

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

DIEGO MAGALHÃES COSTA

**ESTUDO DE BIO-ÓLEOS DE *SORGO BIOMASSA* OBTIDOS VIA
PIRÓLISE CATALÍTICA RÁPIDA**

BELO HORIZONTE
2016

DIEGO MAGALHÃES COSTA

**ESTUDO DE BIO-ÓLEOS DE *SORGO BIOMASSA* OBTIDOS VIA
PIRÓLISE CATALÍTICA RÁPIDA**

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 – Química Analítica.

BELO HORIZONTE

2016

UFMG/ ICEX/ DQ. 1.160^a

D. 639^a

DIEGO MAGALHÃES COSTA

**ESTUDO DE BIO-ÓLEOS DE *SORGO BIOMASSA* OBTIDOS VIA PIRÓLISE
CATALÍTICA RÁPIDA**

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 – Química Analítica.

Belo Horizonte

2016

C837e Costa, Diego Magalhães
2016 Estudo de bio-óleos de sorgo biomassa obtidos via
D pirólise catalítica rápida [manuscrito] / Diego
Magalhães Costa. 2016.
89 f. : il.

Orientador: Helvécio Costa Menezes.
Coorientadora: Isabel Cristina Pereira Fortes.

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

1. Química Analítica - Teses 2. Pirólise - Teses
3. Biodiesel - Teses 4. Biomassa - Teses 5.
Biocombustíveis - Teses 6. Catalisadores - Teses 7.
Conversão de biomassa - Teses 8. Sorgo - Teses I.
Menezes, Helvécio Costa, Orientador II. Fortes, Isabel
Cristina Pereira, Coorientadora III. Título.

CDU 043

"Estudo de Bio-Óleos de Sorgo Biomassa Obtidos via Pirólise Catalítica Rápida"

Diego Magalhães Costa

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Profa. Isabel Cristina Pereira Fortes - Coorientadora
UFMG



Profa. Renata Costa Silva Araújo
UFMG



Profa. Leticia Malta Costa
UFMG

Belo Horizonte, 18 de julho de 2016.

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação à minha irmã, Amanda, minha mãe, Virgínia e minha avó Beá, pelo amor e apoio incondicionais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre me acompanhando e ter me dado força e me amparado para seguir em frente sempre que precisei nessa longa caminhada.

Agradeço à professora Isabel, pela oportunidade, orientação e por saber lidar com meus desesperos e ansiedade.

À Embrapa Milho e Sorgo e a Maria Lúcia pela oportunidade da parceria e o aprendizado adquirido durante o período na unidade e por estar sempre disposta a ajudar.

Ao Carlinhos, a Letícia e a Rafaela pelos bons momentos e aprendizado no tempo em que estive na Embrapa.

Às professoras Renata e Camila, por sempre estarem dispostas a tirar minhas dúvidas e pela atenção quando precisei.

Aos meus amigos e colegas de Ubá e Viçosa que sempre torcem por mim e me ajudam quando preciso, em especial a Bibi, Bólinha, Roberta e Talitinha por terem sido essenciais e terem compartilhado comigo essa jornada em BH.

Aos meus familiares que sempre torcem por mim, em especial minha madrinha Cristina, meu primo Vinícius por estar comigo em todos os momentos, a minha prima Tâmara pela amizade e carinho, Sassá (primuxa do cora), minha avó Beá a quem tanto amo e admiro, ao meu pai Carlos, minha mãe Virgínia e irmã, Amanda, por serem a minha base.

Por fim, a todos os colegas e funcionários do LEC, pelo bom ambiente de trabalho e convivência ao longo dessa jornada, em especial ao Vitor e Daniel pelas ideias que ajudaram a contribuir no meu trabalho e ao John Jairo, por ter sido meu “braço direito” nessa caminhada, agradeço por todo o ensinamento e aprendizagem que tive com ele durante essa caminhada.

A todos vocês,

Meu muito obrigado.

“O sucesso nasce do querer, da
determinação e persistência em se
chegar a um objetivo. Mesmo não
atingindo o alvo, quem busca e vence
obstáculos, no mínimo fará coisas
admiráveis.”

(José de Alencar)

RESUMO

Pirólises rápidas e catalíticas para obtenção de bio-óleo (fração líquida) de três diferentes linhagens de *sorgo biomassa*, sendo duas linhagens geneticamente modificadas, designadas por BMR114 e BMR 115 e uma linhagem pura, designada por 716, foram investigadas neste trabalho. Os teores de hemicelulose (26,00; 26,12 e 24,66% m/m), celulose (37,95; 38,88 e 32,88% m/m) e lignina (6,54; 4,52 e 3,91% m/m) presentes em cada linhagem foi determinado através do processo de extração de van Soest (1968). Um estudo preliminar de degradação térmica visando verificar as principais faixas de decomposição térmica foi realizado pelas técnicas de termogravimetria (TG) e da derivada da perda de massa (DTG), os quais mostraram a presença predominante de dois picos principais, o primeiro na faixa de 165-205 °C e o segundo, mais intenso, entre 260-400 °C relativo à celulose. A decomposição da lignina ocorre em uma faixa mais ampla de 200-800 °C. As pirólises das biomassas puras e da *biomassa 716* impregnada com ZnO (5-20 %m/m) foram realizadas em um forno vertical de bancada a uma temperatura de 500 °C com uma taxa de aquecimento de 200 °C/min e um fluxo de nitrogênio superior e inferior de 150 e 80 mL/min, respectivamente. As pirólises da *biomassa 716* utilizando a zeólita como catalisador, foram realizadas após um planejamento com 19 experimentos randomizados a fim de se otimizar os parâmetros: taxa de aquecimento (°C/min), fluxo de nitrogênio (mL/min), quantidade de biomassa (g) e quantidade de catalisador (%m/m) visando a obtenção de um bio-óleo com menores teores de compostos oxigenados. A caracterização dos bio-óleos obtidos foi realizada pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS), que mostrou que tanto os bio-óleos derivados das biomassas puras como aqueles impregnados com óxido de zinco são constituídos essencialmente de compostos oxigenados, sendo os fenólicos majoritários. Já para os experimentos com a *biomassa 716* impregnada com a zeólita (5-30 %m/m) foi possível observar o surgimento e aumento de hidrocarbonetos em que mostrou o potencial uso desse catalisador para obtenção de um bio-óleo rico nesse tipo de compostos. O planejamento mostrou que as variáveis que se mostraram significativas para a resposta desejada (teor de hidrocarbonetos) foram a quantidade de biomassa e de catalisador. Assim, foi possível criar uma superfície de resposta a partir dessas variáveis, na qual obteve-se um ponto crítico de mínimo, mostrando que essa biomassa é realmente favorável para a produção de um bio-óleo rico em compostos oxigenados, sendo estes amplamente usados em indústrias de biorrefinaria. Então, uma outra superfície foi criada com os compostos fenólicos (majoritários) como variável de resposta e obteve-se assim um ponto crítico de máximo dado por 13,5% (m/m) de catalisador e 15,2 g de biomassa para se obter um teor de 59 % (área) de compostos fenólicos.

Palavras-chave: Pirólise, bio-óleo, sorgo, biomassa lignocelulósica e catalisadores.

ABSTRACT

STUDY OF BIO-OILS FROM BIOMASS SORGHUM OBTAINED BY CATALYTIC FAST PYROLYSIS

In this study, catalytic fast pyrolysis of three different strains of biomass sorghum was carried out to obtain bio-oil (liquid fraction). The hemicellulose (26.00; 26.12 and 24.66% w/w) cellulose (37.95; 38.88 and 32.88% w/w) and lignin (6.54; 4.52 and 3.91% w/w) present in each species was determined by van Soest extraction process. To verify the main decomposition profile of these raw materials, a preliminary study of thermal degradation was performed using different thermal analysis techniques. Thermogravimetric technique (TG) and the derived mass loss (DTG), which showed the dominant presence of two main peaks, the first at a range of 165-205 °C and the second, more intense, between 260-400 °C related to cellulose decomposition. The decomposition of lignin takes place in a wider range of 200-800 °C. Pyrolysis of *biomass 716* impregnated with ZnO (5-20% w/w) and without catalyst were carried out in a vertical reactor at a temperature of 500 °C with a heating rate of 200 °C/min, and a nitrogen flow top and bottom 150 and 80 mL/min, respectively. Pyrolysis of *biomass 716* using zeolite as the catalyst, were performed after planning design leading to a total of 19 experiments. The experiments were carried out randomized to optimize the parameters such as heating rate (°C/min), nitrogen flow (mL/min), the amount of biomass (g) and an amount of catalyst (% w/w) to obtain a bio-oil with minor amounts of oxygenates. The characterization of the bio-oil obtained was performed by gas chromatography coupled to a mass spectrometry (GC/MS), who showed that both bio-oils derived from biomass with or without zinc oxide consist mainly of oxygenates, with the majority phenolics. As for the experiments with *biomass 716* impregnated with zeolite (5-30% w/w) was observed the emergence and increase of hydrocarbons, which showed the potential use of this catalyst to obtain a bio-oil rich in this kind of compounds. Planning design revealed that the response variables that were significant to the desired response were the amount of biomass and catalyst. Thus, it was possible to create a response surface from these two variables, which gave a critical minimum, showing that for this biomass is favorable for the production of a rich bio-oil oxygenates, which are widely used in the biorefinery. Then, another surface was created with phenolic compounds (majority) as the response variable and thus obtained a maximum critical point given by 13.5% (w/w) of catalyst and 15.2 g of biomass to obtain a content of 59% (area) phenolics.

Keywords: Pyrolysis, bio-oil, sorghum, lignocellulosic biomass and catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação das principais fontes de biomassa e processos de conversão a que podem ser submetidas.....	2
Figura 2 - Estrutura da celulose, formada por monômeros de celobiose.....	7
Figura 3 - Estrutura parcial do xilano.	8
Figura 4 - (a) Estrutura da lignina, (b) Constituintes da lignina.....	9
Figura 5 - Cultivo de uma linhagem de sorgo biomassa na unidade da Embrapa Milho e Sorgo.	11
Figura 6: Comparação entre uma refinaria de petróleo versus biorrefinaria.	12
Figura 7: Principais produtos obtidos de um material lignocelulósico.....	14
Figura 8: Fluxograma dos principais processos de conversão de uma biomassa.	15
Figura 9: Bio-óleo obtido da pirólise de biomassa lignocelulósica.	18
Figura 10: Estrutura de uma zeólita ZSM-5.....	20
Figura 11: Planejamento em estrela com os dados codificados.....	23
Figura 12: Variedades de sorgo utilizados (a) Sorgo Biomassa, (b) Sorgo Híbrido "bmr- marrom", (c) Sorgo Híbrido "bmr-palha".	24
Figura 13: Representação do diagrama de van Soest (1968)	26
Figura 14: (a) Forno tubular onde foram realizadas as pirólises, (b) Esquema da montagem utilizada no processo.Fonte: Adaptado de [44].....	32
Figura 15: Curvas TG (a) e DTG (b) em atmosfera de nitrogênio para as biomassas 716, BMR 114 e BMR 115.....	40
Figura 16: Espectros no infravermelho em célula ATR dos bio-óleos obtidos das biomassas 716,114 e 115.	43
Figura 17: Perfil cromatográfico do bio-óleo gerado a partir da biomassa 716.....	45
Figura 18: Representação gráfica da distribuição das principais classes orgânicas presentes nos bio-óleos das biomassas.	47
Figura 19: Proposta de mecanismos para as reações da celulose durante a pirólise.	48
Figura 20: Proposta de mecanismos para as reações da hemicelulose durante a pirólise.	49
Figura 21: Classificação dos principais grupos derivados da lignina.	51
Figura 22: Proposta de mecanismos das reações da lignina durante a pirólise.	52
Figura 23: Proposta de mecanismos das reações da lignina durante a pirólise.	53
Figura 24: Curvas TG (a) e DTG (b) em atmosfera de nitrogênio para a biomassa 716 com o catalisador ZnO.	56
Figura 25: Representação gráfica da distribuição das principais classes funcionais presentes nos bio-óleos gerados pela biomassa 716 com diferentes porcentagens de ZnO.	57

Figura 26: Curvas TG (a) e DTG (b) em atmosfera de nitrogênio para a biomassa 716 com o catalisador zeólita.....	60
Figura 27: Diagrama de Pareto para o rendimento (a) e hidrocarboneto (b) como respostas.....	63
Figura 28: Gráfico dos valores previstos x observados para o rendimento (a) e hidrocarboneto (b) como respostas.....	63
Figura 29: Representação da porcentagem de hidrocarbonetos presentes nos experimentos do planejamento.	65
Figura 30: Representação da porcentagem de compostos fenólicos presentes nos experimentos do planejamento.....	66
Figura 31: Proposta de caminhos de reações que levam à formação de hidrocarbonetos aromáticos na pirólise catalítica com a zeólita.	67
Figura 32: Superfície de resposta para a porcentagem de hidrocarbonetos presentes no bio-óleo.....	69
Figura 33: (a) Diagrama de Pareto e (b) Gráfico dos valores previstos x observados para hidrocarbonetos como variável de resposta.....	69
Figura 34: Superfície de resposta para a porcentagem de compostos fenólicos presentes no bio-óleo.....	70
Figura 35: (a) Diagrama de Pareto e (b) Gráfico dos valores previstos x observados para compostos fenólicos como variável de resposta.....	70
Figura 36: Diagrama de Pareto para a desejabilidade global.	73
Figura 37: Superfície de contorno para a desejabilidade global.	74
Figura 38: Rendimento dos produtos obtidos na pirólise das biomassas 716, 114 e 115.....	85
Figura 39: Perfil cromatográfico do bio-óleo gerado a partir da biomassa 114.....	85
Figura 40: Perfil cromatográfico do bio-óleo gerado a partir da biomassa 115.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de pirólise.....	17
Tabela 2: Designação das variáveis usadas no planejamento experimental.....	34
Tabela 3: Planejamento experimental para a realização das pirólises.	34
Tabela 4: Correspondência entre os valores codificados e reais no planejamento estrela.....	35
Tabela 5: Valores usados para a construção da superfície de resposta.	36
Tabela 6: Resultado da caracterização dos materiais de partida.	38
Tabela 7: Rendimentos das frações sólidas, líquidas e gasosas das biomassas puras.....	42
Tabela 8: Bio-óleo gerado a partir da biomassa 716: Principais compostos identificados, fórmula molecular, classe funcional, tempo de retenção, %A, média e desvio padrão.....	46
Tabela 9: Bio-óleo gerado a partir da biomassa 716 + 5%ZnO: principais compostos identificados, fórmula molecular, classe funcional, tempo de retenção, %A, média e desvio.	57
Tabela 10: Respostas obtidas do planejamento experimental.	62
Tabela 11: Bio-óleo gerado a partir do experimento 7: principais compostos identificados, fórmula molecular, classe funcional, tempo de retenção e %área.....	64
Tabela 12: Representação dos parâmetros utilizados para a construção da superfície de resposta para compostos fenólicos.....	68
Tabela 13: Representação dos parâmetros utilizados para a construção da superfície de resposta para compostos fenólicos.....	71
Tabela 14: Valores previstos pelo Statistic.....	72
Tabela 15: Valores utilizados para o cálculo da desejabilidade global.	73
Tabela 18: Caracterização dos bio-óleos da pirólise de 716+10%ZnO.	88
Tabelas 19 e 20: Caracterização dos bio-óleos da pirólise de 716+15%ZnO e 715+20%ZnO.....	89

EQUAÇÕES

Equação 01.....	23
Equação 02.....	27
Equação 03.....	27
Equação 04.....	27
Equação 05.....	27
Equação 06.....	28
Equação 07.....	28
Equação 08.....	28
Equação 09.....	29
Equação 10.....	29
Equação 11.....	29
Equação 12.....	33
Equação 13.....	35
Equação 14.....	36
Equação 15.....	68
Equação 16.....	70
Equação 17.....	71
Equação 18.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS

TG	Análise Termogravimétrica (<i>do inglês Thermogravimetric Analysis</i>)
DTG	Termogravimetria derivada (<i>do inglês Derivative Thermogravimetric Analysis</i>)
ZSM-5	Zeólita
MRS	Metodologia de superfície de resposta
CCD	Planejamento composto central (<i>do inglês Central Composite Design</i>)
PCR	Pirólise Catalítica Rápida (<i>do inglês Catalytic Fast Pyrolysis</i>)
CTAB	Solução de brometo de cetil trimetil amônio
FDA	Fibra em detergente ácido
FDN	Fibra em detergente neutro
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (<i>do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GC	Cromatografia em fase gasosa (<i>do inglês Gas Chromatography</i>)
MS	Espectrometria de massas (<i>do inglês Mass Spectrometry</i>)
IR	Infravermelho (<i>do inglês Infrared</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS.....	4
2.1	Objetivos específicos.....	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	A Biomassa lignocelulósica e sua estrutura.....	5
3.2	Celulose	6
3.3	Hemicelulose.....	7
3.4	Lignina.....	8
3.5	O Sorgo.....	10
3.6	Biorrefinaria: utilização de processos térmicos de conversão da biomassa.....	12
3.7	A pirólise como técnica analítica.....	15
3.8	O bio-óleo e seus principais constituintes.....	17
3.9	A pirólise catalítica.....	19
3.10	Catalisadores	20
3.10.1	A zeólita	20
3.10.2	O óxido de zinco.....	21
3.11	Planejamento de experimentos e a metodologia de superfícies de resposta (MRS) – planejamento composto central (CCD).	21
4	PARTE EXPERIMENTAL	24
4.1	Matérias-primas.....	24
4.1.1	Preparo das amostras com os catalisadores	24
4.1.2	Análise elementar das matérias primas.....	25
4.1.3	Determinação do conteúdo lignocelulósico das matérias primas.....	25
4.1.4	Determinação de Fibra em Detergente Neutro (FDN).....	26
4.1.5	Determinação de Fibra em Detergente Ácido (FDA).....	27
4.1.6	Determinação de Lignina em Detergente Ácido.....	28
4.1.7	Determinação de Matéria Seca	28
4.1.8	Determinação de Hemicelulose	29
4.1.9	Determinação de Celulose	29
4.1.10	Análise Termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG).....	29
4.2	Soluções e reagentes:.....	30
4.2.1	Catalisadores	30
4.3	Pirólise em forno vertical – escala laboratorial.....	31

4.3.1	Rendimento das pirólises	33
4.4	Planejamento de experimentos e a metodologia de superfícies de resposta (MRS) – planejamento composto central (CCD).	33
4.5	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS)	36
4.6	Espectroscopia de infravermelho (ATR-FTIR)	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Biomassas.....	38
5.1.1	Caracterização das matérias-primas	38
5.1.2	Análise Térmica (TG) e sua derivada (DTG).....	39
5.1.3	Pirólise e Caracterização dos Produtos obtidos.....	41
5.1.4	Espectroscopia no infravermelho médio (FT-IR).....	42
5.1.5	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.....	44
5.2	Biomassas com catalisadores	54
5.2.1	Óxido de Zinco (ZnO)	54
5.2.2	Zeólita (HZSM-5).....	59
6	CONCLUSÕES	75
6.1	Perspectivas para trabalhos futuros	76
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
	APÊNDICE 1: RESULTADOS PARA AS BIOMASSAS PURAS	85
	APÊNDICE 2: RESULTADOS PARA AS BIOMASSAS COM ÓXIDO DE ZINCO.....	88

1 INTRODUÇÃO

Os produtos derivados de biomassa têm recebido atenção crescente, pois, eles promovem energia com eficiência e reduzem os gases responsáveis pelo efeito estufa e o aquecimento global, quando comparados aos combustíveis fósseis. Ademais, a biomassa além de ser uma fonte de alimento e de energia renovável fornece também matérias-primas para a indústria química.

A conversão e a utilização de produtos da biomassa só se verificaram no Brasil a partir do final da década de 80 [1]. Desde esta época, a política científica do governo começou a fomentar o desenvolvimento de tecnologias nesta área dando maior prioridade ao uso desta matéria-prima para fins energéticos e/ou químicos. Como exemplo, podemos citar o uso do álcool como combustível. As fontes de biomassa se classificam de acordo com suas características ou origens e as principais encontradas na natureza são provenientes de vegetais não lenhosos (como sacarídeos, celulósicos, amiláceos, aquáticos e oleaginosas), vegetais lenhosos (como madeiras) e resíduos orgânicos. Um esquema mostrando as principais fontes bem como os principais processos de conversão da biomassa pode ser visto na Figura 1. É importante ressaltar que a longo prazo, a biomassa representa a nossa única fonte de carbono [2], daí a necessidade imperiosa de se direcionar o desenvolvimento da nossa indústria para a utilização de seus produtos. Essa mudança exige determinação e planejamento pragmático envolvendo os setores de pesquisa, formação de recursos humanos e econômicos com o objetivo maior do pleno aproveitamento de nossos recursos. Uma das principais fontes de biomassa lignocelulósica conhecida é a cana de açúcar, que é utilizada tanto para a produção de energia quanto de etanol [3]. Porém, há também algumas outras fontes importantes como o milho, a soja, o trigo e o sorgo. Esta última sendo uma matéria prima promissora, pois é uma espécie mais resistente à seca e à temperatura do que as demais [4].

O sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench) é uma espécie de planta com flor pertencente à família *Poaceae*. Seu estudo é de grande interesse, pois dentre outros fatores atinge a maturidade em um curto período de tempo quando comparada a outras espécies como o milho, a soja e o trigo. No entanto, existem poucas pesquisas sobre a pirólise do bagaço de sorgo sacarino e nada se tem ainda sobre o sorgo biomassa e assim surge o interesse do estudo desta espécie.

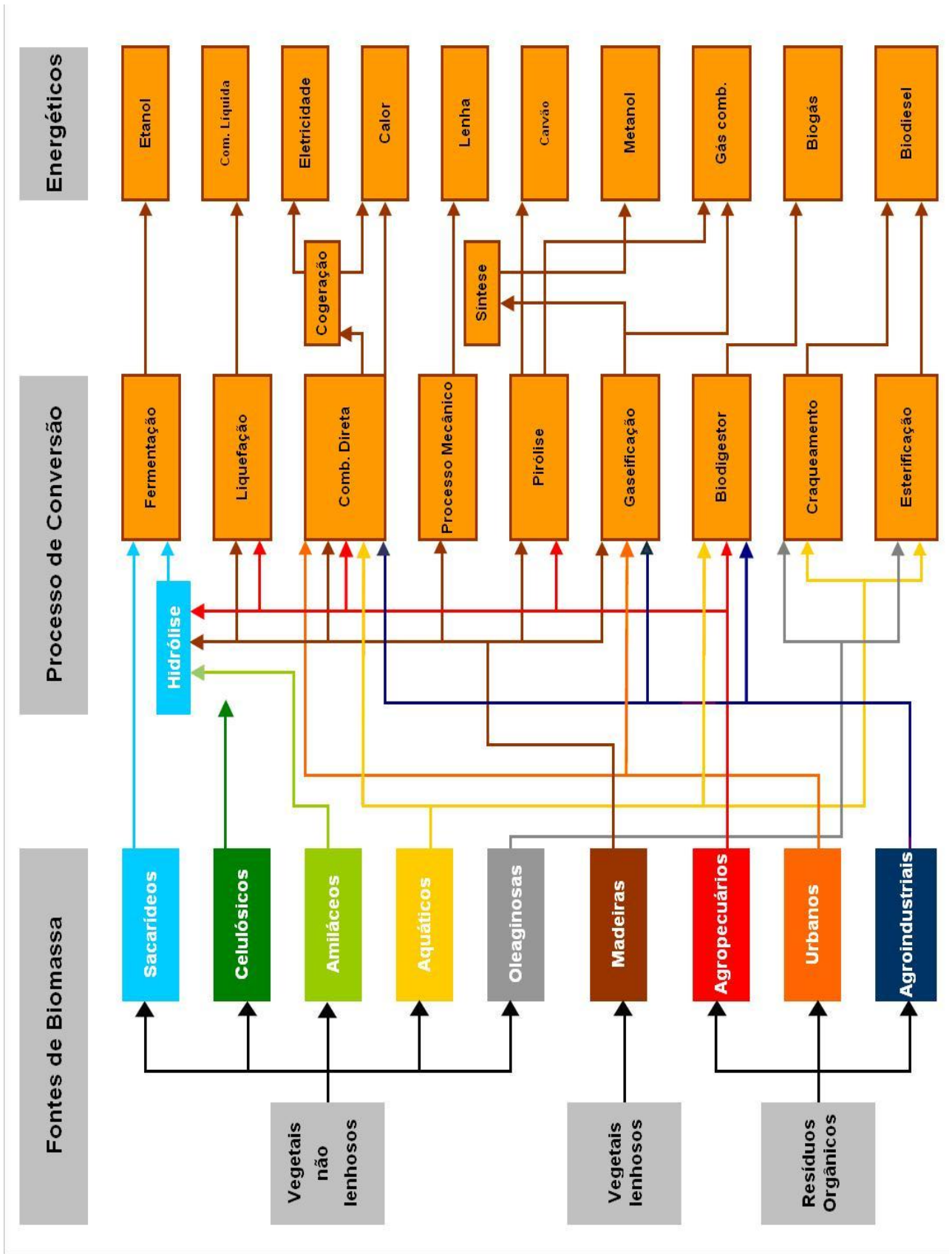


Figura 1: Representação das principais fontes de biomassa e processos de conversão a que podem ser submetidas. *Fonte: Adaptado de [5].*

Uma das formas de tratar a biomassa para o seu aproveitamento como combustível é a sua conversão secundária pelo tratamento térmico, denominado pirólise [6], que pode gerar tanto produtos líquidos (bio-óleo) como também uma série de outros produtos na forma gasosa (CO , CO_2 , H_2O e hidrocarbonetos leves) e sólida (bio-carvão). O tipo de produto obtido vai depender de uma série de variáveis como taxa de aquecimento, pressão e atmosfera que deverão ser estudadas com vista ao objetivo final. A pirólise possui algumas vantagens frente a outros métodos de conversão como o requerimento de baixas temperaturas, condição de atmosfera inerte e produção de um bio-óleo de alta qualidade [7].

A síntese de bio-óleo tem sido alvo de vários estudos pois ele possui uma densidade de energia elevada, é facilmente armazenado, transportado e utilizado. Além disso, o subproduto bio-carvão também é interessante, pois é considerado como uma matéria-prima importante para melhorar as propriedades do solo [8]. A literatura retrata que o uso de catalisadores, como a zeólita e o óxido de zinco, tem ajudado a aumentar o teor de hidrocarbonetos presentes nos bio-óleos (“upgrading”) [9], e assim, devido as suas propriedades ácidas/básicas e por sua estrutura microporosa(zeólita) [10],[11] surge o interesse do estudo destes como catalisadores neste trabalho.

2 OBJETIVOS

Produção de bio-óleos empregando a pirólise como forma de conversão da biomassa de sorgo, na ausência e presença dos catalisadores óxido de zinco e zeólita (HZSM-5).

2.1 Objetivos específicos

- i. Caracterizar o material de partida (análise elementar, teores de lignina, hemicelulose e celulose);
- ii. Realizar o estudo termoquímico das amostras, utilizando-se os métodos de análise térmica (TG e DTG) para se identificar as principais faixas de degradação térmica dos materiais de partida;
- iii. Realizar as pirólises na ausência e presença dos catalisadores utilizando um forno vertical de bancada;
- iv. Realizar um planejamento de experimentos com os principais fatores que influenciarão na pirólise da biomassa com a zeólita – taxa de aquecimento forno, fluxo de nitrogênio, quantidade de amostra e quantidade de catalisador – a fim de obter um produto com maior teor de hidrocarbonetos;
- v. Caracterizar e identificar os principais constituintes dos bio-óleos gerados pelas pirólises através das técnicas de infravermelho (FT-IR) e GC/MS;
- vi. Gerar superfícies de respostas a partir do planejamento a fim de obter as melhores condições para a produção de bio-óleos visando diferentes aplicações;
- vii. Comparar os resultados da constituição química dos bio-óleos das biomassas puras e com os diferentes catalisadores a fim de se verificar suas possíveis aplicações em termos industriais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A biomassa lignocelulósica e sua estrutura

A biomassa lignocelulósica é um material vegetal formado basicamente por um conjunto de macromoléculas orgânicas complexas como os polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e a lignina, que são responsáveis pela sua estrutura e podem estar ou não ligadas entre si [12–16]. Dessa forma, essa biomassa não pode ser definida como uma substância química única, mas sim uma classe de materiais correlatos, pois apresentam estruturas altamente complexas e de composição variável.

Os combustíveis fósseis são formados pela decomposição de matéria orgânica, através de um processo que leva milhares de anos. Por este motivo, não são renováveis ao longo da escala de tempo humana, e, são prejudiciais ao meio ambiente. Já a biomassa é considerada a fonte de energia renovável com o maior potencial para contribuir para as necessidades energéticas da sociedade moderna, tanto para os países desenvolvidos quanto para os em desenvolvimento [17]. Além disso, utilizar a biomassa como fonte de energia pode contribuir significativamente para os objetivos do Protocolo de Kyoto (2005) e mais recentemente na Conferência das Partes (COP 21) da Convenção – Quadro das Nações Unidas sobre Mudança de Clima (UNFCC), ocorrido em Paris (Dezembro de 2015) [18] visando a redução dos gases que provocam o efeito estufa e que ocasionam problemas como as alterações climáticas [19].

Em geral, uma biomassa lignocelulósica possui 40-60, 20-40 e 10-25 (%m/m) de celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente [20]. Algumas podem ainda conter uma quantidade considerável de compostos inorgânicos, sendo os elementos principais encontrados: K, Ca, Na, P, Si e Cl [21]. Os teores dessas três porções principais são importantes na distribuição dos produtos da pirólise, pois de acordo com a quantidade e o modo como estão distribuídos na parede celular resultará na presença de diferentes grupos funcionais no produto [22].

Com a crescente conscientização sobre a crise de oferta de combustíveis fósseis e a deterioração do meio ambiente, a aplicação da biomassa tem atraído cada vez mais atenção para melhorar o fornecimento de energia e o padrão de consumo

atual [6,12,15,23]. Diante disso, um número considerável de tecnologias termoquímicas e bioquímicas para conversão de biomassa em energia, combustível e produtos químicos têm sido reportados na literatura [12], tais como a combustão, gaseificação, pirólise, fermentação e digestão anaeróbica, porém os métodos bioquímicos (fermentação e digestão anaeróbica) demandam um tempo considerável para a sua utilização e por isso a preferência pelo estudo dos métodos termoquímicos.

3.2 Celulose

A celulose (Figura 2) é um homopolissacarídeo linear de monômeros celobiose, composto de duas unidades β -glucopiranosose. Todas as ligações covalentes entre as unidades β -glucopiranosose são ligações do tipo β -1,4-glicosídicas [24]. É o componente mais estudado em uma biomassa lignocelulósica, devido à sua abundância e a simplicidade da sua estrutura. O seu grau de cristalinidade e as dimensões dos seus cristalitos são as propriedades mais importantes relacionadas com a sua estabilidade e reatividade. Cada unidade de repetição da celulose tem três grupos hidroxila; esses grupos podem formar ligações de hidrogênio intra ou intermoleculares, que são altamente relevantes para a conformação de cadeia simples e sua rigidez [25].

A celulose transforma-se em um líquido antes da sua degradação e, em seguida, decompõe-se em duas vias. Uma leva diretamente a certos produtos moleculares pequenos, tais como furano, açúcares como o levoglucosano (principal), cetonas (cíclicas principalmente), aldeídos, álcoois e fenóis simples, sendo esses últimos em pequenas quantidades. A outra via forma oligômeros de baixo grau de polimerização [26].

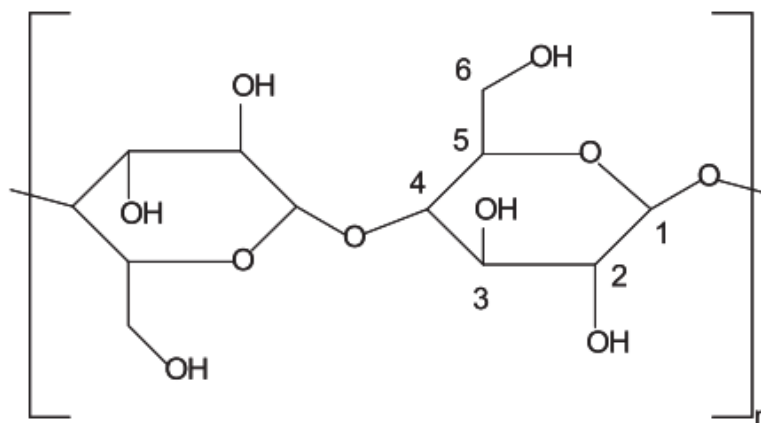


Figura 2 - Estrutura da celulose, formada por monômeros de celobiose.

Fonte: Adaptado de [24].

3.3 Hemicelulose

A hemicelulose (Figura 3) é um polissacarídeo complexo geralmente com a fórmula geral $(C_5H_8O_4)_n$ e grau de polimerização de 50-200 [27]. A presença de uma variedade de ligações e ramificações, bem como a presença de diferentes unidades monoméricas, contribuem para a sua maior complexidade em relação à celulose. O xilano é a estrutura de hemicelulose mais abundante e é amplamente encontrado na biomassa de madeira [28]. Os xilanos são constituídos por uma estrutura linear de ligações β -(1-4) unindo unidades β -D-xilopiranosose presentes em sua estrutura. Além disso, ele é comercialmente disponível e tem sido frequentemente utilizado como um substituto para a hemicelulose na produção de etanol [9].

A hemicelulose é menos estável termicamente do que a celulose [20]. Especula-se que a pirólise rápida de hemicelulose também proceda por um mecanismo de formação de radicais. Os principais produtos observados da pirólise de hemicelulose são compostos fenólicos e cetonas cíclicas. Além deles, ácido acético, ácido propanoico e alguns derivados do furano são também encontrados, porém, em menores quantidades [29].

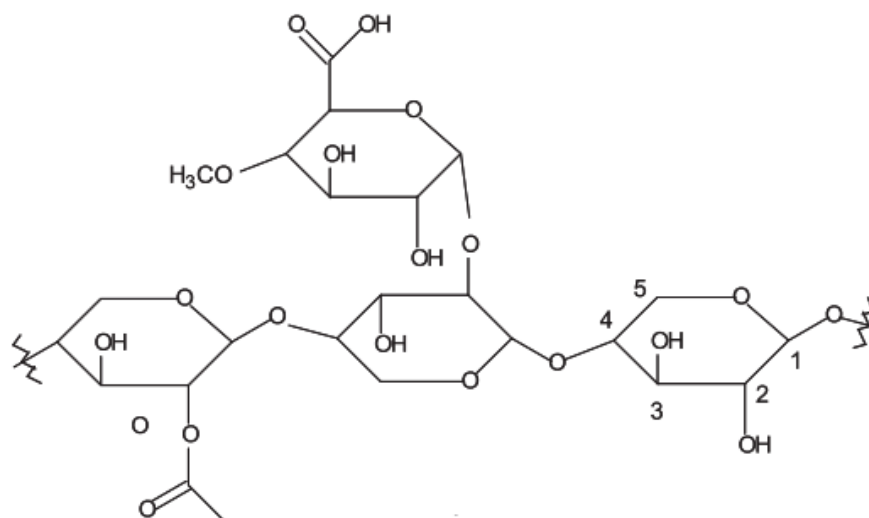


Figura 3 - Estrutura parcial do xilano.

Fonte: Adaptado de [24].

3.4 Lignina

A lignina Figura 4a é um polímero amorfo tridimensional altamente complexo que tem origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico e é composta por três unidades principais de fenilpropano (Figura 4b) nas formas de p-hidroxifenol (H), guaiacol (G) e seringol (S). As proporções das unidades monoméricas são altamente variáveis e dependem, principalmente, da espécie lignocelulósica de origem. Sua estrutura consiste em uma rede de anéis aromáticos unidos com grandes quantidades de ligações do tipo éter. Além das funções éteres criadas durante a biossíntese da lignina, as cadeias alquílicas podem também apresentar outros compostos oxigenados tais como, o álcool e compostos carbonílicos [24], [9].

Além disso, devido à alta complexidade da sua rede tridimensional, a lignina tem uma alta resistência a ataques químicos e microbianos e também seus resíduos são difíceis de serem convertidos em outros produtos, o que faz da lignina uma potencial fonte de valiosos insumos para a indústria química [9,30]. Entretanto, tendo em vista suas interessantes propriedades funcionais, a lignina oferece perspectivas de

utilização para a obtenção de produtos de alto valor agregado, como ligantes, dispersantes, emulsificantes, e sequestrantes [47].

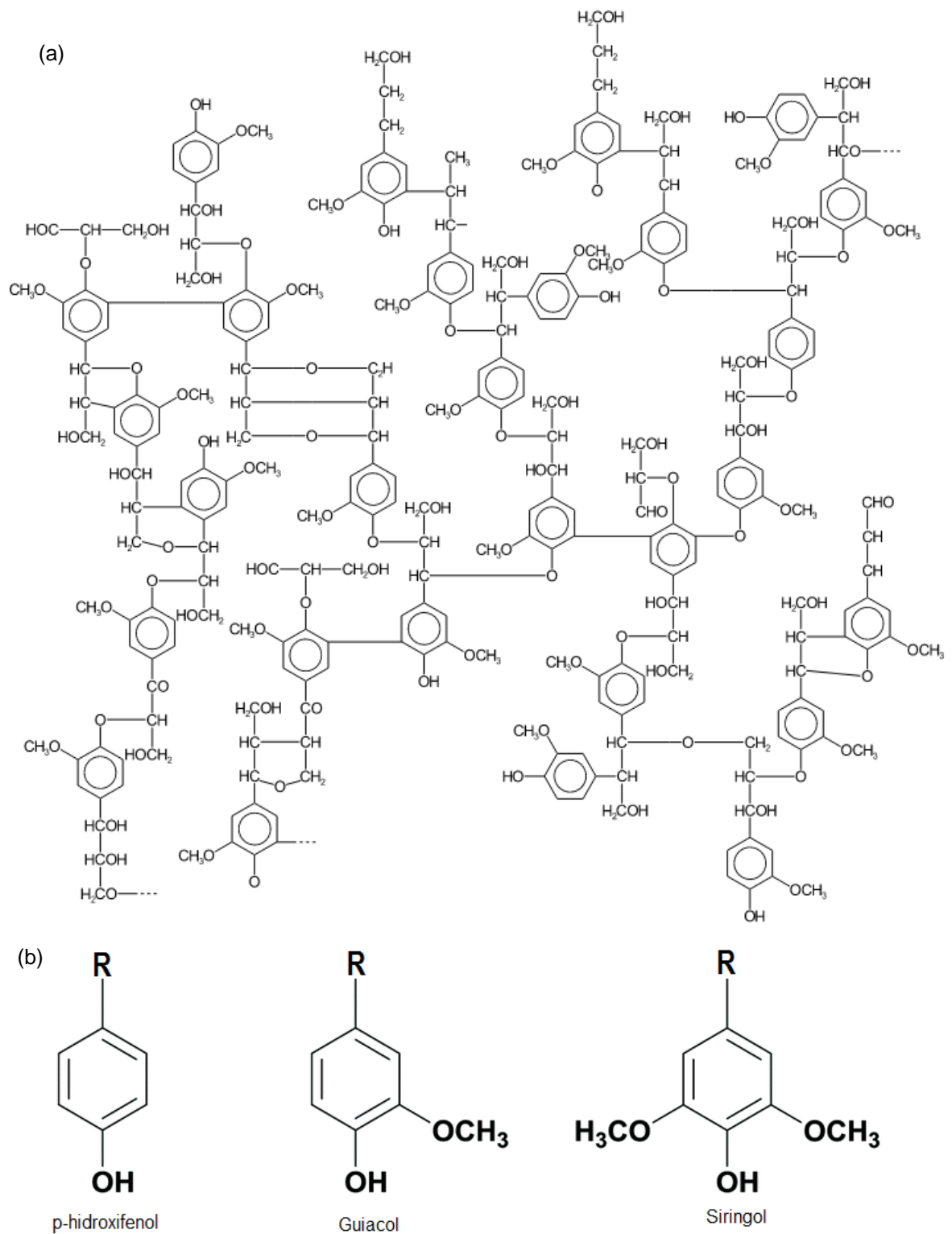


Figura 4 - (a) Estrutura da lignina, (b) Constituintes da lignina.

Fonte: Adaptado de [24].

3.5 O Sorgo

O Sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench) é uma gramínea herbácea de origem tropical que é plantada a partir de sementes, armazena uma quantidade apreciável de açúcar, tem uma maior resistência à seca e a temperatura e atinge a maturidade em cerca de 90 a 180 dias. Considera-se uma cultura com valor universal porque pode ser cultivado em regiões tropicais, subtropicais, temperadas, e semiáridas. Ele é adaptável a sistemas de cultivo existentes, pode servir como uma cultura secundária ou de ciclo curto e é usado como uma fonte de forragem e silagem para sistemas de produção pecuária [31]. Além disso, tem um extenso sistema de raiz que pode penetrar 1,5 a 2,5 metros no solo e isso contribui para o acúmulo de carbono orgânico do solo após a remoção da parte aérea da planta, e pode aliviar preocupações sobre o esgotamento de matéria orgânica do solo resultante da remoção da palha [32].

Cultivares de sorgo são processados, principalmente, para a produção de alimentos para o gado, mas agora estão sendo considerados como um forte candidato para ser inserido dentro das culturas energéticas eficientes, devido ao aumento no interesse de sua possível utilização para a produção de energia. O sorgo possui disponíveis açúcares fermentáveis dentro do colmo e a conversão enzimática do amido para o açúcar, no entanto, não é necessário, o que dá uma vantagem econômica do sorgo sobre as culturas à base de amido. O seu suco pode ser convertido ao álcool usando a tecnologia de fermentação convencional disponível atualmente. O bagaço pode ser utilizado para gerar eletricidade ou vapor de água como parte de um esquema de cogeração ou como matéria-prima de biomassa para a produção de biocombustível celulósico [33]. Estima-se que a produção de energia por unidade de área de terra cresça em cinco por cento a partir da produção de biocombustíveis provenientes de carboidratos estruturais vegetais (celulose, hemicelulose e lignina) quando comparado aos provenientes de açúcar e amido [34,35].

Existem diferentes tipos de sorgo: granífero, forrageiro, para corte e pastejo, sacarino, vassoura e biomassa. O granífero é um tipo de sorgo de porte baixo, que produz uma panícula (cacho) compacta de grãos. Nesse tipo de sorgo, o produto

principal é o grão. O forrageiro tem porte alto, muitas folhas, panículas abertas, com poucas sementes, elevada produção de forragem. É muito usado para produção de silagem. O sorgo para corte e pastejo tem folhas abundantes. É utilizado como forragem fresca, para corte verde ou pastejo direto do gado. O sacarino é um tipo de sorgo caracterizado, principalmente, por apresentar colmo doce e succulento como o da cana-de-açúcar. Seu caldo pode ser utilizado na produção de etanol. O sorgo vassoura tem panícula com forma apropriada para produção de vassouras [36].

O sorgo biomassa, por sua vez é uma nova cultura que vêm sendo desenvolvida por pesquisadores. A Embrapa Milho e Sorgo, localizada na cidade de Sete Lagoas, Minas Gerais, desenvolveu o cultivo dessa espécie e também de híbridos, chamados de *bmr* (brown midrib), os quais apresentam nervura central marrom-avermelhada [37]. Diferentemente da cana e do capim-elefante, que têm plantio com estacas, o sorgo biomassa é propagado por sementes, o que facilita a implantação das áreas. Além disso, tem um ciclo curto, de seis meses, atinge comprimento entre cinco e seis metros de altura, tem alto teor de fibra (de 22 a 28 %m/m) e baixo teor de umidade (em torno de 50%) [38].

Outra característica importante é que o sorgo apresenta naturalmente menores teores de lignina que a cana de açúcar e os híbridos (*bmr*) podem apresentar até 50% menos lignina que a cultivar original [39], o que a princípio é vantajoso pois devido à alta complexidade da lignina sua conversão para obtenção de novos produtos é dificultada. Um exemplo do cultivo desses sorgos pode ser visto na Figura 5.



Figura 5 - Cultivo de uma linhagem de sorgo biomassa na unidade da Embrapa Milho e Sorgo. *Fonte: Próprio Autor.*

Essas características fazem do sorgo uma cultura com grande potencial na produção de biocombustíveis, como por exemplo, a produção de etanol de segunda geração.

3.6 Biorrefinaria: Utilização de processos térmicos de conversão da biomassa

Devido à alta complexidade de uma biomassa lignocelulósica e por ela ser altamente oxigenada, na maioria das vezes os bio-óleos derivados dessa biomassa apresentam também um grande teor de compostos oxigenados em sua estrutura. Diante disso, é importante buscar uma aplicação para esses tipos de compostos. Assim, a indústria de biorrefinaria se torna uma alternativa importante sob esse ponto de vista.

As biorrefinarias são similares às refinarias de petróleo em conceito; no entanto estas concepções tecnológicas utilizam biomassa (em oposição ao petróleo e outras fontes fósseis) para produzir combustíveis para transporte, uma variedade de substâncias químicas e energia usando uma combinação de tecnologias e processos biológicos [40]. Os princípios básicos da refinaria de petróleo tradicional e a biorrefinaria são representados esquematicamente na Figura 6.

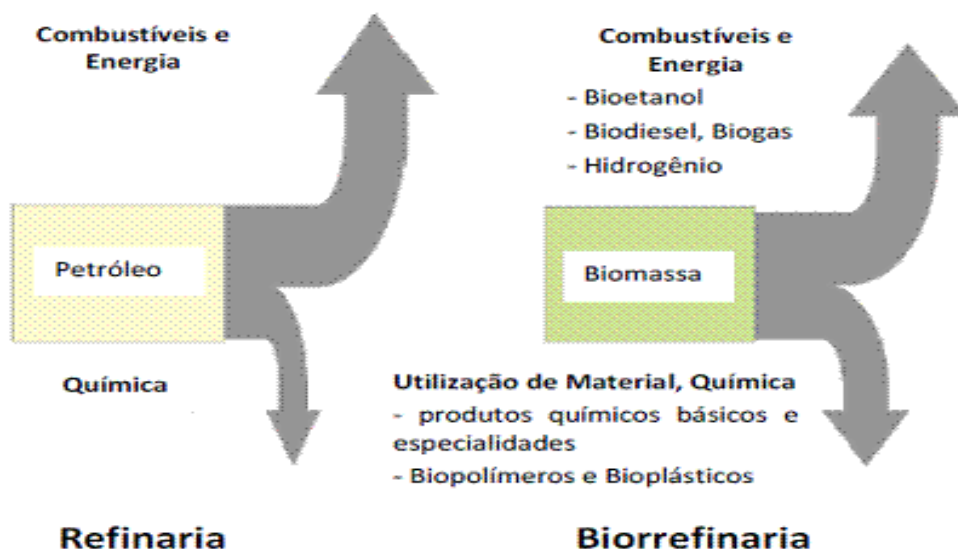


Figura 6: Comparação entre uma refinaria de petróleo versus biorrefinaria.

Fonte: Adaptado de [41].

Enquanto uma refinaria de petróleo fornece principalmente combustíveis para transportes e energia, e somente uma fração relativamente pequena é usada na indústria química, em uma biorrefinaria uma quantidade relativamente maior é usada para a química e a utilização de materiais. A biorrefinaria a partir de materiais lignocelulósicos, em especial, usa uma diversidade de fontes de biomassa para a produção de uma série de produtos por meio de uma combinação de tecnologias [42]. Tais fontes consistem de três frações químicas básicas: (a) hemicelulose, polímeros de açúcar com cinco carbonos; (b) celulose, polímeros de glucose com seis carbonos; e (c) lignina, polímeros de fenol. A Figura 7 apresenta os principais produtos que podem ser obtidos a partir destas frações químicas.

Os combustíveis e os resíduos provenientes de biomassa podem ainda ser convertidos em valiosas formas de energia através de um número de processos: térmicos, biológicos e físicos ou mecânicos (Figura 8). Porém, enquanto os processos biológicos são geralmente muito seletivos e produzem uma pequena quantidade de produtos com um rendimento elevado utilizando catalisadores biológicos, a conversão térmica oferece produtos complexos, e tempos de reação muito curtos com o uso de catalisadores inorgânicos, muitas vezes utilizados para ajudar a promover reações de desoxigenação nos intermediários formados [43]. Assim, há um maior interesse no estudo destes processos.

A pirólise é um dos processos térmicos mais utilizados que ocorre a baixas pressões e os fragmentos decompostos são convertidos em compostos oleosos, devido a reações homogêneas em fase gasosa [45]. Ela apresenta uma vantagem sobre outras tecnologias, pois ocorre uma conversão localizada de biomassa de baixa densidade num produto intermediário (bio-óleo) de alta densidade, fácil transporte e armazenamento que pode ser subsequentemente transformado em combustíveis, tais como diesel e gasolina [46], ou também serem utilizados como antioxidantes, resinas fenólicas, solventes, preservantes de madeira, monômeros para plásticos, etc., se oriundos de uma biomassa lignocelulósica [47].

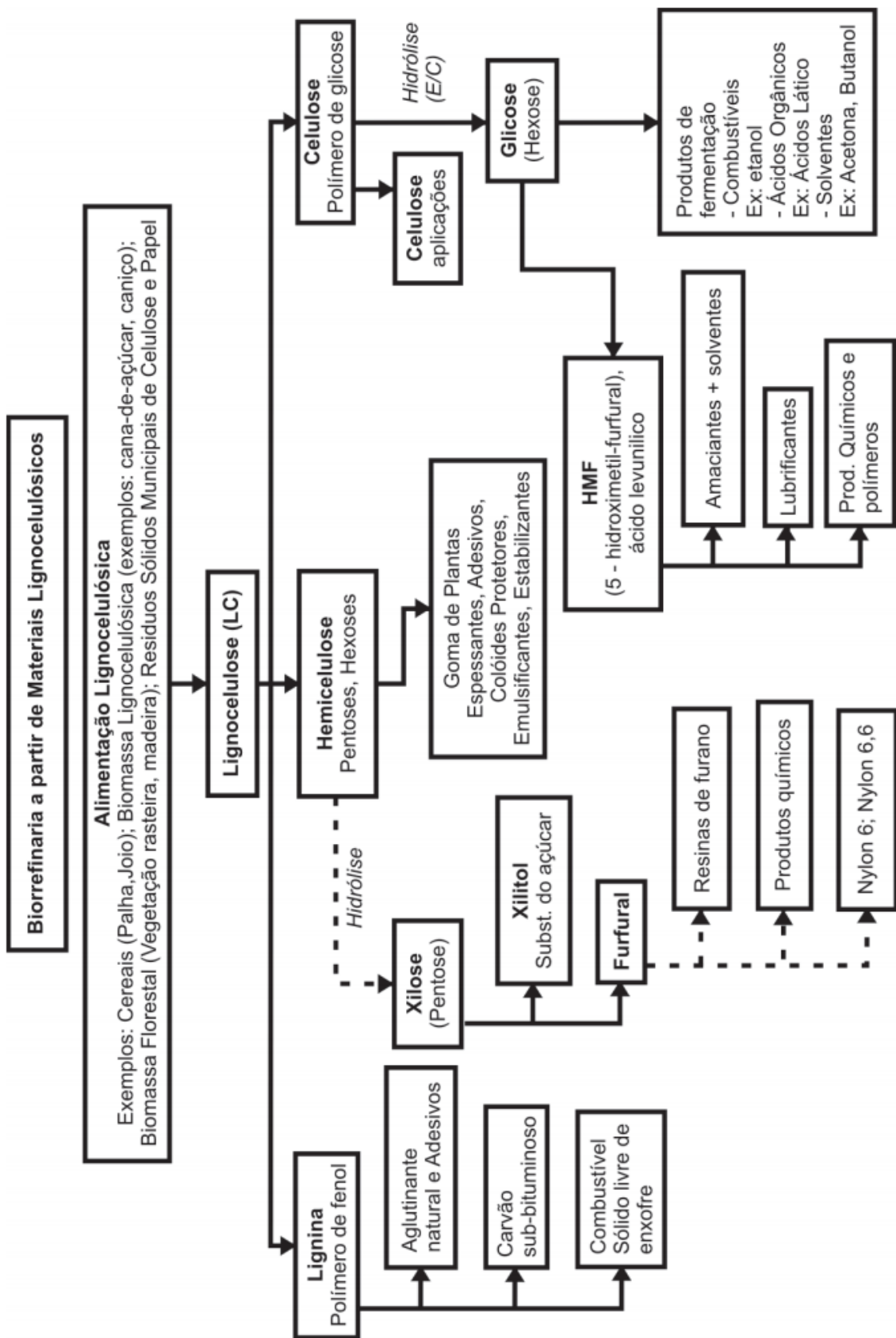


Figura 7: Principais produtos obtidos de um material lignocelulósico.

Fonte: Adaptado de [41].

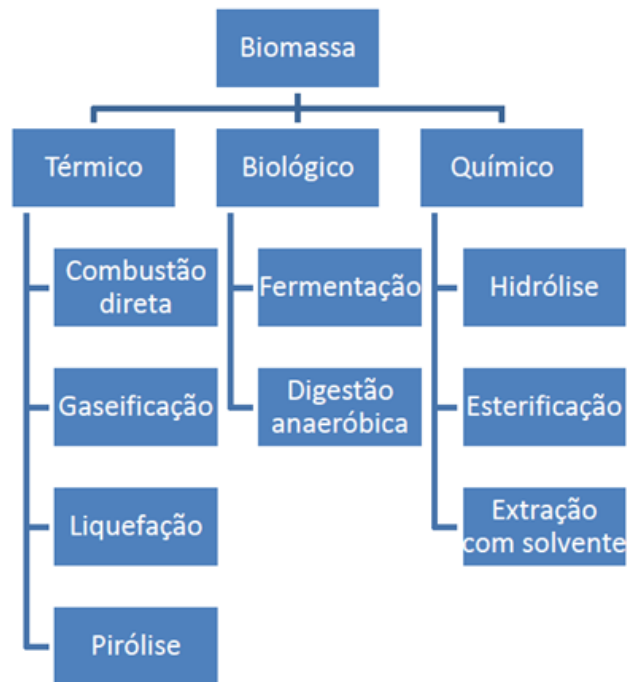


Figura 8: Fluxograma dos principais processos de conversão de uma biomassa.
 Fonte: Adaptado de [44].

3.7 A pirólise como técnica analítica

A pirólise consiste na conversão da biomassa pela ação de calor em uma atmosfera inerte, originando três principais produtos: um líquido, denominado bio-óleo, gases (condensáveis e não condensáveis) e um resíduo sólido (bio-carvão) [46]. A diversidade na composição da biomassa e as condições de operação do processo também contribuem para a complexidade e rendimento do produto final. No processo de pirólise verifica-se a superposição de três conversões primárias principais (a formação de carvão, despolimerização e fragmentação) com conversões secundárias [24].

As conversões primárias apresentam características comuns e podem ser descritas por três vias principais, dependendo da natureza das ligações químicas que são quebradas [24]. A formação de resíduo carbonado consiste na conversão da biomassa em um resíduo sólido (bio-carvão) que apresenta uma estrutura policíclica aromática [48,49]. Esta via é geralmente favorecida por reações de rearranjo intra e

intermoleculares, que resultam em maior grau de reticulação e de uma maior estabilidade térmica do resíduo [49,50].

A despolimerização consiste na quebra das ligações entre as unidades de monômeros dos polímeros. Depois de cada ruptura, reações de estabilização das duas novas extremidades da cadeia podem ocorrer [50,51]. Essas moléculas, que são condensáveis à temperatura ambiente, são mais frequentemente encontradas na fração líquida sob a forma de derivados de monômero, dímero ou trímero [52,53].

Por fim, a fragmentação consiste na quebra de várias ligações covalentes do polímero, mesmo nas unidades monoméricas [54,55], e como resultado a formação de gases não condensáveis e uma diversidade de compostos orgânicos de cadeias pequenas que são condensáveis à temperatura ambiente [52–54].

Quando os compostos voláteis liberados não são estáveis sob as condições de temperatura do reator, eles podem ser submetidos a conversões secundárias, tais como o craqueamento [8,40] ou a recombinação [40,41]. Reações de craqueamento consistem na quebra de ligações químicas dentro dos compostos voláteis, o que resulta na formação de moléculas de menor peso molecular [7,21]. A recombinação (ou recondensação) consiste na combinação de compostos voláteis para se obter uma molécula de peso molecular mais elevado, o que, por vezes, já não é volátil nas condições de temperatura do reator [16,40].

Dependendo das condições de operação da pirólise, ela pode ser classificada de diferentes formas e uma variedade na distribuição dos produtos e rendimentos podem ser obtidos (Tabela 1). Na pirólise convencional (ou lenta) é empregado maiores tempos de residência dos vapores e uma baixa taxa de aquecimento no processo, favorecendo a produção de sólidos (menores temperaturas) e gases (maiores temperaturas). Na pirólise rápida, baixos tempos de residência dos vapores, uma taxa de aquecimento e temperatura moderados é utilizada e a produção do líquido (bio-óleo) é favorecida. Por fim, a pirólise flash é caracterizada por tempos de residência curtíssimos, elevadas temperaturas e taxa de aquecimento, favorecendo a produção de gases.

Tabela 1 - Tipos de pirólise. Fonte: Adaptado da referência [8]

Tipo	Condições do processo			Rendimento dos produtos (% m/m)		
	Tempo de residência (s)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Sólidos	Líquido	Gases
Convencional	300-1800	< 50	400 – 600	< 35	< 30	< 40
Rápida	< 5	100 – 500	500 – 700	< 25	< 75	< 20
Flash	< 0,1	~1000	650 – 900	< 20	< 20	< 70

Os gases não condensáveis que são despreendidos no processo são constituídos principalmente por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂), hidrocarbonetos leves, traços de alguns componentes orgânicos de maior peso molecular e vapor de água, oriundos dos processos de reações primárias e secundárias durante as quebras das ligações da biomassa [24].

3.8 O bio-óleo e seus principais constituintes

O produto líquido primário da pirólise rápida de biomassa é geralmente denominado bio-óleo, o qual é obtido por reações simultâneas e sequenciais dos vapores condensáveis produzidos durante o processo da pirólise. O bio-óleo (Figura 9) é um líquido marrom-escuro, de fluxo livre e com um odor característico. É visto como um potencial substituto dos combustíveis fósseis para aplicação na área de biocombustíveis, pois em geral apresenta menor teor de nitrogênio e enxofre, maior densidade de energia, baixa toxicidade, boa lubrificidade e melhor transportabilidade do que a matéria-prima original. Porém, possui algumas propriedades indesejáveis, como alto teor de água, alta viscosidade, alto teor de cinzas, baixo poder calorífico, instabilidade e alta corrosividade, o que limita suas aplicações industriais [56].



Figura 9: Bio-óleo obtido da pirólise de biomassa lignocelulósica.

Por isso, quando ele é utilizado como combustível para transporte ou como uma matéria-prima faz-se necessário um melhoramento de suas propriedades, o qual é denominado de “*upgrading*”. Existem várias técnicas que foram desenvolvidas para este fim, tais como a remoção de cinzas na matéria-prima, a hidrogenação, o craqueamento catalítico, a pirólise catalítica, a destilação molecular, a reforma a vapor, os fluidos supercríticos a esterificação e a emulsificação [57].

Além do seu uso como combustível, ele pode também ter outras aplicações, pois muitas outras substâncias estão presentes nele, tais como compostos aromáticos, olefinas, compostos fenólicos, cetônicos, etc., podem ser extraídos para uma aplicação industrial prática. Zhao *et al.* [58], demonstrou que aromáticos extraídos de um bio-óleo proveniente de uma pirólise catalítica de biomassa lignocelulósica era uma maneira alternativa para a produção de produtos químicos úteis e de aditivos de combustíveis. Já as olefinas leves, são uma espécie de blocos de construção básicos que podem ser usadas na indústria petroquímica. Da mesma forma, muitos outros produtos químicos podem ser produzidos usando o bio-óleo de pirólise como matéria-prima [56].

Os principais componentes presentes na estrutura desses líquidos podem ser divididos basicamente em três grupos [9]:

(i) compostos carbonílicos de baixo peso molecular e cadeia carbônica pequena, como o ácido acético, acetaldeído, acetona, hidroxialdeídos, hidroxicetonas e ácidos carboxílicos;

(ii) compostos derivados de açúcares como o furfural, levoglucosano, anidroaçúcares, heterocompostos contendo oxigênio como furanos/piranos;

(iii) compostos derivados da lignina, os quais contêm, principalmente, compostos fenólicos (guaiacóis, seringóis e etc).

A distribuição desses compostos depende principalmente do tipo de biomassa e processo utilizados. Além disso, a constituição dos bio-óleos irá influenciar em suas propriedades físico-químicas.

3.9 A pirólise catalítica

Como visto anteriormente, devido a algumas propriedades indesejáveis presentes em grande parte dos bio-óleos, faz-se necessário o uso de uma técnica que possa melhorar as suas características. Uma das alternativas possíveis é a utilização de um catalisador durante o processo de pirólise (pirólise catalítica rápida), que em contato com os vapores produzidos pelo aquecimento, irá promover o processo de desoxigenação da biomassa com a quebra/transformação dos intermediários oxigenados.

O catalisador pode ser diretamente misturado com a biomassa, processo no qual é conhecido como “*in situ*” ou misturado apenas com os vapores da pirólise, chamado de “*ex situ*” [59]. A pirólise catalítica rápida tem um grande potencial para a produção de hidrocarbonetos diretamente da biomassa ou produção de bio-óleos com melhor qualidade e maior estabilidade. Suas principais vantagens são ser um processo simplificado e evitar a condensação e re-evaporação do óleo da pirólise [10], uma vez que é impossível evaporar os bio-óleos completamente sem que ocorra degradação, uma vez que eles tenham sido condensados.

Os caminhos de reação da pirólise podem ser os mesmos seja ela catalítica ou não, pois a mistura física da biomassa com o catalisador não será capaz de levar a interações a níveis moleculares. No entanto, a presença do catalisador pode promover as chamadas reações secundárias de determinados intermediários produzidos na pirólise, e, por conseguinte, melhorar consideravelmente a conversão e a seletividade para os componentes desejáveis no bio-óleo produzido.

Por tudo isso, a pirólise catalítica rápida tem atraído atenção crescente nos últimos anos, e com isso estudos têm sido realizados com uma variedade de catalisadores quanto aos aspectos práticos e fundamentais desse processo [9].

3.10 Catalisadores

3.10.1 A zeólita

As zeólitas (Figura 10) constituem uma classe promissora de catalisadores heterogêneos e pesquisas realizadas nos últimos anos têm demonstrado o seu potencial para encontrar ampla utilização na conversão de biomassa. Elas são materiais cristalinos tetraédricos compostos de SiO_4 e $[\text{AlO}_4]^-$ e composição química geral na forma de $\text{M}^n_{x/n} \text{Si}_{1-x} \text{Al}_x \text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. A carga negativa de $[\text{AlO}_4]^-$ é compensada por um cátion (H^+), mantendo a neutralidade global de sua estrutura. A compensação de carga com H^+ as tornam altamente ácidas, o que é útil para muitas aplicações catalíticas [9].

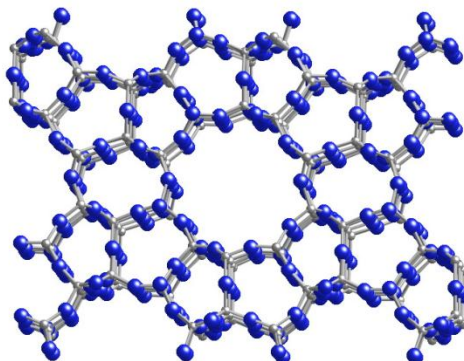


Figura 10: Estrutura de uma zeólita ZSM-5.

Fonte: [60]

Uma característica importante das zeólitas é a sua microporosidade. Muitas contêm um sistema microporoso multidimensional que tem dimensões semelhantes às moléculas pequenas. Este sistema permite que pequenas moléculas do reagente se difundam no cristal da zeólita, permitindo assim o acesso a sítios ácidos internos. Além disso, ele também acrescenta outra característica importante, a seletividade. As

restrições de tamanho dos canais microporosos em alguns casos pode restringir a formação de produtos frequentemente indesejados [10].

As zeólitas são classificadas em diferentes tipos, de acordo com sua área superficial, razão de Si/Al e tamanho dos poros. Como exemplo, podemos citar a β -Zeólita que possui uma área superficial de 410 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), tamanho de poro 0,7 nm e razão Si/Al de 14 [61]. Devido à sua elevada acidez, seletividade, tamanhos de poros intermediários (0,54 – 0,56 nm) e boa estabilidade térmica e hidrotérmica, a forma protonada da zeólita do tipo ZSM-5, torna-se um dos mais interessantes catalisadores para a produção de hidrocarbonetos aromáticos a partir dos vapores pirolíticos [9] e diante disso um dos catalisadores escolhidos para este trabalho foi uma zeólita do tipo ZSM-5, com uma razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$, (%) peso de Na_2O de 0,05% e uma área superficial de 425 m^2/g .

3.10.2 O óxido de zinco

O óxido de zinco é um composto inorgânico com fórmula ZnO , que aparece como um pó branco, praticamente insolúvel em água. É um material básico para várias aplicações devido ao seu baixo custo, bem como suas propriedades eletrônicas e luminescentes. A aplicabilidade desse material pode ser explicada com base em algumas de suas propriedades químicas, tais como sua estabilidade térmica e suas propriedades ópticas e elétricas, devido a uma alta energia de ligação associada a ele [62].

3.11 Planejamento de experimentos e a Metodologia de Superfícies de Resposta (MRS) – Planejamento Composto Central (CCD).

A utilização de um planejamento é importante para otimizar as melhores condições para um processo, pois ele pode lograr em uma redução do tempo do processo, redução do custo operacional, melhoria no rendimento do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos [63].

O planejamento envolve uma análise multivariada em que todos os fatores envolvidos são variados simultaneamente em um número específico de níveis de forma a se ter todas as combinações possíveis entre esses níveis [64]. Os três critérios básicos para sua realização são: a replicação (obtenção do erro experimental), a aleatoriedade (os experimentos e as réplicas devem ser realizados aleatoriamente) e a blocagem, que tem como objetivo aumentar a precisão de um experimento [63]. Em um planejamento completo, para se estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, é preciso fazê-lo variar de nível e, observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta e, então, o número de experimentos a serem realizados (sem a inclusão de ponto central) é de 2^k , em que “2” representa o número de níveis e “k” o número de variáveis envolvidas. Normalmente, os níveis dos fatores são nomeados pelos sinais (+) e (-) para os níveis superior e inferior, respectivamente [65].

O uso do planejamento fatorial permite determinar quais os fatores possuem efeitos relevantes na resposta e também, como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros. Além disso, permite medir as interações entre os diferentes fatores. Para se efetuar a otimização do sistema, o uso de planejamentos deve ser empregado nas etapas preliminares do projeto, pois sem o seu uso pode-se levar mais tempo para ser alcançada [66].

Dentre os métodos de análise multivariada empregados para a otimização simultânea de diversas variáveis, a Metodologia de Superfícies de Resposta (RSM) é um conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas úteis para a modelagem e análise de problemas que incluem o efeito da interação de fatores relacionados [63] e da construção de modelos matemáticos empíricos (que geralmente empregam funções polinomiais quadráticas) que dão condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até a sua otimização. O método utilizado neste trabalho envolveu três etapas: (1) Planejamento Composto Central (CCD - *central composite design*), (2) a modelagem de superfície de resposta por meio da análise de regressão e (3) o processo de otimização de fatores, usando os modelos de superfície de resposta. Na literatura, são encontrados diversos trabalhos empregando o uso de RSM baseado em CCD. Dentre esses se pode citar o uso do RSM para otimizar os parâmetros para a produção de um combustível a partir da pirólise catalítica de resíduos de polietileno de alta densidade [67].

Quando no CCD estão envolvidas duas variáveis, o planejamento recebe o nome de estrela. O planejamento estrela (Figura 11) consiste em uma combinação de

um desenho fatorial completo ou fracionário em dois níveis com ponto central mais o desenho estrela, resultando em um desenho que tem número de experimentos igual a:

$$N = 2^{K-p} + 2K + C_0$$

Equação 01

Em que:

N = número de experimentos

p = nº redução de fatorial completo

C_0 = número de repetições no PC

$n_{ax} = 2K$ pontos com todas as coordenadas nulas, exceto uma, que é igual a um certo valor de α^* ($-\alpha$), sendo os pontos da parte axial (estrela).

(*): o valor de α depende do número de variáveis, para duas variáveis, $\alpha = 1,414$.

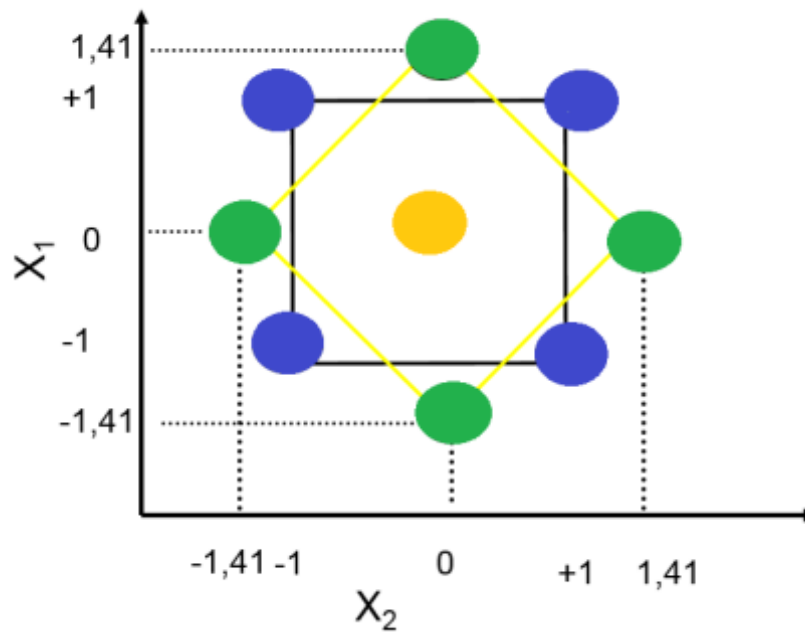


Figura 11: Planejamento em estrela com os dados codificados.

Fonte: Adaptado de [68].

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Matérias-primas

As amostras de sorgo biomassa e dos híbridos do sorgo biomassa (*bmr*) do tipo palha e marrom foram gentilmente cedidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Milho e Sorgo, localizada na cidade de Sete Lagoas – MG e se refere à safra do primeiro semestre do ano de 2015. As amostras foram previamente moídas, em um moinho tipo “Waley”, a fim de obter um tamanho de partícula menor e mais homogêneo. Além disso, também foram previamente secas em estufa a uma temperatura de 80°C para retirar a umidade presente. A Figura 12 mostra os sorgos utilizados no trabalho.

4.1.1 Preparo das amostras com os catalisadores

As amostras de sorgo previamente moídas foram mecanicamente misturadas com as diferentes proporções do catalisador (5-20% m/m), agitadas em um agitador do tipo Vortex para melhor homogeneização do sistema biomassa/catalisador, secas em estufa a 80°C por 30 min e deixadas em repouso até sua utilização.



Figura 12: Variedades de sorgo utilizados (a) Sorgo Biomassa, (b) Sorgo Híbrido “bmr-marrom”, (c) Sorgo Híbrido “bmr-palha”.

Fonte: Próprio Autor.

4.1.2 Análise elementar das matérias primas

As análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nos bio-óleos obtidos foram realizadas em um analisador CHN, marca Perkin Elmer, modelo 2400, na Embrapa Instrumentação na cidade de São Carlos. O teor de oxigênio foi calculado por diferença, levando-se em conta que a presença de outros elementos esteja em quantidades irrelevantes.

4.1.3 Determinação do conteúdo lignocelulósico das matérias primas

Foi possível determinar o conteúdo de hemicelulose, celulose e lignina dos materiais de partida no laboratório de composição centesimal pertencente à Embrapa Milho e Sorgo empregando-se o método de extração sequencial desenvolvido por van Soest (1968). Tal método considera que os constituintes das plantas podem ser divididos em conteúdo celular (lipídeos, amido, ácidos orgânicos, proteína, gordura e outros compostos solúveis em água) e parede celular vegetal (hemicelulose, celulose e lignina). A metodologia é subdividida em FDN (fibras insolúveis em detergente neutro) e FDA (fibras insolúveis em detergente ácido), como ilustrado na Figura 13.

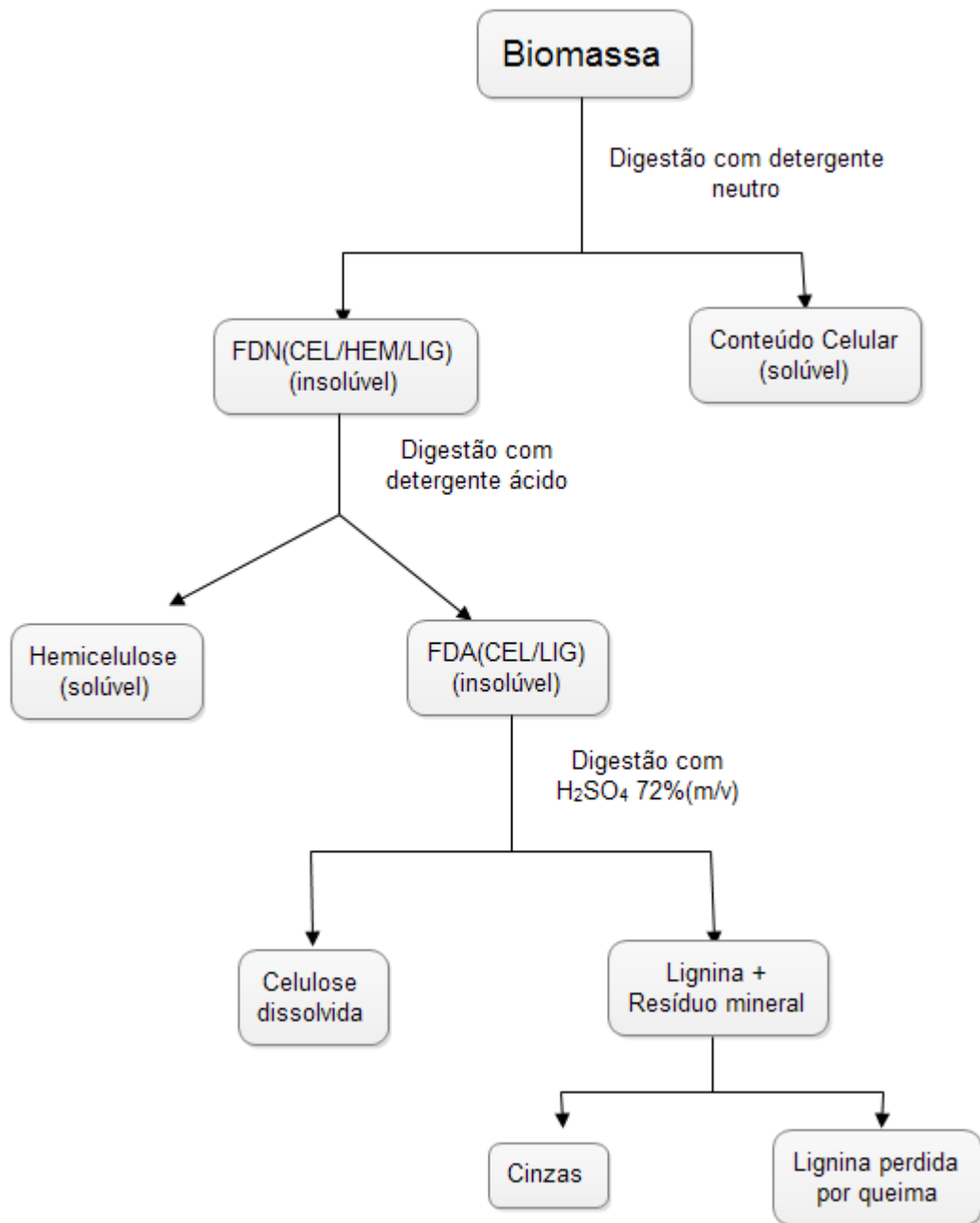


Figura 13: Representação do diagrama de van Soest (1968)

4.1.4 Determinação de Fibra em Detergente Neutro (FDN)

Para as análises de FDN, pesou-se 0.5 g das amostras de sorgo (previamente secas e moídas) e registrou-se o valor medido ($P_{am}FDN$). Posteriormente, pesou-se o amostrador do tipo "Filter Bagg-F57" (TFDN), para onde as amostras foram transferidas. Inclui-se também um branco do amostrador para determinação do fator de correção (C1). Posteriormente, colocaram-se os amostradores em um suporte e

este foi levado ao respectivo extrator. Em seguida, adicionou-se cerca de 2000 mL da solução de detergente neutro ao extrator de fibras que foi operado a temperatura de 95°C por 75 minutos. Ao final da extração, adicionou-se cerca de 2000 mL de água deionizada com posterior agitação por 5 minutos (essa etapa foi repetida por mais duas vezes) a fim de se “lavar” as amostras. Por fim, as amostras foram retiradas do extrator, colocadas em um béquer com acetona e deixadas imersas por 5 minutos para remover o excesso de água. Posteriormente, as amostras foram colocadas na capela de exaustão por 20 minutos e transferidas para uma estufa a uma temperatura de 102°C por 4 horas. Ao final desse tempo, levou-se as amostras para um dessecador até esfriar a temperatura ambiente e então pesou-se os amostradores com o que restou em seu interior (PFDN).

O teor de FDN (%) é calculado da seguinte maneira:

$$\%FDN = 100 \times (PFDN - TFDN) / P_{am}FDN \quad \text{Equação 02}$$

Resultado corrigido para matéria seca (MS) a 105°C: (%FDN x 100)/%MS Equação 03

4.1.5 Determinação de Fibra em Detergente Ácido (FDA)

Para a análise de FDA, utiliza-se o mesmo extrator de fibras e o mesmo tipo de amostrador (Filter-bagg) que foi usado na análise de FDN. O procedimento é idêntico ao que se fez para o FDN, alterando-se apenas a solução que se adiciona ao extrator, que agora é uma solução de detergente ácido.

O peso da amostra inicial é dado por ($P_{am}FDA$), do amostrador vazio é (TFDA) e o peso do amostrador ao final do processo é (PFDA) e o teor de FDA(%) é então calculado da seguinte maneira:

$$\%FDA = 100 \times (PFDA - TFDA) / P_{am}FDA \quad \text{Equação 04}$$

Resultado corrigido para matéria seca (MS) a 105°C: %FDA x 100/%MS Equação 05

4.1.6 Determinação de Lignina em Detergente Ácido

Após a determinação de FDA, transferiu-se os amostradores secos contendo a amostra para um béquer e adicionou-se 10 mL de uma solução de H₂SO₄ 72% (m/v). Deixou-se as amostras submersas no ácido por 3 horas. Após as 3h lavou-se com água deionizada (deve-se repetir as lavagens até pH neutro e escorrer bem a água de lavagem pressionando os amostradores).

Posteriormente, colocou-se as amostras em um béquer seco e adicionou-se cerca de 250 mL de acetona deixando-as imersas por 5 min para remover o excesso de água. Transferiu-se as amostras para uma estufa a 102°C por 4 horas e depois para um dessecador (até temperatura ambiente). Elas foram retiradas e o peso final (PLIG) foi registrado.

Por fim, colocou-se as amostras em cadinhos previamente tarados, pesados (TCZLIG) e os transferiu-se para a mufla a 525°C por 3 h. Após este tempo, foram colocados no dessecador até atingir temperatura ambiente e posteriormente pesados com as cinzas provenientes da calcinação e os valores (PCZLIG) foram registrados.

OBS.: Tara do cadinho: Deve-se colocar os cadinhos na estufa a 105°C por duas horas, depois colocá-los na mufla a uma temperatura de 525°C por 30 min, transferí-los para o dessecador (até temperatura ambiente), pesar cada cadinho e registrar (TCZLIG).

O teor de lignina (%) é dado por:

$$\%Lignina = 100 \times (CAD_{Residuo} - TFDA) / P_{am}FDA \quad \text{Equação 06}$$

$$\text{Em que: } CAD_{Residuo} = PLIG - (PCZLIG - TCZLIG) \quad \text{Equação 07}$$

$$\text{Resultado corrigido para a matéria seca (MS) a } 105^{\circ}\text{C} = \%Lignina \times 100/\%MS \quad \text{Equação 08}$$

4.1.7 Determinação de Matéria Seca

A determinação de matéria seca é feita para se descontar a umidade presente na amostra.

Para isso, secou-se as cápsulas de alumínio em estufa a 105 °C por 2 h e colocou-se em dessecador por 1h, pesou-se e o valor obtido foi registrado (T_MS). Este é o procedimento de tara das cápsulas.

Depois, pesou-se 2,0 g de amostra (P_{am}MS) e foram colocadas em estufa a 105 °C por aproximadamente 6 h. Após atingido o tempo, as amostras foram retiradas da estufa e deixadas resfriar em dessecador por 1 h e então pesadas novamente (P_{seco}MS).

O teor de matéria seca é dado por:

$$\%MS = 100 \times (P_{seco}MS - T_{MS}) / P_{am}MS \quad \text{Equação 09}$$

4.1.8 Determinação de Hemicelulose

O teor de hemicelulose nas amostras foi determinado pela diferença entre FDN e FDA, ou seja:

$$\%Hemicelulose = FDN - FDA \quad \text{Equação 10}$$

4.1.9 Determinação de Celulose

O teor de celulose nas amostras foi determinado pela diferença entre FDA e o teor de lignina, ou seja:

$$\%Celulose = FDA - \%Lignina \quad \text{Equação 11}$$

4.1.10 Análise Termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG)

As amostras de sorgo e as misturas com os catalisadores (previamente preparadas) nas porcentagens de 5, 10, 15 e 20 % (m/m), foram submetidas à análise

termogravimétrica, no equipamento modelo Instruments TGA-Q50, no Laboratório de Ensaio de Combustíveis (LEC) da UFMG.

Pesou-se 30 mg de cada amostra em um cadinho de Platina. As amostras foram submetidas a aquecimento, desde a temperatura ambiente até 800°C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O nitrogênio foi utilizado como um gás de purga com um fluxo de 100 mL/min. A perda de massa (TG) e a derivada da perda de massa (DTG) foram obtidas utilizando-se o software do equipamento. Os resultados foram registrados em gráficos de perda de massa (%m) versus temperatura (°C).

4.2 Soluções e reagentes:

- Solução de Detergente Neutro: fosfato de sódio anidro (99%*m/m*); tetraborato de sódio (borax) deca-hidratado (99-105% *m/m*); fosfato de sódio anidro (99% *m/m*); ácido etilenodiaminotetracético sal dissódico di-hidratado – EDTA (99-101%); etilenoglicol;
- Solução de Detergente Ácido: ácido sulfúrico P.A e brometo de cetil trimetil amônio CTAB – 99% (*m/m*);
- Solução de H₂SO₄ 72 % (*m/v*);
- Clorofórmio P.A da marca Vetec.

4.2.1 Catalisadores

Foram utilizados neste trabalho alguns reagentes sólidos que são referenciados na literatura como catalisadores já empregados para este tipo de processo.

- **Óxido de Zinco (ZnO)**

Foi utilizado óxido de zinco P.A da marca Synth de massa molar 81,39 g/mol e teor mínimo de 99,0% *m/m*.

- **Zeólita (ZSM-5)**

Foi utilizado zeólita com uma razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$, (%) peso de Na_2O de 0,05% e uma área superficial de $425 \text{ m}^2/\text{g}$. Antes de utilizá-la, a zeólita foi calcinada a 550°C por 5 horas, para ativar os sítios ácidos de sua estrutura.

4.3 Pirólise em forno vertical – escala laboratorial

As pirólises foram realizadas em um forno vertical Fortelab, modelo FT-1200 H/V em aço inoxidável, com diâmetro interior de 6 cm e 45 cm de comprimento e aquecimento lateral. As amostras foram inseridas em um reator de vidro especialmente confeccionado para o forno vertical e para a realização dos experimentos. A montagem do experimento foi realizada da seguinte forma: após a mistura das amostras com as diferentes proporções dos catalisadores (5-20% m/m), estas foram pesadas (em quantidades que variaram de 5 a 30 g) e transferidas para o reator de vidro. Este é constituído de um tubo de vidro com 40 cm de comprimento, 04 cm de diâmetro e duas entradas para o fluxo nitrogênio (controlado com uma válvula “tipo T”) que é introduzido verticalmente dentro do forno.

Um condensador foi acoplado ao tubo para que os gases voláteis condensassem em um líquido conhecido como bio-óleo, que é uma mistura de fases (aquosa e orgânica). A fração condensável (bio-óleo + água) foi recolhida em um balão de fundo redondo de duas vias. Na outra entrada do balão foi colocado outro condensador com o intuito de ajudar na condensação do material volátil. Este condensador está também conectado a 02 *traps* em série com solução aquosa gelada visando a captura dos gases não condensáveis (GNC). O forno foi ajustado para ter uma taxa de aquecimento de $200^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir uma temperatura de 500°C , onde permaneceu por 20 minutos. Depois, foi programado a uma taxa de $100^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir temperatura de 80°C para o resfriamento do forno e do tubo. O fluxo de nitrogênio total foi ajustado variando-se entre 100 e 300 mL/min.

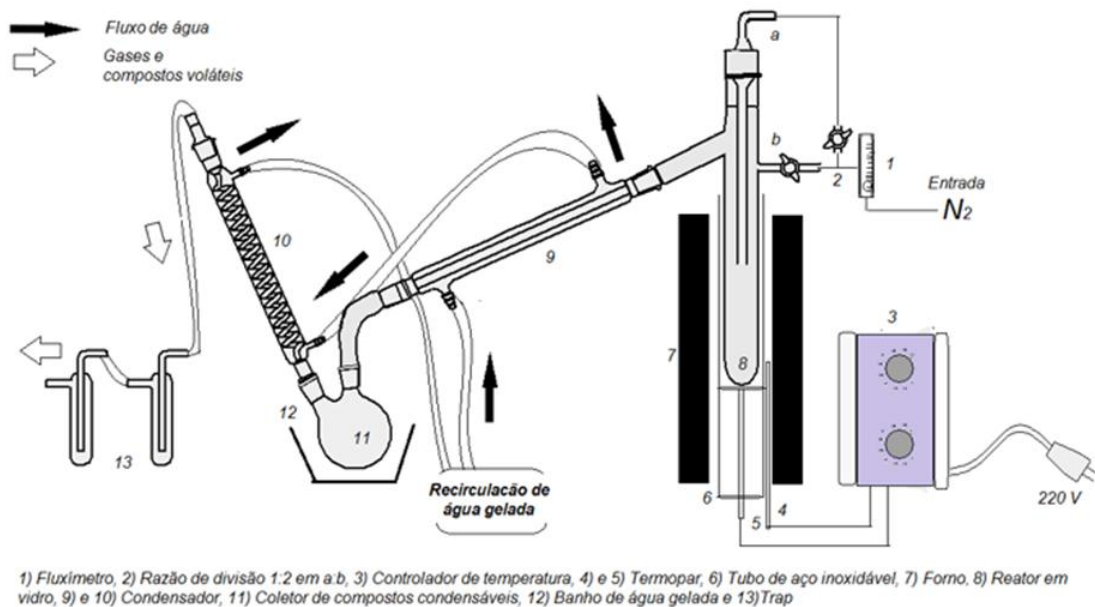


Figura 14: (a) Forno tubular onde foram realizadas as pirólises, (b) Esquema da montagem utilizada no processo. Fonte: Adaptado de [44]

O perfil de temperatura no reator foi medido com dois termopares, um dispositivo verticalmente no centro do forno tubular e outro disposto horizontalmente na zona de aquecimento e parte externa do tubo, próximo às resistências e o controle do aquecimento foi feito através de um computador comandado por um software.

Após o resfriamento do forno e tubo, o material residual (o carvão) obtido, conhecido como “*char*” foi retirado do tubo e armazenado. O líquido (bio-óleo) foi separado da fase aquosa por centrifugação.

4.3.1 Rendimento das pirólises

Os rendimentos dos bio-óleos e dos carvões obtidos foram calculados baseando-se na massa de biomassa inserida no forno antes da realização da pirólise e a massa dos produtos obtidos no final da reação.

Os rendimentos foram calculados de acordo com a equação abaixo m_x :

$$\text{Rendimento (\%)} = (m_x / m_B) \times 100 \quad \text{Equação 12}$$

Onde, m_x corresponde a massa de cada fração obtida (bio-óleo, fração não condensável - gases voláteis e sólido), sendo que a quantidade de gás formada no processo é dada pela diferença entre a massa inicial de biomassa e as quantidades de líquido e sólido formados e m_B a massa de biomassa inicial.

4.4 Planejamento de experimentos e a Metodologia de Superfícies de Resposta (MRS) – Planejamento Composto Central (CCD).

Neste trabalho, foi feito um planejamento fatorial com dois níveis utilizando quatro variáveis: X_1 = taxa de aquecimento do forno de pirólise (C/min), X_2 = fluxo de nitrogênio (mL/min), X_3 = quantidade total de biomassa (g) e X_4 = quantidade de catalisador (%m/m) e como fatores de resposta foram considerados o rendimento e a quantidade de hidrocarbonetos presentes no bio-óleo.

Tabela 2: Designação das variáveis usadas no planejamento experimental.

Variável	Nome	Nível da variável		
		-1	0	+1
X ₁	Taxa de aquecimento do forno (C/min)	100	150	200
X ₂	Fluxo de N2 (mL/min)	100	200	300
X ₃	Quantidade de biomassa (g)	5	10	15
X ₄	Quantidade de catalisador (%m/m)	5	17,5	30

Tabela 3: Planejamento experimental para a realização das pirólises.

Experimento	Variáveis				Valores Reais			
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	T	Fluxo (mL/min)	m (g)	m (%)
1	-1	-1	-1	-1	100	100	5	5
2	1	-1	-1	-1	200	100	5	5
3	-1	-1	1	-1	100	100	15	5
4	1	-1	1	-1	200	100	15	5
5	-1	-1	-1	1	100	100	5	30
6	1	-1	-1	1	200	100	5	30
7	-1	-1	1	1	100	100	15	30
8	1	-1	1	1	200	100	15	30
9	-1	1	-1	-1	100	300	5	5
10	1	1	-1	-1	200	300	5	5
11	-1	1	1	-1	100	300	15	5
12	1	1	1	-1	200	300	15	5
13	-1	1	-1	1	100	300	5	30
14	1	1	-1	1	200	300	5	30
15	-1	1	1	1	100	300	15	30
16	1	1	1	1	200	300	15	30
17	0	0	0	0	150	200	10	17,5
18	0	0	0	0	150	200	10	17,5
19	0	0	0	0	150	200	10	17,5

Assim, foram realizados $2^4 + 3$ (replicatas do ponto central) ensaios, totalizando 19 experimentos. As Tabelas 2 e 3 mostram um resumo de como foram realizados os experimentos do planejamento. A fim de se minimizar os efeitos dos fatores não

controlados, a sequência experimental foi randomizada, ou seja, os experimentos foram feitos de maneira aleatória, os quais foram fornecidos pelo software *Statistic*.

Para o CCD, faz-se necessário a realização de um novo planejamento centrado no melhor ensaio do planejamento fatorial (planejamento estrela). Nesse caso, trabalharemos em torno dos pontos de 30 %(m/m) e 15 g para a quantidade de catalisador e biomassa, respectivamente. Dessa maneira, será obtido um modelo quadrático que permite descrever regiões experimentais curvas e a localização de um ponto crítico (máximo ou mínimo).

No planejamento estrela os níveis α (o mesmo vale para qualquer valor codificado x_i) necessitam ser decodificados para os valores experimentais dos níveis das variáveis a serem estudadas [65] e para isso utiliza-se a Equação 13:

$$X_{\text{cod}} = (X_{\text{real}} - \text{PC}) / (\Delta X/2) \quad \text{Equação 13}$$

Em que X_{cod} = valor codificado, X_{real} = valor verdadeiro, PC = valor verdadeiro no ponto central, ΔX = diferença entre o valor verdadeiro máximo (+1) e o valor verdadeiro mínimo (-1). A correspondência entre valores codificados e verdadeiros das variáveis está listada na Tabela 4:

Tabela 4: Correspondência entre os valores codificados e reais no planejamento estrela.

Variáveis	PC				
	-1,41 (- α)	-1	0	+1	1,41 (+ α)
Catalisador (% m/m)	2	10	30	50	58
Biomassa (g)	1	5	15	25	29

A Tabela 5 apresenta a matriz de planejamento usada para a construção da superfície de resposta usando o CCD. Os valores escolhidos foram baseados nos resultados preliminares obtidos no planejamento fatorial completo.

Tabela 5: Valores usados para a construção da superfície de resposta.

Experimento	Catalisador	Biomassa	Fluxo de N ₂	Taxa de aquecimento
1	-1	-1	300	200
2	1	-1	300	200
3	-1	1	300	200
4	1	1	300	200
5	0	0	300	200
6	0	1,41	300	200
7	0	-1,41	300	200
8	-1,41	0	300	200
9	1,41	0	300	200

Após o processamento dos dados no software *Statistic* a superfície de resposta pode ser gerada. O ponto crítico seja de máximo ou mínimo gerado por essa curva pode ser determinado empiricamente. O modelo quadrático é o mais adequado para descrever o ponto crítico, ou seja, a superfície de resposta, pois o mesmo pode se adequar a uma grande variedade de superfícies [69]. O modelo polinomial de uma função quadrática é representado para duas variáveis pela Equação 14 [68,69].

$$\hat{Y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 \quad \text{Equação 14}$$

Em que b_0 , b_1 , b_2 , b_{11} , b_{22} e b_{12} são constantes determinadas a partir de equações matriciais envolvendo as variáveis X_1 , X_2 e y_i (respostas).

4.5 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS)

A técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foi utilizada para a caracterização dos principais constituintes dos bio-óleos obtidos da pirólise. Para as análises foi utilizado um cromatógrafo acoplado à um espectrômetro de massa, modelo GCMS-QP5050 da Shimadzu, contendo uma coluna capilar PETROCOL (100 m x 0,25 mm x 0,5 µm) e trabalhando no modo split com razão de divisão 1:10. A temperatura do forno foi programada inicialmente para 30°C (10 min) e

depois aumentada para 185°C (75 min) a uma taxa de 2,5 °C/min e por último aquecida a uma taxa de 5 °C/min até 250°C (53 min). O hélio foi utilizado como gás de arraste com um fluxo de 0,8 mL/min. Um volume de 1 µL de amostra foi injetado. O MS foi operado no modo de ionização por impacto de elétrons com uma energia de 70 eV, e uma faixa de m/z 45 – 500 foi utilizada para análise.

A identificação dos compostos foi feita por meio da comparação dos seus tempos de retenção e de seus espectros de massas com os espectros já existentes no banco de dados da literatura (NIST05, NIST05s, NIST08, NIST08s e WILEY7) do software GCMS Postrun Analysis. A quantificação foi baseada nas áreas dos picos, considerando a área total, como 100%, sendo a soma de todos os picos e a área mínima considerada de 0,5%.

4.6 Espectroscopia de infravermelho (ATR-FTIR)

As biomassas de partida bem como os bio-óleos obtidos foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio, em uma faixa de número de onda entre 4000 - 400 cm⁻¹, para a determinação de grupos orgânicos presentes nessas amostras, utilizando um equipamento ARIS-ZONE ABB Bomem_MB Series FT-IR com acessório ATR (reflectância total atenuada) de diamante para as amostras líquidas e célula de transmissão para as amostras sólidas. As amostras sólidas foram preparadas em pastilhas de KBr e as amostras líquidas foram utilizadas três gotas para cada análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Biomassas

As matérias-primas foram inicialmente caracterizadas e posteriormente submetidas à análise térmica, seguida do processo de pirólise para obtenção de bio-óleo. Os resultados referentes às caracterizações iniciais, as curvas TG bem como a caracterização do bio-óleo e do material residual obtido com relação a sua constituição química serão apresentados a seguir.

5.1.1 Caracterização das matérias-primas

As biomassas (Sorgo biomassa) utilizadas foram inicialmente caracterizadas quanto aos seus teores de hemicelulose, celulose e lignina (van Soest, 1968), bem como os teores de carbono, nitrogênio e oxigênio presentes em sua estrutura. Os resultados obtidos dessa caracterização podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultado da caracterização dos materiais de partida.

Biomassa	C (%)	H (%)	N (%)	O ^(*) (%)	FDN (%)	FDA (%)	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)
716	41,4	4,3	0,2	54,1	70,48	44,49	25,99	37,95	6,54
BMR 114	41,9	5,01	0,41	52,68	69,52	43,4	26,12	38,88	4,52
BMR 115	41,1	5,01	0,46	53,43	61,45	36,79	24,66	32,88	3,91

(*) = 100 – C (%) – N (%) – H (%)

De acordo com trabalhos anteriores, como o de Yang et al [20], os teores geralmente esperados de hemicelulose, celulose e lignina variam entre 20-40, 40-60 e 10-25 % (m/m), respectivamente. Porém, de acordo com a Tabela 6, para as biomassas, somente os teores de hemicelulose estão em conformidade com os valores descritos na literatura. Isso ocorreu porque o sorgo apresenta naturalmente menores teores de lignina do que outras matérias-primas, como por exemplo, a cana-de-açúcar [70], além de possuir mutantes que podem apresentar até 50% menos lignina que a cultivar original [37], chamados de *bmr* (*brownmidrib*), os quais

apresentam nervura central marrom-avermelhada. Esses híbridos já estão sendo utilizados no programa de melhoramento de sorgo para produção de cultivares com alta biomassa e menores teores de lignina [71].

5.1.2 Análise Térmica (TG) e sua derivada (DTG)

Análises térmicas (TG) e (DTG) foram realizadas a fim de se verificar o comportamento da perda de massa em função da temperatura das biomassas. A partir destas análises foi possível escolher qual a melhor faixa de temperatura para a realização das pirólises. A Figura 15 mostra esse comportamento para cada uma das biomassas estudadas.

Na Figura 15a pode-se observar dois eventos principais de perda de massa. O primeiro bastante suave compreendido entre 165-205 °C e o segundo, mais intenso entre 260-400°C. Estas perdas são muito semelhantes àquelas que ocorrem para biomassas lignocelulósicas. Segundo Liu et al.[9], o primeiro estágio de perda de massa corresponde à decomposição térmica da hemicelulose e o segundo é relativo à celulose. A decomposição da lignina, por sua vez, ocorre continuamente em uma faixa mais ampla de temperatura (200-800°C) devido a maior complexidade de sua estrutura.

A Figura 15b mostra que em torno de 350 °C há uma maior perda de massa para todas as biomassas estudadas. A amostra 716, em particular, foi a que obteve um pico de máximo mais intenso e apresentou um menor teor residual, ao final do processo, quando comparada às outras duas. A partir das análises termogravimétricas foi possível definir a temperatura que seria utilizada no processo de pirólise, sendo este o valor de 500°C, pois para essa temperatura toda a hemicelulose e celulose estariam degradadas. De acordo com a Figura 15 a, nessa temperatura houve uma perda quase completa do material de partida (em torno de 70-80%), ficando a partir deste ponto, uma linha quase constante, que representa o percentual de material residual (sólido, em torno de 20-30%) das biomassas estudadas. Além disso, tivemos que levar em consideração que o nosso reator (de vidro) não suportaria temperaturas acima de 500°C.

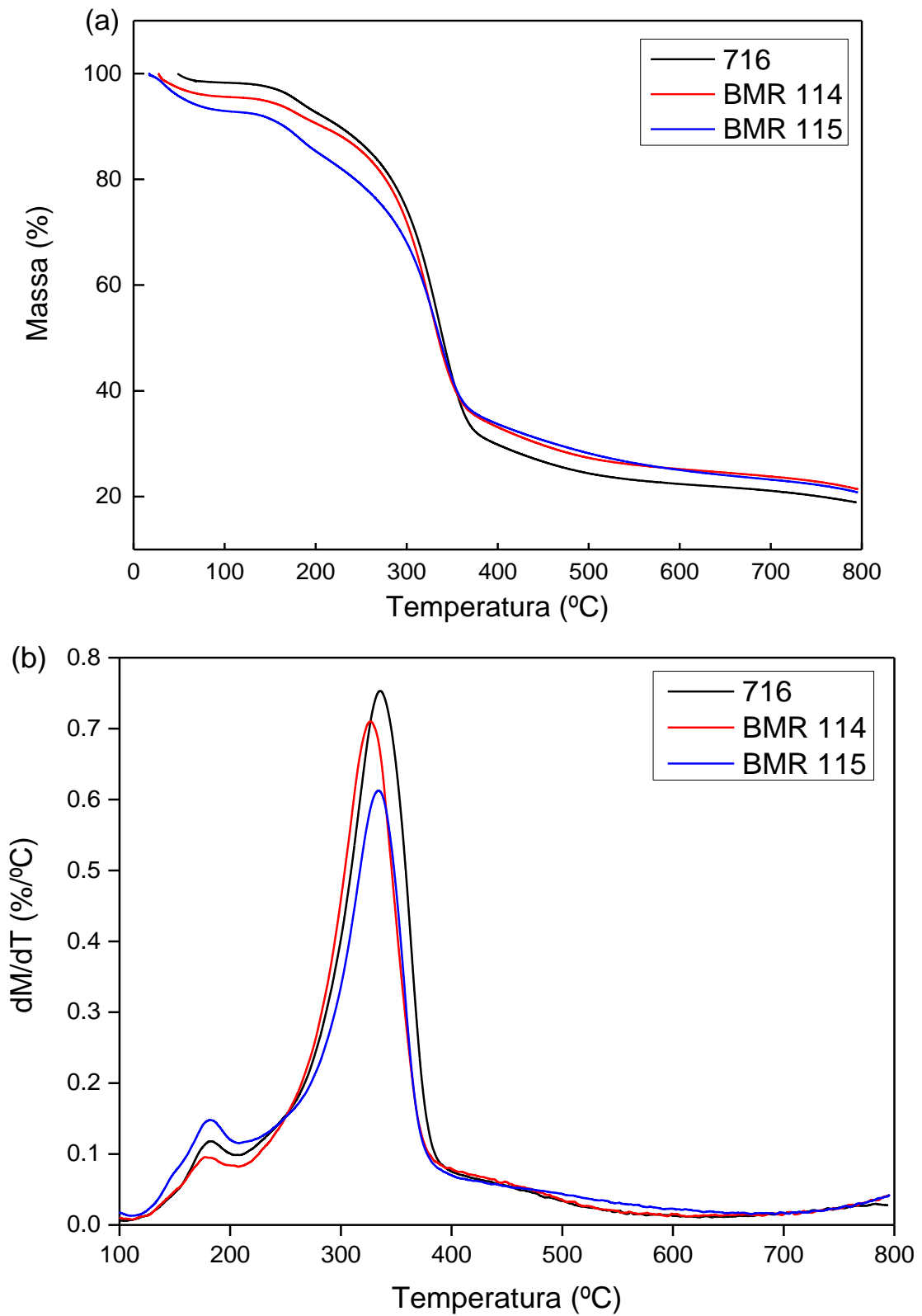


Figura 15: Curvas TG (a) e DTG (b) em atmosfera de nitrogênio para as biomassas 716, BMR 114 e BMR 115.

5.1.3 Pirólise e Caracterização dos Produtos obtidos

A realização das pirólises resultou em um produto constituído por três frações, sendo uma líquida (fase condensada), uma gasosa (fase não condensável) e uma sólida (residual). A fração líquida obtida foi ainda submetida à centrifugação para a separação da fração aquosa e orgânica (bio-óleo). Os rendimentos (%m/m) destes produtos estão representados na Tabela 7 e em forma de gráfico (apêndice 1). Todos os experimentos foram realizados em triplicatas e assim os resultados são apresentados pela média com seus respectivos desvios padrões.

A Tabela 7 confirma o que foi observado pela curva de TG em que a biomassa BMR 114 possui maior teor residual ($35 \pm 2\%$) do que as demais. Além disso, também confirma que a maior fração de líquido (fração aquosa + bio-óleo) foi obtida pelo sorgo não hibridizado (716). Quanto aos teores de gases formados, todas as três biomassas (716, BMR114 e BMR115) apresentam um comportamento parecido apresentando valores em torno de (35 ± 1), (34 ± 2) e (35 ± 2) %, respectivamente.

Tabela 7: Rendimentos das frações sólidas, líquidas e gasosas das biomassas puras.

Biomassa		716	114	115
Resíduo Sólido (%)	P1	29,4	32	32
	P2	30,4	36	33
	P3	30,2	37	35
	Média	30,0 ± 0,4	35 ± 2	33 ± 1
Produto Líquido (%)	P1	35	31,0	31,6
	P2	36	30,0	30,5
	P3	33	32,2	32,5
	Média	35 ± 1	31 ± 1	32 ± 1
Produto Gasoso (%)	P1	36	37	36
	P2	33	34	36
	P3	36,7	30	32
	Média	35 ± 1	34 ± 2	35 ± 2

5.1.4 Espectroscopia no infravermelho médio (FT-IR)

A Figura 16 apresenta os espectros de infravermelho dos bio-óleos das pirólises das biomassas. Eles apresentam um perfil parecido entre si, mas com algumas diferenças notáveis. Verifica-se a presença de uma banda não muito intensa comum nos três casos na região de 3600-3200 cm^{-1} , uma região típica que indica a presença do grupo -OH na estrutura, neste caso, característico dos compostos fenólicos. Já na região de 2800-3000 cm^{-1} aparecem bandas indicando a presença do grupo funcional $-(\text{CH})_n$ características de compostos alquílicos, alifáticos e aromáticos, sendo possível verificar uma grande diferença na intensidade dessas bandas para cada bio-óleo. As bandas resultam da vibração de deformação angular simétrica (ν_s) e assimétrica (ν_{as}) dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, respectivamente. O bio-óleo proveniente da biomassa 716 apresenta maior intensidade na banda em 3005 cm^{-1} correspondente ao

estiramento de ligação (ν) C-H de carbono sp^2 e menor intensidade nas bandas localizadas em 2954, 2922 e 2852 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento de ligação C-H de carbono sp^3 . Já com os bio-óleos derivados das biomassas 114 e 115 ocorre o contrário, ou seja, apresentam uma menor intensidade na banda localizada em 3005 cm^{-1} e maior intensidade nas bandas correspondentes ao estiramento de ligação C-H de carbono sp^3 . A banda em 2440 cm^{-1} corresponde ao CO_2 presente na atmosfera, comum para os três casos. A banda intensa em 1716 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento da carbonila ($-C=O$) de cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, nesse caso correspondendo a maior presença de compostos cetônicos e percebe-se uma maior intensidade dessa banda no bio-óleo derivado da biomassa 716 em relação aos outros bio-óleos. A banda em 1507 cm^{-1} correspondente à ligação C—C de compostos aromáticos se mostra mais intensa e visível no bio-óleo proveniente da biomassa 716. As bandas intensas em 1215 cm^{-1} e 740 cm^{-1} correspondem à vibração de estiramento da ligação C-O de compostos fenólicos e da ligação C-H de compostos aromáticos, respectivamente, confirmando a presença predominante de compostos fenólicos nos produtos obtidos [6,7] e se mostram com intensidades bem parecidas nos três casos.

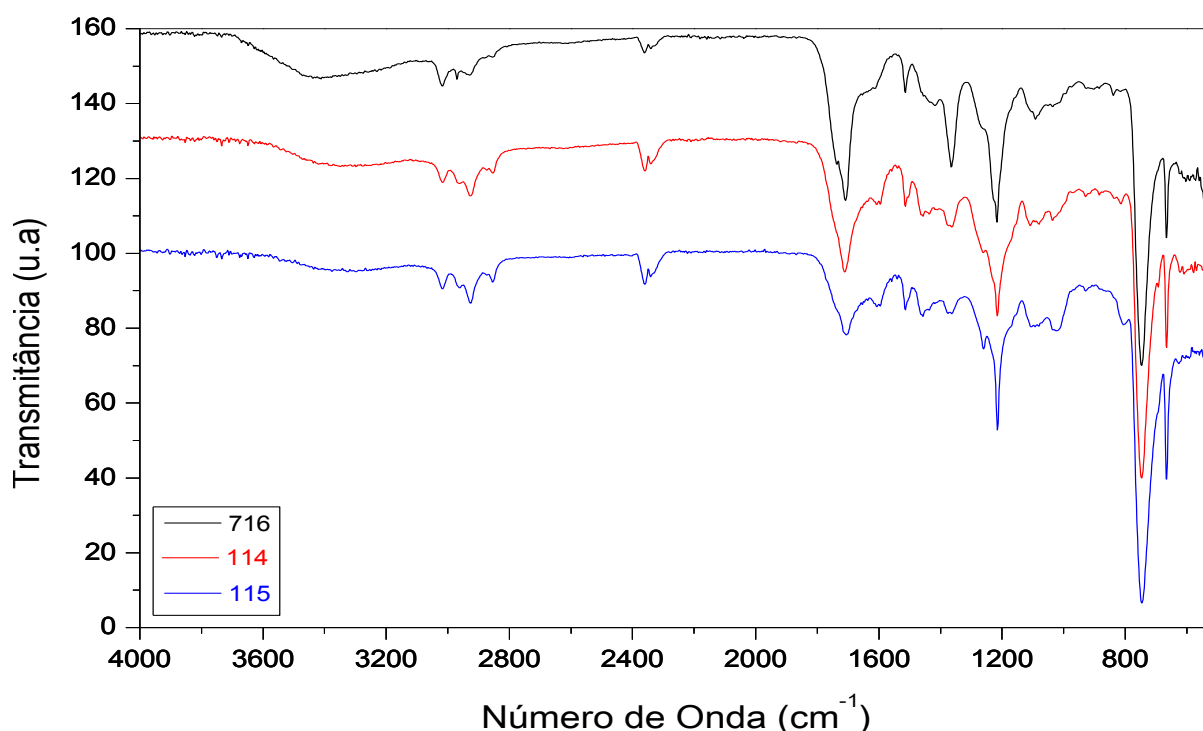


Figura 16: Espectros no infravermelho em célula ATR dos bio-óleos obtidos das biomassas 716,114 e 115.

Os resultados obtidos para os espectros de IV das amostras analisadas foram comparados aos da literatura de um espectro para cada estrutura da biomassa lignocelulósica separadamente [20] e de um espectro feito com o bagaço de sorgo sacarino [72], os quais mostraram similaridade. A análise a partir do espectro obtido por espectroscopia no infravermelho mostrou-se rápida e eficiente para a identificação dos principais grupos funcionais presentes nas estruturas dos bio-óleos.

5.1.5 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

Após a realização das pirólises, os bio-óleos derivados de cada biomassa foram analisados pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) para a caracterização e identificação dos principais constituintes presentes nos produtos obtidos. A Figura 17 apresenta, o perfil cromatográfico das amostras de bio-óleo analisadas (triplicata) mostrando que o processo pirolítico foi bastante reproduzível. Os diversos constituintes presentes no bio-óleo foram identificados, utilizando-se o banco de dados do software LabSolutions da Shimadzu e segundo as condições especificadas no item 4.5. A Tabela 8 apresenta a identificação dos principais picos encontrados para o bio-óleo gerado a partir da *biomassa 716*. Para uma análise semi-quantitativa dos constituintes presentes no bio-óleo foram consideradas as porcentagens de área obtidas para cada um dos compostos identificados. Os resultados foram expressos pelas médias das áreas (%A) dos picos, com seus respectivos desvios padrão, sendo que foram considerados somente os picos que apresentaram área superior a 0,6%. A Figura 18 mostra a distribuição das principais classes de compostos orgânicos presentes em cada bio-óleo. Os demais cromatogramas e tabelas estão presentes no apêndice 1.

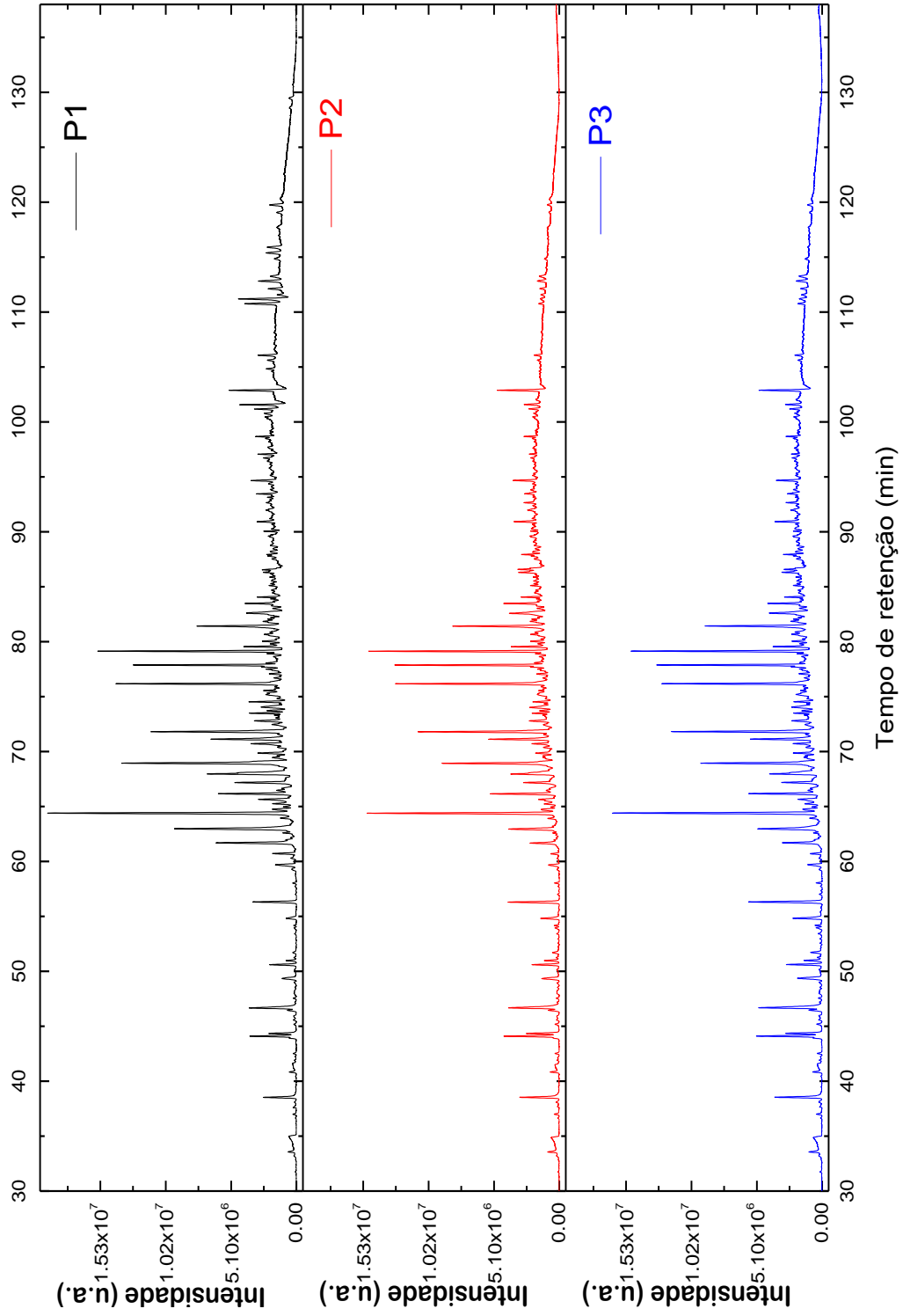


Figura 17: Perfil cromatográfico do bio-óleo gerado a partir da biomassa 716.

Tabela 8: Bio-óleo gerado a partir da biomassa 716: Principais compostos identificados, fórmula molecular, classe funcional, classe funcional, tempo de retenção, %A, média e desvio padrão

#	Nome	Fórmula Molecular	Classe	Tempo de retenção(min)	P1(29) %Area	P2(29) %Area	P3(29) %Area	Média	S	CV
1	1-hidroxi-butan-2-ona	C ₄ H ₈ O ₂	Cetona	38,527	1,37	2,12	2,47	2,0	0,4	20,7
2	Ciclopent-2-en-1-ona	C ₅ H ₈ O	Cetona	44,096	1,69	2,64	3,31	2,5	0,6	22,4
3	Furfural	C ₄ H ₆ O ₂	Aldeído	44,346	0,94	1,51	1,77	1,4	0,3	22,1
4	2-furanometanol	C ₅ H ₄ O ₂	Álcool	46,665	2,53	3,78	4,31	3,5	0,7	19,0
5	Não identificado		Cetona	49,345	0,56	1,13	1,51	1,1	0,3	31,7
6	Fenol	C ₆ H ₆ O	Fenólico	50,606	1,03	1,41	1,61	1,4	0,2	15,8
7	Não identificado		Cetona	56,317	1,81	3	3,95	2,9	0,7	25,3
8	Tetrahydro-2-furanometanol	C ₄ H ₈ O	Álcool	59,692	0,92	0,71	0,54	0,7	0,1	18,1
9	2-metil-ciclohex-2-en-1-ona	C ₆ H ₁₀ O	Cetona	60,720	0,92	0,44	0,32	0,6	0,2	42,9
10	3-metil-ciclopentano-1,2-diona	C ₆ H ₁₀ O ₄	Cetona	61,692	3,6	1,43	1,65	2,2	0,9	41,1
11	2,3-dimetil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₅ H ₈ O ₂	Cetona	62,980	6,95	3,06	4,46	4,8	1,4	29,4
12	2-metil-fenol (o-cresol)	C ₆ H ₈ O	Fenólico	64,398	11,37	10,44	10,45	10,8	0,4	3,8
13	3-metil-fenol (m-cresol)	C ₆ H ₈ O ₂	Fenólico	65,651	1,04	0,81	0,71	0,9	0,1	14,6
14	4,5-dimetil-hex-4-en-3-ona	C ₅ H ₈ O	Cetona	66,166	3,14	3,53	3,33	3,3	0,1	3,9
15	2-metoxi-fenol (Guaiacol)	C ₆ H ₈ O	Fenólico	67,177	2,34	1,42	1,59	1,8	0,4	20,8
16	2,6-dimetilfenol (2,6-xilenol)	C ₆ H ₈ O ₂	Fenólico	67,966	3,89	2,43	2,38	2,9	0,7	22,8
17	3-etil-2-hidroxi-ciclopent-2-en-1-ona	C ₅ H ₈ O ₂	Cetona	68,075	1,92	1,22	1,2	1,4	0,3	21,8
18	3-etilfenol (m-etilfenol)	C ₆ H ₈ O	Fenólico	68,946	9,29	7	6,29	7,5	1,2	15,6
19	4-etilfenol (p-etilfenol)	C ₅ H ₈ O ₂	Fenólico	69,864	1,23	0,8	0,8	0,9	0,2	20,3
20	2-metoxi-4-metil-fenol (2-metoxi-p-cresol)	C ₇ H ₁₂ O	Fenólico	70,716	1,29	0,67	0,6	0,9	0,3	34,1
21	2,3-dihidro-benzofurano	C ₆ H ₁₂ O	Éter Aromático	71,127	3,81	3,74	3,3	3,6	0,2	5,8
22	2-etil-5-metil-fenol	C ₆ H ₁₀ O ₃	Fenólico	71,811	6,75	8,22	7,59	7,5	0,5	6,8
23	4-etil-2-metoxi-fenol (p-etilguaiacol)	C ₆ H ₈ O	Fenólico	72,801	1,38	1,15	0,93	1,2	0,2	13,1
24	2-metoxi-4-vinilfenol	C ₆ H ₈ O	Fenólico	73,495	1,19	0,73	0,69	0,9	0,2	24,5
25	Não identificado		Fenólico	76,173	6,34	8,22	7,16	7,2	0,7	9,0
26	2,6-dimetoxi-fenol (Pirigallo)	C ₇ H ₁₂ O	Fenólico	77,876	5,43	7,29	6,29	6,3	0,6	10,0
27	1,2,4-trimetoxibenzeno	C ₇ H ₁₀ O	Éter Aromático	79,137	7,42	9,08	8,06	8,2	0,6	7,3
28	2-metoxi-4-(2-propenil)-fenol (Eugenol)	C ₅ H ₁₀ O ₂	Fenólico	81,421	3,35	5,05	4,98	4,5	0,7	16,6
29	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₇ H ₁₀ O	Fenólico	82,608	1,02	1,1	1,89	1,3	0,4	27,6
30	Não identificado		Fenólico	83,480	0,9	1,07	1,57	1,2	0,3	22,0

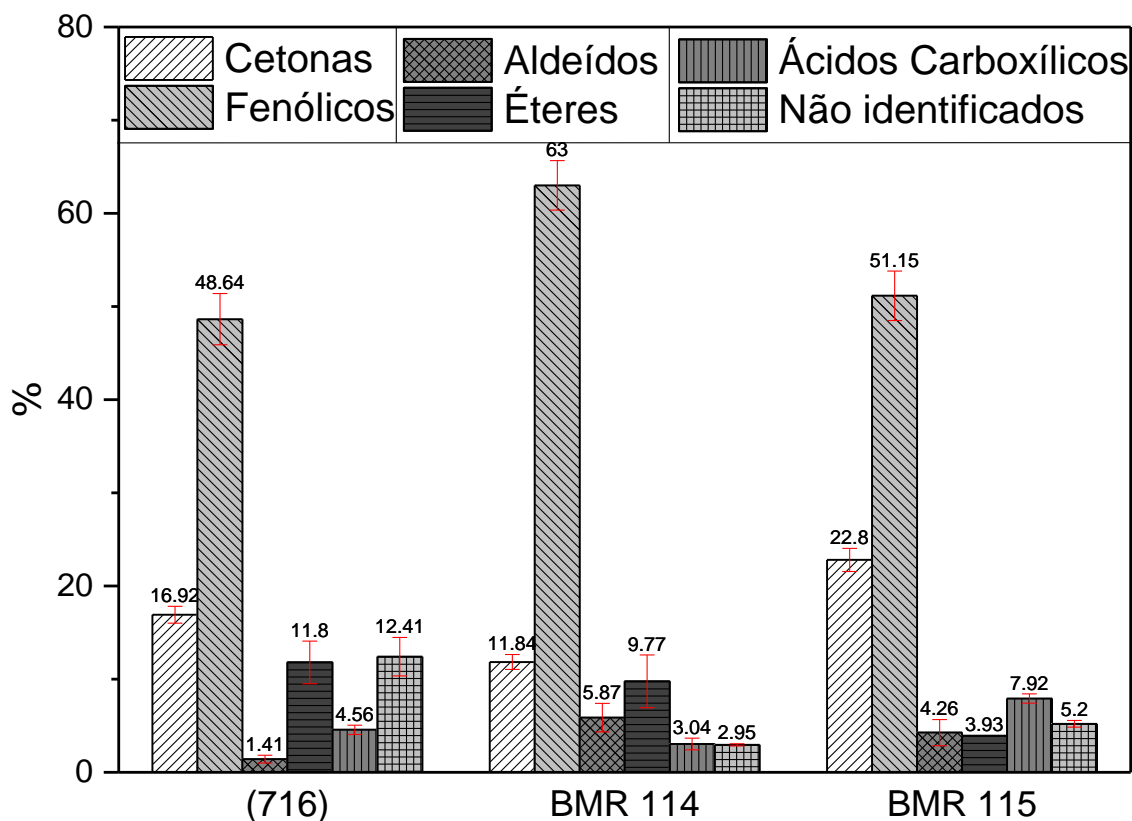


Figura 18: Representação gráfica da distribuição das principais classes orgânicas presentes nos bio-óleos das biomassas.

Conforme pode ser visto pelas Figuras 17, 18 e Tabela 8 pode-se observar que há uma tendência na distribuição dos produtos do bio-óleo entre as replicatas de uma mesma biomassa, diferindo-se apenas na porcentagem relativa (área) de uma replicata para a outra. De acordo com os coeficientes de variação encontrados para as áreas, observa-se que não há uma dispersão muito homogênea entre elas, pois algumas (maioria) apresentam valores menores ou iguais a 25%, que são considerados de baixa ou média dispersão, enquanto outros foram relativamente altos e assim maior a dispersão. Percebe-se que os bio-óleos são constituídos principalmente por compostos oxigenados, sendo eles pertencentes às classes dos fenóis, cetonas, aldeídos e éteres. Em todas as biomassas verifica-se a presença majoritária de compostos fenólicos, seguidos de cetônicos e minoritariamente compostos das outras classes citadas anteriormente.

De acordo com a literatura, os principais compostos derivados da pirólise da celulose pura são açúcares desidratados, sendo o principal conhecido como levoglucosano (1,6-anidro- β -D-glucopiranosose) [12,53]. Além deles, alguns outros

produtos em uma porção minoritária são também encontrados como alguns fenóis simples, cetonas (hidroxiacetona), aldeídos (como o hidroxiacetaldeído) e furanos (como o furfural) [73]. Um esquema propondo as principais reações que levam a obtenção desses produtos pode ser visto na Figura 19.

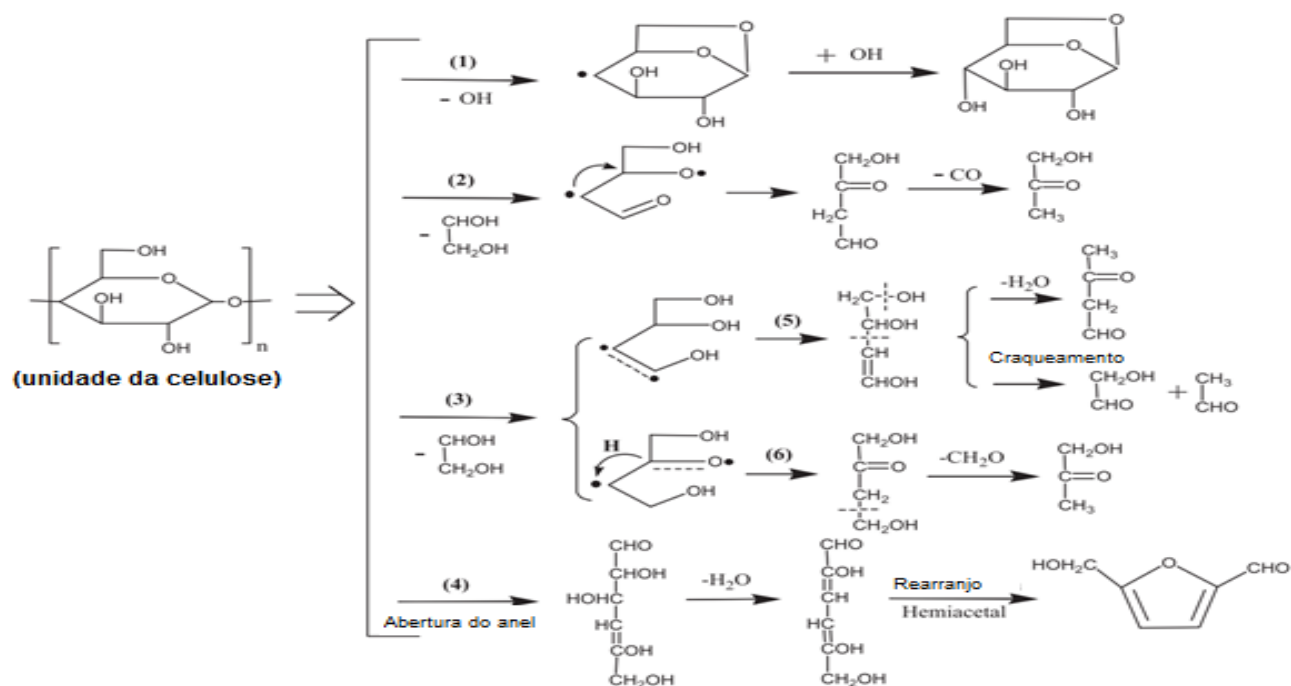


Figura 19: Proposta de mecanismos para as reações da celulose durante a pirólise.

Fonte: Adaptado de [12]

Observa-se que as reações radiculares prevalecem nos mecanismos de reações propostos. A clivagem da ligação glicosídica 1,4 seguida de um rearranjo intramolecular através das unidades de monômero da celulose leva a formação do levoglucosano, o principal produto obtido. O estudo realizado por Bai *et al.* [74] sugeriu que o levoglucosano formado durante a pirólise de celulose é inicialmente um líquido que passa por dois processos concorrentes para a produção de produtos de baixo peso molecular (tais como o furfural, furano, ácido acético e assim por diante) e carvão. Além disso, compostos oxigenados similares de pirólise rápida de levoglucosano foram evidenciados em outros estudos [75,76], confirmando os possíveis caminhos químicos para a quebra de levoglucosano e levando a formação de outros possíveis produtos gerados no processo de pirólise.

No entanto, na pirólise do *sorgo biomassa* utilizado no trabalho não foi observado o principal derivado da celulose (levoglucosano), apenas alguns furanos simples, como o furfural. Quando comparado a trabalhos da literatura [72,77,78] que

utilizaram-se de *sorgo sacarino* na pirólise, observou-se que os autores também não evidenciaram a presença do levoglucosano no bio-óleo, sendo este constituído majoritariamente por compostos fenólicos oriundos da lignina, o que mostra que a celulose não contribui de maneira efetiva na formação dos produtos do bio-óleo para essa biomassa.

Os principais compostos derivados da pirólise da hemicelulose pura são compostos cetônicos e fenólicos. Além disso, ácido acético e propanóico, bem como pequenos hidrocarbonetos aromáticos e alguns aldeídos, como o furfural são também encontrados. As cetonas geralmente encontradas são a 1-hidroxi-propanona e várias ciclopentanonas com substituintes metila e etila. Já os fenólicos presentes geralmente são os fenóis com substituinte metila em sua estrutura [29]. Aqui, como no caso da celulose, as principais reações que ocorrem durante o processo da pirólise são radicalares (Figura 20).

Para a hemicelulose, observou-se o surgimento de compostos derivados de sua quebra durante a pirólise do *sorgo biomassa*, como algumas hidroxi-propanonas e ciclopentanonas, as quais também foram observados na pirólise do *sorgo sacarino* [77–79].

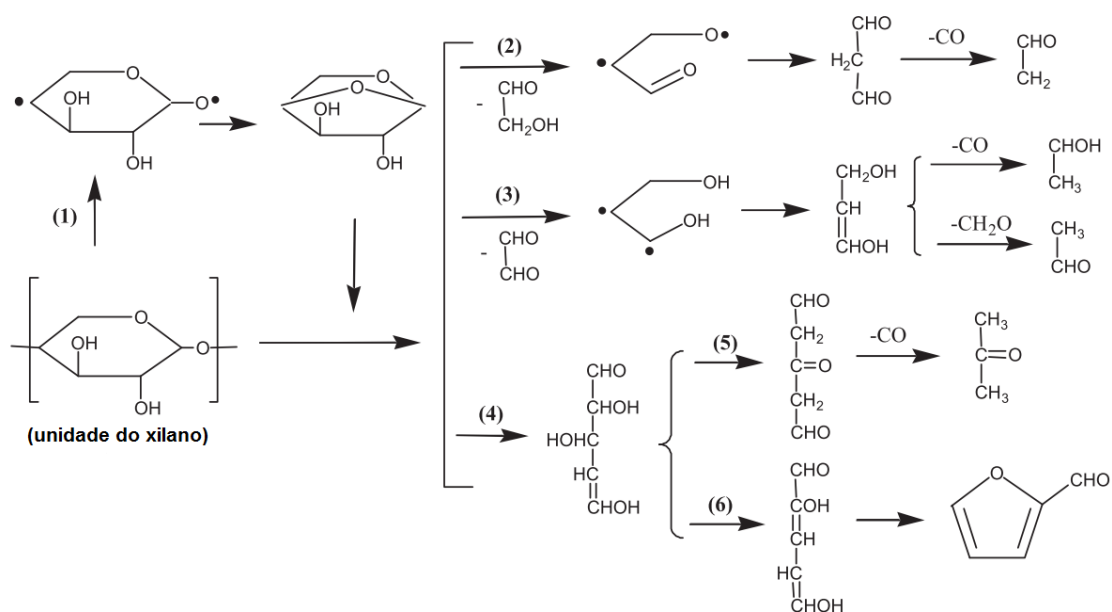


Figura 20: Proposta de mecanismos para as reações da hemicelulose durante a pirólise.

Fonte: Adaptado de [12]

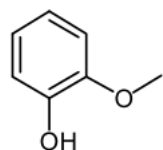
A lignina é a estrutura mais complexa em uma biomassa lignocelulósica. Ela se degrada em uma faixa de temperatura de 200-800°C, e origina uma grande

quantidade de produtos fenólicos. Os compostos fenólicos derivados da lignina são diferentes em relação aos originados pela celulose e hemicelulose, pois possuem vários substituintes hidroxila (-OH) e metoxila (OCH₃). De acordo com a quantidade desses substituintes presentes no anel benzílico eles são classificados em alguns grupos, tais como, guaiacol, siringol, fenol e catecol (Figura 21), a fim de correlacionar a formação de compostos específicos com a estrutura química da matéria-prima.

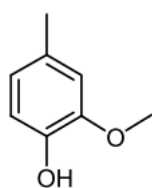
Kawamoto *et al.* e Asmadi *et al.* recentemente investigaram a pirólise térmica de lignina. Em geral, os estudos mostraram que a decomposição térmica de lignina começa por clivagem das ligações α -éter e β -éter da estrutura de lignina, que libera compostos aromáticos do tipo guaiacol e do tipo siringol, dependendo da fonte de lignina. As ligninas de fibra longa têm apenas núcleos do tipo guiacila, enquanto a lignina de madeira possui ambos [30]. Estes compostos aromáticos posteriormente podem por ruptura homolítica das ligações -OCH₃ produzir catecóis e pirogalóis, ou por rearranjo induzido de radicais (ipso-substituição) produzir cresóis e xilenóis [31]. Além disso, a decomposição do catecol e pirogalol produz gases, coque, e alguns hidrocarbonetos aromáticos, enquanto a decomposição de cresóis e xilenóis produzem fenol e cresóis por desmetilação [32]. Um esquema representando essas principais reações pode ser visto nas Figuras 22 e 23.

Principais grupos derivados da lignina

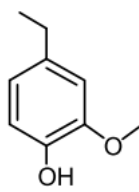
Guaiacol (G) :



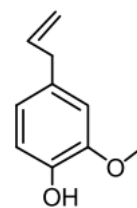
Guaiacol



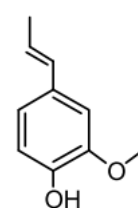
4-Metilguaiacol



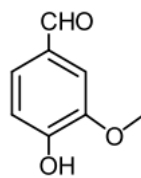
4-etilguaiacol



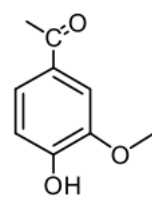
Eugenol



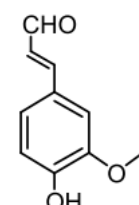
Iso-eugenol



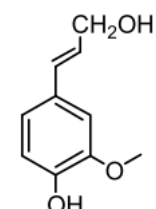
Vanillina



Acetovanillona

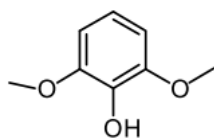


Aldeído coniferílico

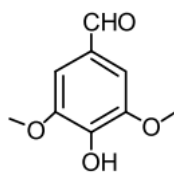


Álcool coniferílico

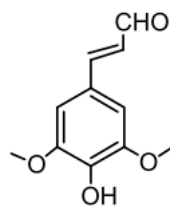
Siringol (S):



Siringol

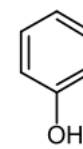


Siringaldeído

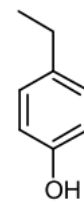


Sinapaldeído

Fenol (F):

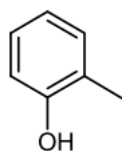


Fenol

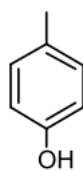


4-Etilfenol

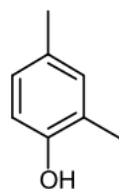
Cresol (C):



o-Cresol

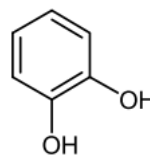


p-Cresol

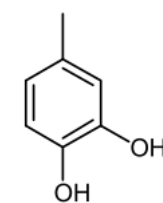


4-Metilcresol

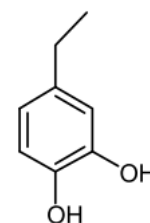
Catecol (CC):



Pirocatecol



4-Metilcatecol



4-Etilcatecol

Figura 21: Classificação dos principais grupos derivados da lignina.

Fonte: Adaptado de[12]

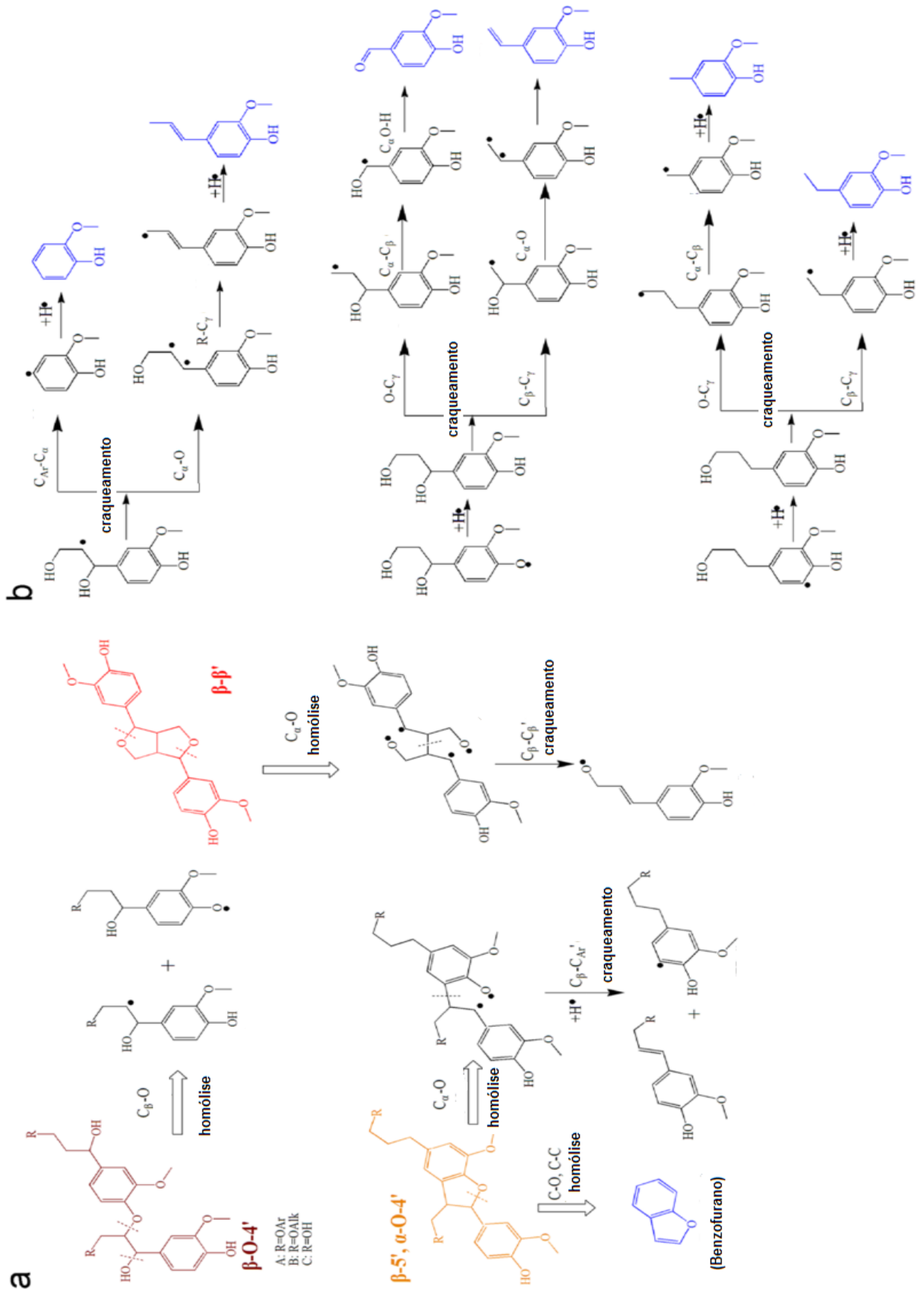


Figura 22: Proposta de mecanismos das reações da lignina durante a pirólise.

Fonte: Adaptado de [12]

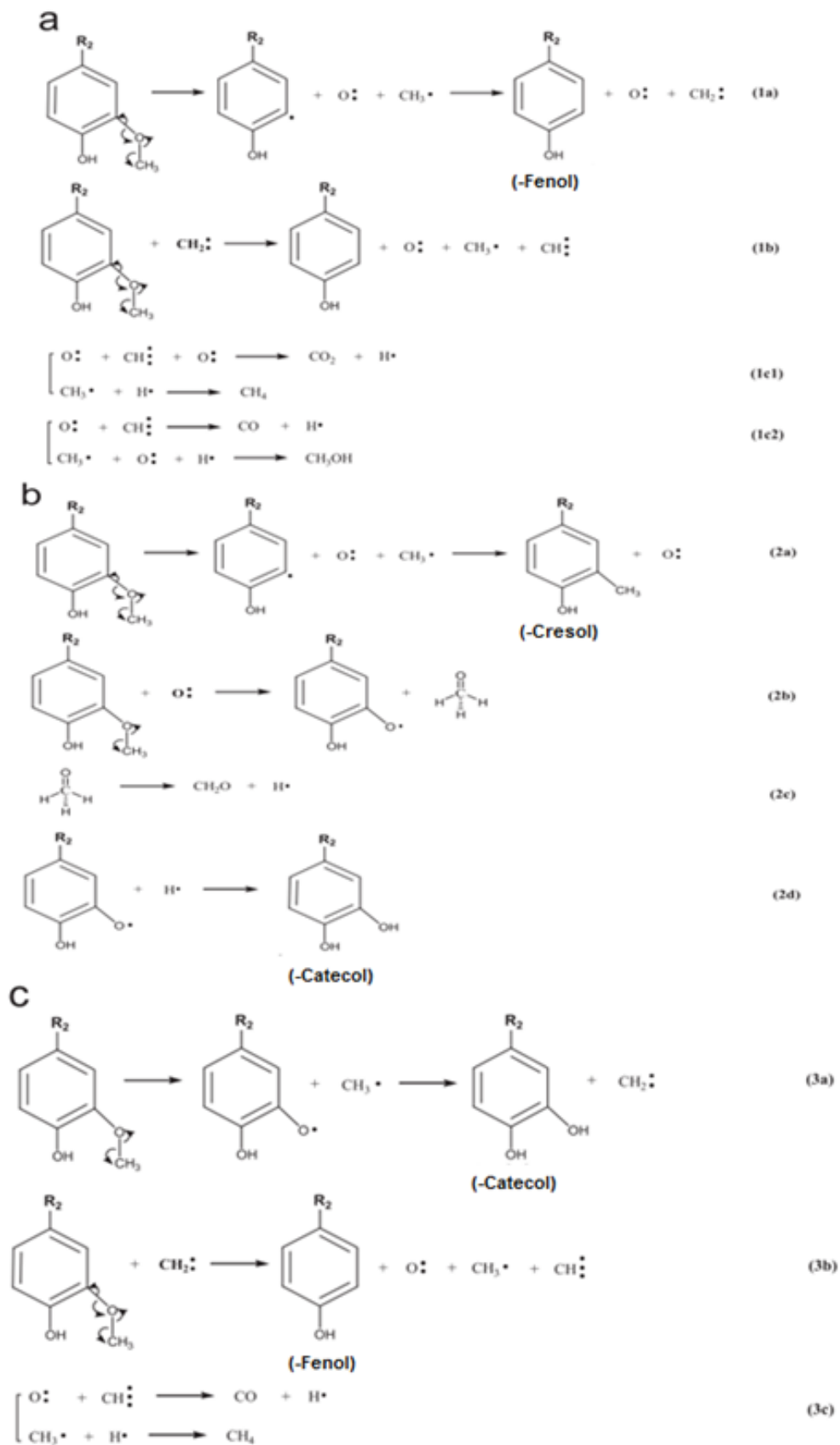


Figura 23: Proposta de mecanismos das reações da lignina durante a pirólise.

Fonte: Adaptado de [12]

Como os principais compostos presentes nos bio-óleos derivados das três biomassas utilizadas no trabalho são constituídos majoritariamente por compostos fenólicos contendo grupos hidroxila e metoxila de substituintes, pode-se dizer que a lignina deu origem a maior quantidade de compostos identificados nas pirólises realizadas, o que era de se esperar, uma vez que a faixa de temperatura utilizada no processo compreende a sua faixa de degradação térmica. A hemicelulose e a celulose também sofrem degradação durante a pirólise, porém em menores quantidades e dão origem a compostos de baixo peso molecular presentes nos gases não condensáveis e também a alguns compostos como o furfural e ciclopentanonas presentes no bio-óleo. A distribuição desses produtos foi conforme esperado para a pirólise de sorgo sacarino reportado na literatura [72,77–79].

Como as três biomassas apresentaram uma constituição de celulose, hemicelulose, lignina bastante próximas, um comportamento térmico bem similar (curva de TGA e DTG) e uma distribuição dos produtos da pirólise parecido, optou-se por dar continuidade ao nosso trabalho utilizando-se apenas a biomassa 716, pois era a que dispúnhamos de uma maior quantidade disponível. Assim, os ensaios posteriores com o uso de diferentes catalisadores foram realizados com esta matéria-prima.

5.2 Biomassas com catalisadores

Na tentativa de diminuir a quantidade de compostos oxigenados presentes nos bio-óleos e conseqüentemente aumentar a porcentagem de hidrocarbonetos, utilizou-se dois catalisadores diferentes no processo de pirólise, o óxido de zinco e a zeólita em sua forma protonada (HZSM-5), conforme descrito no item 3.9.

5.2.1 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco em diferentes proporções (5-20% m/m) foi misturado à *biomassa 716* de sorgo, conforme descrito no item 4.1.1 da parte experimental, e posteriormente as amostras foram submetidas à realização de análises térmicas, e

realização das pirólises. Os resultados obtidos em cada etapa serão descritos a seguir.

5.2.1.1 Análise Térmica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As curvas de TG/DTG apresentando o comportamento térmico das amostras com o óxido de zinco são apresentadas na Figura 24 (a) e (b). Como pode ser visto todas as biomassas com os catalisadores apresentaram um perfil de degradação muito semelhante, diferenciando-se apenas na intensidade no pico máximo de degradação e na quantidade residual ao final do processo. Assim como na biomassa pura, todas elas apresentaram dois estágios principais de perda de massa compreendidos em uma faixa de temperatura de 165-205°C e 260-400°C, correspondendo à faixa de degradação da hemicelulose e celulose, respectivamente. A lignina novamente se degrada em uma faixa de temperatura maior que varia entre 200-800°C [9].

Observa-se também que à medida que se aumenta a quantidade de catalisador misturado à biomassa, o resíduo (bio-carvão) no final do processo também aumenta, uma vez que a quantidade de catalisador permanece a mesma ao final do processo. A temperatura escolhida para a realização das pirólises foi também de 500 °C, pois nesta temperatura a hemicelulose e a celulose já se degradaram.

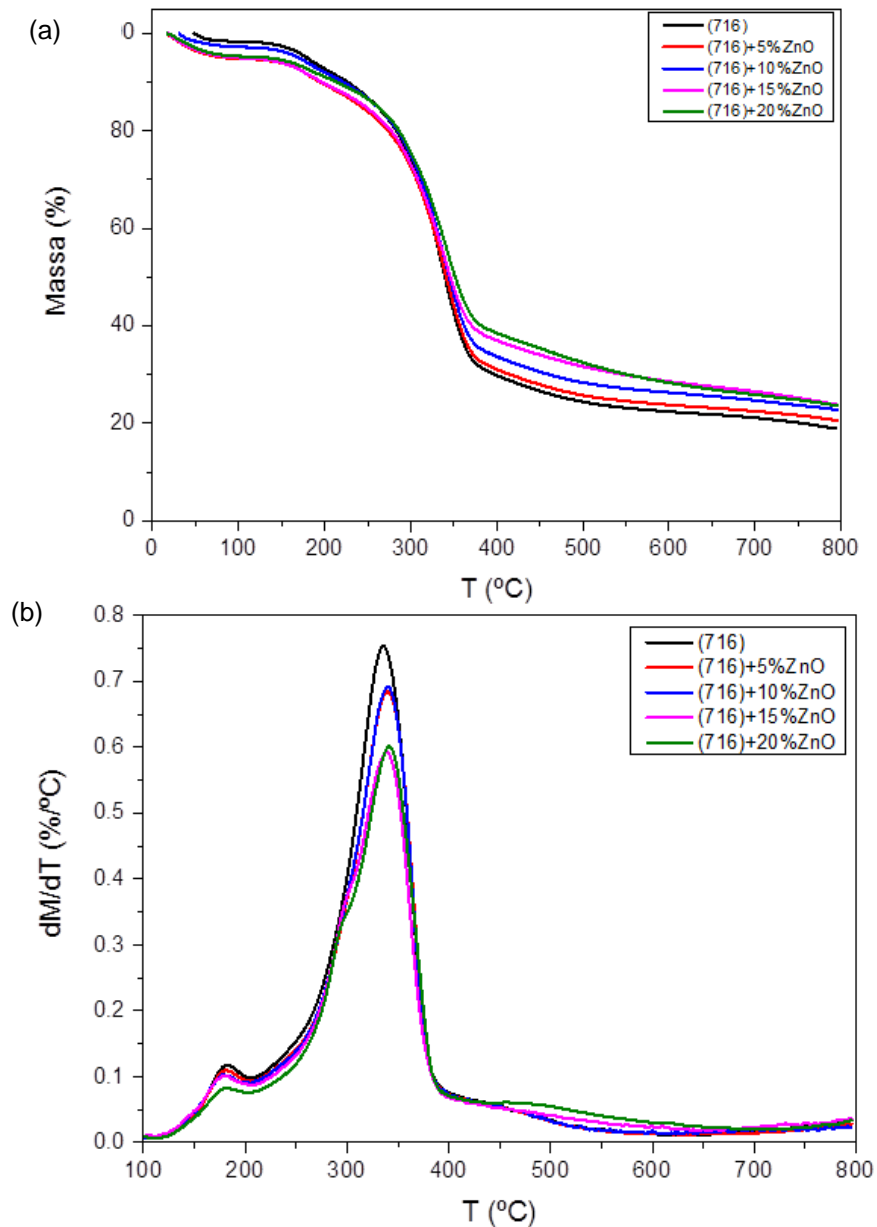


Figura 24: Curvas TG (a) e DTG (b) em atmosfera de nitrogênio para a biomassa 716 com o catalisador ZnO.

5.2.1.2 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

A distribuição das principais classes funcionais orgânicas presentes na composição dos bio-óleos para as diferentes quantidades de catalisador (Figura 25) assim como a identificação dos principais compostos presentes puderam ser identificados através da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. A Tabela 9 ilustra como exemplo os principais compostos identificados no bio-óleo com 5 (%m/m) de ZnO. As representações para as demais quantidades de catalisador que foi adicionado (10, 15 e 20 %m/m) podem ser encontradas no apêndice B.

Tabela 9: Bio-óleo gerado a partir da biomassa 716 + 5%ZnO: principais compostos identificados, fórmula molecular, classe funcional, tempo de retenção, %A, média e desvio.

#	Nome	Fórmula Molecular	Classe	Tempo de retenção(min)	P1 %Área	P2 %Área	P3 %Área	Média	S
1	3-etoxi-prop-1-eno	C ₅ H ₈ O	Éter	39.043	1,25	1,3	1,23	1,26	0,03
2	Ciclopent-2-en-1-ona	C ₅ H ₆ O	Cetona	45.032	3,88	3,92	3,89	3,90	0,02
3	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	Aldeído	45.302	4,31	4,25	4,3	4,29	0,02
4	Ñ identif.		Cetona	47.365	0,73	0,8	0,75	0,76	0,03
5	Dihidropirano	C ₅ H ₈ O	Éter	50.235	1,96	2,02	2,01	2,00	0,02
6	2-metil-Ciclopent-2-en-1-ona	C ₆ H ₈ O	Cetona	51.550	3,25	3,2	3,27	3,24	0,03
7	1-(2-furanil)-etanona	C ₆ H ₆ O ₂	Cetona	51.923	1,2	1,25	1,2	1,22	0,02
8	5-metil-2(3H)-furanona	C ₅ H ₆ O ₂	Éster	52.661	2,11	2,15	2,13	2,13	0,01
9	3,3-dimetil-butan-2-ona	C ₆ H ₁₂ O	Cetona	54.875	0,8	0,85	0,82	0,82	0,02
10	4-etil-4-metil-ciclohex-2-en-1-ona	C ₉ H ₁₄ O	Cetona	55.764	4,04	4,01	4,02	4,02	0,01
11	Fenol	C ₆ H ₆ O	Fenol	57.389	6,98	7,02	7,01	7,00	0,02
12	3,4-dimetil-pent-3-en-2-ona	C ₇ H ₁₂ O	Cetona	57.944	0,56	0,54	0,55	0,55	0,01
13	2,3-dimetil-hexa-2,4-dieno	C ₈ H ₁₄	HC	58.264	0,46	0,4	0,46	0,44	0,03
14	Tetrahydro-2-furanometanol	C ₅ H ₁₀ O ₂	Álcool	58.964	1,21	1,23	1,23	1,22	0,01
15	3-metil-ciclopentano-1,2-diona	C ₆ H ₈ O ₂	Cetona	60.600	4,42	4,41	4,41	4,41	0,00
16	2,3-dimetil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₇ H ₁₀ O	Cetona	61.655	1,69	1,7	1,7	1,70	0,00
17	2-metil-fenol (o-cresol)	C ₇ H ₈ O	Fenol	62.933	3,06	3,04	3,06	3,05	0,01
18	3-metil-fenol (m-cresol)	C ₇ H ₈ O	Fenol	64.215	3,94	3,92	3,92	3,93	0,01
19	2-metoxi-fenol (Guiacol)	C ₆ H ₆ O	Fenol	65.392	8,54	8,5	8,51	8,52	0,02
20	3-etil-2-hidroxi-ciclopent-2-en-1-ona	C ₇ H ₁₀ O ₂	Cetona	67.102	1,69	1,67	1,67	1,68	0,01
21	3-etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	Fenol	70.348	12,69	12,71	12,71	12,70	0,01
22	2-metoxi-4-metil-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	Fenol	72.188	1,75	1,72	1,73	1,73	0,01
23	2,3-dihidrobenzofurano	C ₈ H ₈ O	Éter	73.151	10,55	10,61	10,57	10,58	0,02
24	4-etil-2-metoxi-fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	Fenol	77.192	5,52	5,51	5,52	5,52	0,00
25	2-metoxi-4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	Fenol	78.883	7,82	7,8	7,83	7,82	0,01
26	2,6-dimetoxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	Fenol	80.058	4,23	4,2	4,22	4,22	0,01
27	2-metoxi-4-(2-propenil)-fenol (Eugenol)		Fenol	85.031	1,36	1,33	1,3	1,33	0,02

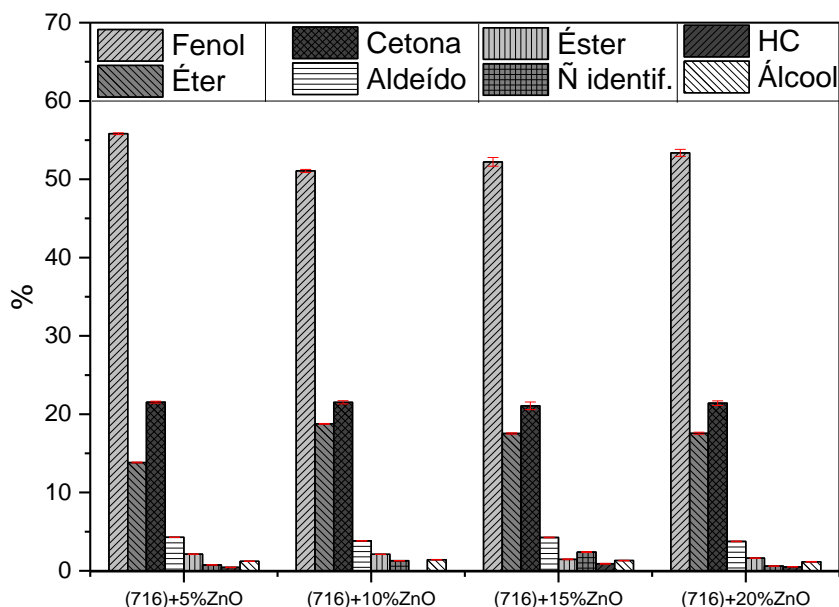


Figura 25: Representação gráfica da distribuição das principais classes funcionais presentes nos bio-óleos gerados pela biomassa 716 com diferentes porcentagens de ZnO.

De acordo com a literatura [9,56,80], o uso de catalisadores como o ZnO nos processos de pirólise (pirólise catalítica rápida – PCR), tendem a levar a reações secundárias de desoxigenação durante o processo. No caso de uma biomassa lignocelulósica, devido a sua maior complexidade, os hidrocarbonetos que são formados pertencem à classe dos poliaromáticos (PAH's). A formação de hidrocarbonetos é favorecida pela remoção de oxigênio nos vapores intermediários da pirólise na forma de CO₂, CO e H₂O, através de reações de descarboxilação (DCO), hidrodesoxigenação (HDO), hidrotratamento (HT) ou craqueamento catalítico fluidizado (FCC) [81]. A hidrodesoxigenação (HDO) baseia-se no hidrotratamento (HT) utilizando catalisadores contendo NiMo e CoMo e é processada a cerca de 400°C sob atmosfera de hidrogênio a altas pressões [82]. No entanto, devido à disponibilidade de hidrogênio em refinarias não ser tão favorável, o “upgrading” de um bio-óleo por HDO pode não ser viável. Para o FCC, os catalisadores mais utilizados são baseados em zeólitas (ZSM-5) e até os dias atuais o melhoramento do bio-óleo por FCC foi investigado utilizando apenas equipamento de leito fixo dentro do intervalo de temperatura de 340-500 °C [83].

A descarboxilação (DCO) pode ser o melhor caminho para o processo de “upgrading” do bio-óleo, pois não é necessário o uso de hidrogênio. Catalisadores baseados em zeólita têm sido usados neste processo. A descarboxilação tem conduzido a um bio-óleo que é pobre em ácidos, menos corrosivos, mais estáveis, e tem um teor de energia superior. No entanto, grandes quantidades de coque são formados durante este processo. O estudo de novos catalisadores é, portanto, necessário para tornar esta tecnologia economicamente viável [83]. Desse modo, a utilização do óxido de zinco como um catalisador pode ser uma alternativa promissora.

No entanto, conforme pode ser visto nos resultados obtidos, o uso do óxido de zinco não mostrou ser eficiente na tentativa de obtenção de um bio-óleo com menos compostos oxigenados em relação ao bio-óleo obtido da biomassa pura. Em trabalhos anteriores encontrados na literatura [11,84] é descrito a utilização de ZnO como catalisador no processo. Em [84], é realizada a pirólise catalítica da casca de arroz e o ZnO mostrou-se eficiente para se obter uma maior quantidade de PAH's, porém o rendimento de líquido é reduzido enquanto os de gases aumentados, conforme é de se esperar. Em [11] pode ser visto que dependendo da temperatura utilizada no reator o óxido pode ser desativado.

Diante disso, uma explicação que pode ser dada para os resultados negativos destes experimentos pode ter sido o fato de que a temperatura de pirólise utilizada

tenha desativado o catalisador e também por não ter sido feito um estudo prévio das melhores condições dos parâmetros da pirólise, tais como, o fluxo de nitrogênio, taxa de aquecimento e temperatura que levasse a obter uma maior quantidade de líquido como foi feito em [19]. Apesar desse resultado negativo, a literatura tem reportado que o estudo com o ZnO e demais catalisadores são importantes no processo de “upgrading” de bio-óleo e que devem ser prosseguidos. O uso de catalisadores no processo visa à aplicabilidade do bio-óleo como um precursor para a produção de biocombustíveis, mas uma vez que neste caso ele apresenta muitos compostos oxigenados, principalmente fenólicos, devemos também pensar na sua aplicabilidade nas biorrefinarias, em que estes produtos podem ser obtidos e serem usados como materiais de partida em várias indústrias químicas, tais como farmacêutica, perfumaria, biopolímeros, produção de resinas fenólicas, plásticos e etc. (Kamm *et al.* 2006).

5.2.2 Zeólita (HZSM-5)

A literatura [9,10,26,58,85] reporta uma quantidade maior de trabalhos utilizando diversos tipos de zeólita (sendo a principal sua forma protonada) como catalisador do que o ZnO, e em sua maioria os resultados obtidos mostraram-se satisfatórios. Diante disso, para a zeólita, resolveu-se fazer um estudo mais detalhado através da realização de um planejamento fatorial e da metodologia de superfície de resposta utilizando-se a zeólita protonada (HZSM-5), que serão descritos a seguir.

5.2.2.1 Análise Térmica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As curvas de TG/DTG apresentando o comportamento térmico das amostras com a zeólita são apresentadas na Figura 26 (a) e (b).

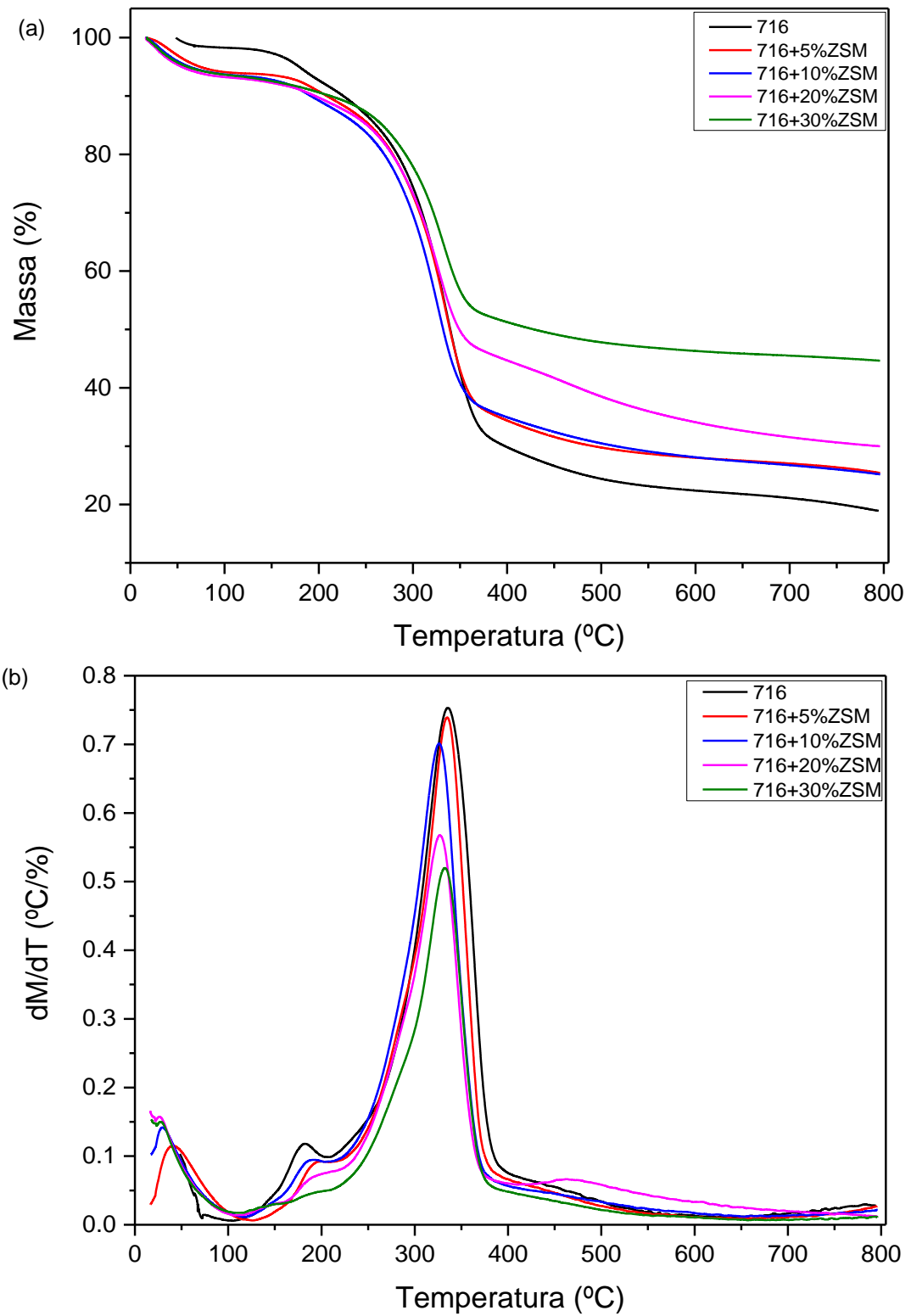


Figura 26: Curvas TG (a) e DTG (b) em atmosfera de nitrogênio para a biomassa 716 com o catalisador zeólita.

Novamente, em todas as proporções de zeólita misturadas à biomassa 716, assim como no caso do óxido de zinco, é observado um perfil de degradação muito semelhante em todas as curvas, diferenciando-se apenas na intensidade no pico máximo de degradação e na quantidade residual ao final do processo. Além disso, todas as curvas TG e DTG com a zeólita também apresentaram dois estágios principais de perda de massa, sendo o primeiro correspondente à degradação térmica da hemicelulose e o segundo a degradação da celulose e neste caso, ainda percebe-se uma perda de massa entre 0-100 °C, que pode ser atribuído à presença de água nas amostras.

5.2.2.2 Planejamento de Experimentos

Após a realização de todos os experimentos, os valores das variáveis de resposta puderam ser introduzidos no *Statistic* para se obter informações de quais variáveis foram significativas para cada resposta para então dar continuidade com a metodologia de superfícies de resposta (MSR). A Tabela 10 ilustra os valores das respostas obtidas nos experimentos.

O diagrama de Pareto (Figura 27) foi construído para se checar a influência dos fatores e de suas interações no sistema reacional. Um efeito é considerado significativo quando é superior ao erro padrão, no nível de significância de 95% ($p > 0,05$), que está indicado na linha vertical do gráfico. Assim, a quantidade de catalisador mostrou-se a variável mais significativa em ambos os casos, porém com respostas contrárias entre si, ou seja, para a obtenção de um maior rendimento de bio-óleo, quanto menos catalisador se utilizar melhor é e para a produção de hidrocarbonetos, quanto maior a quantidade de catalisador no processo, mais este processo é favorecido. Uma vez que a ideia principal da utilização da zeólita é a tentativa de aumentar a quantidade de hidrocarbonetos presentes no bio-óleo iremos dar continuidade para a construção de uma superfície de resposta somente em função da porcentagem de hidrocarbonetos como resposta. Além disso, para esta resposta, a variável quantidade de biomassa também se mostrou significativa, assim como a interação entre ela e a quantidade de catalisador, sendo que somente essas duas variáveis foram consideradas para dar continuidade à construção da superfície de resposta.

Tabela 10: Respostas obtidas do planejamento experimental.

Experimento	Rendimento bio-óleo	
	(%)	HC (%)
1	19,0	0,0
2	18,6	0,0
3	9,3	0,6
4	32,2	3,0
5	11,8	4,4
6	7,8	19,4
7	5,3	25,7
8	6,7	23,4
9	17,2	0,0
10	10,8	0,8
11	14,4	1,1
12	22,3	0,0
13	12,0	18,2
14	9,0	22,9
15	12,0	25,5
16	8,0	21,0
17	13,1	10,3
18	13,1	11,9
19	14,1	10,24

No diagrama de Pareto é importante também observar os efeitos que se mostraram significativos das interações entre as variáveis utilizadas. No caso do rendimento de bio-óleo como variável de resposta, a interação da variável taxa de aquecimento do forno com todas as demais variáveis mostrou-se significativas, sendo que a interação dela com a quantidade de biomassa mostrou um efeito positivo, ou seja, quanto maior as quantidades de ambas variáveis utilizadas, maior a tendência em se obter um maior rendimento de bio-óleo, enquanto que a interação dela com as variáveis quantidade de catalisador e fluxo de nitrogênio mostrou um efeito negativo, ou seja, quanto menor as quantidades utilizadas, maior a tendência em se obter maior rendimento de bio-óleo.

Já para a porcentagem de hidrocarbonetos presente no bio-óleo, os maiores efeitos de interação observados foram os do efeito positivo entre a interação da variável quantidade de biomassa e quantidade de catalisador e o efeito negativo da interação entre a variável taxa de aquecimento do forno e a quantidade de catalisador.

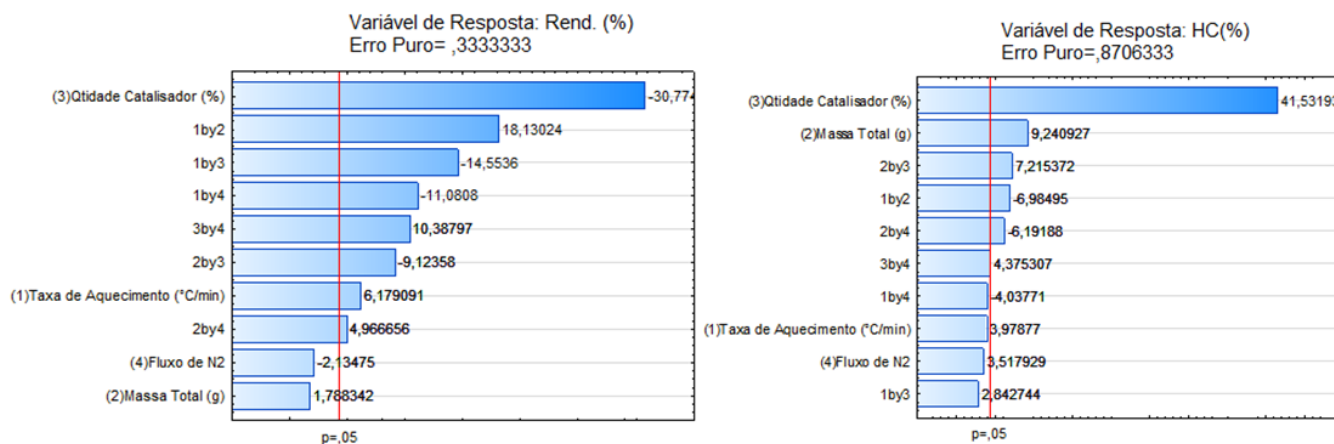


Figura 27: Diagrama de Pareto para o rendimento (a) e hidrocarboneto (b) como respostas.

Além do diagrama de Pareto, pode-se também obter um gráfico que correlaciona os valores observados com os valores previstos teoricamente para a variável de resposta (Figura 28). Neles, é possível perceber que tanto para o rendimento quanto para a porcentagem de hidrocarbonetos os valores observados estão próximos da melhor reta traçada para cada um, ou seja, há uma boa correlação entre os valores previstos e observados e não há uma grande dispersão entre esses valores, o que a princípio nos diz que eles representam um bom modelo estatístico.

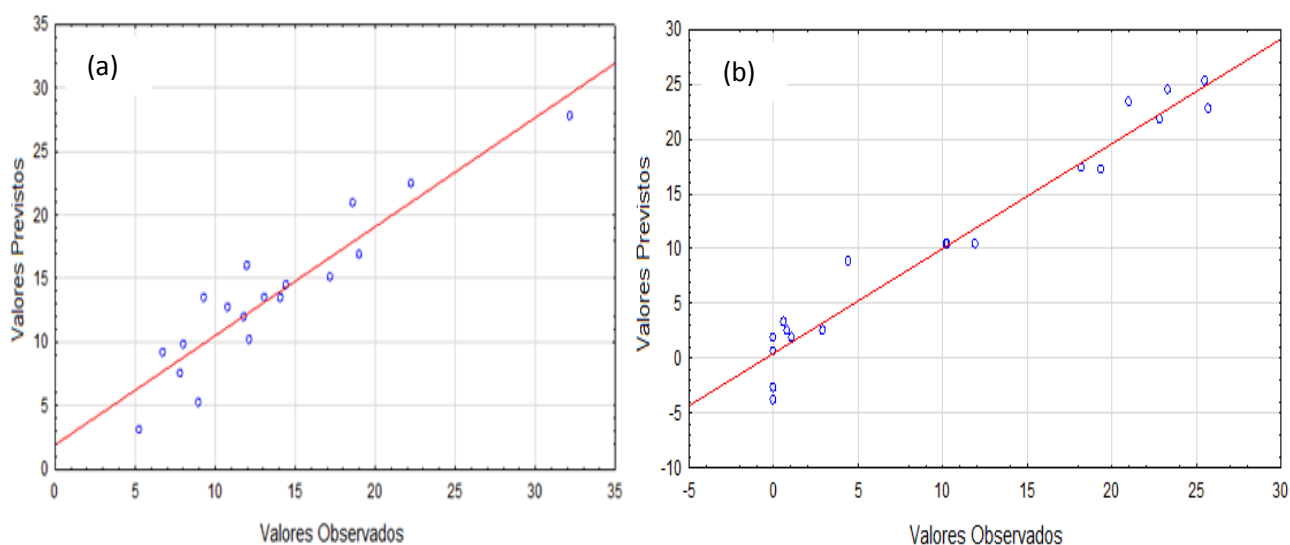


Figura 28: Gráfico dos valores previstos x observados para o rendimento (a) e hidrocarboneto (b) como respostas.

Um ponto importante para se ressaltar antes de dar continuidade ao método de MSR é que diferentemente do óxido de zinco, a zeólita mostrou-se uma tendência

para a formação de hidrocarbonetos nos bio-óleos. Um gráfico mostrando a distribuição de hidrocarbonetos formados nos experimentos do planejamento e uma tabela como exemplo identificando os compostos formados em um desses experimentos pode ser observado na Figura 29 e Tabela 11, respectivamente.

Tabela 11: Bio-óleo gerado a partir do experimento 7: principais compostos identificados, fórmula molecular, classe funcional, tempo de retenção e %área.

#	Nome	Fórmula Molecular	Classe	Tempo de retenção(min)	%Area
1	3-etoxiprop-1-eno	C ₅ H ₈ O	Éter	38,165	0,6
2	1-hidroxi-butan-2-ona	C ₄ H ₈ O ₂	Cetona	38,570	1,3
3	ciclopent-2-en-1-ona	C ₅ H ₈ O	Cetona	40,887	0,4
4	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	Aldeído	44,151	3,2
5	2(5H)-furanona	C ₄ H ₄ O ₂	Éster	44,405	3,1
6	2-metil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₆ H ₈ O	Cetona	49,345	2,0
7	1-(2-furanil)-etanona	C ₆ H ₆ O ₂	Cetona	50,641	1,7
8	5-metil-2(3H)furanona	C ₅ H ₆ O ₂	Éster	51,008	0,6
9	4-ethylidihifuro[3,4-b]furano-2,6(3H,4H)-diona	C ₇ H ₁₀ O	Cetona	51,803	3,3
10	Fenol	C ₆ H ₆ O	Fenólico	54,857	3,4
11	6-metil-hept-3-ino	C ₈ H ₁₄	PAH	56,314	8,9
12	Tetrahidrofurano-2-metanol	C ₅ H ₉ O ₂	Álcool	57,773	0,6
13	1,2,3-trimetilbenzeno	C ₉ H ₉	PAH	58,058	0,6
14	Spiro[2.4]heptan-5-ona	C ₇ H ₁₀ O	Cetona	58,902	0,9
15	3-metil-ciclopentano-1,2-diona	C ₆ H ₈ O ₂	Cetona	59,730	4,2
16	2,3-dimetil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₇ H ₁₀ O	Cetona	60,750	1,3
17	2-metilfenol (o-cresol)	C ₇ H ₈ O	Fenólico	61,702	4,1
18	3-etil-2-hidroxi-ciclopent-2-en-1-ona	C ₇ H ₁₀ O ₂	Cetona	61,978	0,8
19	3-metilfenol (m-cresol)	C ₇ H ₈ O	Fenólico	62,989	6,5
20	2-metoxifenol (guiacol)	C ₇ H ₈ O	Fenólico	64,412	6,2
21	3-etil-2-hidroxi-ciclopent-2-en-1-ona	C ₇ H ₁₀ O ₂	Cetona	66,191	1,3
22	3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol)	C ₈ H ₁₀ O	Fenólico	67,201	0,7
23	3-etilfenol (m-etilfenol)	C ₇ H ₈ O	Fenólico	68,989	7,5
24	2-metoxi-4-metil-fenol (p-cresol)	C ₈ H ₁₀ O ₂	Fenólico	71,156	1,4
25	2,3-dihidrobenzofurano	C ₈ H ₈ O	Éter	71,855	7,2
26	4-etil-2-metoxi-fenol (p-etilguiacol)	C ₉ H ₁₂ O ₂	Fenólico	76,215	4,1
27	2-metoxi-4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	Fenólico	77,910	3,3
28	1-metil-naftaleno	C ₁₁ H ₁₀	PAH	78,125	5,8
29	2,6-dimetoxifenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	Fenólico	79,168	3,4
30	2-etil-naftaleno	C ₁₂ H ₁₂	PAH	82,777	0,9
31	2,6-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	PAH	83,385	7,3
32	2-metoxi-4(2-propenil)-fenol (eugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Fenólico	84,090	1,1
33	1,4,6-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	PAH	87,231	1,2
34	1,4,5-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	PAH	89,040	1,2

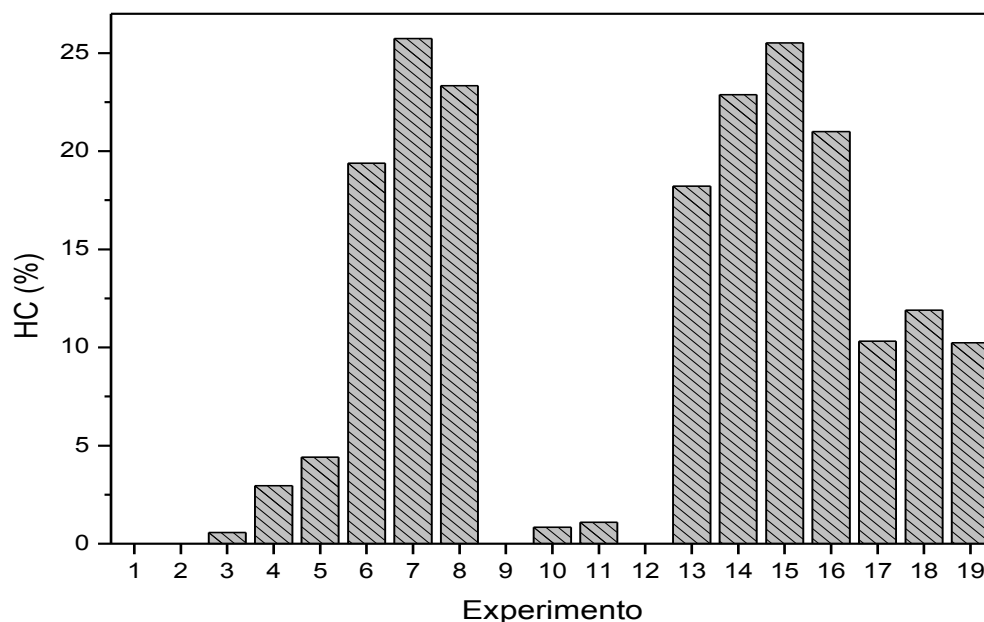


Figura 29: Representação da porcentagem de hidrocarbonetos presentes nos experimentos do planejamento.

O gráfico da Figura 29 confirma o que foi previsto pelo diagrama de Pareto, ou seja, uma maior porcentagem de catalisador e uma maior quantidade de biomassa no processo tendem a favorecer a produção de uma maior quantidade de hidrocarbonetos, sendo estes predominantemente naftalênicos pertencentes às classes dos hidrocarbonetos poliaromáticos. Comparando ainda a constituição dos bio-óleos deste catalisador (Figura 30) com a do óxido de zinco e das biomassas puras percebe-se que nos experimentos 6, 7, 8, 13, 14, 15, 16 e 18, em que se utilizou maior quantidade de zeólita, houve uma diminuição do teor de compostos fenólicos em relação aos bio-óleos produzidos pela biomassa pura e com o óxido de zinco, em que o bio-óleo obtido do primeiro e os obtidos do segundo possuem, respectivamente, 48,64% (área) e 50% (área) de fenólicos.

A literatura [9,10,29,86] retrata alguns usos da zeólita como catalisador no processo de pirólise de uma biomassa lignocelulósica. Em todos eles é descrito que os rendimentos de gases, formação de água e resíduo sólido aumentaram, enquanto que o rendimento de produto líquido orgânico diminuiu. A diminuição do rendimento do bio-óleo e o aumento nos rendimentos de água e gás são devido às reações de desoxigenação que ocorrem no catalisador, que removem o oxigênio dos vapores de pirólise como CO e CO₂ e H₂O. O rendimento do produto sólido é aumentado devido à formação de depósitos de coque na superfície e nos poros do catalisador.

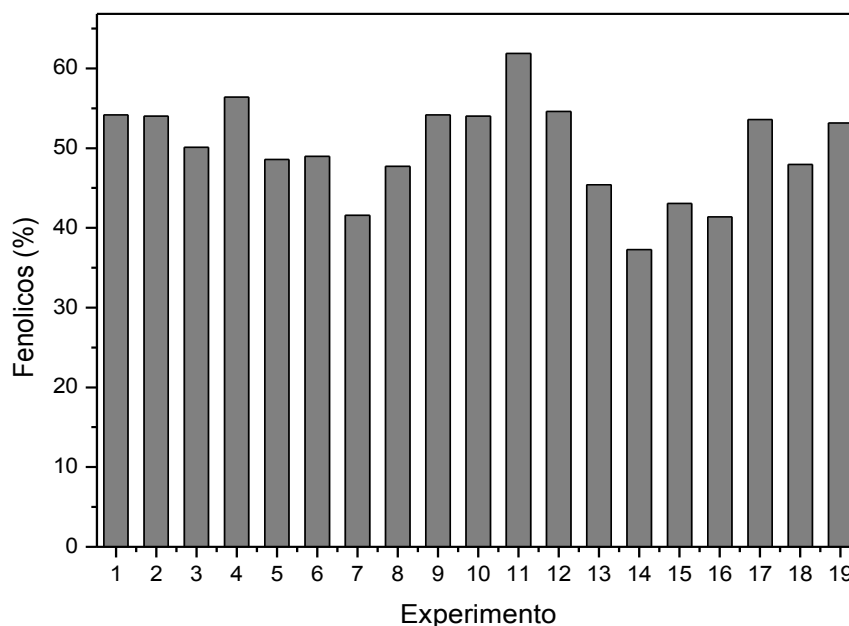


Figura 30: Representação da porcentagem de compostos fenólicos presentes nos experimentos do planejamento.

Materiais microporosos, como a zeólita, tem sido bastante utilizados como catalisador devido às suas propriedades ácidas bem conhecidas e sua seletividade. Na literatura a zeólita pode ser encontrada em diversas formas, mas estudos indicam que a zeólita protonada (HZSM-5), devido à sua forte acidez, seletividade, estabilidade térmica e por deixar apenas moléculas pequenas difundirem para os seus microporos e serem convertidas a moléculas maiores fornece melhores resultados na pirólise [9], tal estrutura foi a escolhida para este trabalho.

Os trabalhos da literatura [53,87] realizaram pirólises na presença e ausência da zeólita protonada da celulose, hemicelulose e lignina separadamente. Em ambos os trabalhos, relatou-se que a maior conversão dos compostos oxigenados presentes nos vapores da pirólise em hidrocarbonetos aromáticos e poliaromáticos são oriundos principalmente dos compostos derivados da celulose e hemicelulose, sendo a celulose majoritária. Isso é explicado pelo fato de que a ligação C-O entre o anel aromático e o grupo hidroxila nas moléculas de fenóis derivadas da lignina serem refratárias à zeólita.

Pelo fato da celulose originar a maioria dos hidrocarbonetos aromáticos, um caminho de reações que ocorrem durante o processo pode ser visto na Figura 31.

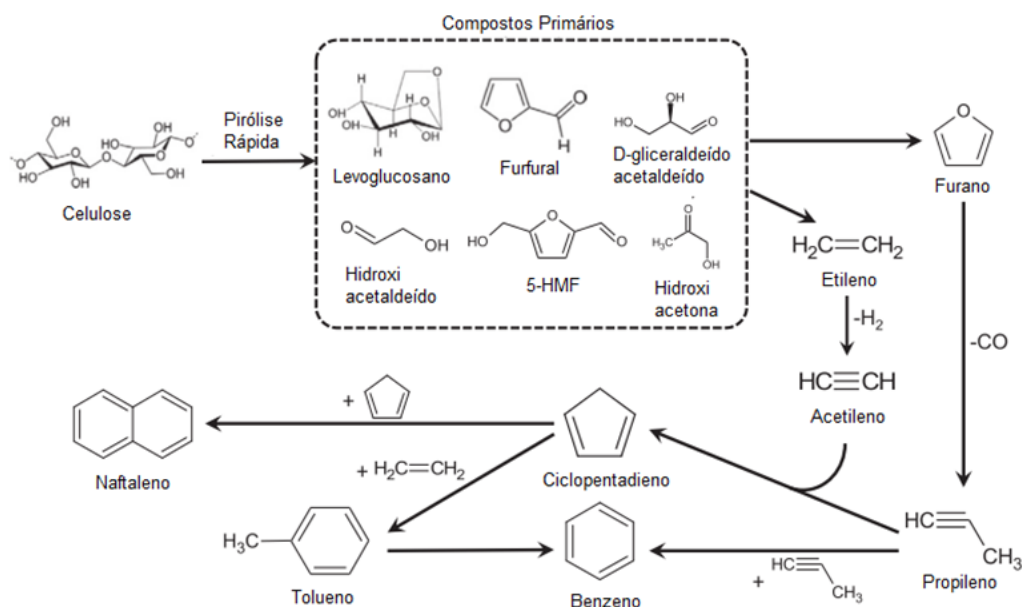


Figura 31: Proposta de caminhos de reações que levam à formação de hidrocarbonetos aromáticos na pirólise catalítica com a zeólita. Fonte: Adaptada de [87]

5.2.2.3 Metodologia de Superfícies de Resposta (MRS) – Uso do Planejamento Composto Central (CCD)

Como visto anteriormente, a partir dos resultados obtidos do planejamento e pela análise do diagrama de Pareto, as variáveis quantidade de catalisador e quantidade de biomassa foram escolhidas para a próxima etapa da otimização enquanto que as variáveis taxa de aquecimento e fluxo de nitrogênio foram mantidas constantes, uma vez que não se mostraram significativas.

Para o CCD, fez-se necessário a realização de um novo planejamento centrado no melhor ensaio do planejamento fatorial. Nesse caso, trabalharemos em torno dos pontos de 30 % m/m e 15 g para a quantidade de catalisador e biomassa, respectivamente.

Diante disso, foi possível construir uma superfície de resposta com a porcentagem de hidrocarbonetos presentes nos bio-óleos em função da quantidade de catalisador e massa utilizados (Figura 32) e também obter o diagrama de Pareto e um gráfico que correlaciona os valores previstos com os que foram observados no experimento (Figura 33). A função quadrática que representa essa superfície é dada por:

$$\hat{y} = -1,360 - 0,283x_1 - 0,642x_2 + 0,034 x_1^2 + 0,048 x_2^2 - 0,024x_1x_2 \quad \text{Equação 15}$$

Em que:

x_1 = quantidade de catalisador (%m/m);

x_2 = quantidade de biomassa (g);

\hat{y} = porcentagem de hidrocarboneto no bio-óleo.

Tal função pode ser gerada a partir dos coeficientes obtidos pelas equações matriciais citadas anteriormente e estes estão representados na Tabela 12.

Tabela 12: Representação dos parâmetros utilizados para a construção da superfície de resposta para compostos fenólicos.

Fator	Coef. Regress.	Erro Puro	t(1)	p	Lmt. de Conf. (-95%)	Lmt. de Conf. (+95%)
Intercepto	-1,36027	1,515134	-0,8978	0,534255	-20,6119	17,89134
(1)Qtidade de catalisador (L)	-0,28280	0,068570	-4,1243	0,151437	-1,1541	0,58847
Qtidade de catalisador (Q)	0,03460	0,000984	35,1650	0,018099	0,0221	0,04710
(2)Qtidade biomassa (L)	-0,64198	0,137141	-4,6812	0,133982	-2,3845	1,10056
Qtidade biomassa (Q)	0,04794	0,003936	12,1822	0,052141	-0,0021	0,09795
1L com 2L	-0,02404	0,002104	-11,4266	0,055572	-0,0508	0,00269

A Figura 32 apresenta a superfície de resposta obtida. Nesse caso teremos um ponto crítico de mínimo em que $X_1 = 8,456$ g (quantidade de biomassa) e $X_2 = 7,024\%$ m/m (catalisador). Isso quer dizer que mesmo utilizando grandes quantidades de catalisador no processo é difícil favorecer a formação de hidrocarbonetos sendo realmente favorável no processo de pirólise com essa biomassa a formação majoritária de compostos oxigenados, o que se deve em parte pela complexidade da estrutura de uma biomassa lignocelulósica e a dificuldade em promover reações de desoxigenação [9]. Porém, percebe-se que existe uma curvatura que tende a valores ótimos de formação de hidrocarbonetos, porém são valores muito elevados o que em termos industriais não seria interessante de utilizar, pois catalisadores geralmente possuem um alto valor, gerando grandes custos para as indústrias.

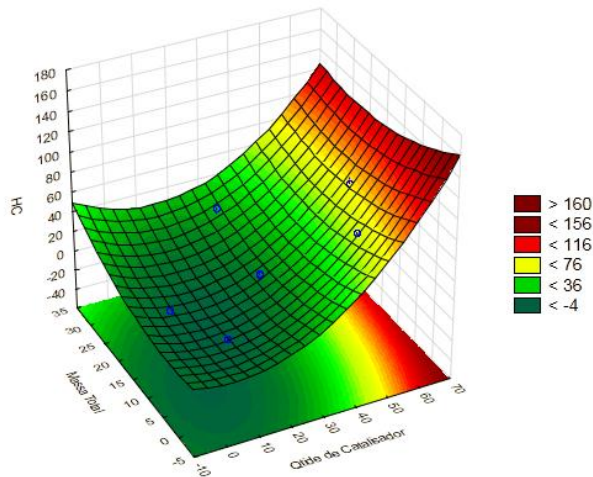


Figura 32: Superfície de resposta para a porcentagem de hidrocarbonetos presentes no bio-óleo.

O diagrama de Pareto (Figura 33a) e a Tabela 12 evidenciam que nesse caso apenas a quantidade de catalisador utilizada (quanto mais catalisador, maior a porcentagem de hidrocarbonetos formados) mostrou-se uma variável significativa para o processo. Além disso, o gráfico da Figura 33 (b) mostra que há uma boa correlação entre os valores previstos e observados.

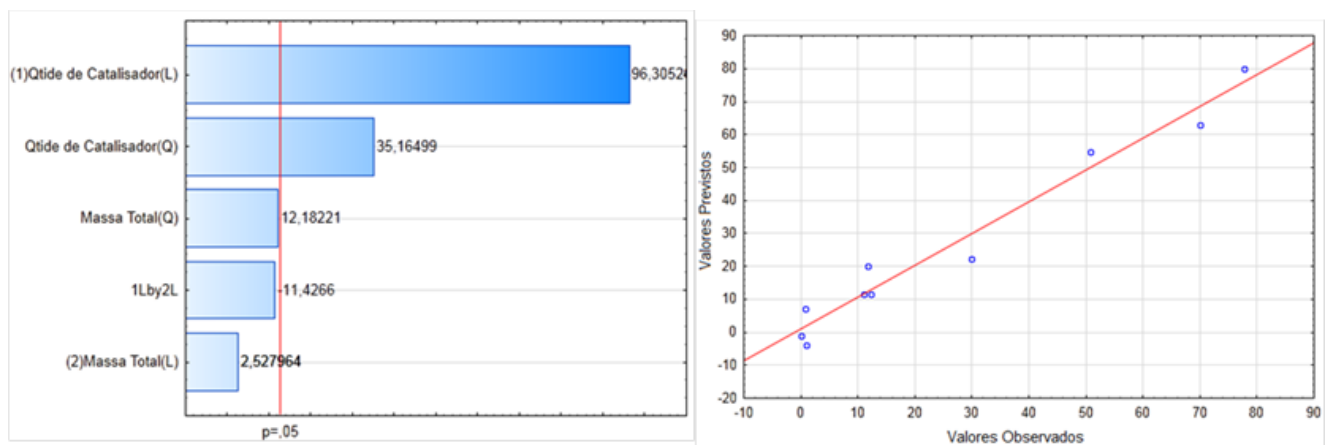


Figura 33: (a) Diagrama de Pareto e (b) Gráfico dos valores previstos x observados para hidrocarbonetos como variável de resposta.

Diante disso, uma vez que a tendência mostrada para esse processo é a produção de compostos oxigenados e, sendo estes majoritariamente fenólicos, realizou-se a construção de outra superfície de resposta (Figura 34) e também do diagrama de Pareto e do gráfico que correlaciona os valores previstos e obtidos (Figura 35).

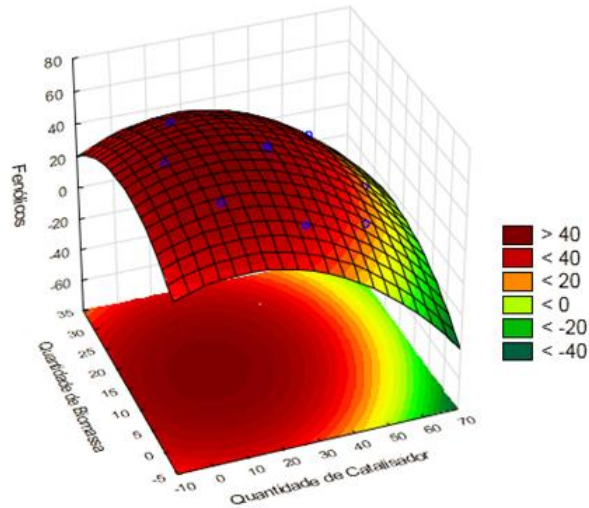


Figura 34: Superfície de resposta para a porcentagem de compostos fenólicos presentes no bio-óleo.

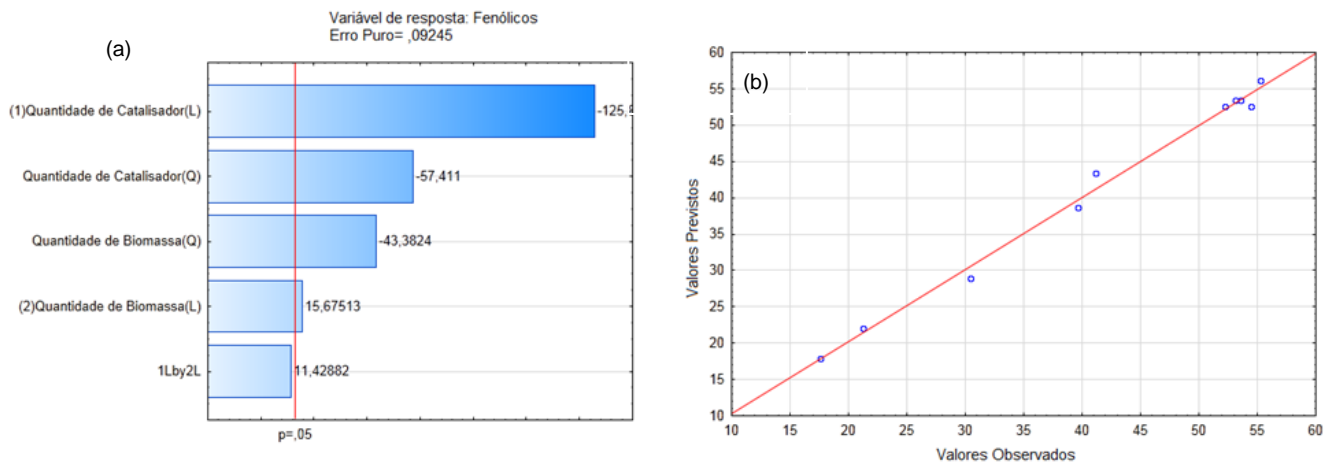


Figura 35: (a) Diagrama de Pareto e (b) Gráfico dos valores previstos x observados para compostos fenólicos como variável de resposta.

De acordo com a Figura 34, a superfície de resposta nos fornece um ponto crítico de máximo, ou seja, qual a condição ótima de quantidade de biomassa e catalisador que fornece a maior porcentagem de compostos fenólicos na pirólise. A equação quadrática (sendo os coeficientes mais uma vez obtidos por equações matriciais – Tabela 13) é dada por:

$$\hat{y} = 42,783 + 0,418x_1 + 1,759x_2 - 0,020 x_1^2 - 0,062 x_2^2 + 0,009x_1x_2 \quad \text{Equação 16}$$

Em que:

x_1 = quantidade de catalisador (%m/m);

x_2 = quantidade de biomassa (g);

\hat{y} = porcentagem de compostos fenólicos no bio-óleo.

Tabela 13: Representação dos parâmetros utilizados para a construção da superfície de resposta para compostos fenólicos.

Fator	Coef. Regress.	Erro Puro	t(1)	p	Lmt. de Conf. (-95%)	Lmt. de Conf. (+95%)
Intercepto	42,78302	0,547485	78,1446	0,008146	35,82656	49,73948
(1)Qtidade de catalisador (L)	0,41777	0,024778	16,8609	0,037713	0,10294	0,73260
Qtidade de catalisador (Q)	-0,02041	0,000356	-57,4110	0,011088	-0,02493	-0,01589
(2)Quantidade biomassa (L)	1,75870	0,049555	35,4897	0,017933	1,12904	2,38835
Quantidade biomassa (Q)	-0,06169	0,001422	-43,3824	0,014672	-0,07976	-0,04362
1L com 2L	0,00869	0,000760	11,4288	0,055562	-0,00097	0,01835

Nesse caso, as duas variáveis utilizadas foram significativas para o processo de maneira negativa, ou seja, quanto menor as quantidades de catalisador e biomassa usados, maior a porcentagem de compostos fenólicos obtidos. Além disso, obteve-se uma ótima correlação entre essas duas variáveis para a obtenção das respostas que são previstas com as obtidas no processo.

Como temos um ponto de máxima curvatura na superfície, para obtermos as coordenadas do ponto crítico basta calcular a derivada parcial de cada variável em função da resposta e igualarmos a zero (ponto máximo). Assim:

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = 0,418 - 0,04x_1 + 0,009x_2 = 0 \quad \text{Equação 17}$$

e

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = 1,759 - 0,124x_2 + 0,009x_1 = 0 \quad \text{Equação 18}$$

Isolando a variável x_2 na equação 2, teremos: $x_2 = \frac{1,759+0,009x_1}{0,124}$. Substituindo x_2 na equação 16, teremos: $x_1 = 13,88$ e assim, $x_2 = 15,19$.

Sendo assim, o ponto crítico dado pela equação que designa a superfície de resposta dos compostos fenólicos é dado por $X_1 = 13,88$ %m/m de catalisador e

$X_2 = 15,19$ g de biomassa, obtendo-se assim a porcentagem máxima desses compostos presentes no bio-óleo, que ao substituir esses valores na Equação 16 encontramos o valor de 59,05 % (área) de fenóis. O software *Statistic* prevê os seguintes valores a serem obtidos:

Tabela 14: Valores previstos pelo *Statistic*.

Fator	Mínimo Observado	Ponto Crítico	Máximo Observado
Quantidade de catalisador	1,72	13,47	58,28
Quantidade de biomassa	0,86	15,20	29,14
Resposta	-	58,96	-

Comparando-se os valores que o programa prevê com os que foram obtidos substituindo diretamente na equação, percebe-se que eles estão muito próximos, o que nos mostra um bom ajuste dessa função quadrática. Além disso, na pirólise da *biomassa 716* pura a porcentagem de compostos fenólicos encontrados foi de 48,64%, o que mostra que a utilização do catalisador foi efetiva para promover uma maior quantidade destes compostos no bio-óleo. Por fim, pode-se dizer que as superfícies de resposta obtidas tanto para a porcentagem de hidrocarbonetos quanto para a de compostos fenólicos mostraram-se interessantes para o trabalho.

5.2.2.4 Desejabilidade

A desejabilidade é utilizada como uma metodologia de otimização simultânea de diferentes respostas e baseia-se em transformações exponenciais para ser expressa. Neste trabalho, as variáveis de respostas que foram escolhidas para se fazer a desejabilidade foram: o rendimento de bio-óleo (%) e o teor de fenólicos no bio-óleo (%área), pois ambas apresentaram uma tendência de contribuição negativa da variável quantidade de catalisador para cada uma dessas respostas. Os valores utilizados para o cálculo da desejabilidade individual e global, assim como o diagrama de Pareto e a superfície de contorno para a desejabilidade global podem ser vistos na Tabela 15, Figura 36 e Figura 37, respectivamente.

Tabela 15: Valores utilizados para o cálculo da desejabilidade global.

Experimento	Rendimento bio-óleo (%)	dbio	Teor de Fenólicos(%)	d _{fenol}	d _{global}
1	19	0,51	54,2	0,69	0,6
2	18,6	0,49	50,1	0,52	0,5
3	9,3	0,15	48,4	0,45	0,3
4	32,2	1,00	56,4	0,78	0,9
5	11,8	0,24	48,6	0,46	0,3
6	7,8	0,09	49,0	0,48	0,2
7	5,3	0,00	41,6	0,17	0,0
8	6,7	0,05	47,7	0,42	0,1
9	17,2	0,44	54,6	0,70	0,6
10	10,8	0,20	54,0	0,68	0,4
11	14,4	0,34	61,9	1,00	0,6
12	22,3	0,63	54,0	0,68	0,7
13	12	0,25	45,4	0,33	0,3
14	9	0,14	37,3	0,00	0,0
15	12	0,25	48,6	0,46	0,3
16	8	0,10	41,4	0,17	0,1
17	13,1	0,29	53,6	0,66	0,4
18	13,1	0,29	47,9	0,43	0,4
19	14,1	0,33	53,1	0,64	0,5

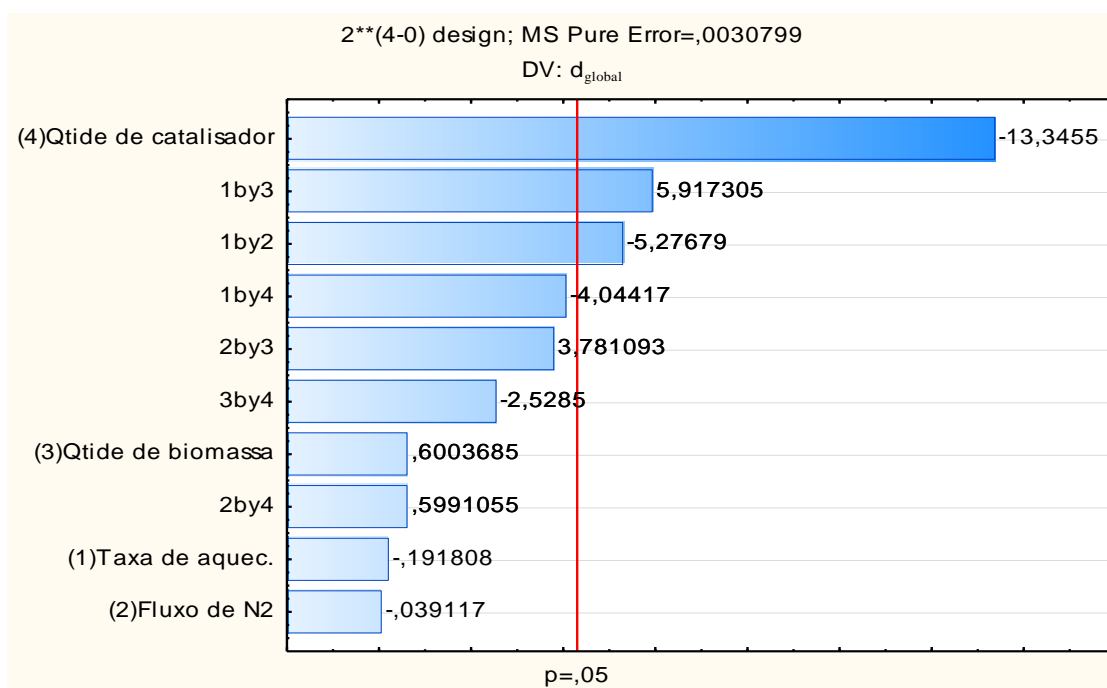


Figura 36: Diagrama de Pareto para a desejabilidade global.

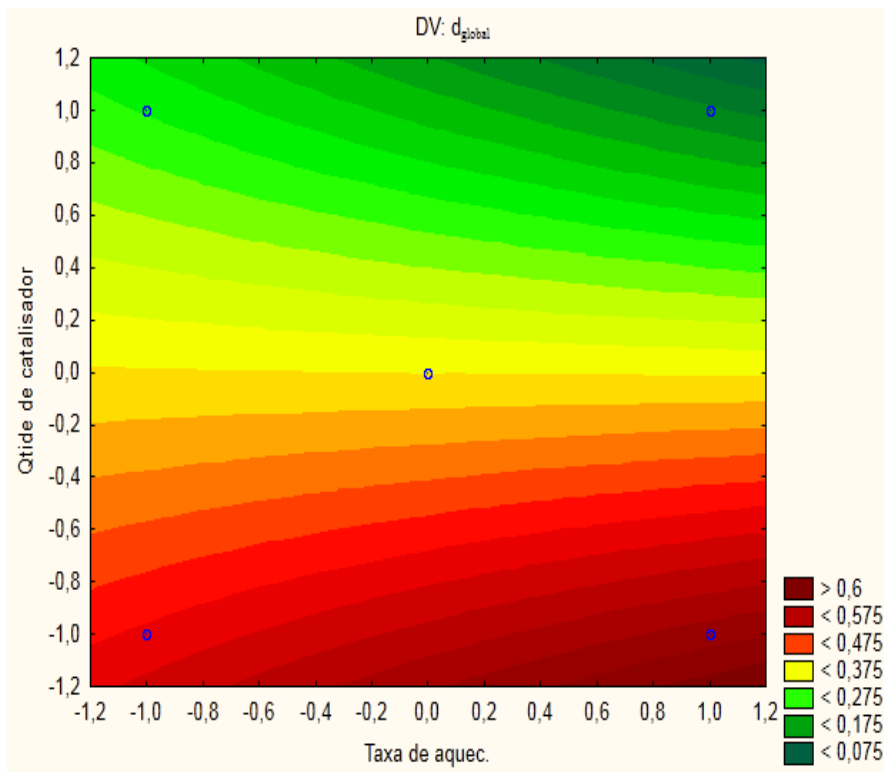


Figura 37: Superfície de contorno para a desejabilidade global.

Tanto o diagrama de Pareto quanto a superfície de contorno mostraram que a variável quantidade de catalisador influencia de maneira negativa na desejabilidade global, ou seja, para menores quantidades de catalisador, a tendência para se obter maiores valores da desejabilidade aumenta. Além disso, percebe-se ainda no diagrama de Pareto que a interação entre as variáveis taxa de aquecimento com a quantidade de biomassa e entre a taxa de aquecimento e o fluxo de nitrogênio mostraram-se também significativas e, portanto são também importantes de se considerar.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram o potencial uso de diferentes linhagens de *Sorgo Biomassa* como uma fonte renovável alternativa ao uso de combustíveis fósseis para aplicação industrial. Além disso, foi possível perceber que o bio-óleo obtido através da pirólise com essas biomassas é rico em compostos oxigenados, sendo majoritários os compostos fenólicos.

Diante disso, é importante atentar-se para a aplicação dessa biomassa e de seus derivados na indústria de biorrefinaria, uma vez que a maioria dos constituintes do seu bio-óleo serve como material de partida para a obtenção de produtos de alto valor agregado, energia e combustíveis. Como exemplo, pode-se citar o uso dos diversos compostos fenólicos como materiais de partida na produção de resinas fenólicas. Vale ressaltar que nos dias de hoje a biorrefinaria é um assunto muito interessante para se estudar, pelo fato de que foca no aproveitamento da biomassa de modo que se tenham cadeias de valor similares às daquelas dos derivados de petróleo, mas com menor impacto no meio ambiente e com produtos que podem ser usados como antioxidantes, preservantes de madeira, monômeros para plásticos e solventes.

Na tentativa de reduzir os constituintes oxigenados no bio-óleo ("upgrading") para uma possível aplicação desses produtos como materiais de partida para a indústria de biocombustíveis, foram realizadas pirólises catalíticas rápidas utilizando o óxido de zinco e a zeólita (HZSM-5) como catalisadores desse processo. O uso do óxido de zinco em diferentes proporções (5-20%) na pirólise não mostrou tendência na diminuição do teor de compostos oxigenados, pois ao final de cada processo, a constituição dos produtos permaneceu praticamente inalterada.

O uso de planejamento de experimentos antes da realização das pirólises com a zeólita mostrou resultados satisfatórios, pois se percebeu que quanto maior a quantidade de biomassa e catalisador utilizados, maior foi a porcentagem de hidrocarbonetos no produto, mostrando o potencial efetivo de seu uso no processo catalítico.

A partir dos resultados do planejamento foi possível a criação de uma superfície de resposta empregando CCD buscando-se a melhor condição de catalisador e biomassa (ponto ótimo) para obtenção do melhor produto, ou seja, aquele com maior teor de

hidrocarbonetos. Porém, diferentemente do que se esperava, obteve-se uma superfície de resposta com um ponto crítico de mínimo, e com isso foi possível concluir que pelo fato da biomassa lignocelulósica ser complexa, a quebra de ligações para se chegar a hidrocarbonetos torna-se difícil, mostrando que é interessante o uso da pirólise do Sorgo quando se deseja produzir um bio-óleo com alto teor de compostos oxigenados em sua composição, mas que é possível sim obter hidrocarbonetos em sua estrutura, porém necessita de altas quantidades, o que não é viável economicamente para as indústrias.

6.1 Perspectivas para trabalhos futuros

A fim de se complementar o estudo realizado neste trabalho, pode-se sugerir para trabalhos futuros:

- Utilização de outras espécies de *sorgo biomassa* com diferentes teores de lignina no processo de pirólise;
- Aplicações potenciais do bio-óleo obtido;
- Utilização de outros catalisadores para impregnação com a biomassa que tivessem uma ação diferente da zeólita usada e do ZnO que não mostrou efetividade;
- Otimização dos parâmetros das condições da pirólise com o ZnO;
- Realizar estudos na termobalança simulando a pirólise, nas mesmas condições;
- Proposta de uma metodologia de separação analítica dos compostos presentes no bio-óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B.V. Maria Cristina, G.F. Neide, Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho. São Paulo: FAPESP,2010.
- [2] L.A.B. Cortez, E.E.S. Lora, E.O. Gómez, Biomassa para energia, (2008) 1–29.
- [3] M.S.A. Moraes, F. Georges, S.R. Almeida, F.C. Damasceno, G.P.D.S. Maciel, C.A. Zini, *et al.*, Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw, Fuel Process. Technol. 101 (2012) 35–43.
- [4] J.M. Peacock, Response and Tolerance of Sorghum to Temperature Stress, Int. Crop. Res. Institute Semi-Arid Trop. (1982).
- [5] Empresa de Pesquisa Energética do Brasil, Balanço energético nacional: 2015, Brasília. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf. Acesso em: 15 maio 2016.
- [6] A. V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, Renew. Sustain. Energy Rev. 4 (2000) 1–73.
- [7] A. V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein, An overview of fast pyrolysis of biomass, Org. Geochem. 30 (1999) 1479–1493.
- [8] M.P. McHenry, Agricultural bio-char production, renewable energy generation and farm carbon sequestration in Western Australia: Certainty, uncertainty and risk, Agric. Ecosyst. Environ. 129 (2009) 1–7.
- [9] C. Liu, H. Wang, A.M. Karim, J. Sun, Y. Wang, Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) ASAP.
- [10] E. Taarning, C.M. Osmundsen, X. Yang, B. Voss, S.I. Andersen, C.H. Christensen, Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 793–804.
- [11] M.I. Nokkosmäki, E.T. Kuoppala, E. Leppämäki, O.I. Krause, Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 55 (2000) 119–131.

- [12] D. Shen, W. Jin, J. Hu, R. Xiao, K. Luo, An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51 (2015) 761–774.
- [13] X. Bai, K.H. Kim, R.C. Brown, E. Dalluge, C. Hutchinson, Y.J. Lee, *et al.*, Formation of phenolic oligomers during fast pyrolysis of lignin, *Fuel*. 128 (2014) 170–179.
- [14] M.S. Mettler, D.G. Vlachos, P.J. Dauenhauer, Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7797.
- [15] J. Ohlrogge, D. Allen, B. Berguson, D. Dellapenna, Y. Shachar-Hill, S. Stymne, *Energy. Driving on biomass.*, *Science*. 324 (2009) 1019–1020.
- [16] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 37–46.
- [17] E. Commission, Communication from the Commission Energy for the future: renewable sources of energy White Paper for a Community Strategy and Action Plan, 1997.
- [18] Sustainable Innovation Forum, Paris, 2015. Disponível em: <http://www.cop21paris.org/>. Acesso em 7 de junho de 2016.
- [19] M. Waupotitsch, B. Schlamadinger, R. Madlener, Greenhouse gas balances of bioenergy systems: A bibliography on greenhouse gas balances of bioenergy, forestry, wood products, land use, and land-use change. *Biomass & Bioenergy*, 1997 Special Issue, 13(6)
- [20] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*. 86 (2007) 1781–1788.
- [21] F. A. Agblevor, S. Besler, Inorganic Compounds in Biomass Feedstocks. 1. Effect on the Quality of Fast Pyrolysis Oils, *Energy & Fuels*. 10 (1996) 293–298.
- [22] J.D. Rocha, B. Tecnologia, Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa, (2004) 12–16.
- [23] C. Diblasi, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Prog. Energy Combust. Sci.* 34 (2008) 47–90.

- [24] F.X. Collard, J. Blin, A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38 (2014) 594–608.
- [25] D. Klemm, H.P. Schmauder, T. Heinze, *Biopolymers Online*, 2005, 275-287.
- [26] M.S. Mettler, A.D. Paulsen, D.G. Vlachos, P.J. Dauenhauer, Pyrolytic conversion of cellulose to fuels: levoglucosan deoxygenation via elimination and cyclization within molten biomass, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7864.
- [27] M. Balat, Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 1: Reactions of Pyrolysis, *Energy Sources*. 30 (2008) 620–635.
- [28] S. Yaman, Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion and Management*, 45, 2004, 651–671.
- [29] S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, C.M. Michailof, P.A. Pilavachi, A.A. Lappas, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 105 (2014) 143–150.
- [30] N.P. Jr, Biomass of Lignocellulosic Composition for Fuel Ethanol Production and the Context of Biorefinery, 2 (2008).
- [31] C.E. Shoemaker, D.I. Bransby, F. Hall, Chapter 9 The Role of Sorghum as a Bioenergy Feedstock, (2010) 149–159.
- [32] W.W. Wilhelm, J.M.F. Johnson, J.L. Hatfield, W.B. Voorhees, D.R. Linden, Crop and Soil Productivity Response to Corn Residue Removal: A Literature Review, *Agron. J.* 96 (2004) 1–17.
- [33] Building new horizons. Ethanol industry., *Renew. Fuels Assoc.*, 2007. Disponível em: http://www.ethanolrfa.org/objects/pdf/outlook/RFA_Outlook_2007.pdf. Acesso em 7 de junho de 2016.
- [34] C. June, S.E.E.L. Page, D.M. Kammen, and Environmental Goals, 311, 2006.
- [35] C. Somerville, *Biofuels. Current Biology*, Londres, 17, 115–119, 2007.

- [36] Sorgo Biomassa é alternativa para a produção de energia, 2015. Disponível em: <http://www.canalbioenergia.com.br/sorgo-biomassa-e-otima-opcao-para-geracao-de-energia/>. Acessado em 2 de outubro de 2015.
- [37] Y. Barrière, C. Riboulet, V. Mechin, S. Maltese, M. Pichon, A. Cardinal, *et al.*, Genetics and genomics of lignification in grass cell walls based on maize as model species, *Genes, Genomes and Genomics*. 1, 2007, 133–156.
- [38] R.A. Parrella, J.A.S.R. Rodrigues, F.D. Tardin, C.M.B. Damasceno, R.E. Shaffert, Desenvolvimento de híbridos de sorgo sensíveis ao fotoperíodo visando alta produtividade de biomassa, *Bol. Pesqui. E Desenvol. / Embrapa Milho E Sorgo*. 28 (2010) 23.
- [39] Y. Barrière, C. Riboulet, V. Mechin, S. Maltese, M. Pichon, A. Cardinal, *et al.*, Genetics and genomics of lignification in grass cell walls based on maize as model species, *Genes, Genomes and Genomics*. 1 (2007) 133–156.
- [40] S. Nanda, R. Azargohar, A.K. Dalai, J. a. Kozinski, An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining, *Renew. Sustain. Energy Rev*. 50 (2015) 925–941.
- [41] M. Kamm, B.; Gruber, P.R.; Kamm, *Biorefineries – Industrial Processes and Products.*, Wiley, 2010.
- [42] S.M.N. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, *Biorefineries: Current Status, Challenges and a Future Direction.*, *Energy & Fuels*. 20, 2006, 1727–1737.
- [43] A. V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy*. 38 (2012) 68–94.
- [44] M. M. John Jairo, *Pirólise Dos Sabões Derivados Dos Óleos Da Polpa Da Macaúba e De Crambe Para a Obtenção De Bio-Óleo*, 2016. Dissertação - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.
- [45] A. Demirbas, Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass, *Energy Convers. Manag.* 41 (2000) 633–646.
- [46] A. Sharma, Y. Shinde, V. Pareek, D. Zhang, Process modelling of biomass conversion to biofuels with combined heat and power, *Bioresour. Technol.* 198 (2015) 309–315.

- [47] V. J. Sílvia, *As Biorrefinarias como Oportunidade de Agregar Valor à Biomassa*, 2013. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/75961/1/6005-as-biorrefinarias-como-oportunidade-de-agregar-valor-a-biomassa.html>. Acesso em 5 de março de 2016.
- [48] I. Pastorova, R.E. Botto, P.W. Arisz, Cellulose char structure : a combined analytical Py-GC-MS , F IR , and NMR study, 262 (1994) 27–47.
- [49] T.E. Mcgrath, W.G. Chan, R. Hajaligol, Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose, 66 (2003) 51–70.
- [50] J. Scheirs, G. Camino, W. Tumiatti, Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose, 37 (2001) 933–942.
- [51] V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le, J. Yvon, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis Interdependence of the steps Greek letters, 84 (2009) 1–17.
- [52] M. Garcia-perez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer, C. Roy, Characterization of bio-oils in chemical families National Bureau of Standards, 31 (2007) 222–242.
- [53] C.A. Mullen, A.A. Boateng, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Characterization of water insoluble solids isolated from various biomass fast pyrolysis oils , J. Anal. Appl. Pyrolysis. 90 (2011) 198–204.
- [54] M. Van De Velden, J. Baeyens, A. Brems, B. Janssens, R. Dewil, Fundamentals , kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction, Renew. Energy. 35 (2010) 232–242.
- [55] Q. Lu, X. Yang, C. Dong, Z. Zhang, X. Zhang, X. Zhu, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products : Analytical Py-GC / MS study, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 92 (2011) 430–438.
- [56] L. Zhang, R. Liu, R. Yin, Y. Mei, Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review, Renew. Sustain. Energy Rev. 24 (2013) 66–72.
- [57] R. Yin, L. Zhang, R. Liu, Y. Mei, W. Yu, Optimization of composite additives for improving stability of bio-oils, FUEL. 170 (2016) 1–8.
- [58] Y. Zhao, L. Deng, B. Liao, Y. Fu, Q.-X. Guo, Aromatics Production via Catalytic Pyrolysis of Pyrolytic Lignins from Bio-Oil, Energy & Fuels. 24 (2010) 5735–5740.

- [59] G. Yildiz, M. Pronk, M. Djokic, K.M. Van Geem, F. Ronsse, R. Van Duren, *et al.*, Validation of a new set-up for continuous catalytic fast pyrolysis of biomass coupled with vapour phase upgrading, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 103 (2013) 343–351.
- [60] Disponível em: <http://classified-blog.com/photogms/zeolite-zsm-5>. Acesso em: 08 de junho de 2016.
- [61] N. Taufiqurrahmi, S. Bhatia, Catalytic cracking of edible and non-edible oils for the production of biofuels, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1087.
- [62] A.G. Cuevas, K. Balangcod, T. Balangcod, A. Jasmin, Surface morphology, optical properties and antibacterial activity of zinc oxide films synthesized via spray pyrolysis, *Procedia Eng.* 68 (2013) 537–543.
- [63] B. de B. Neto, I.S. Scarminio, R.E. Bruns, *Como Fazer Experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, 2a ed., Editora da Unicamp, Campinas, 2001.
- [64] M.D.C. Calado Verônica, *Planejamento de Experimentos usando o Statistica*, e-papers, Rio de Janeiro, 2003.
- [65] R.F. Teófilo, M.C.F. Márcia, *Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais*, um tutorial, 29, (2006) 338–350.
- [66] E.S. Brito, G.A.S. Pinto, L.M. Bruno, H.M.C. Azeredo, A metodologia de superfície de resposta (MSR) na otimização de processos biológicos: A determinação dos valores de pH e temperatura ótimos para a atividade enzimática, in: *Reun. Reg. Soc. Bras. Bioquímica E Biol. Mol. - Sbbq*, 2003.
- [67] S. Kumar, R.K. Singh, *Journal of Environmental Chemical Engineering* Optimization of process parameters by response surface methodology (RSM) for catalytic pyrolysis of waste high-density polyethylene to liquid fuel, *Biochem. Pharmacol.* 2 (2014) 115–122.
- [68] B. de B. Neto, *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Campinas, 1996.
- [69] A.C. Do Lago, *Método Espectrofotométrico Mecanizado de Análise “on-line” Baseado na Pré-Concentração de Urânio em Nanotubo de Carbono*, (2010).

- [70] M.B.D. Cynthia, P.C.A. Rafael, S. Vander, F.S. Maria Lúcia, S.E. Robert, Análise Morfoagronômica e Bioquímica de Um Painel de Sorgo Energia para Características Relacionadas à Qualidade da Biomassa, Circular Técnica da Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas, 2013.
- [71] C. M. B. Damasceno, A. da C. Rafael, J. A. S. Rodrigues, R. E. Schaffert, Validação de marcadores moleculares para introgressão da característica nervura marrom (bmr6) em linhagens de sorgo biomassa utilizando retrocruzamento assistido. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2012. 7 p. (Embrapa Milho e Sorgo. Circular técnica, 184).
- [72] R. Yin, R. Liu, Y. Mei, W. Fei, X. Sun, Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers, Fuel. 112 (2013) 96–104.
- [73] J. Piskorz, D. Radlein, D.S. Scott, On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 9 (1986) 121–137.
- [74] X. Bai, P. Johnston, S. Sadula, R.C. Brown, Role of levoglucosan physiochemistry in cellulose pyrolysis, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 99 (2013) 58–65.
- [75] S. Li, J. Lyons-Hart, J. Banyasz, K. Shafer, Real-time evolved gas analysis by FTIR method: An experimental study of cellulose pyrolysis, Fuel. 80 (2001) 1809–1817.
- [76] D. Radlein, J. Piskorz, D.S. Scott, Fast pyrolysis of natural polysaccharides as a potential industrial process, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 19 (1991) 41–63.
- [77] Z. Sebestyén, E. Jakab, Z. May, B. Sipos, K. Rczey, Thermal behavior of native, washed and steam exploded lignocellulosic biomass samples, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 101 (2013) 61–71.
- [78] C.R. Cardoso, M.R. Miranda, K.G. Santos, C.H. Ataíde, Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 92 (2011) 392–400.
- [79] W. Cai, R. Liu, Performance of a commercial-scale biomass fast pyrolysis plant for bio-oil production, Fuel. 182 (2016) 677–686.
- [80] C. A. Mullen, A. A. Boateng, D.J. Mihalcik, N.M. Goldberg, Catalytic fast pyrolysis of white oak wood in a bubbling fluidized bed, Energy and Fuels. 25 (2011) 5444–5451.

- [81] M. Stöcker, Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 9200–9211.
- [82] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy and Fuels.* 20 (2006) 848–889.
- [83] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044–4098.
- [84] L. Zhou, H. Yang, H. Wu, M. Wang, D. Cheng, Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior, *Fuel Process. Technol.* 106 (2013) 385–391.
- [85] R. French, S. Czernik, Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 25–32.
- [86] A. V. Bridgwater, Catalysis in thermal biomass conversion, *Appl. Catal. A Gen.* 116 (1994) 5–47.
- [87] K. Uemura, S. Appari, S. Kudo, J. Hayashi, In-situ reforming of the volatiles from fast pyrolysis of ligno-cellulosic biomass over zeolite catalysts for aromatic compound production *Gas chromatography, Fuel Process. Technol.* 136 (2015) 73–78.

APÊNDICE 1: RESULTADOS PARA AS BIOMASSAS PURAS

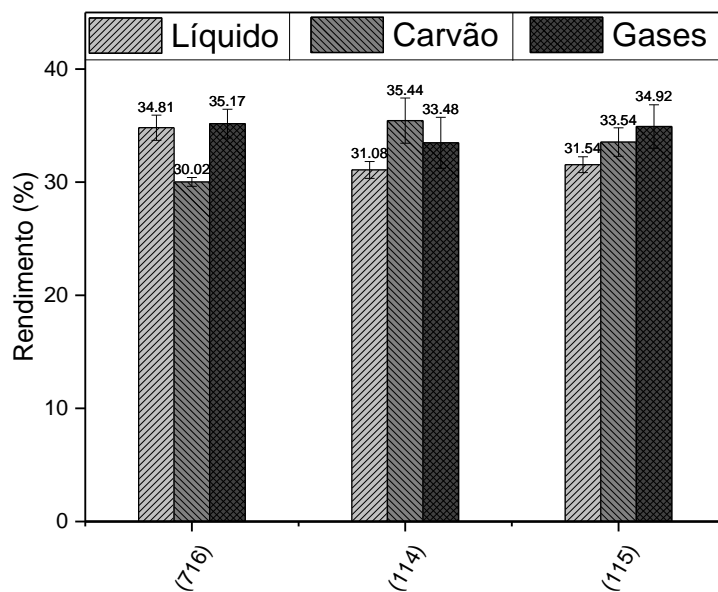


Figura 38: Rendimento dos produtos obtidos na pirólise das biomassas 716, 114 e 115.

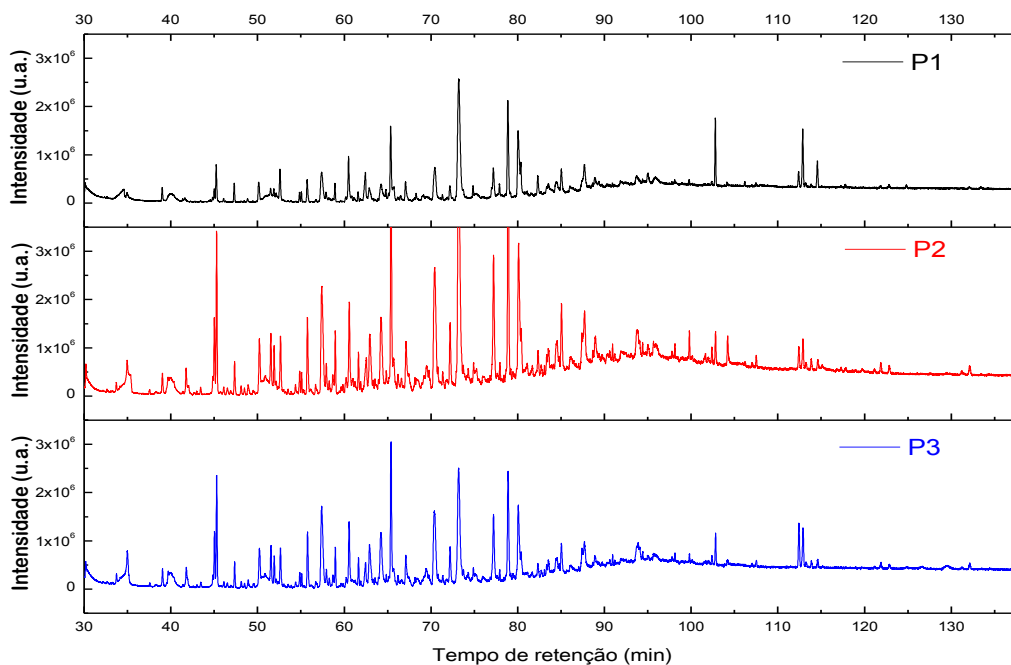


Figura 39: Perfil cromatográfico do bio-óleo gerado a partir da biomassa 114.

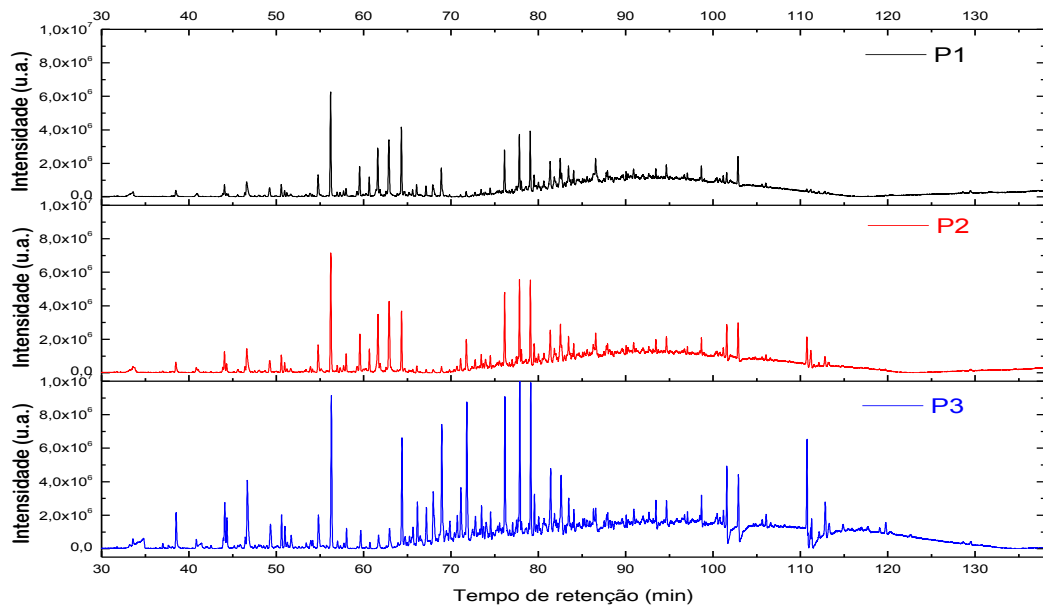


Figura 40: Perfil cromatográfico do bio-óleo gerado a partir da biomassa 115.

Tabelas 16 e 17: Caracterização dos bio-óleos obtidos da pirólise das biomassas 114 e 115.

#	Nome	Fórmula Molecular	Classe	Tempo de retenção(min)	P1(31) %Area	P2(31) %Area	P3(31) %Area	Média	S	CV
1	1-hidroxi-butan-2-ona	C ₄ H ₈ O ₂	Cetona	38,527	1,37	2,12	2,47	2,0	0,4	20,7
2	Ciclopent-2-en-1-ona	C ₅ H ₈ O	Cetona	44,096	1,69	2,64	3,31	2,5	0,6	22,4
3	Furfural	C ₄ H ₆ O ₂	Aldeído	44,346	0,94	1,51	1,77	1,4	0,3	22,1
4	2-furanometanol	C ₆ H ₈ O ₂	Álcool	46,665	2,53	3,78	4,31	3,5	0,7	19,0
5	3,4-dihidropirano	C ₄ H ₆ O ₃	Éter Aromático	49,345	0,56	1,13	1,51	1,1	0,3	31,7
6	2-metil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₆ H ₈ O	Cetona	50,606	1,03	1,41	1,61	1,4	0,2	15,8
7	Fenol	C ₆ H ₆ O	Fenólico	56,317	1,81	3	3,95	2,9	0,7	25,3
8	3-metil-ciclopentano-1,2-diona	C ₄ H ₆ O	Cetona	59,692	0,92	0,71	0,54	0,7	0,1	18,1
9	2,3-dimetil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₆ H ₁₀ O	Cetona	60,720	0,92	0,44	0,32	0,6	0,2	42,9
10	2-metilfenol (o-cresol)	C ₆ H ₁₀ O ₄	Fenólico	61,692	3,6	1,43	1,65	2,2	0,9	41,1
11	3-metilfenol (m-cresol)	C ₆ H ₆ O ₂	Fenólico	62,980	6,95	3,06	4,46	4,8	1,4	29,4
12	2-metoxi-fenol (Guiacol)	C ₆ H ₆ O	Fenólico	64,398	11,37	10,44	10,45	10,8	0,4	3,8
13	2,6-dimetilfenol (2,6-xilenol)	C ₆ H ₆ O ₂	Fenólico	65,651	1,04	0,81	0,71	0,9	0,1	14,6
14	3-etil-2-hidroxi-ciclopent-2-en-1-ona	C ₅ H ₈ O	Cetona	66,166	3,14	3,53	3,33	3,3	0,1	3,9
15	3,5-dimetil-fenol (3,5-xilenol)	C ₆ H ₆ O	Fenólico	67,177	2,34	1,42	1,59	1,8	0,4	20,8
16	2,5-dimetilfenol (2,5-xilenol)	C ₆ H ₆ O ₂	Fenólico	67,966	3,89	2,43	2,38	2,9	0,7	22,8
17	2,6-dimetilfenol (2,6-xilenol)	C ₆ H ₆ O ₂	Fenólico	68,075	1,92	1,22	1,2	1,4	0,3	21,8
18	3-etil-fenol (m-etilfenol)	C ₆ H ₆ O	Fenólico	68,946	9,29	7	6,29	7,5	1,2	15,6
19	Não identificado			69,864	1,23	0,8	0,8	0,9	0,2	20,3
20	Não identificado			70,716	1,29	0,67	0,6	0,9	0,3	34,1
21	2-metoxi-4-metil-fenol	C ₆ H ₁₂ O	Fenólico	71,127	3,81	3,74	3,3	3,6	0,2	5,8
22	2,3-dihidrobenzofurano	C ₆ H ₁₀ O ₃	Éter Aromático	71,811	6,75	8,22	7,59	7,5	0,5	6,8
23	Não identificado	C ₆ H ₆ O		72,801	1,38	1,15	0,93	1,2	0,2	13,1
24	3,4,5-trimetilfenol	C ₆ H ₆ O	Fenólico	73,495	1,19	0,73	0,69	0,9	0,2	24,5
25	4-etil-2-metoxi-fenol	C ₇ H ₁₂ O	Fenólico	76,173	6,34	8,22	7,16	7,2	0,7	9,0
26	2-metoxi-4-vinilfenol	C ₆ H ₆ O	Fenólico	77,876	5,43	7,29	6,29	6,3	0,6	10,0
27	2,6-dimetoxifenol (Pirogallol)	C ₇ H ₁₀ O	Fenólico	79,137	7,42	9,08	8,06	8,2	0,6	7,3
28	3-hidroxi-4-metoxi-benzaldeído	C ₈ H ₁₀ O ₂	Aldeído	81,421	3,35	5,05	4,98	4,5	0,7	16,6
29	Ethanone, 1-(3-hydroxyphenyl)-	C ₇ H ₁₀ O	Cetona	82,608	1,02	1,1	1,89	1,3	0,4	27,6
30	1,2,4-trimetoxibenzeno	C ₆ H ₆ O ₂	Éter Aromático	83,480	0,9	1,07	1,57	1,2	0,3	22,0
31	2-metoxi-4-(1-propenil)-fenol (Eugenol)	C ₇ H ₁₀ O	Fenólico	84,054	0,48	0,63	0,67	0,6	0,1	12,7
32	4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído (Siringaldeído)	C ₅ H ₁₀ O ₂	Fenólico	90,919	0,65	1,03	1,08	0,9	0,2	19,6

#	Nome	Fórmula Molecular	Classe	Tempo de retenção(min)	P1(33) %Area	P2(33) %Area	P3(33) %Area	Média	S	CV
1	1-hidroxi-butan-2-ona	C ₄ H ₈ O ₂	Cetona	38,499	0,76	0,87	1,89	1,2	0,5	40,7
2	Ciclopent-2-en-1-ona	C ₅ H ₈ O	Cetona	44,069	1,21	1,89	1,93	1,7	0,3	18,6
3	Furfural	C ₄ H ₆ O ₂	Aldeído	44,312	0,19	0,71	1,25	0,7	0,4	49,6
4	2-Furanometanol	C ₆ H ₈ O ₂	Álcool	46,619	2,99	3,34	4,97	3,8	0,8	21,3
5	Não identificado		Cetona	49,261	1,31	1,49	1,52	1,4	0,1	6,0
6	2-metil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₆ H ₈ O	Cetona	50,580	1,45	1,6	1,6	1,6	0,1	4,3
7	3-metil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₆ H ₈ O ₂	Cetona	54,793	2,92	2,83	2,11	2,6	0,3	13,0
8	Fenol	C ₆ H ₆ O	Fenólico	56,241	13,86	11,94	8,92	11,6	1,8	15,3
9	Tetrahydro-2-furanometanol	C ₆ H ₁₀ O	Álcool	58,006	0,74	1,37	0,82	1,0	0,3	26,8
10	3-metil-ciclopentano-1,2-diona	C ₆ H ₁₀ O ₄	Cetona	59,578	3,52	3,64	0,8	2,7	1,2	46,6
11	2,3-dimetil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₆ H ₆ O ₂	Cetona	60,658	2,19	1,93	0,2	1,4	0,8	57,4
12	2-metil-fenol (o-cresol)	C ₆ H ₆ O	Fenólico	61,647	5,14	5,86	0,55	3,9	2,2	57,1
13	4-metil-fenol (p-cresol)	C ₆ H ₆ O ₂	Fenólico	62,922	8,49	7,93	0,78	5,7	3,3	57,6
14	2-metoxi-fenol (Guiacol)	C ₆ H ₆ O	Cetona	64,346	8,17	5,32	5,78	6,4	1,2	18,1
15	3-etil-2-hidroxi-ciclopent-2-en-1-ona	C ₆ H ₆ O	Cetona	66,086	1,2	0,42	2,1	1,2	0,6	46,2
16	2,3-dimetilfenol (2,3-xilenol)	C ₆ H ₆ O ₂	Fenólico	67,965	1,26	0,05	2,98	1,4	1,0	72,3
17	2,6-dimetilfenol (2,6-xilenol)	C ₆ H ₆ O ₂	Fenólico	68,050	0,83	0	0,98	0,6	0,4	66,7
18	3-etilfenol	C ₆ H ₆ O	Fenólico	68,918	3,74	0,39	6,67	3,6	2,1	59,4
19	2-metoxi-4-metil-fenol	C ₆ H ₆ O ₂	Fenólico	71,099	0,15	1,22	2,86	1,4	1,0	68,6
20	2,3-dihidrobenzofurano (coumarina)	C ₈ H ₁₄	Éter Aromático	71,763	0,54	3,16	8,08	3,9	2,8	70,5
21	3,4,5-trimetilfenol	C ₆ H ₁₂ O	Fenólico	73,465	0,4	1,04	1,35	0,9	0,4	38,0
22	Não identificado		Fenólico	74,505	0,58	1,09	1,17	0,9	0,2	25,8
23	4-etil-2-metoxi-fenol (p-etilguiacol)	C ₆ H ₆ O	Fenólico	76,145	5,07	6,53	6,4	6,0	0,6	10,3
24	2-metoxi-4-vinilfenol	C ₆ H ₆ O	Fenólico	77,843	6,25	5,88	7,26	6,5	0,5	8,2
25	2,6-dimetoxifenol (Pirogallol)	C ₇ H ₁₂ O	Fenólico	79,093	6,67	7,06	7,07	6,9	0,2	2,5
26	Não identificado		Fenólico	79,522	1,98	1,78	1,87	1,9	0,1	3,7
27	Não identificado		Fenólico	80,019	1,29	1	0,51	0,9	0,3	30,2
28	3-hidroxi-4-metoxi-benzaldeído (Vanilina)	C ₈ H ₁₀ O ₂	Aldeído	81,374	3,79	3,62	3,21	3,5	0,2	6,2
29	1-(3-hidroxifenil)-etanona	C ₇ H ₁₀ O	Cetona	82,535	4,59	4,41	3,08	4,0	0,6	15,7
30	2-metoxi-4-(2-propenil)-fenol (Eugenol)	C ₆ H ₆ O ₂	Fenólico	84,052	1,51	1,17	0,78	1,2	0,2	21,6
31	Hexadecano	C ₇ H ₁₀ O	Fenólico	90,054	0,61	0,45	0,35	0,5	0,1	19,9
32	Siringaldeído	C ₅ H ₁₀ O ₂	Fenólico	93,459	1,41	0,98	0,62	1,0	0,3	27,0

APÊNDICE 2: RESULTADOS PARA AS BIOMASSAS COM ÓXIDO DE ZINCO

Tabela 18: Caracterização dos bio-óleos obtidos da pirólise de 716 + 10%ZnO

#	Nome	Fórmula Molecular	Classe	Tempo de retenção	P1	P2	P3	Média	S
					%Área	%Área	%Área		
1	3-etoxi-prop-1-eno	C ₅ H ₁₀ O	Éter	39.000	0,78	0,76	0,75	0,76	0,01
2	Ciclopentanona	C ₅ H ₈ O	Cetona	41.758	0,86	0,84	0,81	0,84	0,02
3	Ciclopent-2-en-1-ona	C ₅ H ₆ O	Cetona	45.000	3,87	3,85	3,8	3,84	0,03
4	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	Aldeído	45.283	3,86	3,79	3,83	3,83	0,02
5	Ñ identif.			47.333	0,68	0,65	0,63	0,65	0,02
6	Dihidropirano	C ₅ H ₈ O	Éter	50.208	1,78	1,75	1,79	1,77	0,02
7	2-metil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₆ H ₈ O	Cetona	51.533	2,49	2,46	2,45	2,47	0,02
8	1-(2-furanil)-etanona	C ₆ H ₈ O ₂	Cetona	51.892	0,99	0,97	0,99	0,98	0,01
9	5-metil-2(3H)-furanona	C ₆ H ₈ O ₂	Éster	52.642	2,09	2,15	2,1	2,11	0,02
10	2,3-pentanodiona	C ₅ H ₈ O ₂	Cetona	54.842	0,63	0,67	0,66	0,65	0,02
11	4-etil-4-metil-ciclohex-2-en-1-ona	C ₉ H ₁₄ O	Cetona	55.742	3,96	4,02	4,01	4,00	0,02
12	Fenol	C ₆ H ₆ O	Fenol	57.358	7,37	7,44	7,4	7,40	0,02
13	3-metil-hex-3-en-2-ona	C ₇ H ₁₂ O	Cetona	57.925	0,56	0,6	0,61	0,59	0,02
14	2,3-dimetil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₇ H ₁₀ O	Cetona	58.650	0,67	0,73	0,71	0,70	0,02
15	Tetrahydro-2-furanometanol	C ₅ H ₁₀ O ₂	Álcool	58.950	1,4	1,42	1,43	1,42	0,01
16	Ñ identif.			60.217	0,64	0,62	0,65	0,64	0,01
17	2-hidroxi-3-metil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₆ H ₈ O ₂	Cetona	60.567	4,22	4,25	4,23	4,23	0,01
18	2,3-dimetil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₇ H ₁₄ O ₂	Cetona	61.625	1,52	1,55	1,56	1,54	0,02
19	2-butiltetrahydro-furano	C ₈ H ₁₆ O	Éter	62.500	1,25	1,22	1,23	1,23	0,01
20	2-metil-fenol (o-cresol)	C ₇ H ₈ O	Fenol	62.883	3,45	3,47	3,45	3,46	0,01
21	3-metil-fenol (m-cresol)	C ₇ H ₈ O	Fenol	64.167	3,94	3,91	3,92	3,92	0,01
22	2-metoxi-fenol (guiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	Fenol	65.358	6,3	6,32	6,4	6,34	0,04
23	3-etil-2-hidroxi-ciclopent-2-en-1-ona	C ₇ H ₁₀ O ₂	Cetona	67.076	1,67	1,65	1,7	1,67	0,02
24	3-etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	Fenol	70.283	11,11	11,12	11,07	11,10	0,02
25	2-metoxi-4-metil-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	Fenol	72.158	1,99	1,95	1,96	1,97	0,02
26	2,3-dihidro-benzofurano	C ₈ H ₈ O	Éter	73.108	15,02	15	14,99	15,00	0,01
27	4-etil-2-metoxi-fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	Fenol	77.167	4,98	4,95	4,97	4,97	0,01
28	2-metoxi-4-vinil-fenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	Fenol	78.858	6,62	6,65	6,61	6,63	0,02
29	2,6-dimetoxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	Fenol	80.042	3,67	3,6	3,65	3,64	0,03
30	2-metoxi-4-(1-propenil)-fenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Fenol	85.008	1,63	1,65	1,66	1,65	0,01

Tabelas 19 e 20: Caracterização dos bio-óleos obtidos da pirólise de 716 + 15%ZnO e 716 + 20%ZnO

#	Nome	Fórmula Molecular	Classe	Tempo de retenção	P1	P2	P3	Média	S
					%Área	%Área	%Área		
1	3-etoxi-prop-1-eno	C ₅ H ₁₀ O	Éter	39.011	0,75	0,77	0,8	0,77	0,02
2	Ciclopentanona	C ₅ H ₈ O	Cetona	41.759	0,72	0,7	0,77	0,73	0,03
3	Ciclopent-2-en-1-ona	C ₅ H ₆ O	Cetona	45.021	3,9	4,12	4,05	4,02	0,08
4	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	Aldeído	45.288	4,28	4,2	4,32	4,27	0,04
5	Ñ identifi			47.342	0,57	0,62	0,59	0,59	0,02
6	Dihidropirano	C ₅ H ₈ O	Éter	50.209	1,5	1,55	1,49	1,51	0,02
7	2-metil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₆ H ₈ O	Cetona	51.533	2,97	3,04	3,07	3,03	0,04
8	1-(2-furanil)-etanona	C ₆ H ₆ O ₂	Cetona	51.907	0,8	1,05	1,1	0,98	0,12
9	5-metil-2(3H)-furanona	C ₅ H ₆ O ₂	Éster	52.636	1,52	1,4	1,5	1,47	0,05
10	Ñ identifi.			54.854	0,56	0,61	0,49	0,55	0,04
11	4-etil-4-metil-ciclohex-2-en-1-ona	C ₉ H ₁₄ O	Cetona	55.743	4,58	4,5	4,55	4,54	0,03
12	Fenol	C ₆ H ₆ O	Fenol	57.349	8,64	8,6	8,5	8,58	0,05
13	3-metil-hex-3-en-2-ona	C ₇ H ₁₂ O	Cetona	57.920	0,33	0,37	0,35	0,35	0,01
14	2,3-dimetil-hexa-2,4-dieno	C ₈ H ₁₄	HC	58.253	0,43	0,47	0,45	0,45	0,01
15	6-metil-hept-3-ino	C ₈ H ₁₄	HC	58.674	0,47	0,4	0,5	0,46	0,04
16	Tetrahidro-2-furanometanol	C ₅ H ₁₀ O ₂	Álcool	58.946	1,39	1,33	1,45	1,39	0,04
17	3-metil-ciclopentano-1,2-diona	C ₆ H ₈ O ₂	Cetona	60.581	4,75	4,4	4,52	4,56	0,13
18	2,3-dimetil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₇ H ₁₀ O	Cetona	61.634	1,69	1,71	1,75	1,72	0,02
19	2-metil-fenol (o-cresol)	C ₇ H ₈ O	Fenol	62.870	3,17	3,1	3,21	3,16	0,04
20	4-metil-fenol (p-cresol)	C ₇ H ₈ O	Fenol	64.155	4,56	4,42	4,66	4,55	0,08
21	2-metoxi-fenol (Guiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	Fenol	65.364	7,25	7,2	7,16	7,20	0,03
22	3-etil-2-hidroxi-ciclopent-2-en-1-ona	C ₇ H ₁₀ O ₂	Cetona	67.078	1,1	1,17	1,15	1,14	0,03
23	3-etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	Fenol	70.259	11,46	11,5	11,41	11,46	0,03
24	2-metoxi-4-metil-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	Fenol	72.157	1,7	1,9	1,3	1,63	0,22
25	2,3-dihidrobenzofurano	C ₈ H ₈ O	Éter	73.066	15,32	15,25	15,19	15,25	0,04
26	4-etil-2-metoxi-fenol (p-etilguiacol)	C ₉ H ₁₂ O ₂	Fenol	77.169	4,58	4,61	4,6	4,60	0,01
27	2-metoxi-4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	Fenol	78.850	7,02	7,05	7,1	7,06	0,03
28	2,6-dimetoxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	Fenol	80.026	2,74	2,7	2,77	2,74	0,02
29	2-metoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Fenol	85.000	1,25	1,3	1,2	1,25	0,03

#	Nome	Fórmula Molecular	Classe	Tempo de retenção	P1	P2	P3	Média	S
					%Área	%Área	%Área		
1	3-etoxi-prop-1-eno	C ₅ H ₁₀ O	Éter	39.031	0,83	0,86	0,81	0,83	0,02
2	Ciclopentanona	C ₅ H ₈ O	Cetona	41.774	0,66	0,71	0,59	0,65	0,04
3	Ciclopent-2-en-1-ona	C ₅ H ₆ O	Cetona	45.025	4,29	4,33	4,41	4,34	0,04
4	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	Aldeído	45.288	3,74	3,7	3,82	3,75	0,04
5	Ñ identifi.			47.356	0,57	0,61	0,65	0,61	0,03
6	3,4-dihidropirano	C ₅ H ₈ O	Éter	50.197	1,6	1,52	1,55	1,56	0,03
7	2-metil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₆ H ₈ O	Cetona	51.542	3,02	3,09	2,99	3,03	0,04
8	1-(2-furanil)-etanona	C ₆ H ₆ O ₂	Cetona	51.911	0,78	0,82	0,75	0,78	0,02
9	5-metil-2(3H)-furanona	C ₅ H ₆ O ₂	Éster	52.640	1,66	1,63	1,59	1,63	0,02
10	2,3-pentanodiona	C ₅ H ₈ O ₂	Cetona	54.869	0,66	0,61	0,66	0,64	0,02
11	4-etil-4-metil-ciclohex-2-en-1-ona	C ₉ H ₁₄ O	Cetona	55.752	4,58	4,52	4,51	4,54	0,03
12	Fenol	C ₆ H ₆ O	Fenol	57.340	8,83	8,78	8,81	8,81	0,02
13	6-metil-hept-3-ino	C ₈ H ₁₄	HC	58.668	0,51	0,55	0,48	0,51	0,02
14	Tetrahidro-2-furanometanol	C ₅ H ₁₀ O ₂	Álcool	58.951	1,11	1,15	1,21	1,16	0,04
15	3-metil-ciclopentano-1,2-diona	C ₆ H ₈ O ₂	Cetona	60.573	4,85	4,88	4,78	4,84	0,04
16	2,3-dimetil-ciclopent-2-en-1-ona	C ₇ H ₁₀ O	Cetona	61.634	1,53	1,55	1,51	1,53	0,01
17	2-metil-fenol (o-cresol)	C ₇ H ₈ O	Fenol	62.874	3,47	3,42	3,51	3,47	0,03
18	3-metil-fenol (m-cresol)	C ₇ H ₈ O	Fenol	64.134	6,93	6,99	6,9	6,94	0,03
19	4-metoxi-fenol (Guiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	Fenol	65.360	6,79	6,7	6,85	6,78	0,05
20	3-etil-2-hidroxi-ciclopent-2-en-1-ona	C ₇ H ₁₀ O ₂	Cetona	67.082	0,99	1,12	1,05	1,05	0,04
21	3-etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	Fenol	70.231	12,12	12,2	12,04	12,12	0,05
22	2-metoxi-4-metil-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	Fenol	72.158	1,21	1,28	1,17	1,22	0,04
23	2,3-dihidrobenzourano	C ₈ H ₈ O	Éter	73.053	15,32	15,05	15,17	15,18	0,09
24	4-etil-2-metoxi-fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	Fenol	77.163	3,83	3,62	3,72	3,72	0,07
25	2-metoxi-4-vinil-fenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	Fenol	78.835	6,76	6,79	6,86	6,80	0,04
26	2,6-dimetoxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	Fenol	80.026	2,32	2,42	2,45	2,40	0,05
27	2-metoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Fenol	84.984	1,04	1,12	1,19	1,12	0,05