos mais pesados e com isso conseguido volatilizar as componentes que antes fariam parte dos resíduos sólidos.

Alguns sinais aparecem no pirograma do BAG sem catalisador mas não aparecem nos outros.

Alguns compostos não puderam ser identificados, devido à sobreposição de picos, o que dificulta a sua caracterização. Para tanto utilizou-se os cromatogramas de massas (Figura 17) de alguns íons que caracterizam algumas classes de compostos presentes nos pirolisados obtidos.

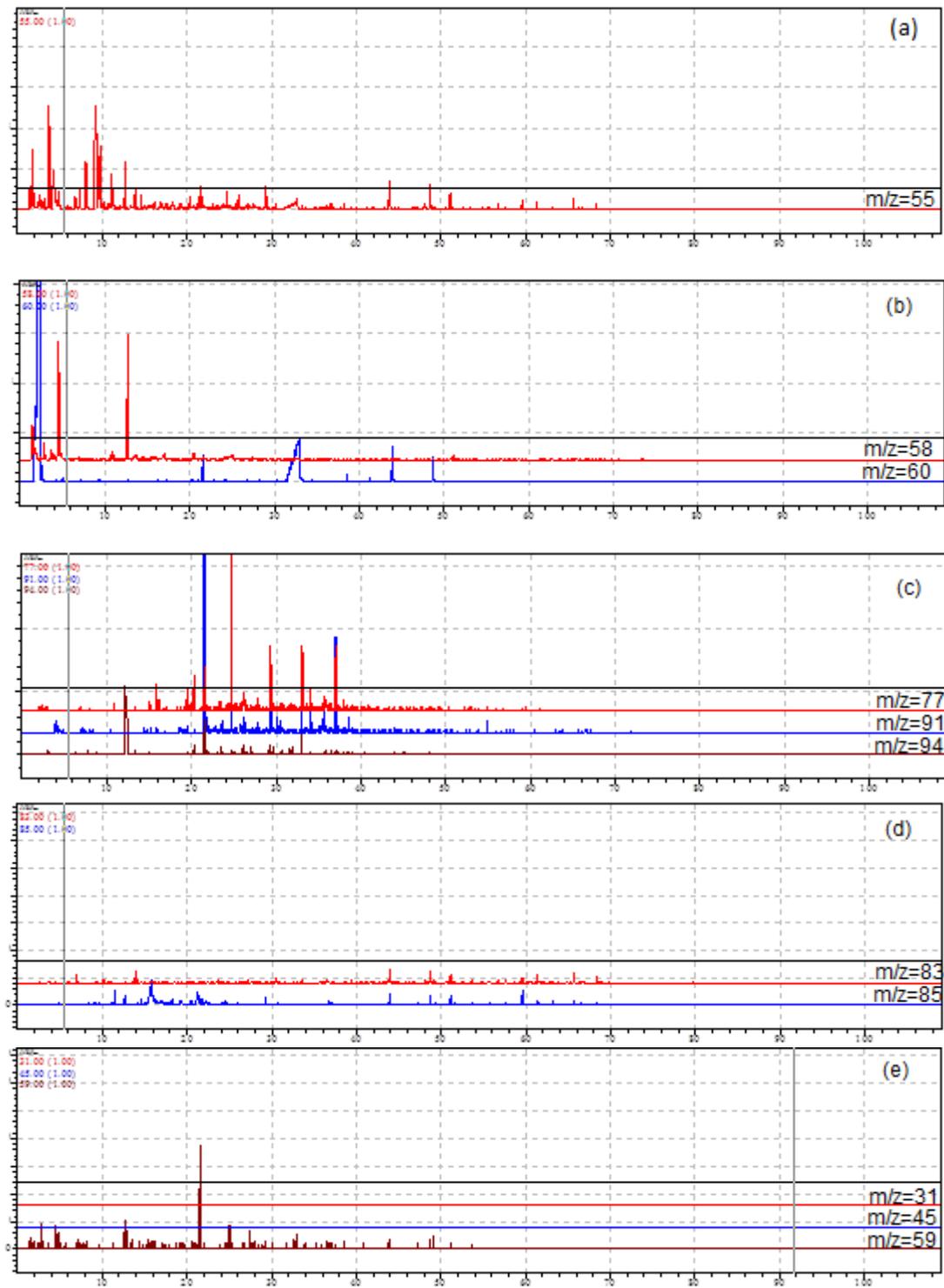


Figura 17. Cromatogramas de massas de BAG sem catalisador para os íons: (a) $m/z=55$ (b) $m/z=58$ e 60 (c) $m/z=77,91$ e 94 (d) $m/z=83$ e 85 e (e) $m/z=31,45$ e 59

Os íons $m/z = 77, 91$ e 94 (fenóis) representam aqueles compostos pertencentes à classe de aromáticos substituídos. Já os íons de $m/z = 55$ estão associados aos radicais $\text{CH}_2\text{-CH-C=O}^+$ que caracterizam as cetonas cíclicas, furanos e cadeias laterais aos constituintes fenólicos da lignina. Estes aparecem em grande quantidade no pirograma da amostra BAG.

Os íons $m/z = 83$ e 85 , alquenos e alcanos, respectivamente, quase não aparecem, indicando que a pirólise do bagaço sem catalisador gera poucos hidrocarbonetos alifáticos.

Aldeídos e cetonas, $m/z = 58$, aparecem principalmente em menores tempos de retenção. Os ácidos carboxílicos, $m/z = 60$, aparecem em tempos ao longo da primeira metade do pirograma.

Os álcoois primários e secundários, $m/z = 31$ e 45 , não apareceram no pirograma, somente os álcoois terciários, $m/z = 59$. Essa relação massa carga também pode ser indicação de álcoois cíclicos, como açúcares, e ésteres metílicos.

Os cromatogramas de massas para o BAG com a utilização dos catalisadores CaO, ZnO e FCC, que também ajudaram na caracterização dos componentes, estão apresentados no Anexo 1.

A partir dessa separação inicial, todos os compostos presentes nos pirolisados do BAG com e sem catalisador, foram analisados e suas áreas foram somadas para comparação dos produtos gerados.

Na Tabela 7 estão apresentados os compostos predominantes, que obtiveram picos na cromatografia com área maior do que 3%. Os componentes que não conseguiram ser identificados foram caracterizados de acordo com a classe orgânica a que pertencem. Muitos compostos apresentam mais de um grupo funcional orgânico em sua constituição e a classificação foi realizada seguindo a ordem de prioridade: Ácido Carboxílico, Amida, Éster, Aldeído, Álcool, Amina, Éter e Hidrocarboneto, para os compostos alifáticos. A classificação de Aromático incluiu todos os compostos que apresentaram anéis aromáticos em sua composição, incluindo todos os componentes que apresentaram outras funções orgânicas.

Tabela 7. Principais compostos obtidos nas pirólises do bagaço de cana em presença dos diferentes catalisadores

Composto	Classe de Compostos	Área do Pico			
		BAG + 0% catalisador	BAG + 10% CaO	BAG + 10% ZnO	BAG + 10% FCC
2-Metoxifenol (Guaiacol)	Aromático metoxifenol substituído	6,8	3,3	3,1	-
3-Metoxifenil-Propan-2-ona	Aromático metoxifenol substituído	6,1	-	-	-
3-Metoxi-Benzeno-1,2-diol	Aromático metoxifenol substituído	3,3	-	-	-
4-Propil-2-Metoxifenol (Eugenol)	Aromático metoxifenol substituído	4,3	3,3	3,3	3,3
4-Vinil-2-Metoxifenol	Aromático metoxifenol substituído	-	7,2	7,3	7,4
2,3-Diidroxibenzofenona	Aromático metoxifenol substituído	-	-	3,1	-
2,6-Dimetoxifenol (Siringol)	Aromático metoxifenol substituído	3,1	3,5	3,5	3,7
3,5-Dimetoxiacetofenona	Aromático metoxifenol substituído	3,9	-	3,1	3,5
Ácido Acético	Ácido Carboxílico	4,8	5,0	3,3	-
Ácido Hexadecanóico	Ácido Carboxílico	3,2	-	-	-
Aromático*	Aromático	-	3,5	4,0	3,7
Benzofurano	Aromático	22,6	24,7	21,6	22,8
Hexadecanal	Aldeído	-	3,9	3,6	-
Levoglucosano	Álcool (açúcar)	3,3	4,2	-	-

-: Não aparece significativamente *: Não identificado

Derivados do furano, como o Benzofurano (Figura 18), representam os produtos mais importantes da celulose e hemicelulose com estruturas em anéis (Oudia, 2007).

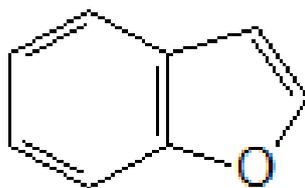


Figura 18. Estrutura do Benzofurano

Aldeídos, cetonas e ácido acético são provenientes de moléculas de celulose e hemicelulose (Oudia, 2007). Os alcoóis são, principalmente, derivados da hemicelulose e celulose (Oudia, 2007). A lignina produz muitos componentes aromáticos.

Observa-se, na Tabela 5, que os principais produtos obtidos estão no grupo de aromáticos, provenientes da degradação térmica da lignina. Os componentes derivados da celulose e da hemicelulose apresentam-se menos estáveis termicamente, podendo gerar diversas substâncias que podem aparecer em menores porcentagens no produto final. Alguns compostos obtidos podem estar diretamente ligados à reações dos produtos iniciais, como o benzofurano, que apresenta estrutura aromática, proveniente principalmente da lignina, ligada a um furano, proveniente da celulose e hemicelulose.

Os catalisadores, com exceção do ZnO, apresentaram-se eficientes na diminuição de compostos mais oxidados, como o ácido hexadecanóico, e no aumento de compostos menos oxidados, hexadecanal, indicando que os produtos obtidos na pirólise catalítica devem apresentar menor acidez e maior estabilidade química.

As áreas dos picos de todos os compostos, separados na cromatografia, foram somadas e os compostos identificados através da CG/MS foram classificados: álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos, outros (aminas, esteres, etc.), e aromáticos, que inclui todos os compostos que apresentam o anel aromático em sua constituição, totalizando sete diferentes classes de funções orgânicas. A Figura 19 apresenta a distribuição desses produtos obtidos na pirólise de acordo com a utilização ou ausência dos catalisadores.

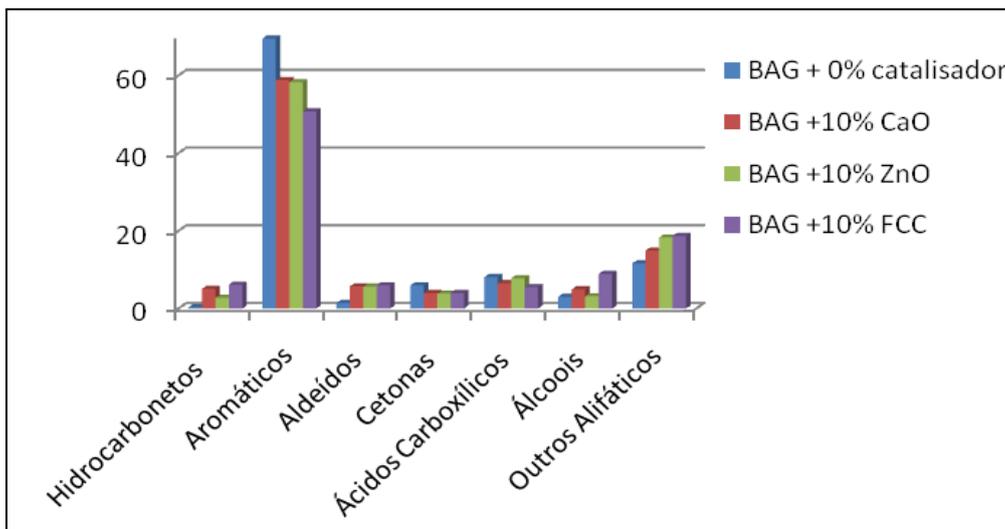


Figura 19. Distribuição dos compostos obtidos na pirólise do BAG com e sem a utilização de catalisadores

Para todas as amostras os compostos com maior concentração foram os compostos aromáticos, proveniente, principalmente, da degradação da lignina. A utilização dos catalisadores, principalmente o FCC, diminuiu o teor desses componentes mostrando ser eficaz na degradação de compostos aromáticos, conforme já havia mostrado a curva TG. Pode-se observar também que com o FCC a distribuição dos produtos se tornou mais pulverizada, formando maiores quantidades de outras classes de compostos. As concentrações dos ácidos carboxílicos, que impactam diretamente na acidez do produto, diminuíram com a utilização dos catalisadores CaO e FCC, sugerindo que a utilização destes deverá diminuir o índice de acidez do produto gerado. Esses catalisadores podem ter favorecido reações de descarboxilação, com a ajuda da alta temperatura e formado alcanos e CO_2 , e/ou descarbonilação formando água, alquenos e CO. Observa-se também que, com a utilização dos catalisadores, com evidência para o FCC, a obtenção de hidrocarbonetos aumentou, diminuindo os grupos de componentes oxigenados.

A técnica de pirólise acoplada a CG/MS não consegue determinar a quantidade de água formada, e as espécies de CO e CO_2 , não foram detectadas nas condições de análise dos pirolisados, mas foram detectados pela técnica de TG-FTIR.

4.3.2. Torta de Polpa e Casca de Macaúba

A Figura 20 mostra os pirogramas do MAC, com e sem a utilização de catalisadores.

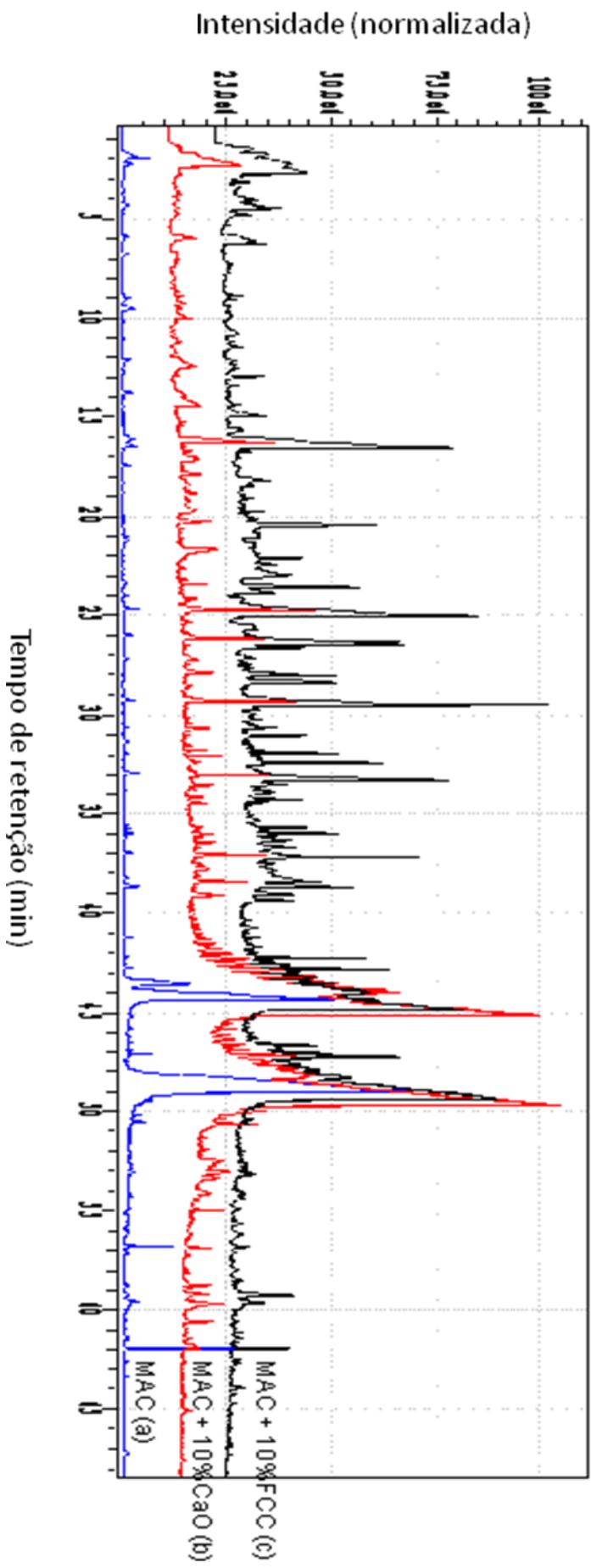


Figura 20. Pirogramas do pirolisado da torta de macaúba, onde (a): MAC sem a utilização de catalisador (b) MAC + 10% CaO e (c): MAC+ 10% FCC

Ao se comparar os pirogramas obtidos da Figura 20 com a Figura 16, pode-se observar que a torta de macaúba gerou menor quantidade de compostos com uma maior quantidade relativa. Isso pode estar ligado ao fato de que a torta de macaúba apresenta maior quantidade de lignina, que sendo mais estável termicamente, gera menor quantidade de subprodutos.

Pela Figura 20 pode ser ressaltado que o pirograma obtido na pirólise da torta de macaúba sem a utilização de catalisadores apresentou menor quantidade de componentes que os pirogramas obtidos com a utilização de FCC e CaO. Estes, possivelmente, podem ter auxiliado no craqueamento da biomassa gerando maior quantidade de produtos voláteis.

Assim como na análise da pirólise do bagaço de cana, alguns compostos não puderam ser identificados através do GC/MS obtido da pirólise da torta de macaúba. A classificação e identificação foram realizadas de maneira análoga à do BAG.

A Figura 21 apresenta um cromatograma seletivo de massas representando as principais classes de compostos encontradas no pirolisado do MAC sem a utilização de catalisadores.

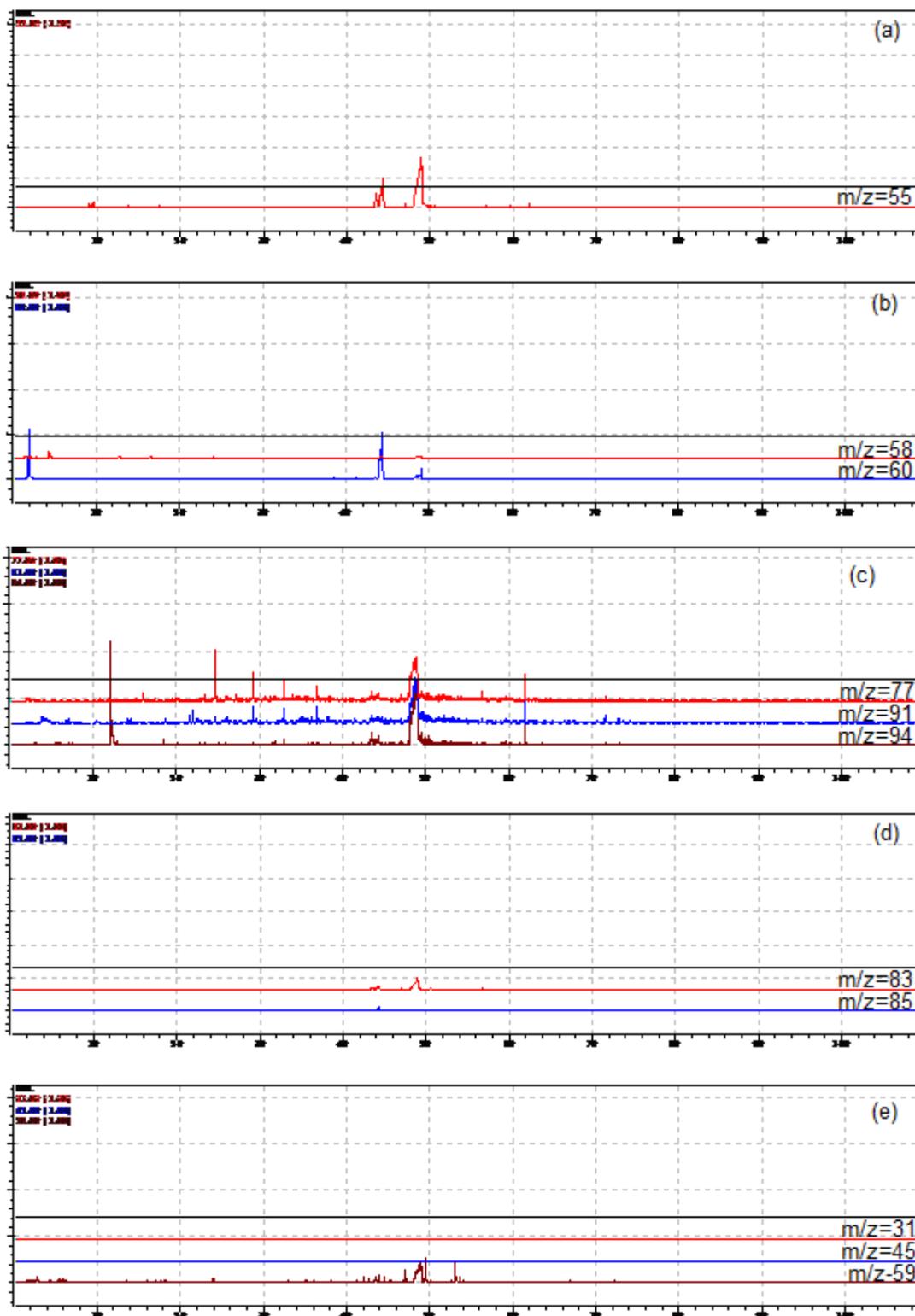


Figura 21. Cromatograma de massas da amostra de MAC para os íons: (a) $m/z=55$ (b) $m/z=58$ e 60 (c) $m/z=77,91$ e 94 (d) $m/z=83$ e 85 e (e) $m/z=31,45$ e 59

Os cromatogramas de massas para os produtos da pirólise com a utilização de catalisadores estão apresentados no Anexo 1.

Pelos cromatogramas de massa da Figura 21 pode-se ver que a pirólise da torta de macaúba também apresenta maior quantidade de produtos que estão classificados como aromáticos, $m/z=77$, 91 e 94, que é o pico base relativo a fenóis.

Os íons com razão massa/carga = 55 podem ser indicações da quebra de cadeias laterais dos fenóis constituintes da lignina.

Nota-se também que, praticamente, não há formação de hidrocarbonetos, $m/z= 83$ e 85, na pirólise da torta de macaúba sem a utilização de catalisador, sendo a grande maioria dos componentes oxigenados.

Aparecem alguns ácidos carboxílicos, $m/z =60$ distribuídos ao longo do pirograma, mas praticamente não é observada a razão $m/z = 58$ de aldeídos e cetonas, que podem ter sido ocultas por outros picos base de razão m/z com maior intensidade.

Os álcoois primários e secundários, como para o bagaço de cana, também não apareceram no cromatograma de massas, ficando evidente somente a presença de alcoóis terciários, $m/z= 59$, possivelmente de cadeias cíclicas.

A partir dessa separação inicial, todos os compostos voláteis, gerados nas pirólises do MAC com e sem catalisador, foram analisados para comparação dos resultados.

Na Tabela 8 estão apresentadas as substâncias predominantes, que obtiveram picos no pirograma com área maior do que 3%. A ordem de prioridade na classificação dos compostos seguiu como na análise do bagaço de cana: ácido carboxílico, amida, éster, aldeído, álcool, amina, éter e hidrocarboneto, para os compostos alifáticos. Todos os componentes que apresentaram anel aromático em sua estrutura foram rotulados como aromáticos.

Tabela 8. Principais compostos obtidos nas pirólises da torta de macaúba em presença dos diferentes catalisadores

Composto	Classe de Compostos	Área do Pico		
		MAC + 0% catalisador	MAC + 10% CaO	MAC + 10% FCC
2-Metoxifenol (Guaiacol)	Aromático metoxifenol substituído	-	4,0	-
3-Metoxi-Benzeno-1,2-diol	Aromático metoxifenol substituído	-	3,9	-
3-Hidroxi-4-Propil-2-Metoxifenol	Aromático metoxifenol substituído	45,8	26,8	27,9
4-Propil-2-Metoxifenol (Eugenol)	Aromático metoxifenol substituído	-	3,9	3,2
4-Propil-2,6-Dimetoxifenol	Aromático metoxifenol substituído	20,7	10,3	11,5
2,6-Dimetoxifenol (Siringol)	Aromático metoxifenol substituído	4,0	3,2	7,9
Ácido Acético	Ácido Carboxílico	-	-	4,8
Ácido Hexadecanóico	Ácido Carboxílico	4,2	4,2	2,5
Ácido Octodecanóico	Ácido Carboxílico	6,9	5,8	2,5
Aromático*	Aromático	-	-	3,5
Fenol	Aromático	-	-	3,1

-: Não aparece significativamente *: Não identificado

Observa-se, na Tabela 8, que os principais produtos obtidos estão no grupo de aromáticos, provenientes da degradação térmica da lignina e também apareceram alguns ácidos carboxílicos, formados pela clivagem e rearranjo das ramificações encontradas na estrutura da lignina, e pelo ácido acético que é derivado, principalmente, da pirólise da celulose (Stefanidis, 2014).

As áreas dos picos de todos os compostos, foram somadas e os compostos identificados através da CG/MS foram agrupados em sete diferentes classes, álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos e outros (aminas, ésteres, etc.), esses sendo alifáticos, e o grupo aromático, que inclui todos os compostos que apresentam o anel aromático em sua constituição. A Figura 22 apresenta a distribuição desses produtos obtidos na pirólise de MAC de acordo com a utilização ou ausência dos catalisadores

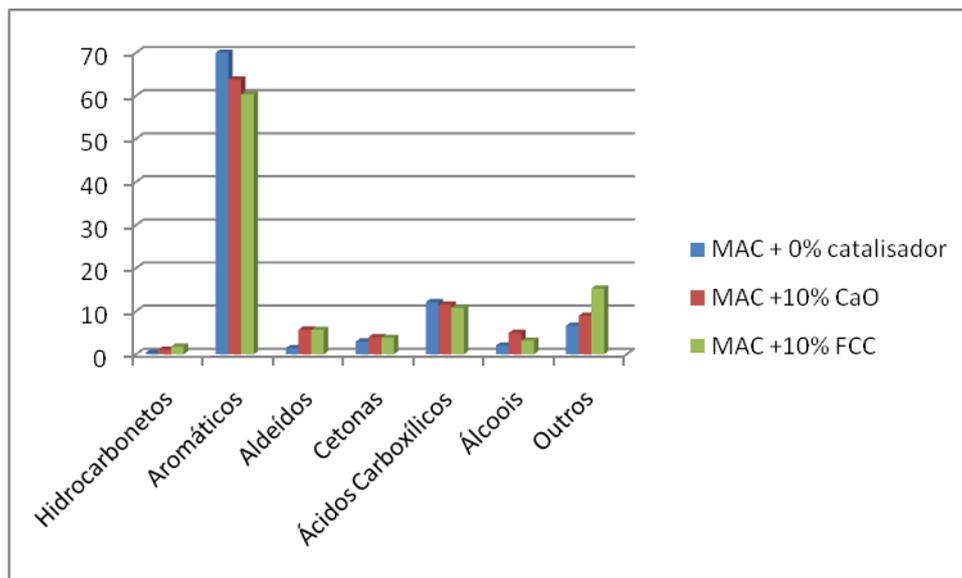


Figura 22. Distribuição dos compostos obtidos na pirólise do MAC com e sem a utilização de catalisadores

A maioria dos compostos obtidos, para todas as amostras, é da classe aromática, que compreende diferentes funções orgânicas, provenientes, principalmente, da degradação da lignina. Esse grupo de componentes abrange muitos componentes com diferentes aplicações, entre elas produção de resinas e composição/aditivos da gasolina, para aumentar sua octanagem.

A utilização dos catalisadores, principalmente o FCC, diminuiu o teor desses componentes mostrando ser eficaz na degradação do resíduo carbonáceo, conforme já havia mostrado a curva termogravimétrica. Para emprego do produto como combustível essa característica é desejável, pois uma maior concentração de componentes aromáticos, de alta massa molar, aumenta muito a viscosidade do produto gerado.

As concentrações dos ácidos carboxílicos, que impactam diretamente na acidez do produto, não apresentaram diferença significativa com a utilização dos catalisadores. Observa-se também que, com a utilização dos catalisadores a obtenção de hidrocarbonetos não aumentou de forma expressiva.

Mesmo analisando todos os componentes voláteis gerados pela pirólise das biomassas, o que diferencia um pouco na análise dos bio-óleos de pirólise, que são apenas os voláteis condensáveis, a técnica de Py-CG/MS é uma excelente ferramenta para se observar o conjunto de compostos gerados pela pirólise das biomassas lignocelulósicas e a utilização dos catalisadores no processo.

4.4. Pirólise em Forno Tubular- Escala de Bancada e Secagem do Bio-óleo Recuperado

Os resultados que serão apresentados referem-se aos produtos obtidos em forno tubular, com aquecimento microprocessado e com fluxo de nitrogênio.

As amostras apresentaram uma fração de licor pirolenhoso compreendido entre 19,5% e 64,0% para o BAG e 31,9% e 61,8% para o MAC. Os óleos obtidos no produto apresentaram coloração amarelo escuro (Figura 23(a)) para o BAG e marrom escuro (Figura 23(b)) para o MAC. Todos apresentaram odor característico de fumaça.

A porcentagem de carvão nas amostras de BAG foi menor do que nas amostras de MAC, além disso, os óleos obtidos na pirólise de MAC são mais viscosos em concordância com os dados da literatura que dão a informação de que o bagaço de cana apresenta menor porcentagem de lignina (23,7%) do que a torta de Macaúba (30,2%) (Pandey, 2000; Silva, 2013(a)).

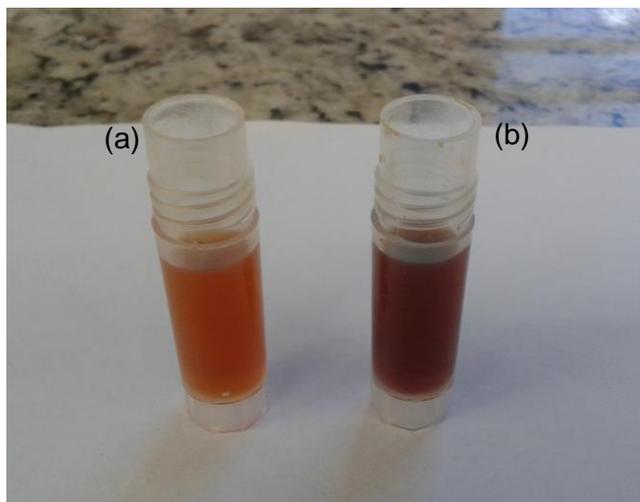


Figura 23. Bio-óleos obtidos nas pirólise de (a) Bagaço de cana (b) Torta de macaúba

Os líquidos condensados foram tratados por extração líquido-líquido, visando a separação da água, formando duas fases distintas, que foram facilmente decantadas.

A fração rica em compostos orgânicos apresenta substâncias de menor polaridade. A fase aquosa é composta de ácidos, alcoóis e outros compostos orgânicos de alta polaridade e mais reativos (Garcia-Pèrez, 2002). Com isso a extração ajuda na redução da acidez e instabilidade química do bio-óleo. Além disso, depois da adição de sulfato de sódio anidro o bio-óleo foi filtrado retirando também a presença de cinzas e carvão que possam ter sido carregados com os vapores de pirólise para o bio-óleo e que podem causar problemas de corrosão e incrustação em equipamentos.

4.4.1. Rendimento das Pirólises

4.4.1.1. Bagaço de Cana-de-açúcar

O rendimento mássico do licor pirolenhoso, dos bio-óleos (licor após extração), dos resíduos, dos carvões e dos gases não condensáveis (GNC) obtidos nas pirólises do BAG estão apresentados na Tabela 9.

O rendimento dos gases não condensáveis foi calculado pela diferença da massa de biomassa inserida no forno pela soma de resíduos e licor pirolenhoso. O rendimento dos bio-óleos foi calculado retirando a teor de água presente na amostra e o rendimento dos carvões foi calculado retirando-se a fração de catalisador presente no resíduo, considerando que não houve degradação dos catalisadores.

Tabela 9. Rendimento dos produtos obtidos na pirólise do bagaço de cana com e sem a utilização de catalisadores

Amostra	Rendimento licor (%)	Rendimento bio-óleo (%)	Rendimento resíduo (%)	Rendimento Carvão (%)	Rendimento GNC (%)
BAG	64,00	28,93	20,30	20,30	15,70
BAG + 5% CaO	20,75	7,68	26,68	21,68	52,57
BAG +10%CaO	29,80	11,58	32,34	22,34	37,86
BAG +15%CaO	32,27	12,63	35,77	20,77	31,96
BAG +20%CaO	22,11	8,99	35,11	15,11	42,78
BAG +25%CaO	19,05	8,14	36,85	11,85	44,10
BAG + 5% FCC	51,52	22,73	21,75	16,75	26,73
BAG +10%FCC	49,75	20,05	26,96	16,96	23,29
BAG +15%FCC	42,60	16,81	24,50	9,50	32,90
BAG +20%FCC	36,80	13,66	31,80	11,80	31,40
BAG +25%FCC	35,35	15,27	34,20	9,20	30,45
BAG + 5% ZnO	47,90	21,13	18,55	13,55	33,55
BAG +10%ZnO	45,71	20,16	31,24	21,24	23,05
BAG +15%ZnO	46,52	19,25	39,52	24,52	13,96
BAG +20%ZnO	47,68	17,78	27,96	7,96	24,36
BAG +25%ZnO	44,40	15,92	28,28	3,28	27,32

Como o experimento foi realizado no mínimo em triplicata, os resultados apresentados são uma média dos valores obtidos em cada experimento.

A proporção dos catalisadores afetou o rendimento dos produtos líquidos. O aumento da porcentagem de FCC e ZnO diminuiu a porcentagem de bio-óleo formado,

enquanto que o aumento da proporção de CaO ocasionou primeiramente uma diminuição brusca do rendimento do bio-óleo e, depois, um leve aumento do rendimento na formação deste produto, mas ainda bem menor em comparação ao rendimento sem a utilização de catalisador.

As Figuras 24 (a), (b), (c) e (d) representam gráficos dos rendimentos dos licores, bio-óleos, dos carvões e GNC, respectivamente, obtidos na pirólise do bagaço de cana com e sem a presença dos catalisadores.

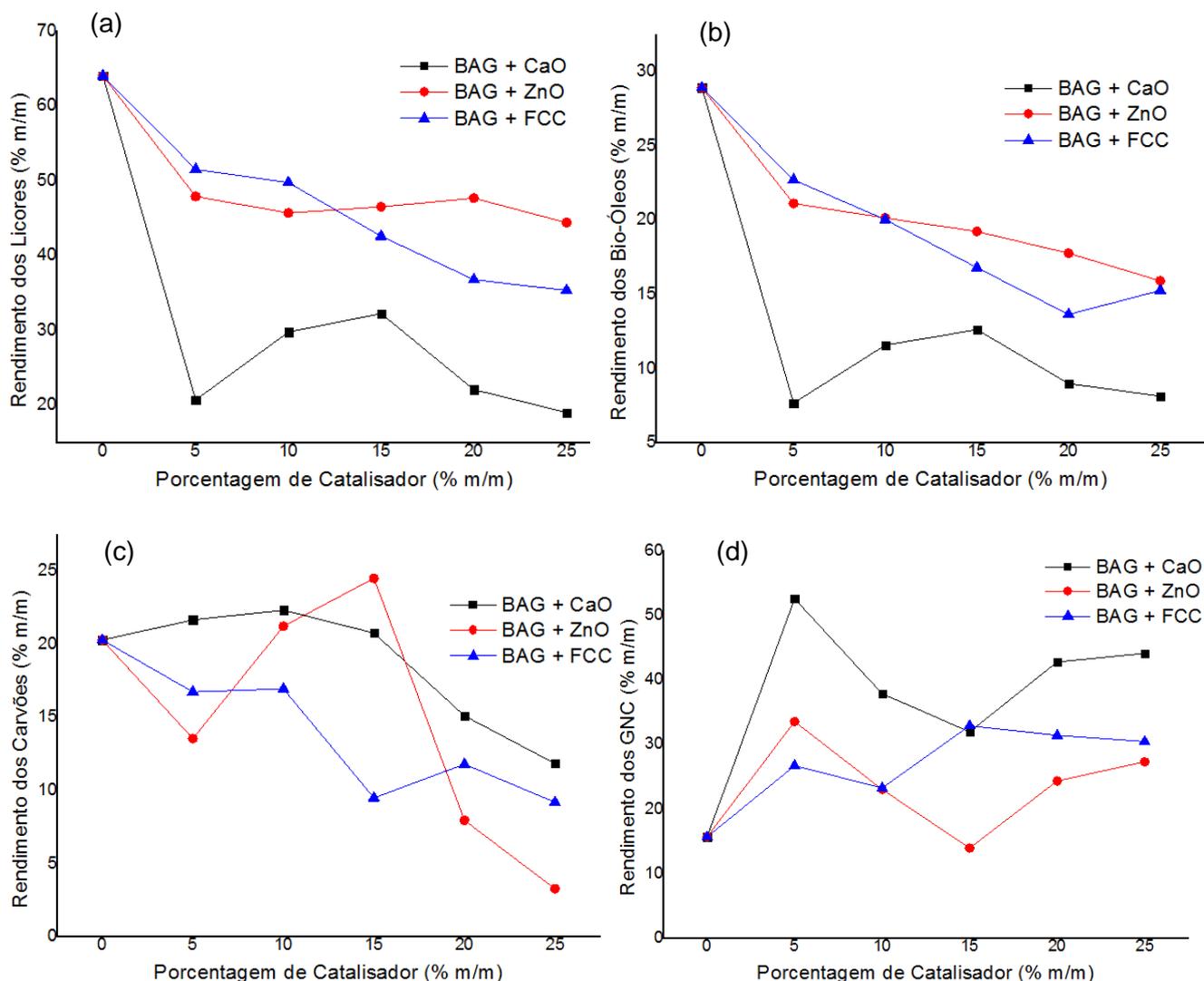


Figura 24. Rendimento (a) dos licores, (b) dos bio-óleos, (c) dos carvões e (d) dos gases não condensáveis das pirólises do BAG com diferentes frações de catalisadores

O rendimento dos produtos sem a utilização de catalisador favoreceu a produção de bio-óleo. Os resultados obtidos foram muito parecidos com os da literatura, como os

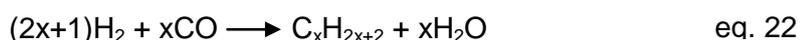
do trabalho de Machado (Machado, 2013) que conseguiu, nessa mesma temperatura, uma porcentagem de 54% de licor, 28% de carvão e 18% de GNC, na pirólise do bagaço de cana. Já Pattiya (Pattiya, 2012) encontrou um rendimento de bio-óleo de cana-de-açúcar de 35%, em base seca, na temperatura de 500 °C, mas utilizando pirólise rápida, que tende a aumentar o teor de produtos líquidos.

Nesse trabalho o emprego dos catalisadores apresentou um máximo de rendimento de bio-óleo em diferentes proporções utilizadas. Para a pirólise do bagaço utilizando CaO o maior rendimento obtido do bio-óleo foi com uma proporção de 15% (m/m) de catalisador, as proporções de ZnO e FCC com maior rendimento foram 5% de catalisador.

Pode-se observar que a adição dos catalisadores resultou, em geral, em uma queda no rendimento dos bio-óleos e um aumento no rendimento dos resíduos e GNC. Este efeito pode estar ligado ao fato dos catalisadores ajudarem a craquear os componentes mais pesados produzindo gases como H₂, CH₄, CO, CO₂, que não se condensam, portanto, diminuindo a fração condensável do produto. Além disso, os catalisadores misturados nas amostras diminuem a fração da biomassa que efetivamente sofre a reação e por isso o produto sólido gerado apresenta-se com um maior rendimento e o líquido com menor.

Como foi observado, pela técnica de TG-FTIR, o CaO tem uma maior tendência a formar resíduos (Udomsirichakorn, 2014), pois este catalisador absorve CO₂ e forma CaCO₃, como resíduo, e maior quantidade de gás de síntese. O catalisador FCC possui a tendência de degradar mais a lignina, gerando menor teor de carvão. A formação de carvão na utilização de ZnO alternou, com um rendimento máximo utilizando 15% deste catalisador que superou os demais catalisadores no rendimento de carvão, mas com maior tendência de diminuição do teor porque há redução carbotérmica do ZnO, com consumo de carbono.

Todos os catalisadores levam a uma maior formação de gases, favorecendo a degradação da biomassa via gaseificação. Esses resultados não são favoráveis para a produção de produtos líquidos, mas podem ser importantes para a produção de gás de síntese (CO e H₂) que podem ser convertidos via síntese de Fischer Tropsch (equação 22) em combustíveis líquidos.



O FCC aumentou o teor de GNC devido à degradação catalítica da biomassa. O ZnO apresentou uma curva similar a do CaO mas que se desloca para menores teores de GNC. O catalisador CaO aumentou muito o teor dos GNC em relação aos demais catalisadores. A utilização desse catalisador na gaseificação da biomassa vem

crescendo muito devido ao baixo custo e ao favorecimento dele em relação ao gás de síntese com menor formação de CO₂, subproduto da gaseificação, e maior consumo da fase líquida (Udomsirichakorn, 2014).

Jordan (Jordan, 2013) utilizou CaO para gaseificação do bagaço de cana e observou que o incremento de CaO (de 2 a 6%) aumentou a porcentagem obtida de gás de síntese de 17 para 37%.

Acharya (Acharya,2010) estudou a utilização de CaO para produção de H₂ na gaseificação de biomassa e encontrou o melhor resultado utilizando a razão CaO/Biomassa = 2 encontrando uma concentração de 54,43% de H₂ no produto gasoso. Nesse trabalho ele também observou a formação de CaCO₃ no resíduo final.

4.4.1.2. Torta de Polpa e Casca Macaúca

O rendimento mássico do licor pirolenhoso, dos bio-óleos (licor após extração), dos resíduos, dos carvões e dos GNC obtidos nas pirólises do MAC estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Rendimento dos produtos obtidos na pirólise da torta de macaúba com e sem a utilização de catalisadores

Amostra	Rendimento Licor (%)	Rendimento Bio-Óleo (%)	Rendimento Resíduo(%)	Rendimento Carvão (%)	Rendimento GNC (%)
MAC	61,80	40,25	34,33	34,33	3,87
MAC+ 5% CaO	35,20	23,34	31,90	26,90	32,90
MAC+10%CaO	33,48	20,03	33,60	23,60	32,92
MAC+15%CaO	40,79	24,56	32,15	17,15	27,06
MAC+20%CaO	44,40	31,88	28,28	8,28	27,32
MAC+25%CaO	45,19	33,49	28,20	3,20	26,61
MAC+ 5% FCC	49,75	26,42	26,70	21,70	23,55
MAC+10%FCC	42,80	21,32	29,60	19,60	27,60
MAC+15%FCC	34,34	17,89	30,66	15,66	35,00
MAC+20%FCC	31,88	17,25	32,68	12,68	35,44
MAC+25%FCC	31,90	17,36	37,50	12,50	30,60

Pode-se perceber que a proporção dos catalisadores afetou o rendimento dos produtos. Com o aumento da porcentagem de CaO o rendimento do bio-óleo aumentou enquanto que o do carvão diminuiu. Com a utilização de FCC tanto os teores de bio-óleo e carvão diminuíram, aumentando o de GNC. Entretanto a pirólise não catalítica levou a um máximo de rendimento de bio-óleo, carvão e um mínimo de

gases. Os resíduos de macaúba, quando pirolizados, não geraram maior teor de bio-óleo na presença dos catalisadores estudados, de forma análoga ao que aconteceu com a pirólise do bagaço de cana.

As Figuras 25 (a), (b), (c) e (d) representam gráficos dos rendimentos dos licores, bio-óleos, dos carvões e gases não condensáveis, respectivamente, obtidos na pirólise da torta de macaúba com e sem a presença dos catalisadores.

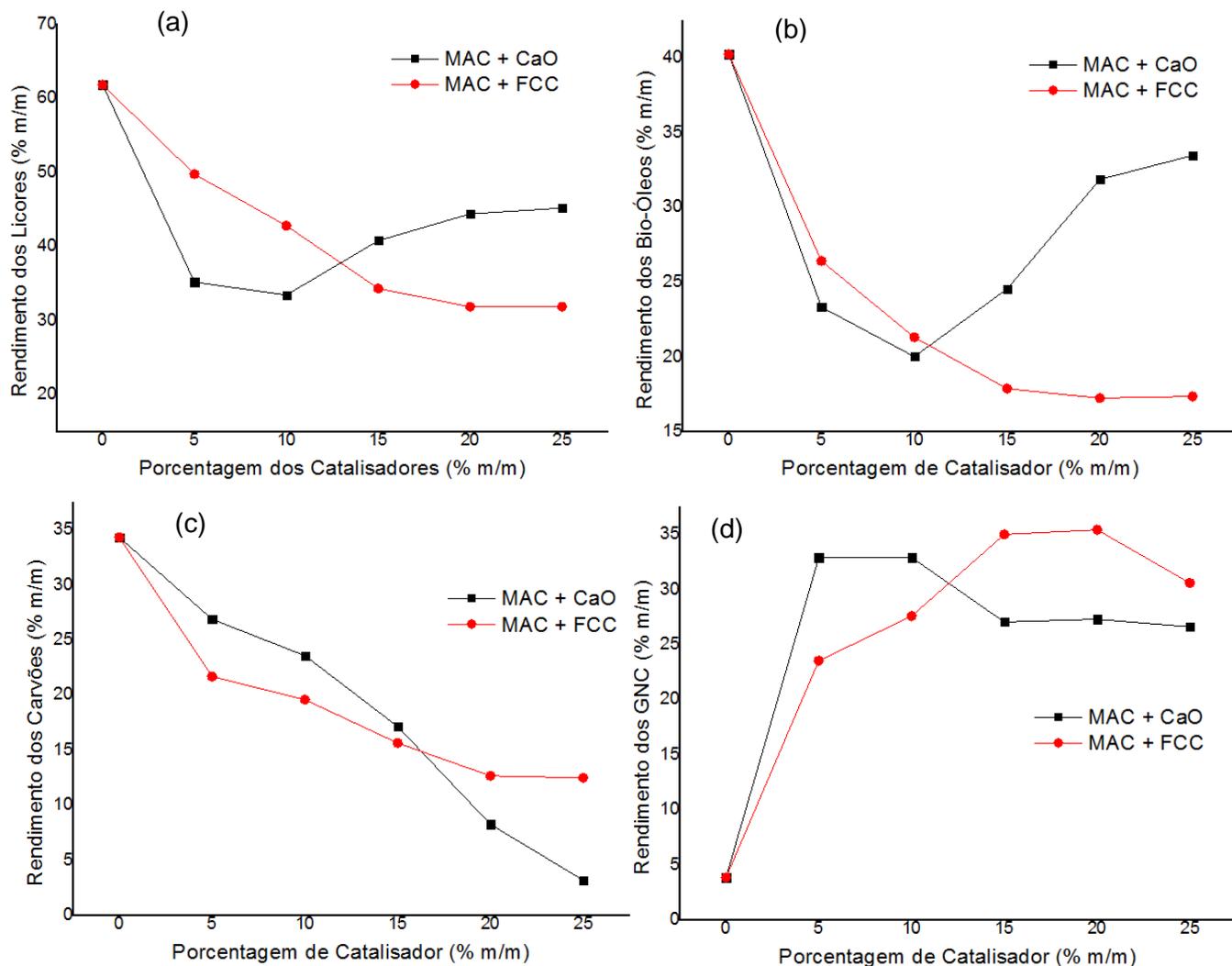


Figura 25. Rendimento (a) dos licores, (b) dos bio-óleos, (c) dos carvões e (d) dos gases não condensáveis das pirólises do MAC com diferentes frações de catalisadores

O emprego dos catalisadores apresentou um máximo de rendimento em diferentes proporções utilizadas. Para a pirólise da torta utilizando CaO o maior rendimento obtido do bio-óleo, 33,5 % m/m, foi com uma proporção de 25% (m/m) de catalisador e o maior rendimento do bio-óleo do MAC com o FCC, 26,4 %, foi quando se utilizou 5% de catalisador, evidenciando o efeito contrário na proporção dos catalisadores na

pirólise da torta de macaúba e que o FCC gera mais gases quanto maior for o seu teor na biomassa.

A utilização do FCC misturado nas amostras reduziu o teor de carvão e de bio-óleo e aumentou o teor de gás não condensável, sendo que esta elevação foi maior à medida que aumentou o teor de FCC. Este catalisador favoreceu a formação de moléculas menores, via craqueamento catalítico, moléculas estas presentes no estado gasoso.

A utilização de CaO em menores proporções, 5 e 10%, aumentou o rendimento dos gases não condensáveis, de 3,9 para 32,9%, e diminuiu o bio-óleo. Com o aumento da proporção de catalisador o rendimento dos bio-óleos aumentaram, até 33,5%, diminuindo os de carvão, para 3,20%, e GNC cujo valor mínimo foi de 26,6%.

Mesmo com o diferente efeito na quantidade utilizada dos dois catalisadores pode-se perceber que a adição destes resultou, de maneira geral, em uma queda no rendimento dos bio-óleos em relação ao processo não catalítico.

Com os resultados obtidos para o rendimento dos produtos pode-se perceber que a natureza da biomassa utilizada no processo está diretamente ligada às diferentes quantidades obtidas nos produtos de pirólise, pois com os mesmos catalisadores as biomassas testadas apresentaram comportamentos diferentes.

4.4.2. Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas nos bio-óleos obtidos das pirólises realizadas com 5, 10 e 20% de catalisadores, considerando a dificuldade da execução desta análise. Os resultados de determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos bio-óleos estão expressos em relação à porcentagem mássica total e a razão oxigênio/carbono e hidrogênio/carbono em relação à porcentagem elementar. O teor de oxigênio foi calculado pela diferença, desconsiderando outros elementos que possam estar presentes em pequenas quantidades. A análise foi realizada após a extração líquido-líquido da fração líquida obtida após a pirólise.

4.4.2.1. Bagaço de Cana

A tabela 11 apresenta os resultados de análise elementar para os bio-óleos e carvões da pirólise do BAG com e sem a utilização de catalisadores, e seus resultados corrigidos, ou seja, aqueles obtidos após se descontar o teor de umidade, para os bio-óleos, de cada amostra. Os resultados para os carvões já estão apresentados descontando o teor de cinzas, ou seja, a porcentagem de catalisador utilizada.

Tabela 11. Análise elementar das amostras de bio-óleo obtidas nas pirólises do bagaço de cana-de-açúcar

Material	C(%)	H(%)	N(%)	O(%) ⁽¹⁾	O/C	H/C
BAG + 0% Catalisador	9,25	9,59	0,46	80,70	6,54	12,44
Resultado corrigido⁽²⁾	10,25	9,43	0,51	79,81	5,84	11,04
Carvão	82,02	1,85	0,61	15,52	0,14	0,28
BAG +5% CaO	12,44	10,69	0,22	76,65	4,62	10,31
Resultado corrigido⁽²⁾	14,21	10,63	0,25	74,91	3,95	8,98
Carvão⁽³⁾	67,09	3,18	0,71	29,02	0,32	0,57
BAG +10% CaO	13,48	10,03	0,00	76,49	4,26	8,93
Resultado corrigido⁽²⁾	15,01	9,91	0,00	75,08	3,75	7,93
Carvão⁽³⁾	55,58	1,34	1,19	41,89	0,57	0,29
BAG +20% CaO	11,30	10,80	0,36	77,54	5,15	11,47
Resultado corrigido⁽²⁾	12,51	10,77	0,40	76,32	4,58	10,33
Carvão⁽³⁾	36,61	1,89	0,88	60,62	1,24	0,62
BAG +5% FCC	14,38	10,45	0,00	75,17	3,92	8,72
Resultado corrigido⁽²⁾	15,79	10,39	0,00	73,82	3,51	6,63
Carvão⁽³⁾	82,76	1,31	0,02	15,91	0,14	0,19
BAG +10% FCC	14,33	10,57	0,26	74,84	3,92	8,85
Resultado corrigido⁽²⁾	15,73	10,51	0,28	73,47	3,50	8,02
Carvão⁽³⁾	74,01	0,92	0,32	24,75	0,25	0,15
BAG +20% FCC	16,11	10,23	0,10	73,56	3,42	7,62
Resultado corrigido⁽²⁾	18,05	10,14	0,11	71,69	2,98	6,74
Carvão⁽³⁾	60,09	0,75	0,28	38,88	0,49	0,15
BAG + 5% ZnO	19,05	10,20	0,00	70,75	2,79	6,43
Resultado corrigido⁽²⁾	21,09	10,11	0,00	68,80	2,45	5,75
Carvão⁽³⁾	73,78	2,15	0,20	23,87	0,24	0,35
BAG + 10% ZnO	14,02	10,25	0,00	75,73	4,05	8,77
Resultado corrigido⁽²⁾	15,47	10,16	0,00	74,36	3,61	7,88
Carvão⁽³⁾	65,43	1,97	0,35	32,25	0,37	0,36
BAG + 20% ZnO	12,87	10,33	0,00	76,80	4,48	9,63
Resultado corrigido⁽²⁾	14,20	10,25	0,00	75,55	3,99	8,66
Carvão⁽³⁾	50,67	1,85	0,42	47,06	0,70	0,44

⁽¹⁾= Realizada por diferença ⁽²⁾= Resultado calculado descontando o teor de umidade medido na amostra ⁽³⁾= Resultado calculado descontando o teor de cinzas

Pode-se perceber que, de modo geral, a proporção de carbono é muito baixa nos bio-óleos obtidos do bagaço, com isso espera-se que o poder calorífico dos óleos não seja muito alto.

A utilização dos catalisadores aumentou a razão atômica de hidrogênio em relação ao carbono no produto, o que pode estar diretamente ligado ao aumento do teor de ligações duplas. O aumento de compostos insaturados contribui para reduzir a estabilidade do bio-óleo obtido, aumentando a facilidade de oxidação que essas ligações possam sofrer.

Verifica-se também que o teor de nitrogênio é reduzido após o processo de pirólise, devido a liberação de compostos voláteis.

O uso dos catalisadores diminuiu a concentração relativa de oxigênio dos bio-óleos, sugerindo que a utilização de catalisadores possa melhorar os bio-óleos de pirólise diminuindo a acidez e instabilidade química.

A Figura 26 representa a razão oxigênio/carbono dos bio-óleos obtidos, após os cálculos corrigidos, retirando o teor de umidade das amostras.

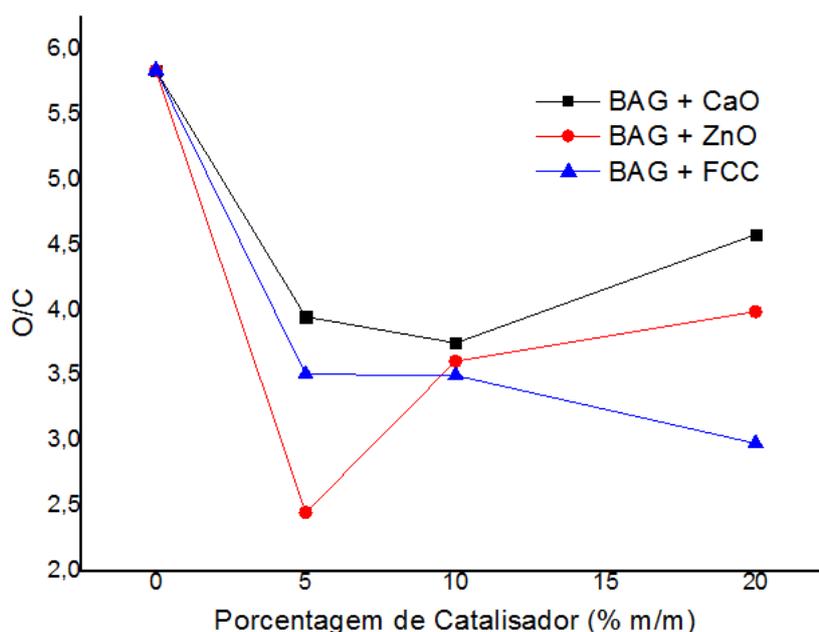


Figura 26. Razão atômica de oxigênio/carbono dos bio-óleos obtidos da pirólise do BAG com e sem catalisadores.

O emprego dos catalisadores apresentou um mínimo de razão O/C em diferentes proporções utilizadas, mesmo assim estes valores são considerados muito elevados e diferem dos resultados encontrados em outros trabalhos.

No trabalho de Machado (Machado, 2013) foi encontrado uma razão O/C de 0,67 em bio-óleo de bagaço de cana sem a utilização de catalisadores e um máximo de razão O/C de 1,55 na presença de um catalisador óxido metálico. Silva (Silva, 2013(b)) analisou o bio-óleo do bagaço na ausência de catalisadores e encontrou uma razão O/C de 0,39, muito mais baixa do que a encontrada no presente trabalho.

Uma vez que alguns principais componentes do bio-óleo, como o siringol (2,6-Dimetoxifenol (Figura 3(b)), cuja razão O/C é 0,38, e o Levoglucosano, molécula com cinco átomos de oxigênio (Figura 27), cuja razão O/C = 0,83 apresentam valores de O/C bem inferiores a faixa de 5,84, mostrado na Tabela 11, sugere-se que há grande presença de água, 89 % (m/m) de oxigênio, e moléculas muito oxigenadas no bio-óleo analisado. Mesmo que a análise tenha sido realizada após a extração líquido-líquido, as amostras podem ter absorvido umidade do ambiente, além de terem sofrido reações de oxidação aumentando a porcentagem de moléculas mais oxigenadas.

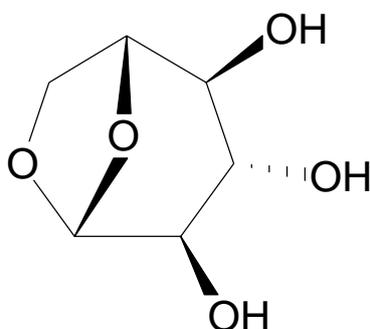


Figura 27. Estrutura do Levoglucosano (1,6-anidro-β-D-glucopiranosose)

Para a pirólise do BAG utilizando CaO a menor razão O/C obtida no bio-óleo foi com uma proporção de 10% (m/m) de catalisador e a menor razão do bio-óleo do BAG com o ZnO foi quando se utilizou 5% de catalisador. Para a pirólise do BAG com FCC essa proporção foi de 20% de catalisador.

Com a utilização dos catalisadores no processo, a razão O/C diminuiu nos bio-óleos analisados, assim, sugere-se que a utilização desses catalisadores promove o “upgrading” dos bio-óleos obtidos na pirólise do bagaço de cana.

A Figura 28 representa a razão oxigênio/carbono dos carvões obtidos, após os cálculos corrigidos, retirando o teor de cinzas das amostras.

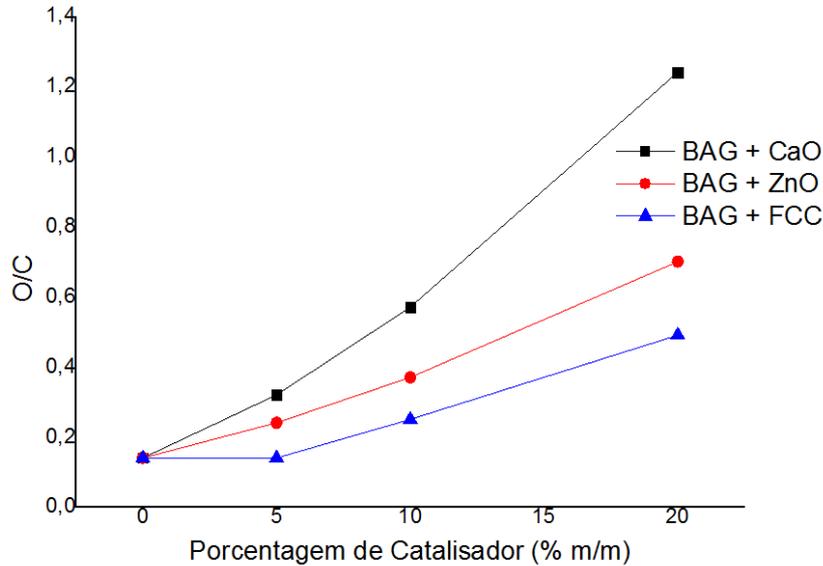


Figura 28. Razão atômica de oxigênio/carbono dos carvões obtidos da pirólise do BAG com e sem catalisadores

Os resultados obtidos para a análise elementar mostram que a porcentagem de carbono no carvão obtido da pirólise sem a utilização de catalisador é maior que a da biomassa empregada.

Pode-se perceber que as razões O/C aumentaram em todos os carvões obtidos com a utilização dos catalisadores, e esse aumento é progressivo em relação à porcentagem de catalisador utilizada. Esse fato pode estar ligado ao aumento do craqueamento do resíduo carbonáceo pelos catalisadores, diminuindo a porcentagem de carbono presente no carvão em relação ao oxigênio.

A utilização do CaO aumentou muito o teor de oxigênio no carvão. Possivelmente este catalisador captura CO_2 do ambiente formando carbonato de cálcio (CaCO_3), conforme a equação 21 exibida no item 4.2.1, aumentando a quantidade relativa de oxigênio no resíduo.



4.4.2.2. Torta de Polpa e Casca Macaúca

A Tabela 12 apresenta os resultados de análise elementar para os bio-óleos obtidos da pirólise da MAC com e sem a utilização de catalisadores e seus resultados corrigidos, ou seja, aqueles obtidos após se descontar o teor de umidade de cada amostra.

Tabela 12. Análise elementar das amostras de bio-óleo obtidas na pirólise da torta de macaúba

Material	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)⁽¹⁾	O/C	H/C
MAC + 0% Catalisador	46,78	6,77	1,89	44,56	0,71	1,74
Resultado corrigido⁽²⁾	49,36	6,53	1,99	42,11	0,64	1,59
Carvão	69,68	1,49	1,38	27,15	0,29	0,26
MAC +5% CaO	43,98	13,76	0,70	41,56	0,71	3,75
Resultado corrigido⁽²⁾	46,25	13,89	0,74	39,12	0,63	3,60
Carvão⁽³⁾	63,76	0,97	0,73	34,54	0,41	0,18
MAC +10% CaO	40,32	11,20	0,44	48,04	0,89	3,33
Resultado corrigido⁽²⁾	42,41	11,21	0,46	45,92	0,81	3,17
Carvão⁽³⁾	52,62	0,80	0,69	45,89	0,65	0,18
MAC +20% CaO	43,16	9,55	0,35	46,94	0,82	2,66
Resultado corrigido⁽²⁾	45,39	9,48	0,37	44,76	0,74	2,51
Carvão⁽³⁾	30,63	0,29	0,78	68,30	1,67	0,11
MAC +5% FCC	12,15	10,53	0,48	76,84	4,74	10,40
Resultado corrigido⁽²⁾	13,48	10,48	0,53	75,51	4,20	9,33
Carvão⁽³⁾	68,37	1,52	1,28	28,83	0,32	0,27
MAC +10% FCC	8,81	11,25	0,87	79,07	6,73	15,32
Resultado corrigido⁽²⁾	9,71	11,28	0,96	78,06	6,03	13,94
Carvão⁽³⁾	61,33	1,47	1,31	35,89	0,44	0,29
MAC +20% FCC	8,61	11,12	0,42	79,85	6,96	15,50
Resultado corrigido⁽²⁾	9,35	11,13	0,46	79,07	6,34	14,28
Carvão⁽³⁾	36,09	0,98	0,65	62,28	1,29	0,33

⁽¹⁾ = Realizada por diferença ⁽²⁾ = Resultado calculado descontando o teor de umidade medido na amostra

⁽³⁾ = Resultado calculado descontando o teor de cinzas

Pelos resultados obtidos pode-se perceber que o bio-óleo da pirólise da torta de macaúba sem a utilização de catalisador apresenta-se com maior teor de carbono e menor de oxigênio do que o de bagaço de cana, conseqüentemente, espera-se que apresente um maior poder calorífico. Isto pode ser explicado pelo fato dos resíduos de macaúba serem mais ricos em lignina que o bagaço de cana.

Os resultados de razão O/C encontrados para o bio-óleo sem a utilização de catalisador e com o catalisador CaO estão mais próximos do esperado, com valores próximos aos encontrados na literatura para bio-óleo de pirólise, como o bio-óleo obtido por Mullen (Mullen, 2011), que apresentou uma razão O/C de 0,59 quando não se utilizou catalisador e O/C de 0,56 utilizando uma zeólita no processo de pirólise de madeira a 500 °C.

A utilização dos catalisadores aumentou o padrão de oxigenação do bio-óleo, com o aumento da razão O/C, sugerindo que possam ter sido catalisadas reações de oxidação durante a pirólise. Provavelmente essas reações ocorram mais facilmente com os radicais, formados no primeiro estágio de pirólise, craqueados com a utilização dos catalisadores, como foi sugerido nos resultados de rendimento dos produtos.

Observa-se que o aumento da razão O/C foi bastante superior quando se utilizou o catalisador FCC, que leva à formação de muitos radicais e de olefinas, sujeitas à reações de oxidação (Do Brasil, 2011).

O aumento na relação H/C indica uma diminuição no grau de aromaticidade após o processo de pirólise. O que também corrobora com a hipótese de os catalisadores contribuírem para a degradação da lignina, especialmente o FCC.

A figura 29 representa a razão O/C dos bio-óleos obtidos, após o cálculo de retirada da água.

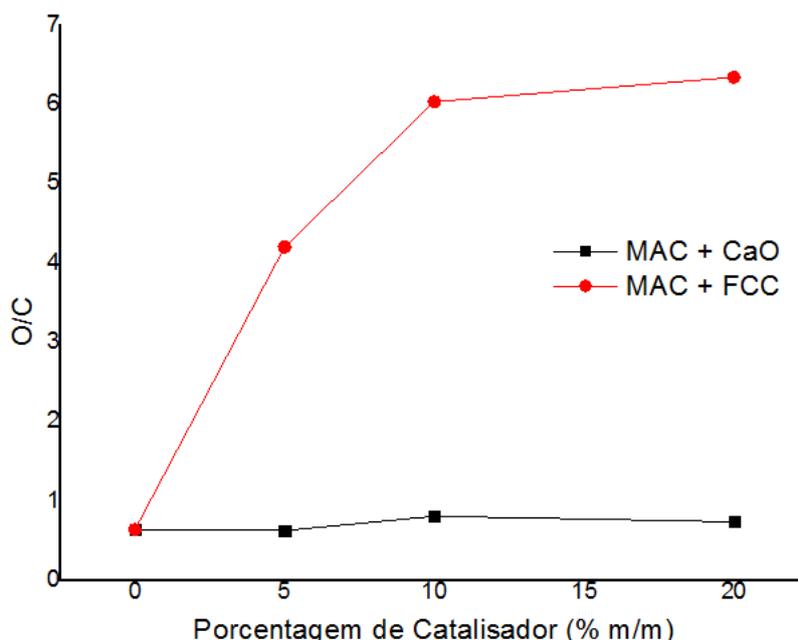


Figura 29. Razão de oxigênio/carbono dos bio-óleos obtidos da pirólise da MAC com e sem catalisadores

Pela Figura 29 observa-se que a razão oxigênio/carbono aumentou com a utilização dos catalisadores, especialmente para o FCC, como mencionado anteriormente. Estes resultados sugerem que o uso desses catalisadores não seja eficiente na melhora do bio-óleo obtido na pirólise da torta de macaúba.

Esse fato comprova que a escolha dos catalisadores deva ser feita de acordo com a biomassa empregada na pirólise e com os parâmetros utilizados no processo.

A Figura 30 representa a razão oxigênio/carbono dos carvões obtidos, após os cálculos corrigidos, retirando o teor de cinzas das amostras.

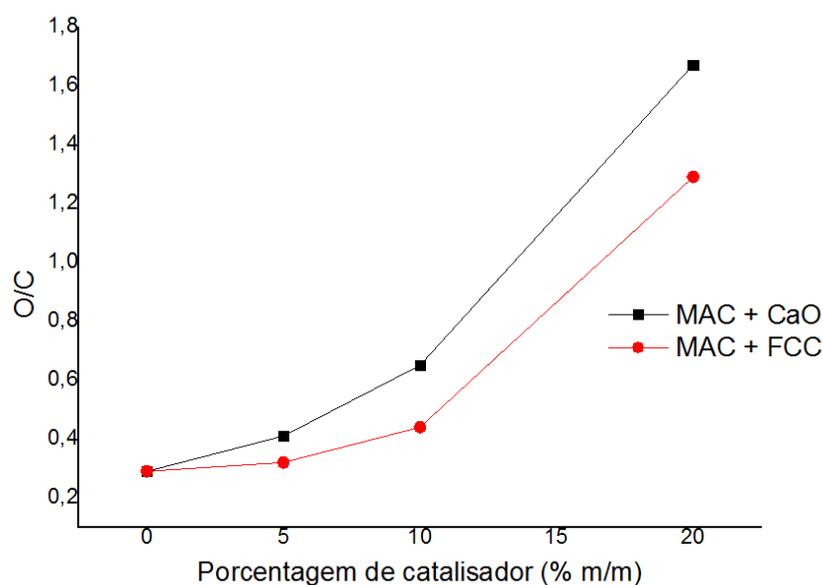


Figura 30. Razão atômica de oxigênio/carbono dos carvões obtidos da pirólise do MAC com e sem catalisadores

Observa-se pela figura 30 que, assim como os resultados para o bagaço de cana, as razões O/C aumentaram em todos os carvões obtidos com o aumento da porcentagem dos catalisadores nas pirólises.

Comparando os resultados para os carvões da torta e do bagaço percebe-se que a torta apresenta maior razão O/C no geral, indicando maior degradação do carbono pelos catalisadores, assim como a análise termogravimétrica indicou, pois a torta de macaúba apresentou um menor teor de resíduo no final da degradação térmica.

4.4.3. Teor de Umidade

A água formada no processo de pirólise pode vir da umidade natural da biomassa, em menores quantidades, ou de reações de desidratação que são mais frequentes na utilização de catalisadores, mas também comum em pirólises não catalíticas. O teor de

água foi determinado por titulação Karl-Fischer conforme descrito na parte experimental.

4.4.3.1. Bagaço de Cana

A tabela 13 apresenta os resultados para os teores de umidade obtidos nos bio-óleos da pirólise do bagaço de cana, antes e após a extração com solvente diclorometano, seguida de evaporação do extratante.

Tabela 13. Teor de umidade das amostras de bio-óleo da pirólise do bagaço de cana antes e após a extração líquido-líquido

Amostra	Teor de Umidade (antes extração) (%)	Teor de Umidade (após extração) (%)	Eficiência da Extração (%)
BAG + 0% Catalisador	54,80	9,74	82,23
BAG + 5% CaO	62,98	12,48	80,18
BAG +10% CaO	61,15	10,22	83,29
BAG +15% CaO	60,87	10,86	82,16
BAG +20% CaO	59,32	11,36	80,85
BAG +25% CaO	57,27	9,97	82,59
BAG +5% FCC	55,89	8,94	84,00
BAG +10% FCC	59,70	8,97	84,97
BAG +15% FCC	60,54	10,12	83,28
BAG +20% FCC	62,89	10,76	82,89
BAG +25% FCC	56,80	9,89	82,59
BAG + 5% ZnO	55,89	9,67	82,70
BAG + 10% ZnO	55,90	9,39	83,20
BAG + 15% ZnO	58,64	9,45	83,88
BAG + 20% ZnO	62,70	9,40	85,00
BAG + 25% ZnO	64,15	8,47	86,80

Pode-se perceber que a extração líquido-líquido apresentou uma eficiência superior à 80% na remoção de grande parte da água gerada no processo, e com isso pode ter levado a uma diminuição da acidez dos produtos líquidos. Apesar disso, parte da água não consegue ser separada do bio-óleo, que ainda apresenta constituintes polares derivados da biomassa lignocelulósica e que, certamente, fazem ligação de hidrogênio com a água, mantendo um teor residual de 8,5 a 12% de umidade.

A Figura 31 representa o teor de água, antes da extração, dos licores da pirólise do bagaço de cana com os diferentes catalisadores em diferentes frações empregadas.

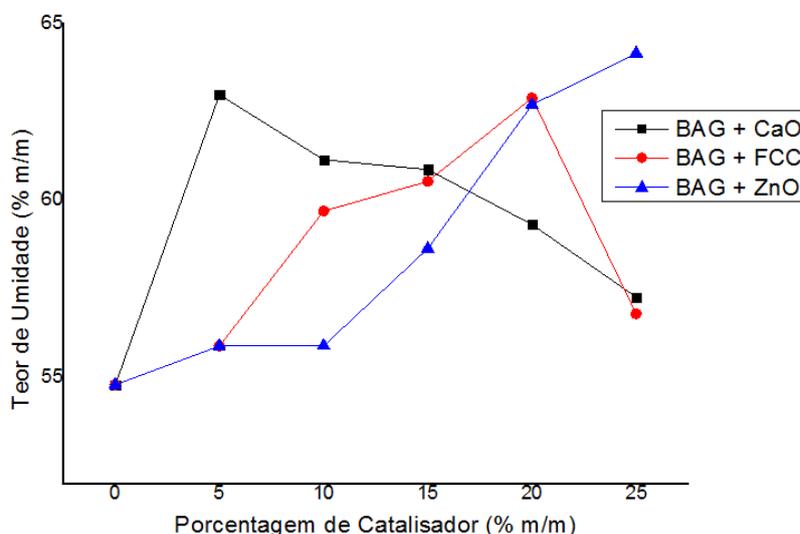


Figura 31. Teor de umidade dos bio-óleos obtidos da pirólise do BAG com diferentes frações de catalisadores

Observa-se o aumento no teor de água dos líquidos gerados pela pirólise com a utilização de catalisadores, especialmente com o zinco. Para a utilização de diferentes quantidades de catalisadores observa-se um máximo de teor de água. Na pirólise do BAG com CaO esse máximo foi observado quando se utilizou 5 % (m/m) de catalisador. Para o BAG com FCC esse máximo foi na utilização de 20% de catalisador e para ZnO com o teor de 25% de catalisador.

Este aumento do teor de água se deve ao craqueamento, com retirada do oxigênio presente na biomassa, na forma de vapor d'água.

A redução do teor de umidade, com o aumento de catalisador, não quer dizer necessariamente que a água não esteja sendo gerada, pois ela pode estar sendo gerada e liberada em quantidades cada vez maiores na forma de vapor. Isto fica claro no caso da pirólise em presença de CaO, conforme dados de TG-FTIR.

4.4.3.2. Torta de Polpa e Casca Macaúba

A Tabela 14 apresenta os resultados para os teores de umidade obtidos nos bio-óleos da pirólise da torta de macaúba e a quantidade remanescente de água após a extração líquido-líquido.

Tabela 14. Teor de umidade das amostras de bio-óleo da pirólise da torta de macaúba antes e após a extração líquido-líquido

Amostra	Teor de Umidade (antes extração) (%)	Teor de Umidade (após extração) (%)	Eficiência da Extração (%)
MAC + 0% catalisador	34,87	5,23	85,00
MAC+ 5% CaO	33,68	4,90	85,45
MAC+ 10% CaO	40,17	6,27	84,39
MAC+ 15% CaO	39,80	6,05	84,80
MAC+ 20% CaO	28,20	4,92	82,55
MAC+ 25% CaO	25,90	3,70	85,71
MAC+ 5% FCC	46,90	9,84	79,02
MAC+ 10% FCC	50,19	9,24	81,59
MAC+ 15% FCC	47,89	6,65	86,11
MAC+ 20% FCC	45,90	7,90	82,79
MAC+ 25% FCC	45,57	7,70	83,07

Foi também observada a formação de água nas pirólises em presença dos catalisadores, especialmente o FCC. O rendimento de água parece passar por um máximo e depois diminuir novamente, indicando que o aumento na quantidade de catalisador não aumenta a ocorrência de reações de desidratação neste processo. A queda do teor de água em teores elevados de catalisador pode estar associada ao consumo de água em outras reações ou na liberação de H₂O na forma de vapor, como gás não condensável.

Com a realização da extração pode-se perceber que a água remanescente na maioria dos bio-óleos da pirólise de macaúba apresenta-se em menor teor em comparação aos bio-óleos do bagaço de cana, podendo conferir a eles menor acidez e maior poder calorífico.

A Figura 32 representa o teor de água antes, da extração, dos produtos líquidos da pirólise da torta de macaúba com os diferentes catalisadores e nas diferentes frações empregadas.

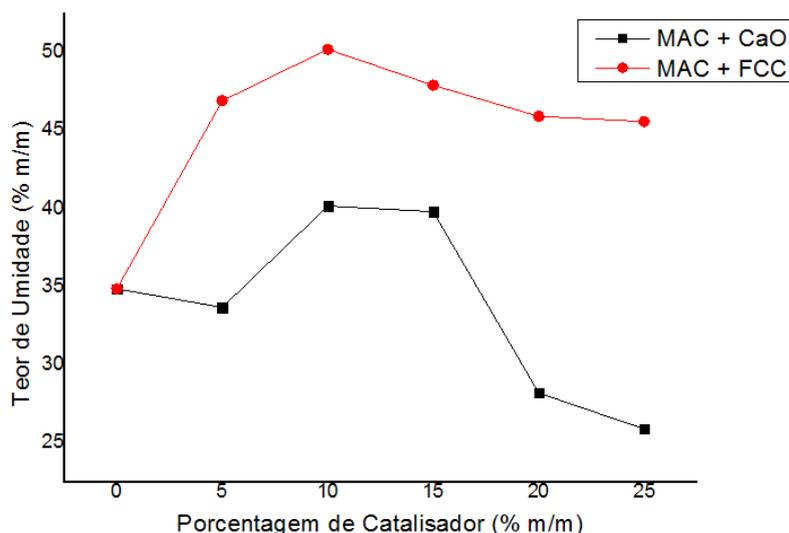


Figura 32. Teor de umidade dos bio-óleos obtidos da pirólise da MAC com diferentes frações de catalisadores

Pode-se perceber que na utilização de diferentes quantidades de catalisadores há um máximo de teor de água. Tanto na pirólise da MAC com CaO quanto para a do MAC com FCC esse máximo foi observado quando se utilizou 10% (m/m) de catalisador.

O menor teor de umidade, 25,9%, foi encontrado para bio-óleo obtido do MAC com 25% de CaO, apesar disso, os resultados obtidos com teores de água estão muito acima do esperado se comparando com a literatura. Um exemplo disso foram os teores de umidade encontrados por Aho (Aho, 2007) de 5 a 15% com a utilização de diferentes catalisadores na pirólise de madeira de pinheiro.

4.4.4. Índice de Acidez (IA)

A acidez está diretamente relacionada à quantidade de fase aquosa, que contém substâncias polares como ácidos, e oxigênio nos produtos.

4.4.4.1. Bagaço de Cana

A Tabela 15 apresenta os valores de índice de acidez para os bio-óleos, antes e após a extração líquido-líquido, obtidos da pirólise de bagaço de cana com e sem catalisadores.

Tabela 15. Índice de acidez das amostras de bio-óleo da pirólise do bagaço de cana antes e após a extração líquido-líquido

Amostra	Acidez antes extração (mg KOH/g)	Acidez após extração (mg KOH/g)
BAG + 0% Catalisador	86,85	45,16
BAG + 5% CaO	47,10	15,09
BAG +10% CaO	51,91	28,37
BAG +15% CaO	53,96	29,04
BAG +20% CaO	38,36	30,63
BAG +25% CaO	42,54	34,08
BAG +5% FCC	40,54	23,40
BAG +10% FCC	49,50	21,37
BAG +15% FCC	49,18	22,17
BAG +20% FCC	53,17	23,97
BAG +25% FCC	46,29	26,08
BAG + 5% ZnO	41,68	22,87
BAG + 10% ZnO	43,10	24,84
BAG + 15% ZnO	44,87	25,86
BAG + 20% ZnO	39,33	24,50
BAG + 25% ZnO	35,95	25,87

Os resultados de IA encontrados, para os bio-óleos de bagaço de cana após a extração, entre 15 e 45 mg KOH/g, estão muito acima dos resultados esperados. García-Pérez (García-Pérez, 2002) encontrou um índice de acidez no bio-óleo, obtido na pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, de 8,2 mg KOH/g amostra, muito abaixo dos valores obtidos no presente trabalho.

Na utilização de catalisadores é observado um menor valor de índice de acidez encontrado nos líquidos, o que provavelmente está diretamente relacionado ao fato da pirólise catalítica ter gerado muitos gases não condensáveis. Espera-se, por esse resultado, que o bio-óleo, obtido por rota catalítica, apresente menores quantidades de ácidos carboxílicos, e outros componentes de maior acidez, em sua constituição.

Observa-se também que antes e após a extração o índice de acidez tem valores mínimos e máximos em diferentes proporções de catalisador, fato que pode ser devido à eficiência na extração e miscibilidade das fases aquosa e orgânica.

Pode ser ressaltado, ainda, que a extração líquido-líquido ajudou na diminuição da acidez dos bio-óleos, já que a fase aquosa é rica em componentes polares, porém ainda assim, após a extração os bio-óleos apresentaram acidez elevada, o que é desfavorável, já que eles se tornam corrosivos.

A Figura 33 representa o comportamento do índice de acidez dos óleos, após a extração, em relação aos diferentes catalisadores em diferentes proporções.

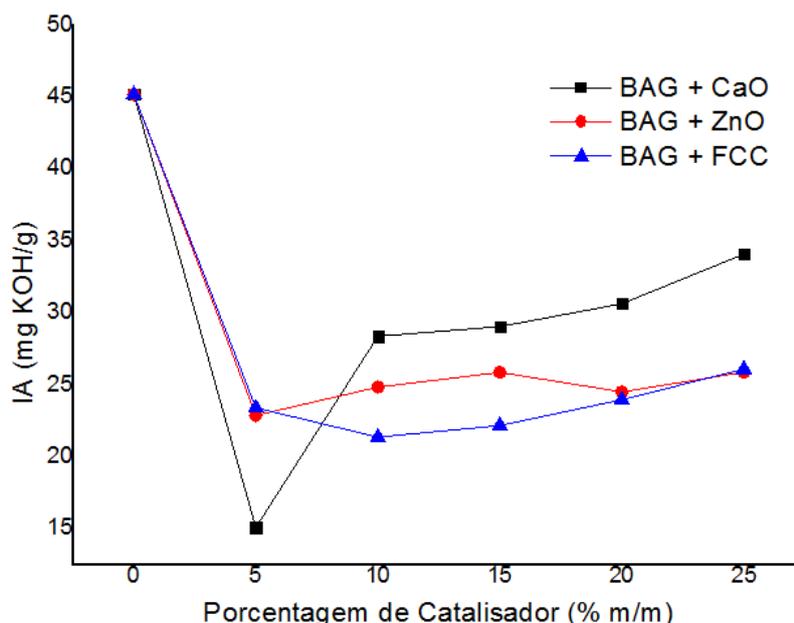


Figura 33. Índice de acidez dos bio-óleos obtidos da pirólise do BAG com diferentes frações de catalisadores

Com a utilização dos diferentes catalisadores, em todas as proporções empregadas, observou-se uma diminuição do IA dos bio-óleos. Para as amostras de BAG + CaO e ZnO o mínimo de acidez foi encontrado na proporção de 5% de catalisador. Para a amostra de BAG + FCC esse mínimo foi observado quando se utilizou 10% (m/m) de catalisador.

Comparando os catalisadores, o CaO a 5%(m/m) apresentou o menor índice de acidez, após a extração, de todos os bio-óleos avaliados. Esta amostra foi a que apresentou o teor máximo de umidade conforme mostra a figura 29. Isto pode estar ligado ao fato de que a extração, diminuiu grande parte da fase aquosa e ajudou a remover componentes mais ácidos da amostra.

4.4.4.2. Torta de Polpa e Casca Macaúba

A tabela 16 apresenta os valores de índice de acidez para os bio-óleos, antes e após a extração líquido-líquido, obtidos da pirólise da torta de macaúba com e sem catalisadores.

Tabela 16. Índice de acidez das amostras de bio-óleo da pirólise da torta de macaúba antes e após a extração líquido-líquido

Amostra	Acidez (mg KOH/g)	Acidez após extração (mg KOH/g)
MAC + 0% catalisador	19,93	10,54
MAC+ 5% CaO	19,49	9,60
MAC+ 10% CaO	23,55	8,53
MAC+ 15% CaO	25,49	8,79
MAC+ 20% CaO	17,94	7,92
MAC+ 25% CaO	17,52	7,56
MAC+ 5% FCC	50,32	29,90
MAC+ 10% FCC	49,86	40,97
MAC+ 15% FCC	55,89	47,80
MAC+ 20% FCC	52,33	48,77
MAC+ 25% FCC	53,77	30,20

Em comparação às biomassas empregadas no processo de pirólise pode-se observar que o bio-óleo obtido da torta de macaúba apresenta menor acidez em comparação ao bio-óleo do bagaço de cana sem a utilização de catalisadores, isto porque o bagaço é mais rico em celulose, cujo produto de degradação é o ácido acético, importante componente da acidez do bio-óleo (Greenhalf, 2012). Já a macaúba é mais rica em lignina, gerando fenóis que são ácidos mais fracos.

A extração líquido-líquido ajudou na diminuição da acidez dos bio-óleos, o que já era esperado pela retirada de uma grande quantidade de fase aquosa do sistema, contendo, certamente, ácido acético.

A Figura 34 representa o comportamento do índice de acidez dos bio-óleos oriundos da macaúba, após a extração, em relação aos diferentes catalisadores em diferentes proporções.

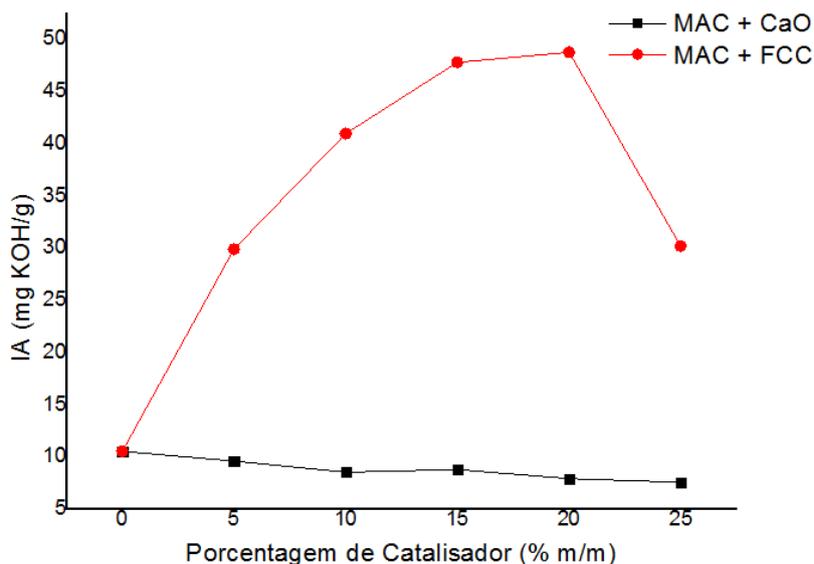


Figura 34. Índice de Acidez dos bio-óleos obtidos da pirólise da MAC com diferentes frações de catalisadores

Os dados mostram que o catalisador FCC catalisou a formação de ácidos carboxílicos e outros componentes mais ácidos. Devido ao fato do FCC ajudar no craqueamento das moléculas, ele pode ter ajudado na formação de ácidos com cadeias menores, ou seja, de maior acidez. Este efeito foi totalmente diferente com a catálise via CaO. Não foi possível confirmar se o baixo teor apresentado para o CaO foi devido à ausência de grupos ácidos e/ou devido a neutralização do ácido pela base, originária do catalisador.

Os resultados encontrados da pirólise sem catalisador ou com a utilização do CaO estão mais coerentes com os dados da literatura, como os de Garcia-Perez, 8,2 mgKOH/g amostra. Os bio-óleos obtidos com a utilização de FCC estão muito longe desses valores de mais baixa acidez.

Mais uma vez os resultados comprovam que a escolha do catalisador depende também da escolha da biomassa para realização da pirólise, pois os catalisadores empregados na pirólise do bagaço de cana tiveram resultados diferentes aos encontrados na pirólise da torta de macaúba. Na pirólise catalítica do bagaço de cana o catalisador FCC alcançou os melhores resultados, menor índice de acidez e umidade e maior desoxigenação do bio-óleo, enquanto que para a torta de macaúba, o CaO apresentou melhores resultados, em comparação ao FCC.

4.4.5. Espectroscopia de Infravermelho (IV)

A tabela 17 apresenta as principais bandas encontradas no espectro de IV de todos os bio-óleos analisados.

Tabela 17. Bandas relacionadas aos principais componentes encontrados nos bio-óleos analisados por Infravermelho (Shen, 2010)

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição	Compostos
3650-3585	O-H	R-OH
1131-1077	C-O	
3569-3503	O-H	
3131-3059	C-H	C _x H _y
3088-2920		
2361-2313	C=O	CO ₂
669		
1745-1684	C=O	R-CHO
2915-2822	C-H	
1650-1600	C=C	
1211-1145	C-C	R-CO-R'
1740-1700	C=O	
1260-1210	C-O	R-COOH
1800-1690	C=O	

4.4.5.1. Bagaço de Cana

A Figura 35 representa os espectros de IV dos bio-óleos obtidos da pirólise do bagaço de cana com e sem a utilização de catalisadores.

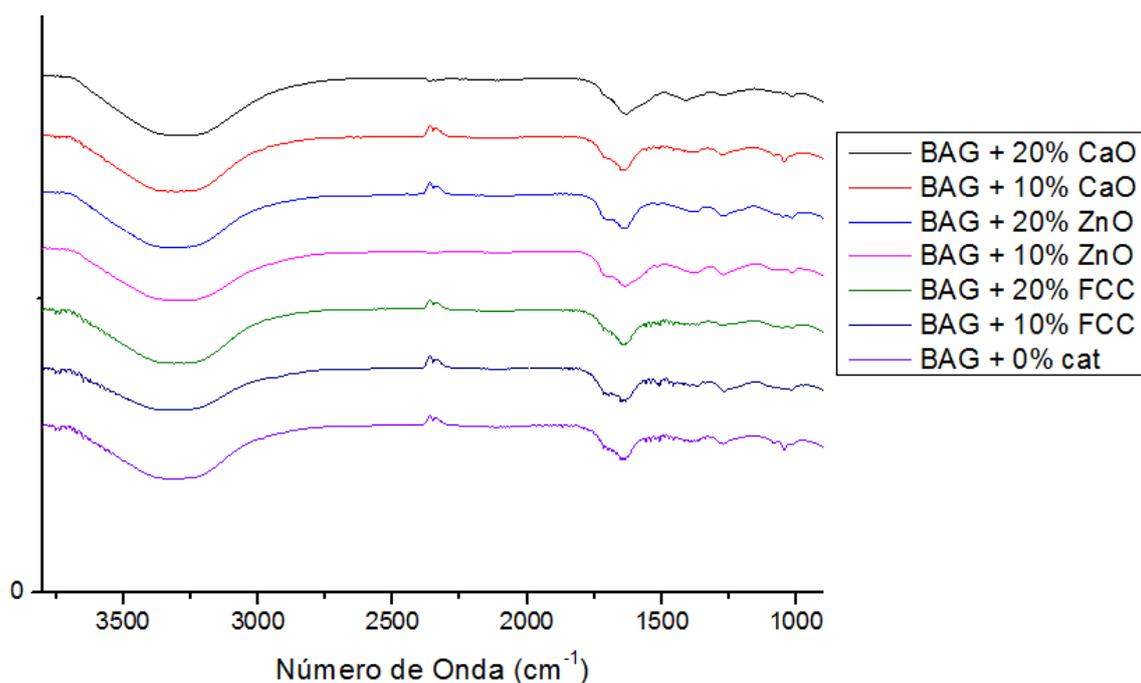


Figura 35. Espectros de IV dos bio-óleos obtidos nas pirólises do BAG com diferentes frações de catalisadores

A banda larga observada em torno de 3500 cm^{-1} refere-se às vibrações de estiramento O-H muito característico da molécula de água, ainda presente devido à remoção incompleta da fase aquosa, e devido à presença de compostos contendo o grupo hidroxila, como os fenóis e álcoois.

A banda observada em número de onda próximo a 2300 cm^{-1} está relacionada ao CO_2 presente no ambiente.

Em números de onda de aproximadamente 1700 cm^{-1} são observadas bandas relativas à ligação C=O, de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres. Essas bandas não estão muito intensas na figura devido à sobreposição de espectros de infravermelho.

Pode-se perceber que os espectros não se diferiram em relação às principais bandas presentes, possivelmente porque os grupos orgânicos principais continuam sendo formados com e sem a utilização de catalisadores, diferindo apenas na quantidade de cada um.

4.4.5.2. Torta de Polpa e Casca Macaúba

A Figura 36 representa os espectros de IV dos bio-óleos obtidos da pirólise da torta de macaúba com e sem a utilização de catalisadores.

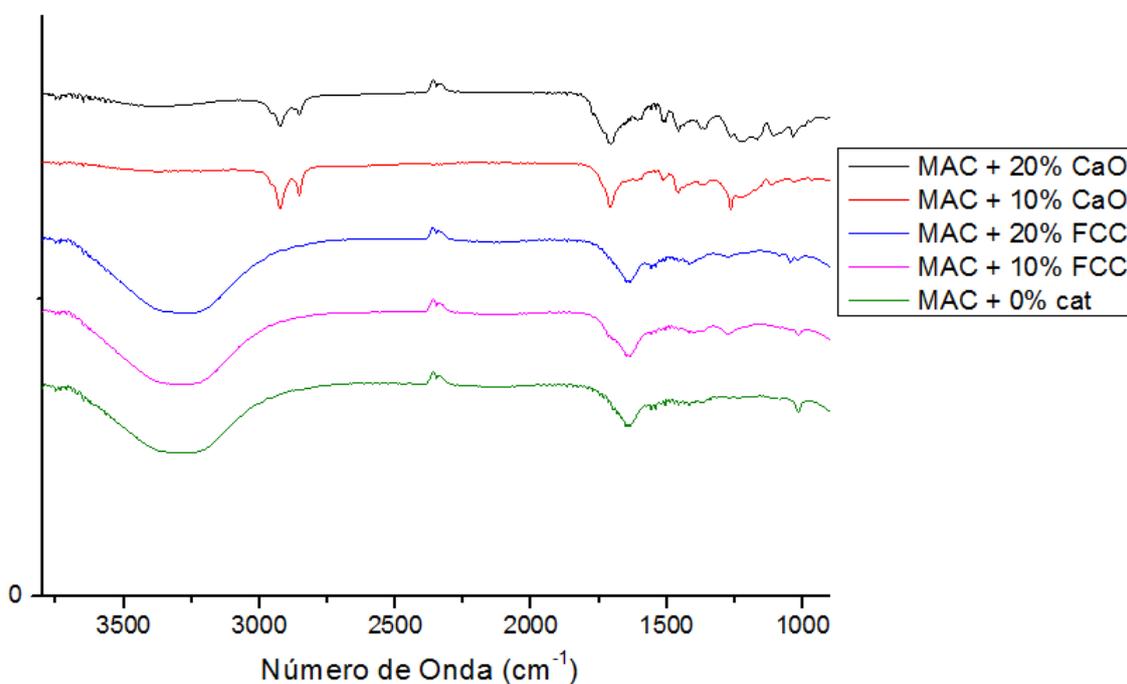


Figura 36. Espectros de IV dos bio-óleos obtidos nas pirólises da MAC com diferentes frações de catalisadores

O espectro IV dos bio-óleos da figuras 36 apresentam bandas situadas na região de 2900 e 3000 cm^{-1} que são atribuídas aos estiramentos vibracionais de grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$. A presença da banda em aproximadamente 1600 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de anéis aromáticos típicos de bio-óleos provenientes de materiais lignocelulósicos.

A banda relativamente intensa em torno de 1700 cm^{-1} é característica do estiramento $\text{C}=\text{O}$ de ácidos, cetonas, aldeídos e ésteres. As bandas de carbonila, no espectro de MAC com a utilização de CaO , se deslocaram para números de onda maiores, provavelmente indicando a diminuição de ácidos, como indicou o índice de acidez, e aumentando de aldeídos ou cetonas.

O desaparecimento da banda de $\text{O}-\text{H}$, centrada em 3400 cm^{-1} , quando utilizado o CaO é muito pronunciado. Isso se deveu, possivelmente, à transformação dos fenóis em fenolatos de cálcio.

4.4.6. Poder Calorífico

Os experimentos de poder calorífico foram realizados após a diminuição da fase aquosa das amostras por extração líquido-líquido.

4.4.6.1. Bagaço de Cana

A tabela 18 apresenta os valores obtidos dos poderes caloríficos superiores (PCS) dos bio-óleos do BAG com e sem a utilização de catalisadores.

Tabela 18. Poder calorífico superior das amostras de bio-óleo das pirólises do bagaço de cana

Amostra	PCS MJ L⁻¹
BAG + 0% Catalisador	9,37
BAG +10% CaO	9,86
BAG +20% CaO	9,62
BAG +10% FCC	11,43
BAG +20% FCC	11,85
BAG + 10% ZnO	10,75
BAG + 20% ZnO	9,77

Observou-se um ligeiro aumento dos poderes caloríficos em consequência do uso de catalisadores que causaram a redução da razão O/C. As figuras representativas dos poderes caloríficos das amostras do BAG estão apresentadas no Anexo 2.

Os valores apresentados na Tabela 18 são muito baixos se comparados aos da literatura para bio-óleos obtidos da pirólise do bagaço de cana, como o valor obtido por Garcia-Pèrez (Garcia-Pèrez, 2002) de 22,4 MJ L⁻¹ e por Carrier (Carrier, 2011) de 23,5 MJ L⁻¹, ambos sem a utilização de catalisadores. Os resultados obtidos também estão muito inferiores aos valores de combustíveis convencionais, como o diesel que apresenta um poder calorífico de 38,35 MJ L⁻¹ (Petrobras, 2014). Estes valores baixos de PCS são, certamente, devido ao elevado padrão de oxigenação das amostras de bio-óleo.

As amostras de bio-óleo obtidas a partir do bagaço de cana podem não ter alcançado resultados satisfatórios para empregado imediato como combustível, devido ao baixo poder calorífico e alta acidez, mas podem passar por novos processos de “upgrading”, como hidrotreatamento, que tende a diminuir os compostos oxigenados do

bio-óleo. Por outro lado elas talvez possam, sem necessidade de outro processo, ser utilizadas como aditivos em combustível convencional, por exemplo, para melhorar a lubrificidade (Matos, 2011) e aumentar a octanagem destes combustíveis.

4.4.6.2. Torta de Polpa e Casca Macaúba

A Tabela 19 apresenta os valores obtidos dos poderes caloríficos superiores (PCS) dos bio-óleos do MAC com e sem a utilização de catalisadores.

Tabela 19. Poder Calorífico das amostras de bio-óleo das pirólises da torta de Macaúba

Amostra	PCS MJ L⁻¹
MAC + 0% catalisador	13,51
MAC+ 10% CaO	13,21
MAC+ 20% CaO	13,79
MAC+ 10% FCC	9,16
MAC+ 20% FCC	9,96

Conforme pode ser constatado ao se analisar a tabela 19, praticamente não houve aumento do poder calorífico com o uso de CaO. Para o catalisador FCC houve uma indesejável redução de cerca de 30% do poder calorífico. Estes dados estão em concordância aos dados apresentados na figura 29. As figuras que representam a evolução do poder calorífico das amostras de MAC estão apresentadas no Anexo 2.

Os poderes caloríficos obtidos para o bio-óleo da MAC sem o emprego de catalisador, ou com o uso do CaO, mesmo que maiores, ainda estão muito aquém dos valores desejosos para emprego dos bio-óleos como combustíveis. Apesar disso, esses bio-óleos foram os que apresentaram melhores resultados, frente a todos os avaliados, podendo passar por outros processos de melhora para serem empregados como combustíveis.

Em relação ao poder calorífico, e todas as outras técnicas realizadas na caracterização dos bio-óleos obtidos, vê-se que, de maneira geral, os catalisadores afetaram as características físico-químicas dos bio-óleos originários do bagaço de cana de modo distinto como afetaram os bio-óleos obtidos da torta de macaúba. Percebe-se assim que a busca por catalisadores que sejam eficientes na melhora dos produtos de pirólise está diretamente ligada com a constituição da biomassa utilizada no processo.

4.4.7. Cromatografia Gasosa Bidimensional acoplada a Espectrometria de Massas (GC-GC/TOF-MS)

A alta resolução e sensibilidade se encontram entre as grandes vantagens da técnica de GCxGC/MS, possibilitando a identificação de centenas de compostos que não são caracterizados pela cromatografia gasosa em uma dimensão (Muhlen, 2006). Esta técnica é bastante adequada às misturas complexas como os bio-óleos.

4.4.7.1. Bagaço de Cana

A Figura 37 ilustra um diagrama de contorno obtido por GCxGC/TOF-MS para separação de uma amostra do bio-óleo da pirólise de BAG sem utilização de catalisadores, onde o eixo das abscissas representa a separação na primeira dimensão (primeira coluna) e o eixo das ordenadas, a separação na segunda dimensão (segunda coluna). Nessa figura é possível observar a separação espacial por classes químicas e tamanho de cadeias, pois a localização do pico no espaço dá a primeira informação sobre polaridade e pressão de vapor do composto, o que auxilia na identificação de cada componente químico.

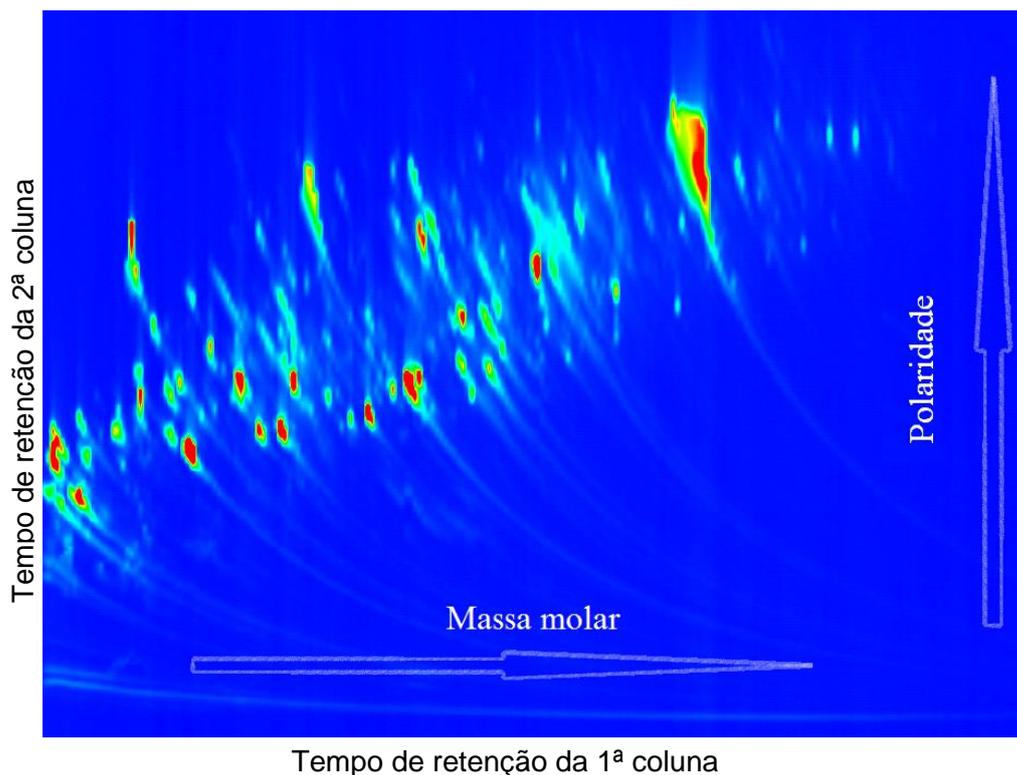


Figura 37. Diagrama de contorno obtido por GCxGC/TOF-MS para separação do bio-óleo obtido para a amostra de BAG sem catalisador

Por essa figura já pode ser observado a presença de amostras de alta massa molar de elevada polaridade. Moléculas de polaridade média também foram obtidas sendo que estas apresentam massas molares pequenas e médias.

A Figura 38 apresenta um cromatograma em 3D obtido do bagaço de cana sem a utilização de catalisadores.

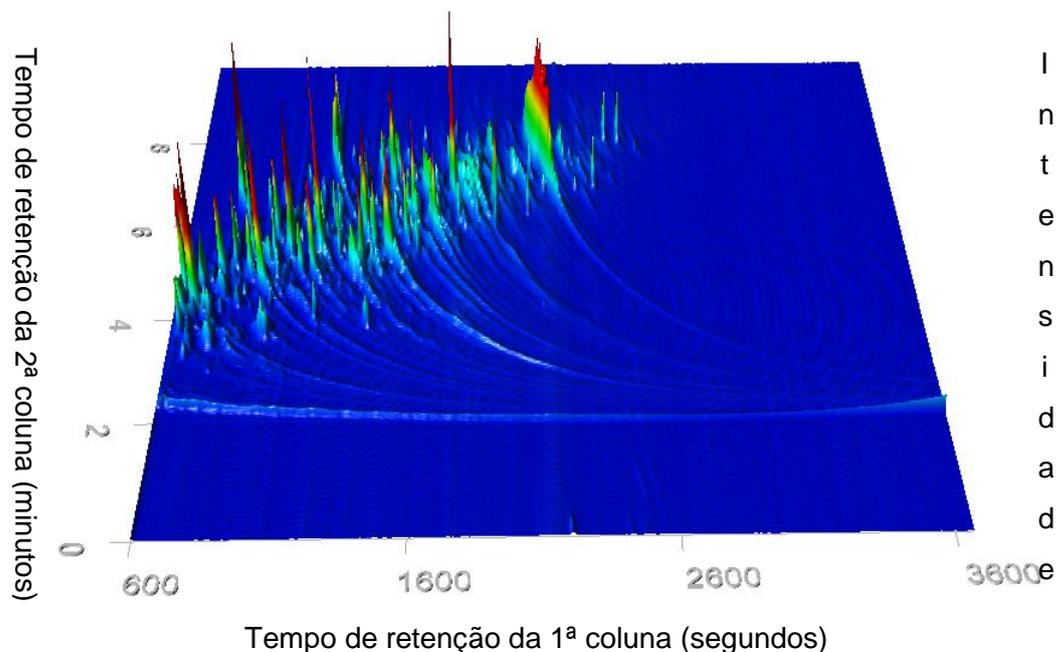


Figura 38. Cromatograma em 3D do bio-óleo obtido através da pirólise do BAG sem catalisadores

Na Figura 38 pode-se ver a complexidade deste bio-óleo com dezenas de compostos, com polaridade crescente à medida que a massa molar aumenta. Observa-se que não há predominância de um grupo de compostos, com várias substâncias em concentração significativa (cor vermelha).

Os outros cromatogramas em 3D para as amostras de BAG com os catalisadores CaO, ZnO e FCC estão apresentados no Anexo 2, podendo-se perceber que não há uma diferença visível entre os cromatogramas obtidos.

Na Tabela 20 estão apresentadas as substâncias predominantes, apresentando área maior do que 2%. Os componentes que não conseguiram ser identificados foram caracterizados de acordo com a classe orgânica a que pertencem.

Tabela 20. Principais compostos encontrados nos bio-óleos obtidos nas pirólises do bagaço de cana em presença dos diferentes catalisadores

Composto	Área do Pico			
	BAG + 0% catalisador	BAG + 10% CaO	BAG + 10% ZnO	BAG + 10% FCC
2-Furanona	2,8	-	2,0	-
2-Metoxifenol (Guaiacol)	3,1	-	-	2,6
3-Buten-2-ol	-	-	2,1	-
3-Metoxi-1,2-Benzenodiol	3,5	-	-	-
1,2-Benzenodiol (Catecol)	5,6	3,5	2,3	5,1
2,6-Dimetoxifenol (Siringol)	3,5	2,0	-	3,3
3,4-Dimetil-ciclopentanona	-	2,9	-	-
Ácido Acético	2,7	-	-	-
Ácido Carboxílico*	-	-	2,3	-
Álcool*	-	2,7	-	-
Aromático*	4,9	-	2,7	-
Éster*	-	2,5	-	-
Fenol	6,7	-	2,1	2,6
Furfural	2,2	-	2,9	2,7
Isomaltol	-	3,9	-	-
Levoglucosano	6,9	5,5	7,1	3,4

-: Não aparece significativamente *:Não identificado

Pode-se observar que há grande variedade de substâncias formadas, pois poucos compostos apresentam área de pico no cromatograma significativa. Com a utilização dos catalisadores as amostras se tornaram muito mais heterogêneas. Para a amostra de BAG, 10 compostos representam 41,9% das áreas obtidas no cromatograma, para o BAG + CaO, 7 compostos representam 23% das áreas, para o BAG + ZnO 8 compostos 23,5% e para a amostra de BAG + FCC tem-se somente 6 compostos representando 19,7% das áreas obtidas no cromatograma.

Nota-se que houve uma queda notável de ácidos identificados, em relação à técnica de Py-GC/MS. Isto pode ser atribuído ao fato dos ácidos serem solúveis em água e serem removidos juntamente com a fase aquosa na extração, o que também é mostrado na análise de índice de acidez.

O benzofurano, que apresentou maior área de pico pela técnica de Py-GC/MS, não apareceu em quantidade significativa pela técnica de GCxGC/MS, provavelmente porque a área obtida na primeira técnica pode ter sido uma soma de áreas de outros compostos, de pressão de vapor próximas, e na técnica de GCxGC esses compostos foram separados, por diferente polaridade, e suas áreas apresentaram uma diminuição.

O produto que aparece em maior quantidade é o levoglucosano, conforme estrutura apresentada na Figura 27. Ele possui padrão de oxigenação muito elevado, com $O/C=0,83$, bem inferior aos valores apresentados na Tabela 11. Esse componente é o principalmente devido à decomposição da celulose (De Groot, 1984).

O guaiacol, que também aparece na Tabela 20, é um composto orgânico derivado da pirólise da lignina. É muito utilizado como indicador em experimentos biológicos por apresentar mudança de coloração natural quando exposto à luz ou ao ar. Também é muito utilizado como expectorante e anestésico (Asmadi, 2011).

Vale ressaltar, ainda, a presença do maltol, Figura 39, em quantidades significativas, esta molécula é de grande interesse na indústria de aromas, flavorizantes e produtos dietéticos (Le Blanc, 1989).

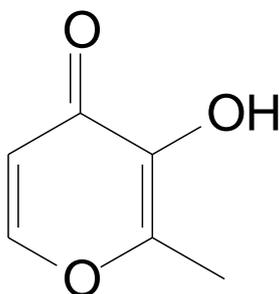


Figura 39. Estrutura do Maltol

As áreas dos picos de todos os compostos, separados na cromatografia, foram somadas e os compostos identificados através da CGxGC/TOF-MS foram agrupados em sete diferentes classes de funções orgânicas a que pertencem, são elas, álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos e outros (aminas, ésteres...), todos esses alifáticos, e o grupo de aromáticos, que inclui todos os compostos que apresentam o anel aromático em sua constituição. A Figura 40 representa a distribuição desses produtos obtidos na pirólise de acordo com a utilização ou ausência dos catalisadores.

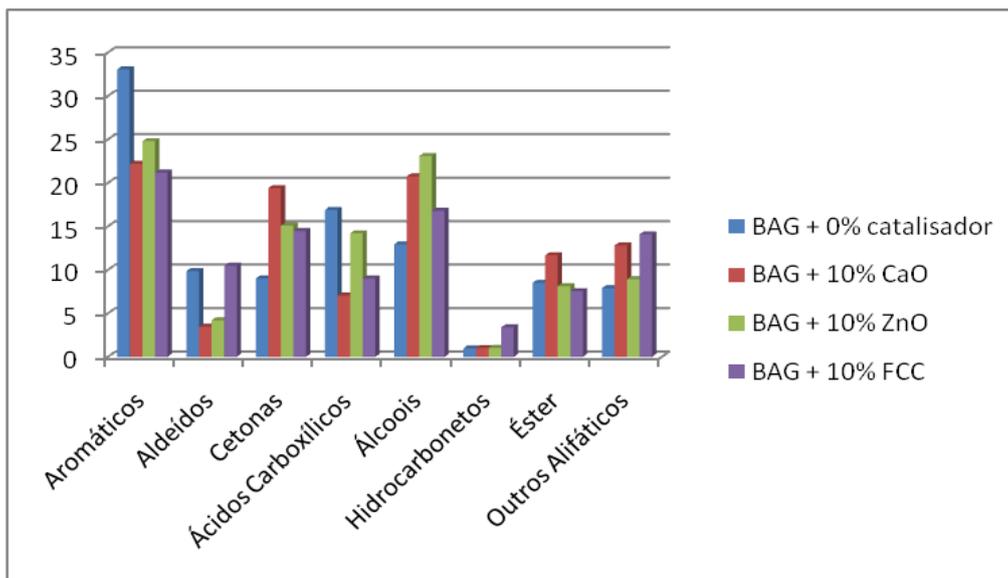


Figura 40. Distribuição das áreas encontradas na GCxGC/MS dos compostos obtidos na pirólise do BAG com e sem a utilização de catalisadores

Pode-se observar na Figura 40, que o bio-óleo é composto por muitas classes orgânicas diferentes, com destaque para aromáticos, que incluem fenóis, alcoóis e cetonas.

Os compostos fenólicos são substâncias que podem ser empregados na fabricação de diferentes resinas poliméricas, agroquímicos, explosivos, drogas e corantes. Também podem ser empregados no processo de branqueamento de papel (Britto, 2008).

Observa-se que a utilização dos catalisadores, principalmente CaO e FCC, diminuiu a porcentagem de ácidos carboxílicos presentes, como a análise de índice de acidez já havia indicado.

Também pode ser observado que os catalisadores ajudaram no craqueamento de substâncias aromáticas, provenientes principalmente da lignina, com destaque para o FCC. Os alquenos, aromáticos podem ter sido hidrogenados com este catalisador. O hidrogênio pode ser consumido em reações de transferências de hidrogênio entre dois carboidratos, ou através de duas reações consecutivas de desidrogenação e hidrogenação. As reações de transferências de hidrogênio ocorrem nos sítios ácidos de FCC (Huber, 2007). Este catalisador também foi o único que formou hidrocarbonetos, mesmo que em pequena quantidade.

4.4.7.2. Torta de Polpa e Casca Macaúba

A Figura 41 apresenta um cromatograma em 3D obtido da análise do bio-óleo da torta de macaúba sem a utilização de catalisadores.

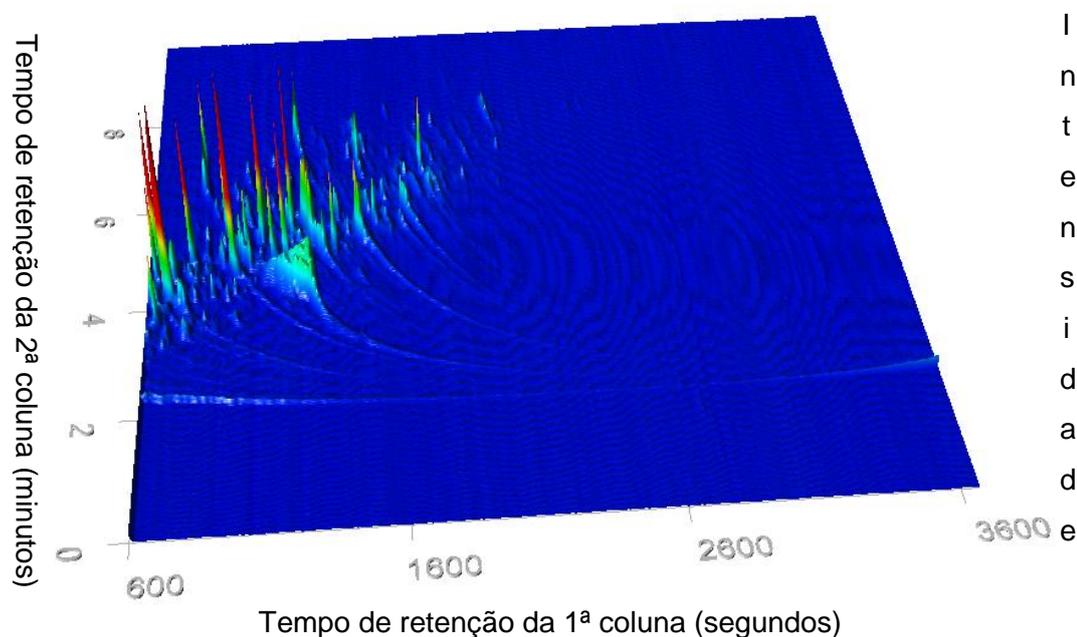


Figura 41. Cromatograma total de íons em 3D do bio-óleo obtido através da pirólise da MAC sem catalisadores

Ao se comparar a Figura 41 com a Figura 38 vê-se que para a torta de macaúba o bio-óleo apresentou menor massa molar média. Os compostos de maiores massas molares são menos polares que os compostos provenientes do bagaço de cana.

Os outros cromatogramas em 3D para as amostras de MAC com os catalisadores CaO e FCC estão apresentados no Anexo 2, não observando muita diferença entre os cromatogramas do MAC e do MAC + CaO. O cromatograma do MAC + FCC apresentou substâncias mais polares e de maior massa molar com maior intensidade (área vermelha).

Na Tabela 21 estão apresentadas as substâncias predominantes com área maior do que 2%. Os componentes que não conseguiram ser identificados foram caracterizados de acordo com a classe orgânica a que pertencem.

Tabela 21. Principais compostos encontrados nos bio-óleos obtidos nas pirólises da torta de macaúba em presença dos diferentes catalisadores

Composto	Área do Pico		
	MAC + 0% catalisador	MAC + 10% CaO	MAC + 10% FCC
2-Furanona	-	5,1	2,9
3-Furanol	2,7	7,2	-
1,2-Benzenodiol (Catecol)	2,8	2,6	-
2,6-Dimetoxifenol (Siringol)	-	2,4	2,6
Ácido Acético	-	2,4	3,5
Ácido Carboxílico*	4,2	-	4,7
Álcool*	4,2	4,0	4,9
Álcool*	-	2,2	-
Anidrido Acético	-	-	2,3
Aromático*	4,6	-	-
Ciclopentanona	4,5	8,7	8,8
Éster*	-	3,5	5,5
Fenol	6,1	7,1	6,3
Furano	-	-	3,7
Propan-1,2,3-triol (Glicerol)	5,3	-	6,7

-: Não aparece significativamente *: Não identificado

Observa-se que os bio-óleos obtidos a partir da torta de macaúba com a utilização de catalisadores são mais homogêneos, ou seja, possuem menor número de substâncias em maior quantidade. O bio-óleo obtido do MAC sem catalisador apresentou 8 compostos representando 34,4% das áreas obtidas no cromatograma. Para a amostra de MAC + CaO obteve-se 10 compostos que somados apresentaram 45,2% do total de área. E a amostra de MAC + FCC apresentou 11 compostos com 51,9% das áreas totais.

A Tabela 21 mostra a predominância de compostos aromáticos como fenol, catecol, siringol e outros, devido ao maior teor de lignina nos resíduos de macaúba. É inegável a grande presença de compostos oxigenados, que não são muito adequados para uso como combustível.

Destacam-se também as cetonas e alcoóis, além dos ésteres, conforme fica evidente na Figura 40.

Diversas classes de compostos como furanonas, cetonas cíclicas que aparecem com maior área na utilização dos catalisadores, tem sido estudadas como uso como antibactericida em algumas doenças causadas por microorganismos resistentes às terapias convencionais. Também são muito utilizadas como agroquímico (Barbosa, 2010).

O catecol, isômero com substituição orto do 1,2-benzenodiol, possui excelente atividade eletroquímica e importância atividade biológica como antioxidante e antivírus (Kong, 2011).

As áreas dos picos de todos os compostos, foram somadas e os compostos identificados através da CG/MS foram agrupados em sete diferentes classes de funções orgânicas a que pertencem. A Figura 42 representa a distribuição desses produtos obtidos na pirólise de acordo com a utilização ou ausência dos catalisadores.

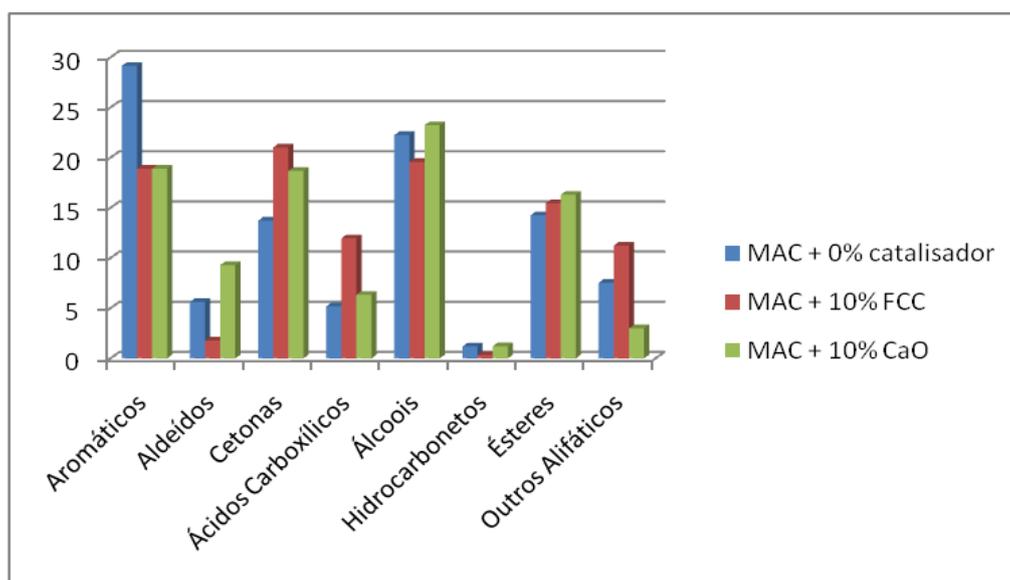


Figura 42. Distribuição das áreas encontradas na GCxGC/MS dos compostos obtidos na pirólise do MAC com e sem a utilização de catalisadores

Observa-se da Figura 42 que o bio-óleo obtido na pirólise da torta de polpa e casca de macaúba é uma mistura complexa de diferentes funções orgânicas. A utilização de catalisadores ajudou na degradação da lignina, diminuindo a concentração de

aromáticos do produto. Apesar disso, pode-se observar que a concentração de ácidos carboxílicos, ésteres e aldeídos aumentaram com a utilização de CaO e FCC sugerindo que os catalisadores catalisaram reações de oxidação como os resultados de análise elementar tinham previsto.

As amostras analisadas se mostraram como uma mistura de diferentes classes orgânicas, o que possibilita a separação e utilização de um composto obtido ou uma das classes orgânicas de interesse.

Os compostos separados e caracterizados pela técnica de GCxGC/TOF-MS se diferem, principalmente em relação à área do pico, aos obtidos na técnica de Py-GC/MS. Na técnica de cromatografia gasosa bidimensional foram empregadas as amostras obtidas por pirólise em escala de bancada após a separação da fase aquosa por extração líquido-líquido, além disso, esta técnica possibilitou uma maior separação de compostos. O método de micropirólise acoplada a GC/MS é uma técnica de pirólise rápida onde são analisados todos os voláteis obtidos.

A escolha da técnica de GCxGC/TOF-MS possibilitou uma boa separação dos componentes do bio-óleo. Embora tenha um alto custo de análise a técnica foi importante na separação e caracterização das amostras altamente complexas de bio-óleos de pirólise de biomassa.

5. Conclusões

Os resultados das análises termogravimétricas mostram que não há uma diferença significativa nas temperaturas de degradação das biomassas utilizadas comparando a utilização e ausência de catalisadores na proporção testada. A análise no infravermelho mostrou que o uso do CaO no bagaço de cana apresentou uma diminuição significativa de bandas de compostos oxigenados, aumentando a banda atribuída à água.

Pela análise dos produtos obtidos na micropirólise, observou-se que a utilização de catalisadores favoreceu a degradação da lignina. A concentração dos ácidos carboxílicos diminuiu com o uso dos catalisadores na pirólise do bagaço de cana sugerindo que a utilização destes também reduz a acidez do produto gerado.

Na pirólise em escala de bancada foi possível observar que não foram obtidos hidrocarbonetos de forma significativa, mesmo assim foi possível ver que o emprego dos catalisadores alterou os produtos de pirólise das biomassas.

Os bio-óleos obtidos da pirólise da torta de macaúba sem catalisador e com o catalisador CaO foram os que se apresentaram mais promissores para o emprego do bio-óleo como biocombustível.

O catalisador CaO, empregado na pirólise do bagaço de cana, diminuiu o rendimento do bio-óleo formado, porém aumentou a formação de gases não condensáveis, sugerindo que ele possa ser empregado na gaseificação desta biomassa.

Os outros bio-óleos obtidos neste trabalho não apresentaram boas características para serem usados como biocombustíveis, apesar disso, eles podem ser aproveitados como aditivos de combustíveis, para melhorar a lubricidade e octanagem, por exemplo. Além disso, muitos compostos de grande interesse comercial foram obtidos, indicando que esses bio-óleos também possam ser aplicados na indústria química.

A utilização dos catalisadores alterou as pirólises das biomassas empregadas, apesar disso, para diminuição do teor de oxigenação, os bio-óleos ainda precisam passar por outros processos de “upgrading”.

Com este trabalho foi possível ressaltar que a procura por catalisadores para aplicação na pirólise de biomassa lignocelulósica é uma busca constante, pois a pirólise é uma reação complexa que depende diretamente da natureza da biomassa utilizada.

6. Referências Bibliográficas

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 8628: Determinação do poder calorífico superior e do poder calorífico inferior. Rio de Janeiro, p.18, **1984**.

Acharya, B.; Dutta, A.; Basu, P.; Na Investigation into Steam Gasification of Biomass for Hydrogen Enrich Gas Production in Presence of CaO. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol, 35, p.1582-1589, **2010**.

Acrotech: Macaúba. Disponível em: <<http://acrotech.com.br/>>. Acesso em: 31 de dezembro de **2013**.

Adam, J.; Antonakou, E.; Lappas, A.; Stocker, M.; Nilsenc, M.H.; Bouzga, A.; Hustad, J.E.; Oye, J.; In Situ Catalytic Upgrading of Biomass Derived Fast Pyrolysis Vapours in a Fixed Bed Reactor Using Mesoporous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.96, p.93-101, **2006**.

Aho, A.; Aho, A.; Kumar, N.; Eranem, K.; Salmi, T.; Hupa, M.; Murzin, D.Yu., Catalytic Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed Reactor: Influence of the Acidity of H-Beta Zeolite. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol.85, p.473-480, **2007**.

Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; "Magnesium Oxides as Basic Catalysts for Organic Processes: Study of the Dehydrogenation-Dehydration of 2-propanol". *Journal of Catalysis*, Vol.161, p.829-838, **1996**.

Argyropoulos, D.S.; Menachem, S.B.; Lignin. In *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*. Springer Verlag, Vol.57, p.127-158, **1997**.

Asmadi, M.; Kawamoto, H.; Saka, S.; Thermal Reactivities of Catechols/Pyrogallols and cresols/xilenols as Lignin Pyrolysis Intermediates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.92, p.76-87, **2011**.

ASTM E203-08. Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration.

Basilakis, R.; Carangelo, R.M.; Wojtowicz, M.A.; TG-FTIR Analysis of Biomass Pyrolysis. *Fuel*, Vol.80, p.1765-1786, **2001**.

Barbosa, L.C.A.; Maltha, C.R.A.; Demuner, A.J.; Pinheiro, P.F.; Varejão, R.M.; Montari, N.J.; Andradre, N.J.; Síntese e Avaliação da Atividade Microbiana de Furanonas Halogenadas e de Compostos Análogos aos Nostoclídeos. *Química Nova*, Vol.33, p.2020-2026, **2010**.

Braga, A.; Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitas. *Química Nova*, Vol.30, p.178-188, **2007**.

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**.

Bridgwater, A.V.; Principles and Practice of Biomass Fast Pyrolysis Processes for Liquids. *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis*, Vol. 51, p.3-22, **1999**.

Bridgwater, A.V.; Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass. *Chemical Engineering Journal*, Vol.91, p.87-1020, **2003**.

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)**.

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*, 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**.

Britto, J.M.; Range, M.C.; Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais. *Química Nova*, Vol.31, p.114-122, **2008**.

Burhenne, L.; Messmer, J.; Aicher, T.; Laborie, M.P.; The effect of the Biomass Components Lignin, Cellulose and Hemicellulose on TGA and Fixed Bed Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol.101, p.177-184, **2013**.

Carrier, M.; Hugo, T.; Gorgens, J.; Knoetze, H.; Comparison of Slow and Vacuum Pyrolysis of Sugar Cane Bagasse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol.90, p.18-26. **2011**.

Cetec - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Programa Energia Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Relatório técnico final, Vol.2, **1983**.

CPT, Centro de Produções técnicas: Coco Macaúba é Mercado em Expansão na Produção de biodiesel e Preservação Ambiental. Disponível em: <<http://www.cpt.com.br/artigos/coco-macauba-e-mercado-em-expansao-na-producao-de-biodiesel-e-preservacao-ambiental>>. Acesso em: 31 de dezembro de **2013**.

CSE, Center for Sustainable Energy: Breaking Down Lignin - How it happens, and why. Disponível em: <http://www.cse.ksu.edu/REU/S11/emd4y8/breakdown>. Acesso em: 02 de janeiro de **2014**.

Czernik S.;Bridgwater, A.V.; Overview of Application of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy Fuels*, Vol.18, p.590-598, **2004**.

De Groot, W.F.; Shafizadeh, F.; The Influence of Exchangeable Cations on the Carbonization of Biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.6, p.217-232, **1984**.

Demirbas, A.; Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals. *Energy Conversion Management*, Vol.42, p.1357-1378, **2001**.

Di Blasi, C.D.; Lanzetta, M.; Intrinsic Kinetics of Isothermal Xylan Degradation Inert Atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.40, p.287-303, **1997**.

Di Blasi, C.D.; Modeling Chemical and Physical Process of Wood and Biomass Pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol.34, p.47-90, **2008**.

Diebold, J.P.; Czernik, S.; Additives To Lower and Stabilize the Viscosity of Pyrolysis Oils during Storage. *Energy Fuels*, Vol.11, p.1081-1091, **1997**.

Diniz, J.; Conversão Térmica de Casca de Arroz à Baixa Temperatura: Produção de Bio-Óleo e Resíduos Sílico-Carbonoso Adsorvente. Tese. Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS). **2005**.

Do Brasil, N.I.; Processamento de Petróleo e Gás; 1.ed.: LTC, Vol.1, p.288, 2011.

Drummond, A.R.; Drummond, I.W.; Pyrolysis of Sugar Cane Bagasse in a Wire-Mesh Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol.35, p.1263-1268, **1996**.

Embrapa, Centro de Inteligência do Leite: Macaúba: Co-produtos de Biodiesel na Alimentação Animal, disponível em < <http://www.cileite.com.br/panorama/produtos29.html>> Acesso em 15 de Janeiro de **2014**.

Evans, R.J.; Milne, T.A.; Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass.1.Fundamentals. *Energy Fuel*. Vol. 1, p.123-137, **1987**.

Farias, T. M.; Biometria e Processamento dos Frutos da Macaúba para a produção de óleos, Dissertação. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG, MG), **1987**.

Fengel, D.; Wegener, G.; Wood and cellulosic chemistry. New York, p.189-200, **1991**.

Ferreira, V.F.; Rocha, D.R.; Silva, F.C.;. Potencialidades e Oportunidades na Química da Sacarose e Outros Açúcares. *Química Nova*, Vol.32, p. 623-638, **2009**.

Fortes, I.C.P., Baugh, P.J., Study of Analytical On-line Pyrolysis of Oils from Macauba Fruit (Acrocomiasclerocarpa M.) Via GC/MS. *Journal of Brazilian Chemical Society*, Vol.10, p.469-477, **1999**.

Garcia-Pérez, M.; Chaala, A.; Roy, C.; Vacuum Pyrolysis of Sugarcane Bagasse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.65, p.111-136, **2002**.

Goes, T.; A energia que vem da Cana-de-Açúcar, Disponível em <<http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/>> Acesso em 12 de Janeiro de 2014. Embrapa, **2009**.

Gómez, E.O.; Pérez, J.M.M.; Pérez, L.E.B.; Pirólise Rápida de Materiais Lignocelulósicos para a Obtenção de Bio-óleo. In: Biomassa para Energia. Unicamp, p.84, **2008**.

Greenhalf, C.E.; Nowakowski, D.J.; Harms, A.B.; Titiloye, J.O.; Bridgwater, A.V.; Sequential Pyrolysis of Willow SRC at Low and High Heating Rates-Implications for Selective Pyrolysis. *Fuel*, Vol.93, p.692-702, **2012**.

Gross, R.; Leach, M.; Bauen, A.; Progress in Renewable Energy. *Environment International*. Vol.9, p.105-122, **2003**.

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**.

Huber, G.W.; Corma, A.; Synergies Between Bio and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.46, p.7184-7201, **2007**.

Instituto Adolfo Lutz. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos. 4ª edição. São Paulo, p.1020, **2008**.

Irwin, W.J.; Analytical Pyrolysis: A Comprehensive Guide, 1. ed.: Dekker. Vol.22, p.578. **1982**.

Jenkins, B.M.; Baxter, L.L.; Miles Jr.T.R. Miles, T.R.; Combustion Properties of Biomass. *Fuel Process Technology*, Vol.54, p.17-46, **1998**.

Jordan, C.A.; Akay, G.; Effect of CaO on Tar Production and Dew Point Depression During Gasification of Fuel Cane Bagasse in a Novel Downdraft Gasifier. *Fuel Processing Technology*. Vol.105, p.654-660, **2013**.

Kamm, B.; Kamm, M.; Gruber, P.R., Biorefineries Systems - An Overview. In: Kamm, B.; Gruber, P.R.; Kamm, M. Biorefineries - Industrial Processes and Products . WILEY-VCH, Vol.1, **2006**.

Kawamoto, H.S.; Horigoshi, S.; Pyrolysis reactions of Various Lignin Model Dimers. *Journal of Wood Science*, Vol.53, p.168-174, **2007**.

Kong, Y.; Chen, X.; Wang, W.; Chen, Z.; A Novel Palygorskite-modified Carbon Paste Amperometric Sensor for Catechol Determination. *Analytica Chimica Acta*, Vol.688, p.203-207, **2011**.

Kootstra, A.M.J.; Beeftink, H.H.; Scott .E.L.; Sanders, J.P.M.; Optimization of the Dilute Maleic Acid Pretreatment of Wheat Straw. *Biotechnology for Biofuels*, Vol. 2, p.1-14, **2009**.

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

Laird, D.A.; Brown, R.C.; Amonette, J.E.; Lehmann, J.; Review of the Pyrolysis Platform for Coproducing Bio-Oil and Bio-Char, *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, Vol.3, p.547-562, **2009**.

Le Blanc, D.T.; Akers, H.A.; Maltol and Ethyl Maltol from the Larch Trees to Successful Food Additive. Synthesis of a natural Compound Led to Improved Flavor- and Aroma-Enhancing Capabilities. *Food Technology*, Vol.43, p.78-84, **1989**.

Lehmann, J.; Bio-Char Sequestration in Terrestrial Ecosystems- A Review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, Vol.11, p.403-427, **2006**.

Lemos, J.L.S.; Estudo da Produção de Xilanases por *Aspergillus awamori* em Bagaço de Cana. Tese. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ, RJ), **2001**.

Lima, A.O.S.; Rodrigues, A.L.; Sacarificação de Resíduos Celulósicos com Bactérias Recombinantes como Estratégia para Redução do Efeito Estufa, *Revista de ciências ambientais*, Vol.1, p.5-18, **2007**.

Lorenzi, H.; Árvores Brasileiras: Manual de Identificação e Cultivo de Plantas Arbóreas Nativas do Brasil. Plantarum, Vol.1, p.272, **1992**.

Lu, Q.; Zhang, Z.; Yang, X.; Dong, C.; Zhu, X.; Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Impregnated With K_3PO_4 to Produce Phenolic Compounds: Analytical Py-CG/MS Study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.104, p.139-145, **2013**.

Machado, M.A.; Produção e Tratamento Catalítico de Bio-Óleo Produzido a Partir da Pirólise do Bagaço de Cana-de-Açúcar. Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ, RJ), **2013**.

Maciel, A.V.; Job, A.E.; Mussel, W.N.; Pasa, V.M.D.; Pyrolysis and Auto-Gasification of Black Liquor in Presence of ZnO: An Integrated Process for Zn/ZnO Nanostructure Production and Bioenergy Generation. *Biomass and Bioenergy*, Vol.46, p.538-545, **2012**.

Massoth, F.E.; Politzer, P.; Concha, M.C.; Murray, J.S.; Jakowski, J.; Simons, J.; Catalytic Hydrodeoxygenation of Methyl-Substituted Phenols: Correlations of Kinetic Parameters with Molecular Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.110, p.14283-14291, **2006**.

Matos, P.R.R.; Utilização de Óleos Vegetais como Bases Lubrificantes. Dissertação. Universidade de Brasília (UNB, GO), **2011**.

Mohan, D.; Pittman, C.U.; Steele, P.H.; Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy Fuels*, Vol.20, p.848-889, **2006**.

Muhlen, C.V.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; Caracterização de Amostras Petroquímicas e Derivados Utilizando Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GCxGC). *Química Nova*, Vol.29, p.765-775, **2006**.

Mullen, C.A.; Boateng, A.A.; Chemical Composition of Bio-Oils Produced by Fast Pyrolysis of Two Energy Crops. *Energy Fuels*, Vol.22, p.2104–2109, **2008**.

Mullen, C.A.; Boateng, A.A.; Mihalcik, D.J.; Goldberg, N.M.; Catalytic Fast Pyrolysis of White Oak Wood in a Bubbling Fluidized Bed. *Energy Fuels*, Vol.25, p.5444-5451. **2011**.

Nogueira, L.A.H.; Seabra, J.E.A.; Best, G.; Leal, M.R.L.V.; Poppe, M.K.; Bioetanol de Cana de Açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável. 1. ed.: BNDES. Vol.1, p.316, **2008**.

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**.

Oudia, A.; Mészáros, E.; Simões, R.; Queiroz, J.; Jakab, E.; Pyrolysis-GC/MS and TG/MS Study of Mediated Laccase Biodelignification of Eucalyptus globulus Kraft Pulp, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol.78, p.233-242, **2007**.

Pandey, A.; Soccol, C.R.; Nigam, P.; Soccol, V.T.; Biotechnological Potential of Agro-Industrial Residues: Sugarcane Bagasse. *Bioresource Technology*, Vol.74, p.69-80, **2000**.

Pattiya, A.; Sukkasi, S.; Goodwin, V.; Fast Pyrolysis of Sugarcane of Sugarcane and Cassava Residues in a Free-Fall Reactor. *Energy*, Vol.44, p.1067-1077, **2012**.

Peng, Y.; Wu, S.; Fast Pyrolysis Characteristics of Sugarcane Bagasse Hemicelluloses. *Cellulose Chemistry and Technology*, Vol.45, p.606-612, **2011**.

Pereira Jr.N.; Couto, M.A.P.G.; Santa Anna, L.M.M.; Biomass of Lignocellulosic Composition for Fuel Ethanol Production and the Context of Biorefinery. In Series on Biotechnology. Rio de Janeiro: Amiga Digital UFRJ, Vol.2, p.45, **2008**.

Petrobras, Serviços: Densidade e Poderes Caloríficos Superiores. Disponível em: <<http://www.investidorpetrobras.com.br/pt/servicos/formulas-de-conversao/detalhe-formulas-de-conversao/densidade-e-poderes-calorificos-superiores.htm>> Acesso em 20 de janeiro de **2014**.

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 Alcool” UNIFEI, Itajubá. **2004**.

Saliba, E.O.S.; Rodriguez, N.M.; Moraes, S.A.L.; Piló-Veloso, D.; Ligninas- Métodos de Obtenção e Caracterização Química. *Ciência Rural*, Vol.31, p.917-928, **2001**.

Samolada M.C.; Papafotica A.; Vasalos I.A.; Catalyst Evaluation for Catalytic Biomass Pyrolysis. *Energy Fuels*, Vol.14, p.1161-1167, **2000**.

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**.

Sels, B.F.; De Vos, D.E.; Jacobs, P.A.; "Hydrotalcite-Like Anionic Clays in Catalytic Organic Reactions". *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, Vol.43, p.443-488, **2001**.

Shen, D.K.; Gu, S.; Bridgwater, A.V.; Study on the Pyrolytic Behavior of Xylan-Based Hemicellulose Using TG-FTIR and Py-GC-FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.87, p.199-206, **2010**.

Silva, R.; Haraguchi, S.K.; Muniz, E.C.; Rubira, A.F.; Aplicações de Fibras Lignocelulósicas na Química de Polímeros e em Compósitos. *Química Nova*, Vol.32, p.661-671, **2009 (a)**.

Silva I.C.C.; Uso de Processos Combinados para Aumentar o Rendimento da extração e a Qualidade do Óleo de Macaúba. Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ, RJ), **2009 (b)**.

Silva, V.S.; Garcia, C.A.; Silva, C.M.; O Destino Do Bagaço Da Cana-De-Açúcar: Um Estudo a Partir Das Agroindústrias Sucroalcooleiras do Paraná. *Revista em Agronegócios e Meio Ambiente*, Vol.3, p.59-76, **2010**.

Silva, C.B.; Rigueira, J.P.S.; Sales, E.C.J.; Monção, F.P.; Santos,J.L.S.; Composição Química de Diferentes Partes do Coco de Macaúba. Fórum de Ensino, Pesquisa, Extensão e Gestão. Unimontes, Montes Claros, **2013(a)**.

Silva, C.V.; Caracterização do Bio-Óleo Produzido por Pirólise Rápida do Bagaço de Cana-de-Açúcar. Dissertação. Universidade Federal de Uberlândia (UFU, MG), **2013(b)**.

Stefanidis, S.D.; Konstantinos, G.K.; Lliopoulou, E.F.; Michailof, 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, p1.43-150, **2014**.

Szengyel, Z.; Ethanol From Wood - Cellulase Enzyme Production, Tese PhD, Lund University (Lund, Sweden), 2000.

Tsai, W.T.; Lee, M.K.; Chang, Y.M.; Fast Pyrolysis of Rice Straw, Sugarcane Bagasse and Coconut Shell in an Induction-Heating Reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.76, p.230-237. **2006**.

Udomsirichakorn, J.; Salam, P.A.; Review of hydrogen-enriched gás production from steam gasification of biomass:The prospect of CaO-based chemical looping gasification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 30, p.565-579, **2014**.

Unica, União da Indústria de Cana-de-Açúcar: Bioeletricidade. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>> Acesso em 01 de dezembro de **2013**.

Vásquez, M.P.; Da Silva, J.N.C.; Souza Jr.M.B.; Pereira Jr.N.; Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by Simultaneous Saccharification and Fermentation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol.136, p.141-153, **2007**.

Wampler, T. P.; Introduction to Pyrolysis-Capillary Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol. 842, p.207-220, **1999**.

- Wampler, T.P.; Applied Pyrolysis Handbook, Marcel Dekker, 2 ed., p. 304, **2006**.
- Yaman, S.; Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemicals Feedstocks. *Energy Conversion and Management*, Vol.45, p.651-671, **2004**.
- 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**.
- 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**.
- Yin, R.; Liu, R.; Mei, Y.; Fei, W.; Sun, X.; Characterization of Bio-Oil and Bio-Char Obtained From Sweet Sorghum Bagasse Fast Pyrolysis With Fractional Condensers, *Fuel*, Vol.112, p.96-104. **2013**.
- Yunquan, Y.; He'an, L.; Gangsheng, T.; Smith, K.J.; Thian, T.C.; Hydrodeoxygenation of Phenolic Model Compounds over MoS₂ Catalysts with Different Structures; *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol.16, p.733-739, **2008**.
- Zandersons, J.; Gravitis, J.; Kokorevics, A.; Zhurinsh, A.; Tardenaka, A.; Studies of the Brazilian Sugarcane Bagasse Carbonisation Process and Products Properties. *Biomass and Bioenergy*, Vol.17, p.209-219, **1999**.

Anexos

Anexo 1

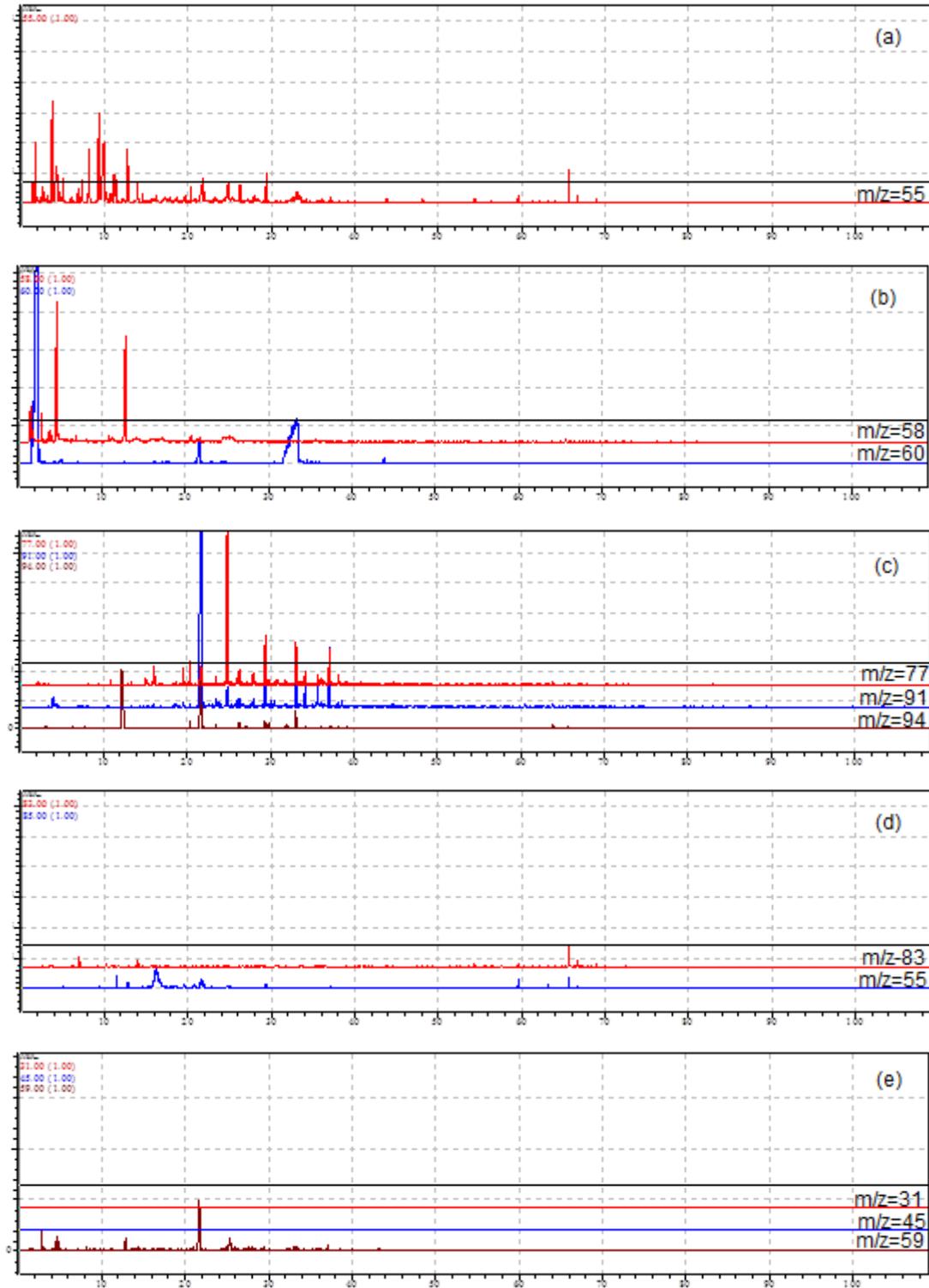


Figura 43. Cromatograma de massas de BAG + 10% de ZnO para os íons: (a) $m/z=55$ (b) $m/z=58$ e 60 (c) $m/z=77,91$ e 94 (d) $m/z=83$ e 85 e (e) $m/z=31,45$ e 59

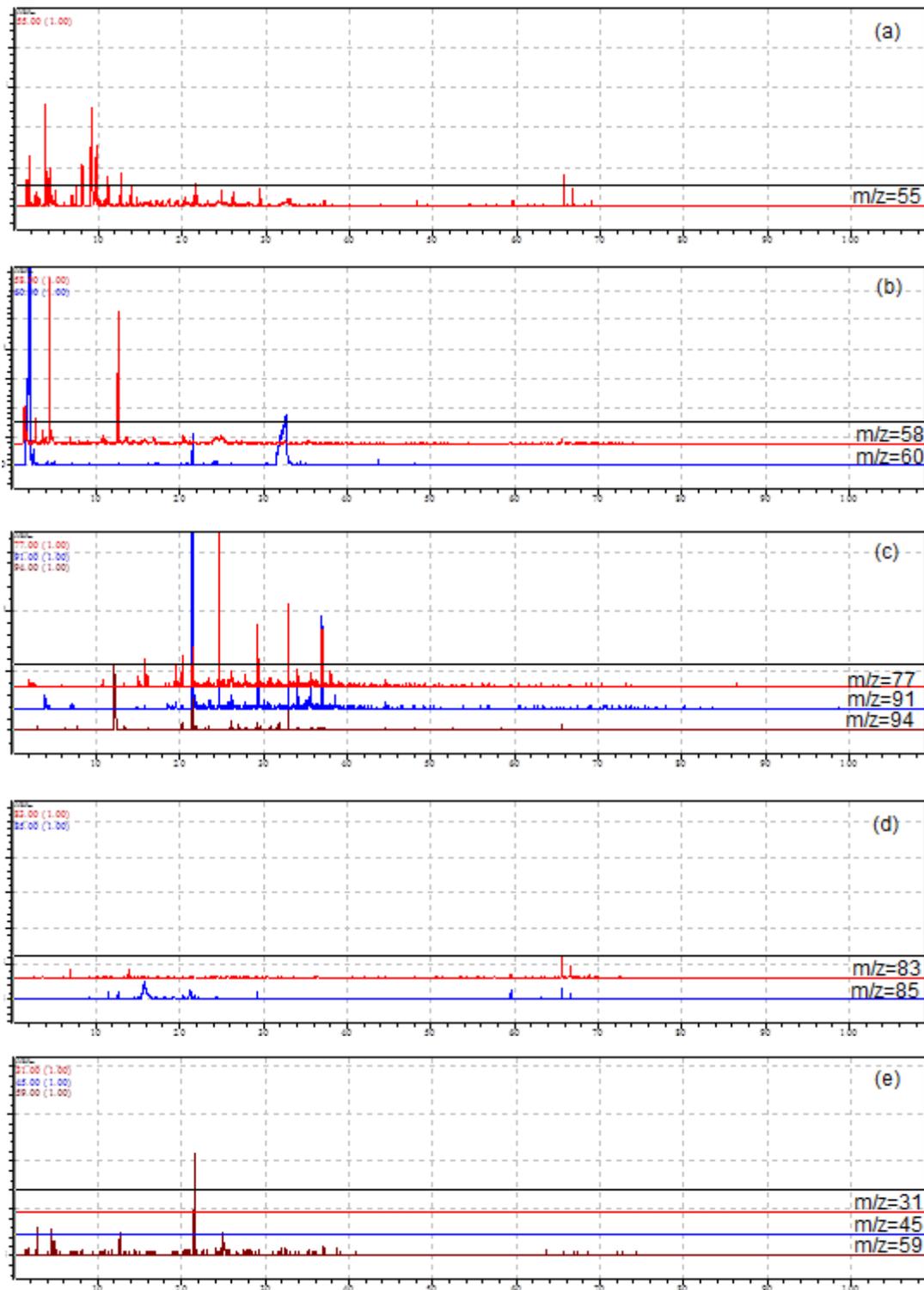


Figura 44. Cromatograma de massas de BAG + 10% de CaO para os íons: (a) $m/z=55$ (b) $m/z=58$ e 60 (c) $m/z=77,91$ e 94 (d) $m/z=83$ e 85 e (e) $m/z=31,45$ e 59

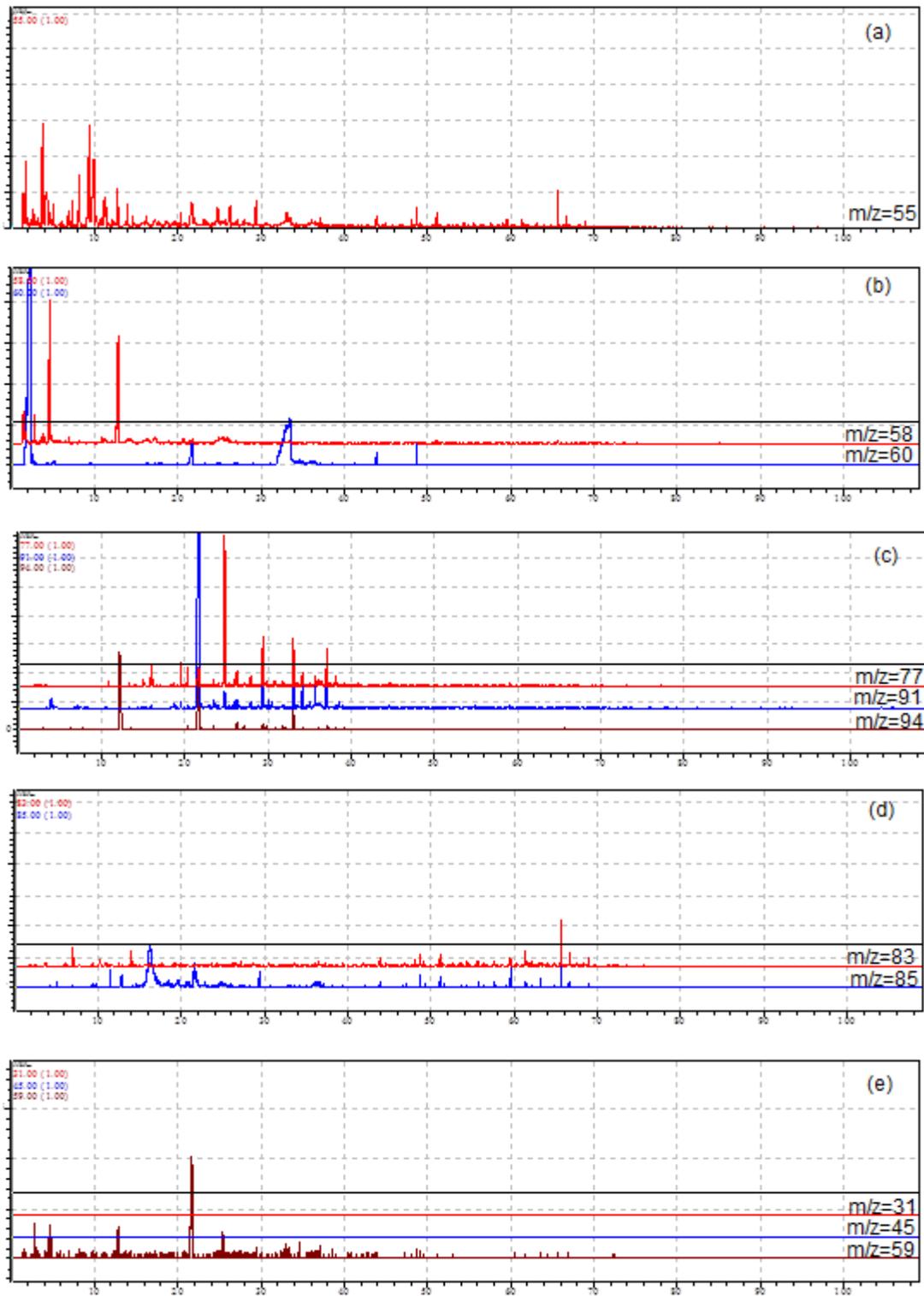


Figura 45. Cromatograma de massas de BAG + 10% de FCC para os íons: (a) m/z=55 (b) m/z=58 e 60 (c) m/z=77,91 e 94 (d) m/z=83 e 85 e (e) m/z=31,45 e 59

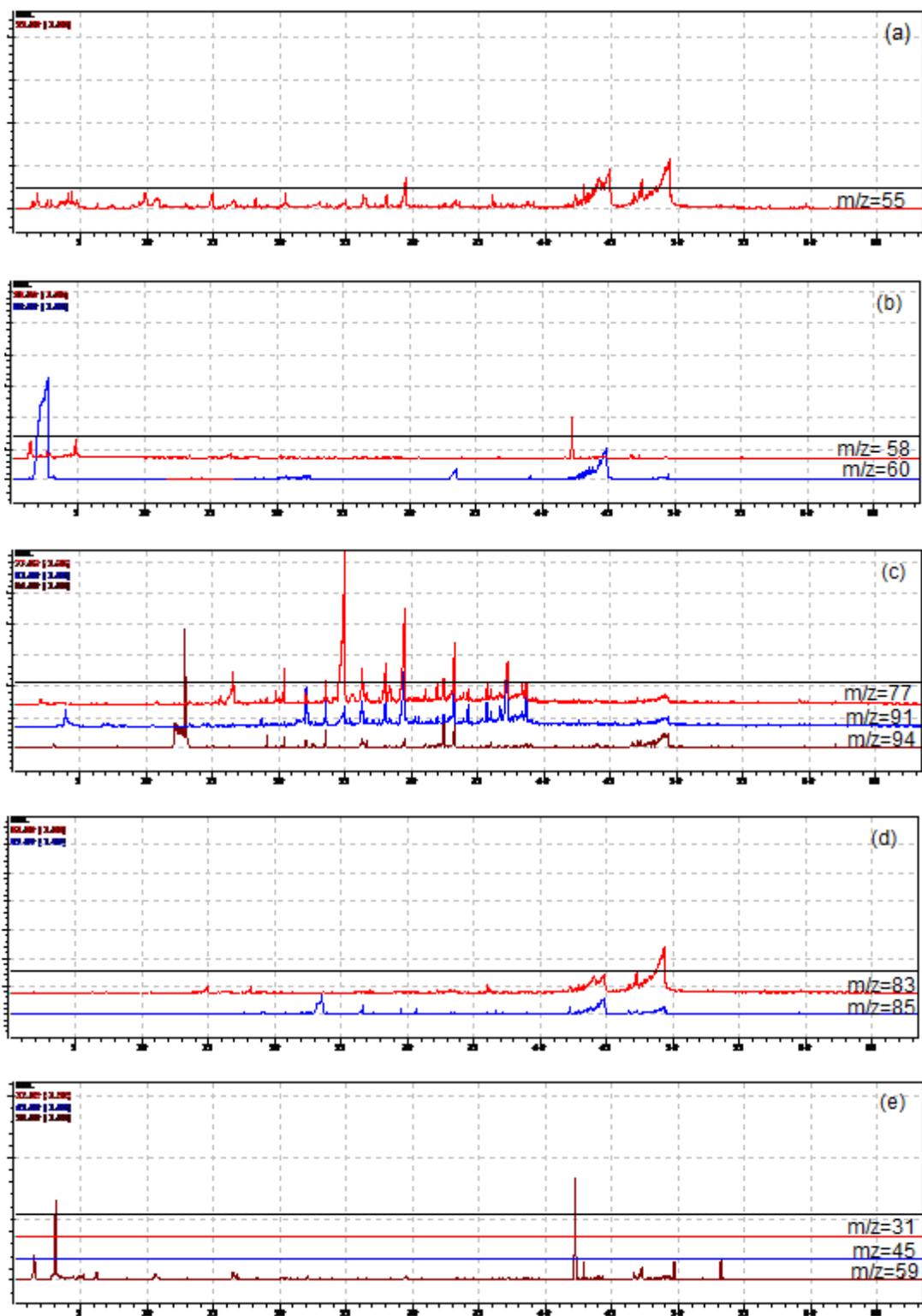


Figura 46. Cromatograma de massas de MAC + 10% de CaO para os íons: (a) $m/z=55$ (b) $m/z=58$ e 60 (c) $m/z=77,91$ e 94 (d) $m/z=83$ e 85 e (e) $m/z=31,45$ e 59

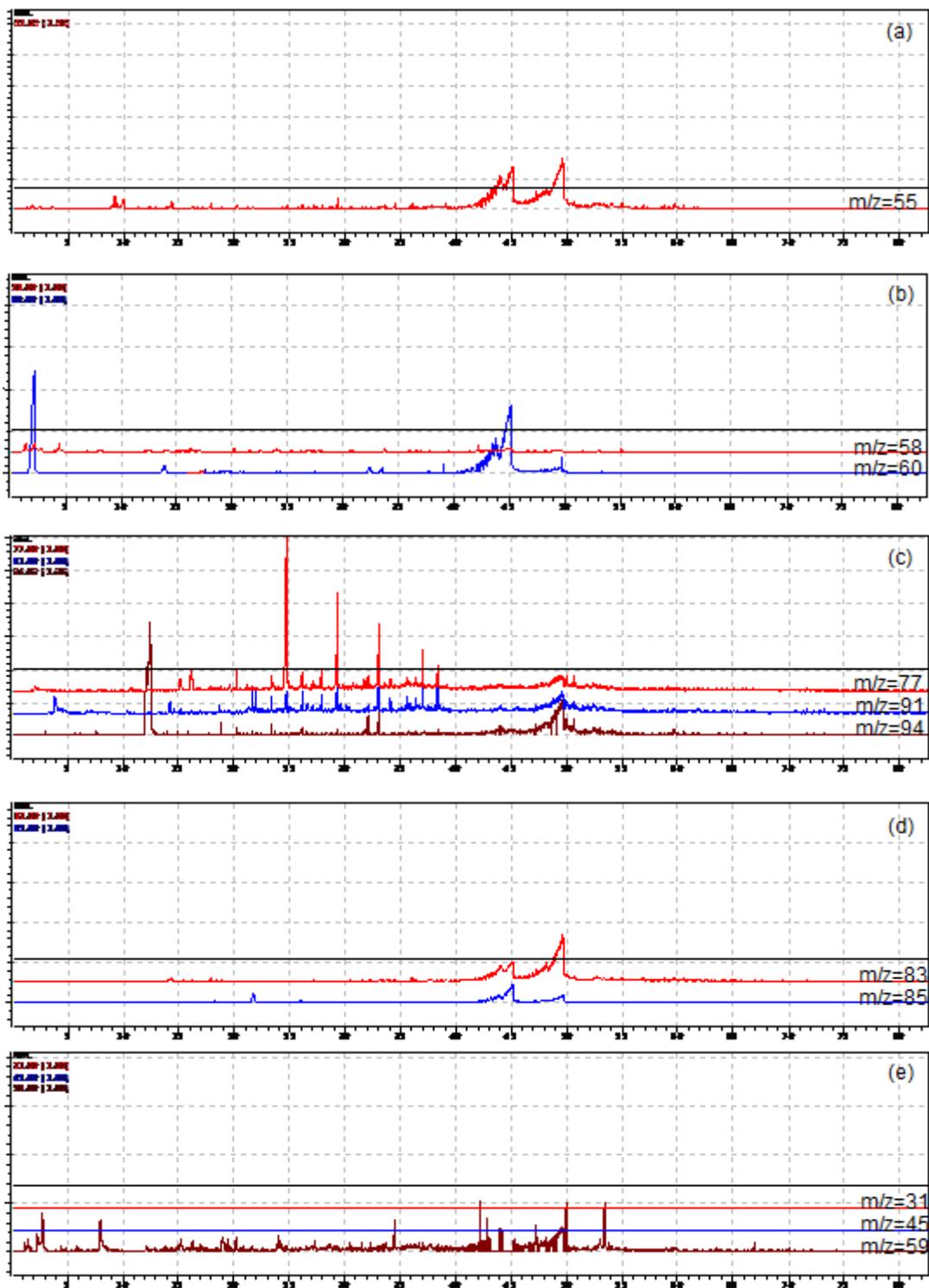


Figura 47. Cromatograma de massas de MAC + 10% de FCC para os íons: (a) $m/z=55$ (b) $m/z=58$ e 60 (c) $m/z=77,91$ e 94 (d) $m/z=83$ e 85 e (e) $m/z=31,45$ e 59

Anexo 2

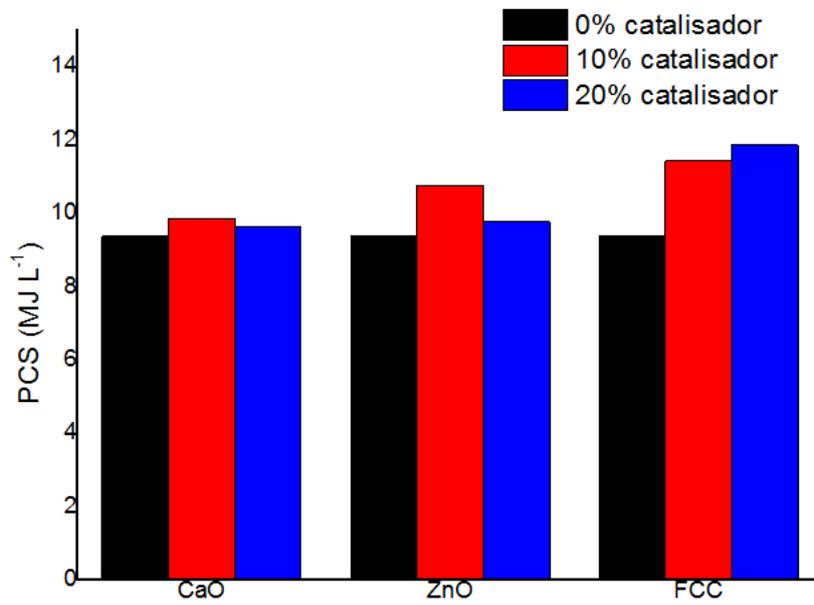


Figura 48. Pode Calorífico Superior para as amostras de BAG com e sem catalisadores

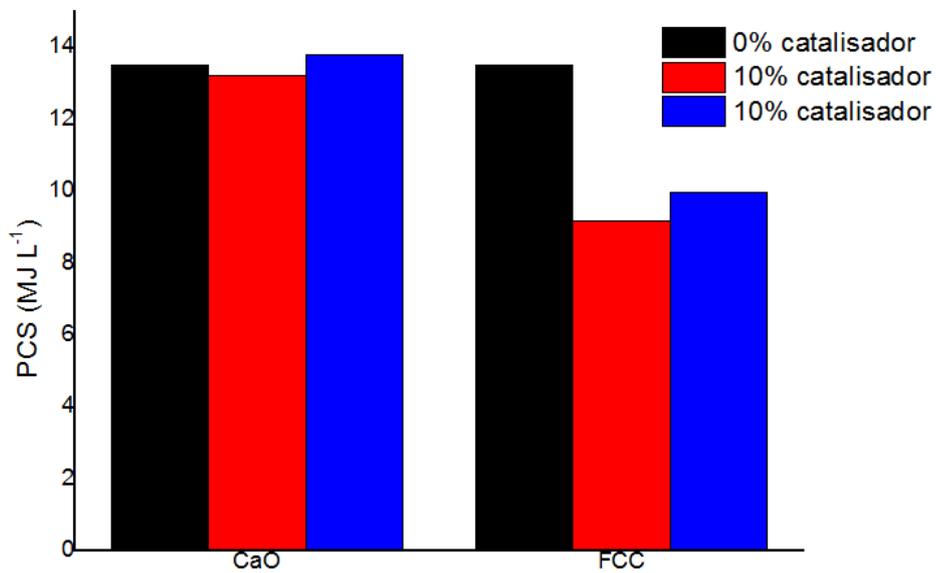


Figura 49. Pode Calorífico Superior para as amostras de MAC com e sem catalisadores

Anexo 3

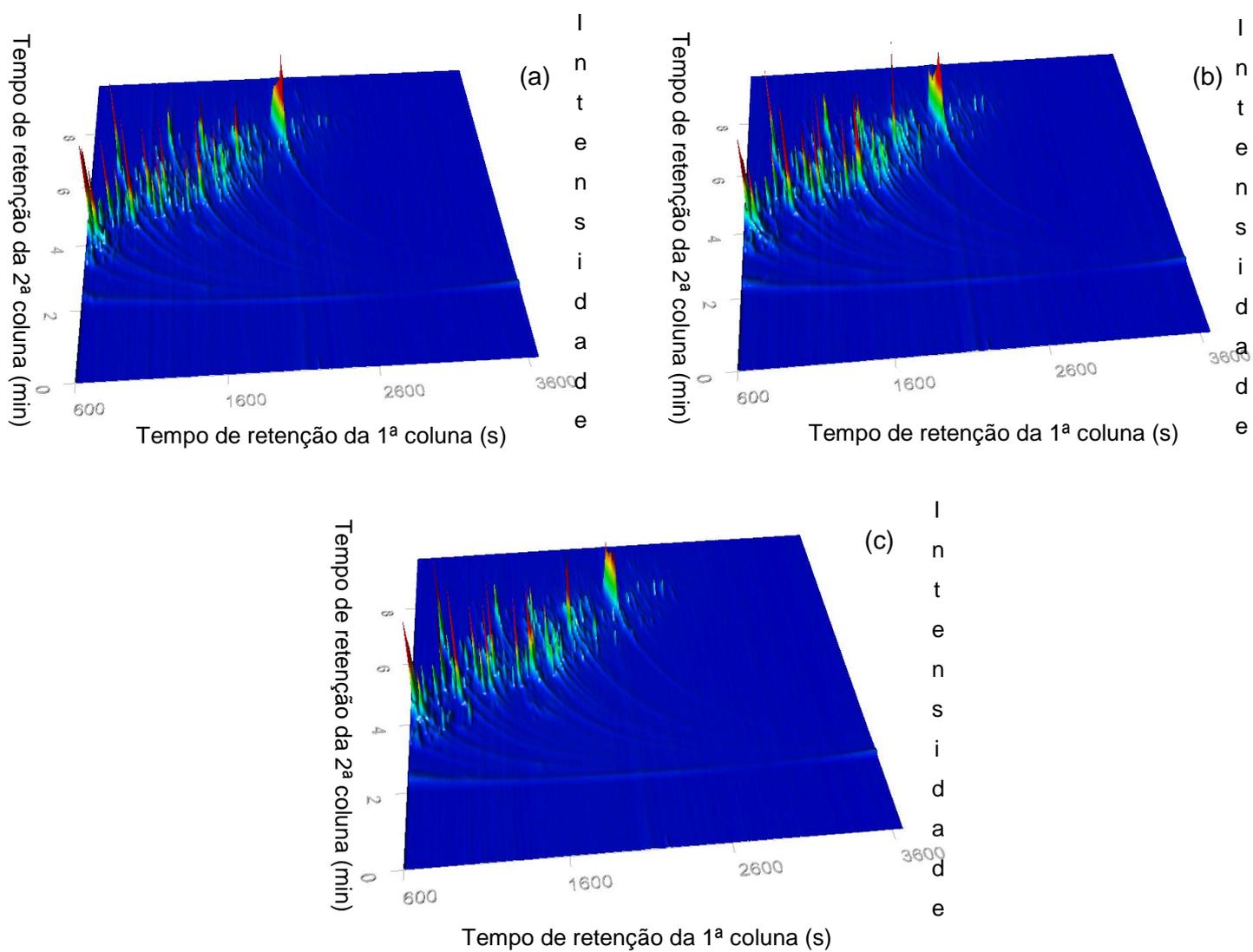


Figura 50. Cromatograma em 3D do bio-óleo obtido através da pirólise de (a) BAG + 10% CaO (b) BAG + 10% FCC (c) BAG + 10% ZnO

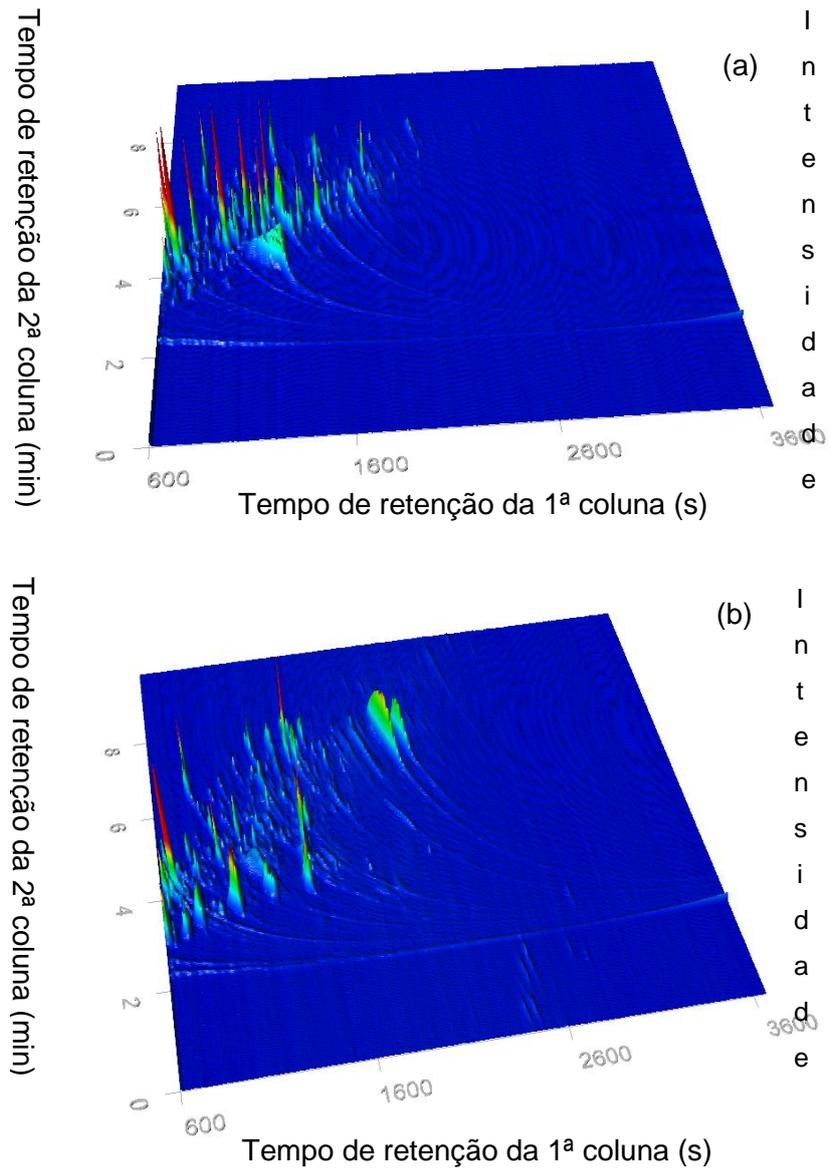


Figura 51. Cromatograma em 3D do bio-óleo obtido através da pirólise de (a) MAC + 10% de CaO (b)MAC + 10% de FCC