



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM REATOR DE
LEITO FIXO: EFEITO DE PARÂMETROS DE PROCESSO NO
RENDIMENTO E NA QUALIDADE DO BIO-ÓLEO, DO CARVÃO
E DOS GASES GERADOS**

EDVAN VINÍCIUS GONÇALVES

Maringá- PR- Brasil

Fevereiro de 2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM REATOR DE
LEITO FIXO: EFEITO DE PARÂMETROS DE PROCESSO NO
RENDIMENTO E NA QUALIDADE DO BIO-ÓLEO, DO CARVÃO
E DOS GASES GERADOS**

Edvan Vinícius Gonçalves

Engenheiro Químico, UEM, 2013.

Orientador: Prof. Marcelino Luiz Gimenes, Ph.D.

Co-orientadora: Prof. Dra. Mara H. N. O. Scaliante

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Processos de Separação.

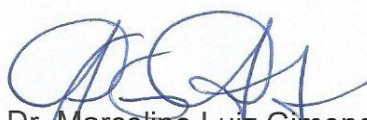
Maringá- PR- Brasil

Fevereiro de 2016

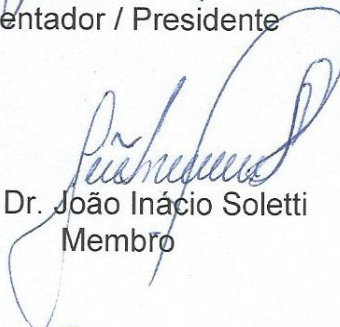
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Edvan Vinícius Gonçalves perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 18 de fevereiro de 2016.

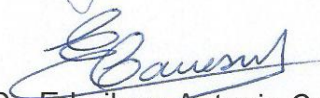
COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes
Orientador / Presidente



Prof. Dr. João Inácio Soletti
Membro



Prof. Dr. Edmilson Antonio Canesin
Membro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

G635p
Gonçalves, Edvan Vinícius
Pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em reator de leito fixo : efeito de parâmetros de processo no rendimento e na qualidade do bio-óleo, do carvão e dos gases gerados / Edvan Vinícius Gonçalves. -- Maringá, 2016.
210 f. : il., figs. color, tabs.
Orientador: Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Mara H. N. O. Scaliante.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.
1. Pirólise. 2. Bagaço de cana-de-açúcar. 3. Biocarvão. 4. Combustível. 5. Bio-óleo. 6. Hidrogênio. 7. Líquido de pirólise. 8. Resíduos orgânicos. 9. Reator de leito fixo. 10. Pirólise - Parâmetros de processo. 11. Pirólise - Rendimento. I. Gimenes, Marcelino Luiz da, orient. II. Scaliante, Mara Heloisa Neves Olsen, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 662.88

AHE-002866

“**A**inda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, e não tivesse amor, seria como o metal que soa ou como o sino que tine. E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria. E ainda que distribuísse toda a minha fortuna para sustento dos pobres, e ainda que entregasse o meu corpo para ser queimado, e não tivesse amor, nada disso me aproveitaria. O amor é sofredor, é benigno; o amor não é invejoso; o amor não trata com leviandade, não se ensoberbece. Não se porta com indecência, não busca os seus interesses, não se irrita, não suspeita mal; Não folga com a injustiça, mas folga com a verdade; Tudo sofre, tudo crê, tudo espera, tudo suporta. O amor nunca falha; mas havendo profecias, serão aniquiladas; havendo línguas, cessarão; havendo ciência, desaparecerá; Porque, em parte, conhecemos, e em parte profetizamos; Mas, quando vier o que é perfeito, então o que o é em parte será aniquilado. Quando eu era menino, falava como menino, sentia como menino, discorria como menino, mas, logo que cheguei a ser homem, acabei com as coisas de menino. Porque agora vemos por espelho em enigma, mas então veremos face a face; agora conheço em parte, mas então conhecerei como também sou conhecido. Agora, pois, permanecem a fé, a esperança e o amor, estes três, mas o maior destes é o amor.” (1 Coríntios 13:1-13)

Dedico este trabalho à minha mãe Rosely, à minha amada Amany e a todos meus familiares e amigos que sempre se fizeram presentes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus e a seu filho Jesus Cristo, autor e consumidor da fé, que suportou a cruz, desprezou a afronta e se tornou salvação para todo aquele que crê, chamando o homem para o arrependimento e toda a boa obra.

À minha família que sempre me apoiou desde muito antes deste projeto. Em especial minha mãe Rosely, minha amada Amany, meus avós Atílio, Maria Célia e Bernardina, meus tios Edson, Neuzeli, Marli, Rosana, Marcos e Elisângela, meus primos Henrique, João, Igor, Júlia e Giovana e meus sogros José Carlos e Rose.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório que por serem muitos seria impossível nomeá-los em uma única página. Mas em especial àqueles que estiveram sempre presentes como a Paula Márcia, o Luiz Gustavo, o Pablo, o Julio Cesar, a Ana Cláudia, o Ederson, a Naiara e as crianças e demais pessoas da minha Igreja.

A todos os professores por fazerem possível a realização deste trabalho. Em especial ao Marcelino e à Mara que me orientaram com muito carinho e atenção.

Aos técnicos e engenheiros do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá e a todas as pessoas que tornaram possível a execução prática deste projeto.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por todo suporte financeiro e estrutural.

**PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM REATOR DE LEITO
FIXO: EFEITO DE PARÂMETROS DE PROCESSO NO RENDIMENTO E NA
QUALIDADE DO BIO-ÓLEO, DO CARVÃO E DOS GASES GERADOS**

AUTOR: EDVAN VINÍCIUS GONÇALVES

ORIENTADORES: PROF. MARCELINO LUIZ GIMENES, Ph.D.

PROF. Dra. MARA H. N. O. SCALIANTE

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46-09; CEP: 87020-900 Maringá-PR, Brasil, defendida em 18 de fevereiro de 2016.

RESUMO

O Brasil apresenta-se como líder mundial na produção do rejeito bagaço de cana. Este material tem demonstrado ser fonte viável para aplicação em processos pirolíticos. Desse modo, este trabalho investigou a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fixo. Foram avaliados os efeitos dos parâmetros temperatura final de processo, taxa de aquecimento, vazão de nitrogênio e tamanho de partículas no rendimento dos produtos da pirólise e nas suas qualidades. A caracterização do bagaço foi fundamental para o desenvolvimento do processo pirolítico. Verificou-se que a degradação térmica deste material só se completa a temperaturas superiores a 400 °C. Os fatores de maior influência no rendimento dos produtos da pirólise foram: a temperatura final de processo e o tamanho de partículas. Os resultados revelaram que a produção de carvão diminuiu com a elevação da temperatura enquanto a geração de gases aumentou e o rendimento do bio-óleo mostrou um perfil parabólico com ponto de máximo em 600 °C. O melhor rendimento do bio-óleo (54 %) ocorreu nas condições de processo de 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N₂ e tamanho de partículas compreendido entre 0,5 e 1,0 mm. As características físicas deste líquido evidenciaram sua adequabilidade à maioria das especificações técnicas reportadas na literatura para uso em caldeiras e motores a diesel. A caracterização química do bio-óleo mostrou a presença de hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, alcoóis, éteres, ésteres, fenóis, compostos aromáticos e compostos nitrogenados. O biocarvão se revelou inviável para emprego como adsorvente (devido a sua baixa área específica) e

viável para uso em processos de queima. A caracterização dos gases não condensáveis mostrou que o CO₂ foi o gás gerado em maior quantidade (38,6 mL/g de bagaço), seguido de H₂ e CO (gás de síntese) com valores bastante próximos (28,93 e 30,14 mL/g de bagaço). Os resultados da influência da temperatura no rendimento, na qualidade e nos preços do líquido de pirólise e do carvão permitiram delinear modelos de funções da receita gerada pelos produtos que indicaram 526 °C como melhor opção de temperatura de processo.

Palavras-chave: Biocarvão. Combustível. Hidrogênio. Líquido de pirólise. Resíduos orgânicos.

ENGLISH**AUTHOR: EDVAN VINÍCIUS GONÇALVES****SUPERVISORS: PROF. MARCELINO LUIZ GIMENES, Ph.D.****PROF. Dra. MARA H. N. O. SCALIANTE**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av.Colombo, 5790, BL E46-09; CEP: 87020-900 - Maringá- PR, Brazil, presented on 18th of February, 2016.

ABSTRACT

Brazil is the world's greatest producer of sugarcane bagasse. This material has been shown to be viable source for use in pyrolytic processes. Thus, this study investigated the pyrolysis of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor. The effects of process temperature, heating rate, nitrogen flow and particle size on the yield of pyrolysis products and their qualities were evaluated. The characterization of bagasse was very important for the development of the pyrolytic process. The thermal degradation of this material was complete only at temperatures above 400 °C. The factors that most influence the yield of pyrolysis products were temperature process and the particle size. The results revealed that the production of biochar decreased with increasing temperature, the generation of non-condensable gases have increased and the yield of bio-oil showed a parabolic profile with maximum expression occurring at 600 °C. The highest bio-oil yield (54%) occurred in the process conditions of 600 °C, 15 °C/min, 200 ml/min of N₂ and particle size between 0.5 and 1.0 mm. The physical characteristics of this liquid show their suitability to most of the technical specifications reported in the literature for use in boilers and diesel engines. The chemical characterization of the bio-oil showed the presence of hydrocarbons, aldehydes, ketones, carboxylic acids, alcohols, ethers, esters, phenols, aromatic compounds and nitrogen compounds. The biochar produced proved unfeasible for use as adsorbent (due to its low specific area) and viable for use in burning processes. The characterization of non-condensable gases showed that CO₂ gas was generated in the greatest amount (38.6 mL/g of bagasse), followed by H₂ and CO (syngas) which showed very similar results (28,93 and 30,14 mL/g of bagasse). The results of the temperature variable influence on yield, quality and

prices of the pyrolysis liquid and of the biochar allowed outlining revenue models of functions generated by the products. It was indicated that 526 °C is the best process temperature option.

Keywords: Biochar. Fuel. Hydrogen. Pyrolysis Liquid. Organic waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático da célula vegetal. (Fonte: OLIVEIRA, 2015).....	8
Figura 2: Ilustração dos principais componentes estruturais da parede celular primária e seu provável arranjo. As microfibrilas de celulose são revestidas por hemiceluloses e as pectinas formam um gel de matriz de ligação. (Fonte: TAIZ e ZEIGER, 2004).	8
Figura 3: Arranjo das camadas funcionais da parede celular vegetal. (Fonte: RAVEN et al., 2001).	9
Figura 4: Estrutura Química da Celulose. (Fonte: Adaptado de MOHAN et al., 2006). 10	
Figura 5: Ligações de hidrogênio intra e inter-cadeias. (Fonte: SANTOS et al., 2012). 10	
Figura 6: Unidade de repetição do xiloglucano. O xiloglucano apresenta D-glicoses (G) unidas por ligações β -(1,4) e ramos de D-xilose (X) com ligações β -(1,6). (Fonte: BHALEKAR, 2013).	11
Figura 7: Estrutura das pentoses, hexoses e ácidos hexurônicos e deoxiexoses contidas nas hemiceluloses. (Fonte: MORAIS, 2005).	12
Figura 8: Estrutura esquemática da pectina. (Fonte: Adaptado de HARHOLT et al., 2010).	13
Figura 9: Estrutura parcial das pectinas como polímero formado por unidades de ácido galacturônico. (Fonte: SOUZA e NEVES, 2015).	13
Figura 10: Conformação de proteínas estruturais em forma de hélice simples. A) Átomos da cadeia principal polipeptídica com cadeias laterais dos aminoácidos truncadas e representadas por R. B) Átomos da cadeia principal com conformação hélice α . (Fonte: ALBETS, 2010). C) Representação estrutural da glicina. D) Representação estrutural da hidroxiprolina.	14
Figura 11: Principais unidades aromáticas (ácidos ferúlicos) presentes na molécula de lignina. (Fonte: SANTOS, 2001).	14
Figura 12: Estrutura dos alcoóis presentes na composição da lignina. (Fonte: BARBOSA et al., 2008).	15
Figura 13: Estrutura da molécula de lignina com seus grupos funcionais. (Fonte: GRANDA et al., 2005).	15
Figura 14: Produtos típicos formados da pirólise da biomassa. (Fonte: Adaptado de TALMADGE et al., 2014).	19
Figura 15: Principais parâmetros do processo de pirólise de biomassa.	20

Figura 16: Esquema de Unidade operando com Reator de Leito Fluidizado Borbulhante. (Fonte: Adaptado de BRIDGWATER, 2012).	24
Figura 17: Esquema de Unidade operando com Reator de Leito Fluidizado Circulante. (Fonte: Adaptado de BRIDGWATER, 2012).	25
Figura 18: Desenho esquemático do Reator Ablativo. (Fonte: Adaptado de BRIDGWATER, 2012).	26
Figura 19: Esquema de Unidade operando com Reator Ablativo. (Fonte: Adaptado de BRIDGWATER, 2003).	26
Figura 20: Reator de Cone Rotativo. (Fonte: Adaptado de JIANG et al., 2015).	27
Figura 21: Esquema de uma unidade de processamento de pirólise a vácuo. (Fonte: Adaptado de GARCÌA-PÈREZ et al., 2002).	28
Figura 22: Conceito de Reator de Leito Fixo para a pirólise de biomassa. (Fonte: Adaptado de VERMA et al., 2012).	28
Figura 23: Rendimento dos produtos em função do Método de Pirólise. (Fonte: BRIDGWATER, 2012).	32
Figura 24: Aparência visual do bio-óleo. (Fonte: VENDERBOSCH e HEERES, 2011).	44
Figura 25: Possíveis aplicações do bio-óleo de pirólise.	50
Figura 26: Bagaço de cana. A) Amostra bruta. B) Fração menor que 0,5 mm. C) Fração entre 0,5 e 1,0 mm. D) Fração entre 1,0 e 1,41 mm.	55
Figura 27: Esquema do Módulo Experimental de Pirólise.	67
Figura 28: Módulo Experimental de Pirólise.	68
Figura 29: Esquema do reator em aço inox empregado na pirólise.	68
Figura 30: Microscopia Eletrônica de Varredura do Bagaço de Cana. A) Ampliação de 40 vezes. B) Ampliação de 5000 vezes.	74
Figura 31: A) Análise Termogravimétrica do Bagaço. B) DSC do Bagaço. (Vazão de Nitrogênio de 40 mL/min).	75
Figura 32: A) Análise Termogravimétrica do Bagaço. B) DSC do Bagaço. (Taxa de Aquecimento de 10 ⁰ C/min).	76
Figura 33: Curva de DSC para a hemicelulose, a celulose e a lignina. (Fonte: Adaptado de YANG et al., 2007).	77
Figura 34: FTIR do bagaço de cana e do carvão.	79
Figura 35: Rendimento Mássico dos Produtos da Pirólise em função da Temperatura de Processo.	82

Figura 36: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do carvão em função da temperatura. Nível de significância de 0,05.....	83
Figura 37: Rendimento Mássico do Carvão versus Temperatura.	84
Figura 38: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do bio-óleo em função da temperatura. Nível de significância de 0,05.....	85
Figura 39: Rendimento Mássico do Bio-óleo versus Temperatura.	86
Figura 40: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos dos gases em função da temperatura. Nível de significância de 0,05.....	87
Figura 41: Rendimento Mássico dos Gases versus Temperatura.	88
Figura 42: Rendimento Mássico dos Produtos da Pirólise em função do Tamanho de Partículas.	89
Figura 43: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do carvão em função do tamanho de partículas. Nível de significância de 0,05.	90
Figura 44: Rendimento Mássico do Carvão versus Tamanho de Partículas.	91
Figura 45: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do bio-óleo em função do tamanho de partículas. Nível de significância de 0,05.	93
Figura 46: Rendimento Mássico do Bio-óleo versus Tamanho de Partículas.....	93
Figura 47: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos dos gases em função do tamanho de partículas. Nível de significância de 0,05.	94
Figura 48: Rendimento Mássico dos Gases versus Tamanho de Partículas.....	95
Figura 49: Rendimento Mássico dos Produtos da Pirólise em função da Taxa de Aquecimento do Reator.....	96
Figura 50: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do carvão em função da taxa de aquecimento. Nível de significância de 0,05.....	97
Figura 51: Rendimento Mássico do Carvão versus Taxa de Aquecimento do Reator... ..	98
Figura 52: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do bio-óleo em função da taxa de aquecimento. Nível de significância de 0,05.....	99
Figura 53: Rendimento Mássico do Bio-óleo versus Taxa de Aquecimento do Reator.	100
Figura 54: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos dos gases em função da taxa de aquecimento. Nível de significância de 0,05.....	101
Figura 55: Rendimento Mássico dos Gases versus Taxa de Aquecimento do Reator.	101
Figura 56: Rendimento Mássico dos Produtos da Pirólise em função da Vazão de N ₂	102

Figura 57: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do carvão em função da vazão de N ₂ . Nível de significância de 0,05.	103
Figura 58: Rendimento Mássico do Carvão versus Vazão de N ₂	104
Figura 59: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do bio-óleo em função da vazão de N ₂ . Nível de significância de 0,05.	105
Figura 60: Rendimento Mássico do Bio-óleo versus Vazão de N ₂	106
Figura 61: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos dos gases em função da vazão de N ₂ . Nível de significância de 0,05.	107
Figura 62: Rendimento Mássico dos Gases versus Vazão de N ₂	108
Figura 63: Aspecto visual do bio-óleo.....	110
Figura 64: Reologia do bio-óleo em função da temperatura de processo. A) Tensão de Cisalhamento vs Taxa de Deformação. B) Viscosidade vs Taxa de Deformação. Temperatura de 25 °C.....	113
Figura 65: Reologia do bio-óleo advindo da condição de processo de melhor rendimento. A) Tensão de Cisalhamento vs Taxa de Deformação. B) Viscosidade vs Taxa de Deformação.....	115
Figura 66: Teste Viscoelástico Dinâmico Mecânico. G' (triângulo) e G'' (estrela) vs Frequência.	116
Figura 67: Comportamento da viscosidade em função da temperatura para a taxa de deformação de 100 s ⁻¹ . Equação do tipo Arrhenius.....	117
Figura 68: Dependência da Viscosidade em relação à Umidade do Bio-óleo. Taxa de Deformação de 100 s ⁻¹ e Temperatura de 25 °C.....	118
Figura 69: Poder Calorífico Superior do Bio-óleo vs Temperatura. Parâmetros de Processo: Vazão de N ₂ de 200 mL/min, Tamanho de Partículas entre 0,5 e 1,0 mm, Rampa de Aquecimento de 10 °C/min.	119
Figura 70: Poder Calorífico Superior do Bio-óleo em função da Umidade.....	121
Figura 71: FTIR do bio-óleo.....	122
Figura 72: Frações de Bio-óleo extraídas por solventes. A) Pentano. B) Benzeno. C) Diclorometano. D) Acetato de Etila. E) Metanol.	123
Figura 73: Aspecto Visual do Carvão para diferentes condições de processo. A) Melhor rendimento em bio-óleo. B) Partículas de Bagaço < 0,5 mm. C) Partículas de Bagaço entre 0,5 e 1,0 mm. D) Partículas de Bagaço entre 1,0 e 1,4 mm.	128

Figura 74: Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão advindo do processo de melhor rendimento em bio-óleo. A) Ampliação de 100 vezes. B) Ampliação de 500 vezes. C) Ampliação de 2000 vezes. D) Ampliação de 5000 vezes.....	129
Figura 75: Microscopia Eletrônica de Varredura do Carvão em função da variação do Tamanho de Partículas do Bagaço (Ampliação de 2000 vezes). A) Partículas < 0,5 mm. B) Partículas entre 0,5 e 1,0 mm. C) Partículas entre 1,0 e 1,41 mm. Parâmetros de Processo: Temperatura de 600 °C, Vazão de N ₂ de 200 mL/min e Rampa de Aquecimento de 10 °C/min.	131
Figura 76: Microscopia Eletrônica de Varredura do Carvão em função da variação da Temperatura (Ampliação de 2000 vezes). A) 400 °C. B) 600 °C. C) 700 °C. Parâmetros de Processo: 10 °C/min, 200 mL/min de N ₂ e Partículas entre 0,5 e 1,0 mm.	132
Figura 77: Poder Calorífico Superior do Carvão vs Temperatura. Parâmetros de Processo: Vazão de N ₂ de 200 mL/min, Tamanho de Partículas entre 0,5 e 1,0 mm, Rampa de Aquecimento de 10 °C/min.	133
Figura 78: Efeito da Temperatura do processo de pirólise na composição do produto gasoso. Parâmetros de processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N ₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.....	135
Figura 79: Perfil de liberação de H ₂ durante a pirólise. Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N ₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.	137
Figura 80: Perfil de liberação de CO ₂ durante a pirólise. Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N ₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.	137
Figura 81: Perfil de liberação de CO durante a pirólise. Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N ₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.	138
Figura 82: Perfil de liberação de CH ₄ durante a pirólise. Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N ₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.	139
Figura 83: Perfil de liberação de C ₂ H ₆ durante a pirólise. Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N ₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.	140
Figura 84: Perfil de liberação de C ₂ H ₄ durante a pirólise. Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N ₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.	140
Figura 85: Volume de Gases produzidos no processo pirolítico (réplicas e CNTP). Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N ₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.	141

Figura 86: Vazões totais dos gases detectadas pelo Bolhometro e calculadas pelos resultados da Cromatografia Gasosa (CNTG). Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N ₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.	142
Figura 87: Rendimento dos Produtos da Pirólise em função da Temperatura de Processo. Parâmetros de Processo: 10 °C/min, 200 mL/min de N ₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.....	144
Figura 88: Esquema da Curva de Possibilidade dos Produtos: Combinação ótima dos Rendimentos em Bio-óleo (L ₁) e Carvão (C ₁) relativa aos preços fixos dos mesmos (P _L e P _C).	145
Figura 89: Curva de Possibilidade dos Produtos advinda dos modelos estimados.	146
Figura 90: Temperaturas Ótimas estimadas a partir da relação de preços do carvão e do bio-óleo (P _C /P _L).	147
Figura 91: Receita, rendimentos e preços (variáveis) estimados para os produtos da pirólise.	150
Figura 92: Comportamento dos Resíduos para o rendimento do carvão em função do fator temperatura.....	179
Figura 93: Comportamento dos Resíduos para o rendimento do bio-óleo em função do fator temperatura.....	180
Figura 94: Comportamento dos Resíduos para o rendimento dos gases de pirólise em função do fator temperatura.....	182
Figura 95: Comportamento dos Resíduos para o rendimento do carvão em função do fator tamanho de partículas.....	184
Figura 96: Comportamento dos Resíduos para o rendimento do bio-óleo em função do fator tamanho de partículas.....	186
Figura 97: Comportamento dos Resíduos para o rendimento dos gases de pirólise em função do fator tamanho de partículas.....	188
Figura 98: Comportamento dos Resíduos para o rendimento carvão em função do fator taxa de aquecimento.	190
Figura 99: Comportamento dos Resíduos para o rendimento em bio-óleo em função do fator taxa de aquecimento.....	192
Figura 100: Comportamento dos Resíduos para o rendimento em gases em função do fator taxa de aquecimento.....	194
Figura 101: Comportamento dos Resíduos para o rendimento do carvão em função do fator vazão de nitrogênio.	196

Figura 102: Comportamento dos Resíduos para o rendimento em bio-óleo em função do fator vazão de nitrogênio.	198
Figura 103: Comportamento dos Resíduos para o rendimento em gases em função do fator vazão de nitrogênio.	200

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química de diferentes tipos de biomassa.	7
Tabela 2: Tipos de Reatores de Pirólise e suas características. (Fonte: Adaptado de BRIDGWATER, 2009).	23
Tabela 3: Métodos de Pirólise e suas características. (Fonte: Adaptado de MOHAN et al., 2006 e BRIDGWATER, 2012).	30
Tabela 4: Condições de pirólise e de ativação para a obtenção do carvão ativado.	35
Tabela 5: Características de carvões ativados advindos de diferentes processos.	36
Tabela 6: Ácidos e Açúcares identificados em Líquidos de Pirólise. (Fonte: Adaptado de OASMAA e PEACOCKE, 2001; LEHTO et al., 2013; TSAI et al., 2006; MULLEN et al., 2010; ZHANG et al., 2014; GARCÌA-PÈREZ et al., 2002).	40
Tabela 7: Álcoois, Aldeídos, Éteres, Ésteres, Furanos, Piranos e outros compostos identificados em Líquidos de Pirólise. (Fonte: Adaptado de OASMAA e PEACOCKE, 2001; LEHTO et al., 2013; TSAI et al., 2006; MULLEN et al., 2010; ZHANG et al., 2014; GARCÌA-PÈREZ et al., 2002).	41
Tabela 8: Compostos Fenólicos identificados em Líquidos de Pirólise. (Fonte: Adaptado de OASMAA e PEACOCKE, 2001; LEHTO et al., 2013; TSAI et al., 2006; MULLEN et al., 2010; ZHANG et al., 2014; GARCÌA-PÈREZ et al., 2002).	42
Tabela 9: Cetonas identificadas em Líquidos de Pirólise. (Fonte: Adaptado de OASMAA e PEACOCKE, 2001; LEHTO et al., 2013; TSAI et al., 2006; MULLEN et al., 2010; ZHANG et al., 2014; GARCÌA-PÈREZ et al., 2002).	43
Tabela 10: Padrão D 7544 da ASTM para líquidos de pirólise empregados em queimadores.	44
Tabela 11: Condições da Análise Termogravimétrica.	61
Tabela 12: Ordem de realização dos experimentos com tempo de manutenção na temperatura final de 1,5 horas.	69
Tabela 13: Propriedades do Bagaço de Cana.	72
Tabela 14: Frequências de Absorção dos Grupos Funcionais presentes no Bagaço de Cana.	79
Tabela 15: ANOVA do rendimento em carvão em função dos níveis de temperatura com nível de significância de 0,05.	83
Tabela 16: ANOVA do rendimento em bio-óleo em função dos níveis de temperatura com nível de significância de 0,05.	85

Tabela 17: ANOVA do rendimento em bio-óleo em função dos níveis de temperatura com nível de significância de 0,05.	87
Tabela 18: ANOVA do rendimento em carvão em função dos níveis de tamanho de partículas com significância de 0,05.....	90
Tabela 19: ANOVA do rendimento em bio-óleo em função dos níveis de tamanho de partículas com significância de 0,05.....	92
Tabela 20: ANOVA do rendimento em gases em função dos níveis de tamanho de partículas com significância de 0,05.....	94
Tabela 21: ANOVA do rendimento em carvão em função dos níveis de taxa de aquecimento com significância de 0,05.....	97
Tabela 22: ANOVA do rendimento em bio-óleo em função dos níveis de taxa de aquecimento com significância de 0,05.....	98
Tabela 23: ANOVA do rendimento em gases em função dos níveis de taxa de aquecimento com significância de 0,05.....	100
Tabela 24: ANOVA do rendimento em carvão em função dos níveis de vazão de N ₂ com significância de 0,05.	103
Tabela 25: ANOVA do rendimento em bio-óleo em função dos níveis de vazão de N ₂ com significância de 0,05.	105
Tabela 26: ANOVA do rendimento em gases em função dos níveis de taxa de aquecimento com significância de 0,05.....	106
Tabela 27: Características para o bio-óleo advindo da condição de melhor rendimento.	109
Tabela 28: Resultados dos Parâmetros estimados pela Regressão do PCS do Bio-óleo em relação à Temperatura de Processo.....	120
Tabela 29: Resultados dos Parâmetros estimados pela Regressão do PCS do Bio-óleo em relação à Umidade.	121
Tabela 30: FTIR para o bio-óleo advindo do melhor rendimento.	122
Tabela 31: Composição Química do Bio-óleo.	124
Tabela 32: Resultados da caracterização do carvão. Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N ₂ e tamanho de partículas compreendido entre 0,5 e 1,0 mm.	127
Tabela 33: Área Específica do Carvão em função da variação do tamanho de partículas do bagaço. Parâmetros de Processo: Temperatura de 600 °C, Vazão de N ₂ de 200 mL/min e Rampa de Aquecimento de 10 °C/min.....	130

Tabela 34: Área Específica do Carvão em função da Temperatura. Parâmetros de Processo: 10 °C/min, 200 mL/min de N ₂ e Partículas entre 0,5 e 1,0 mm.	130
Tabela 35: Resultados dos Parâmetros estimados pela Regressão do PCS do Carvão em relação à Temperatura de Processo.	134
Tabela 36: Efeito da Temperatura da pirólise na produção de gás de síntese (H ₂ + CO) e na relação H ₂ /CO. Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N ₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.	136
Tabela 37: Resultados dos Parâmetros estimados para Regressão dos Rendimentos dos Produtos em relação à Temperatura.	144
Tabela 38: Preços Comerciais do Óleo Cru e do Carvão Mineral.	149
Tabela 39: Parâmetros dos modelos das relações entre P _L e P _C e a temperatura de pirólise.	149
Tabela 40: Rendimentos, receitas e temperaturas ótimas segundo os modelos econômicos adotados.	151
Tabela 41: Testes de igualdade de variância para o rendimento do bio-óleo em função da temperatura com nível de significância de 0,05.	178
Tabela 42: Testes de igualdade de variância para o rendimento do bio-óleo em função da temperatura com nível de significância de 0,05.	181
Tabela 43: Testes de igualdade de variância para o rendimento em gases em função da temperatura com nível de significância de 0,05.	183
Tabela 44: Testes de igualdade de variância para o rendimento em carvão em função do tamanho de partículas com nível de significância de 0,05.	185
Tabela 45: Testes de igualdade de variância para o rendimento em bio-óleo em função do tamanho de partículas com nível de significância de 0,05.	187
Tabela 46: Testes de igualdade de variância para o rendimento em gases em função do tamanho de partículas com nível de significância de 0,05.	189
Tabela 47: Testes de igualdade de variância para o rendimento em carvão em função da taxa de aquecimento com nível de significância de 0,05.	191
Tabela 48: Testes de igualdade de variância para o rendimento em bio-óleo em função da taxa de aquecimento com nível de significância de 0,05.	193
Tabela 49: Testes de igualdade de variância para o rendimento em gases em função da taxa de aquecimento com nível de significância de 0,05.	195
Tabela 50: Testes de igualdade de variância para o rendimento em carvão em função da vazão de N ₂ com nível de significância de 0,05.	197

Tabela 51: Testes de igualdade de variância para o rendimento em bio-óleo em função da vazão de N ₂ com nível de significância de 0,05.	199
Tabela 52: Testes de igualdade de variância para o rendimento em gases em função da vazão de N ₂ com nível de significância de 0,05.	201

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Combustão completa e incompleta de hidrocarbonetos.	17
Quadro 2: Reações envolvidas nos processos de gaseificação.	18

NOMENCLATURA

AOAC	Associação Oficial de Química Analítica
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	Associação Americana para Testes e Materiais
ATG	Análise Termogravimétrica
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CG-EM	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
FDA	Fibra em Detergente Ácido
FDN	Fibra em Detergente Neutro
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
GL	Graus de Liberdade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Opep	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PCS	Poder Calorífico Superior
pH	Potencial Hidrogeniônico
Proálcool	Programa Nacional do Alcool
QM	Quadrado Médio
SQ	Soma de Quadrados
UDOP	União dos Produtores de Bioenergia
UNICA	União da Indústria de Cana de Açúcar

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
CAPÍTULO II.....	4
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO	4
2.1 Panorama Histórico da Indústria Sucroalcooleira no Brasil	4
2.2 Biomassa	6
2.2.1 Composição da Biomassa.....	7
2.2.2 Composição do Bagaço de Cana	16
2.3 Degradação Térmica	16
2.3.1 Combustão.....	16
2.3.2 Gaseificação.....	17
2.3.3 Liquefação	18
2.3.4 Pirólise.....	18
2.4 Carvão	33
2.5 Bio-óleo.....	37
2.5.1 Natureza Química do Bio-óleo.....	38
2.5.2 Propriedades Físicas do Bio-óleo	43
2.5.3 Aplicações do Bio-óleo	49
2.6 Gases de Pirólise	52
CAPÍTULO III	55
MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 Materiais.....	55
3.2 Métodos.....	56
3.2.1 Determinação do Teor de Umidade do Bagaço.....	56
3.2.2 Determinação do Teor de Cinzas.....	56
3.2.3 Determinação da Fração de Matéria Volátil e do Conteúdo Carbonáceo Fixo.....	57

3.2.4	Determinação da Densidade	57
3.2.5	Determinação da Fibra em Detergente Neutro (FDN) do Bagaço	58
3.2.6	Determinação da Fibra em Detergente Ácido (FDA) do Bagaço.....	59
3.2.7	Determinação de Lignina do Bagaço.....	59
3.2.8	Análise Termogravimétrica (ATG) com Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	60
3.2.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
3.2.10	Análise Elementar (CHNS)	61
3.2.11	Cálculo do Rendimento Mássico dos Produtos	61
3.2.12	Determinação do Teor de Água do Bio-óleo.....	62
3.2.13	Reologia do Bio-óleo.....	62
3.2.14	Determinação do pH do Bio-óleo	62
3.2.15	Determinação da Acidez do Bio-óleo.....	63
3.2.16	Determinação do Poder Calorífico	63
3.2.17	Determinação do Ponto de Flash do Bio-óleo	63
3.2.18	Determinação do Teor de Sólidos do Bio-óleo	63
3.2.19	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). 64	
3.2.20	Fracionamento do Bio-óleo por meio de Solventes.....	64
3.2.21	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (CG-EM) do Bio-óleo	65
3.2.22	Cromatografia Gasosa (CG) dos Gases não Condensáveis	65
3.2.23	Análise Textural do Carvão.....	66
3.2.24	Pirólise do Bagaço de Cana	66
3.2.25	Análise de Variância (ANOVA) e Teste de Tukey	70
CAPÍTULO IV		72
RESULTADOS E DISCUSSÕES		72
4.1	Caracterização do Bagaço de Cana.....	72
4.1.1	Análise Termogravimétrica do Bagaço	75
4.1.2	Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ..	78
4.2	Efeito dos Níveis de Temperatura nos Rendimentos	81
4.2.1	Rendimento do Carvão	81
4.2.2	Rendimento do Bio-óleo.....	84
4.2.3	Rendimento dos Gases.....	86

4.3 Efeito do Tamanho das Partículas nos Rendimentos	88
4.3.1 Rendimento do Carvão	89
4.3.2 Rendimento do Bio-óleo.....	92
4.3.3 Rendimento dos Gases.....	94
4.4 Efeito dos Níveis de Taxa de Aquecimento nos Rendimentos	95
4.4.1 Rendimento do Carvão	96
4.4.2 Rendimento do Bio-óleo.....	98
4.4.3 Rendimento dos Gases.....	100
4.5 Efeito dos Níveis de Vazão de Nitrogênio nos Rendimentos	102
4.5.1 Rendimento do Carvão	103
4.5.2 Rendimento do Bio-óleo.....	104
4.5.3 Rendimento dos Gases.....	106
4.6 Caracterização do Bio-óleo de Pirólise	108
4.6.1 Caracterização Física do Bio-óleo.....	108
4.6.2 Caracterização Química do Bio-óleo.....	121
4.7 Caracterização do Biocarvão.....	127
4.8 Caracterização dos Gases de Pirólise	134
4.9 Influência da Temperatura na Receita gerada pelos Produtos da Pirólise	143
CAPÍTULO V	152
CONSIDERAÇÕES FINAIS	152
5.1 CONCLUSÕES.....	152
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	156
REFERÊNCIAS	157
APÊNDICES	174
APÊNDICE A - 1: Resultados do Efeito da Temperatura no Rendimento dos Produtos da Pirólise.	174
APÊNDICE A - 2: Resultados do Efeito do Tamanho das Partículas no Rendimento dos Produtos da Pirólise.....	175
APÊNDICE A - 3: Resultados do Efeito da Taxa de Aquecimento no Rendimento dos Produtos da Pirólise.	176

APÊNDICE A - 4: Resultados do Efeito da Vazão de Nitrogênio no Rendimento dos Produtos da Pirólise.	177
APÊNDICE B - 1: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Temperatura no Rendimento Mássico de Carvão.	178
APÊNDICE B - 2: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Temperatura no Rendimento Mássico do Bio-óleo.	180
APÊNDICE B - 3: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Temperatura no Rendimento Mássico dos Gases de Pirólise. .	182
APÊNDICE B - 4: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos do Tamanho de Partículas no Rendimento Mássico do Carvão. ..	184
APÊNDICE B - 5: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos do Tamanho de Partículas no Rendimento Mássico do Bio-óleo.	186
APÊNDICE B - 6: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos do Tamanho de Partículas no Rendimento Mássico dos Gases....	188
APÊNDICE B - 7: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Taxa de Aquecimento no Rendimento Mássico do Carvão.....	190
APÊNDICE B - 8: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Taxa de Aquecimento no Rendimento Mássico do Bio-óleo. .	192
APÊNDICE B - 9: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Taxa de Aquecimento no Rendimento Mássico dos Gases.	194
APÊNDICE B - 10: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Vazão de Nitrogênio no Rendimento Mássico do Carvão.....	196
APÊNDICE B - 11: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Vazão de Nitrogênio no Rendimento Mássico do Bio-óleo. ...	198
APÊNDICE B - 12: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Vazão de Nitrogênio no Rendimento Mássico dos Gases.	200
APÊNDICE C - 1: Cromatograma da Fração de Bio-óleo Solúvel em Pentano.	202
APÊNDICE C - 2: Cromatograma da Fração de Bio-óleo Solúvel em Benzeno.	203
APÊNDICE C - 3: Cromatograma da Fração de Bio-óleo Solúvel em Diclorometano.	204

APÊNDICE C - 4: Cromatograma da Fração de Bio-óleo Solúvel em Acetato de Etila.....	205
APÊNDICE C - 5: Cromatograma da Fração de Bio-óleo Solúvel em Metanol.....	206
APÊNDICE D - 1: FRAÇÕES MOLARES DOS GASES (1º ENSAIO).....	207
APÊNDICE D - 2: FRAÇÕES MOLARES DOS GASES (2º ENSAIO).....	208
APÊNDICE D - 3: VAZÕES (mL/min) DOS GASES (1º ENSAIO).....	209
APÊNDICE D - 4: VAZÕES (mL/min) DOS GASES (2º ENSAIO).....	210

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O presente século demonstra, sem sombra de dúvidas, um incessante crescimento populacional. As repetidas crises mundiais que alardeiam as nações, em sentido geral, estão ligadas à escassez de vários recursos, especialmente da água potável, de alimentos e de fontes de energia. Neste contexto, a união do conhecimento técnico adquirido pelos diversos ramos do conhecimento com os recentes resultados de pesquisas e de avanços tecnológicos no campo de energias renováveis, principalmente nas áreas relacionadas à degradação térmica, fornece um grande nicho a ser explorado, especialmente no que se refere ao aproveitamento de uma matéria-prima presente em grande abundância como é o caso da biomassa lignocelulósica.

A dúvida quanto à eficácia futura no abastecimento de todas as atividades requerentes de energia, incluindo meios de transporte, aplicações industriais e abastecimento de comércios, meios de serviços e residências, entre outros, é permanente. A situação momentânea manifesta, sistematicamente, uma dependência massificada de fontes não renováveis de energia, sobretudo dos combustíveis fósseis. Diante disso, surge uma busca acentuada por opções energéticas que assumam não só o compromisso de não esgotamento de suas reservas, ou seja, fontes renováveis de energia; mas que, ao mesmo tempo, sejam economicamente praticáveis e respeitem todos os esforços ligados à proteção ambiental e ao desenvolvimento sustentável.

A degradação térmica da biomassa para a obtenção de energia e carvão apresenta inúmeras vantagens. No que tange ao meio ambiente, é evidente que a disseminação do uso de combustíveis produzidos a partir da biomassa acarretará na diminuição da dependência de fontes não renováveis de energia, na neutralidade de dióxido de carbono emitido para a atmosfera durante a queima dos combustíveis, e na disposição final de resíduos de indústrias, de colheitas, de florestas, de lodo de esgoto, de estrume de porco e de algas, entre outros. Do ponto de vista técnico e econômico, a conversão da biomassa possui um amplo quadro de possibilidades quando integrada a plantas industriais geradoras de resíduos. Esta opção torna exequível a otimização energética e econômica das etapas de formação e de utilização dos vários produtos e subprodutos (SOLANTAUSTA et al., 2012; OASMAA et al., 2010a; MEIER et al.,

2013; HAMEED et al., 2007). Desse modo, firmados os passos da viabilidade técnica, abre-se caminho para um vasto proveito econômico, comportando, dessa maneira, a diminuição da dependência do petróleo, essencialmente o estrangeiro (MOHAN et al., 2006), e a baixa dos custos praticados pelas indústrias empregadoras de carvão ativado (DIAS et al., 2007).

Atualmente existem vários processos de degradação térmica da biomassa para que esta possa ser utilizada principalmente na produção de energia. Os tipos mais comuns de processos de conversão termoquímicos podem ser representados por combustão, gaseificação, hidrogenação, liquefação e pirólise. Em todos estes casos, compostos com moléculas mais longas e pesadas são quebrados em moléculas menores e mais leves; mas, por seu alto grau de possibilidades de produtos e subprodutos, a pirólise é a área que tem despertado maior atenção dos pesquisadores.

A pirólise consiste no processo de decomposição termoquímica da biomassa em atmosfera inerte. Este tipo de processo resulta na transformação da biomassa em 3 frações principais: líquido de pirólise, carvão que posteriormente pode ser queimado, ativado ou empregado em técnicas de melhoramento de solos (KUPPENS et al., 2014; MULLEN et al., 2010) e gases (óxidos de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos). É importante ressaltar que tanto o rendimento quanto as características químicas e físicas do bio-óleo, do carvão e dos gases gerados a partir do processo pirolítico estão intimamente ligados às variáveis de processo (umidade da biomassa, tamanho das partículas, pré-tratamento, configurações do reator, fornecimento de calor, transferência de calor, taxa de aquecimento, temperatura de reação e tempo de residência do vapor formado) (MOHAN et al., 2006).

Também chamado de bio-óleo, o líquido de pirólise é formado por meio da condensação rápida dos compostos voláteis liberados durante a degradação térmica da hemicelulose, da celulose e da lignina presentes em sua matéria-prima formadora. A composição química do líquido de pirólise determina sua qualidade e conseqüentemente suas propriedades físicas e seu comportamento durante estocagem, manuseio e combustão.

Pelo fato de o processo de pirólise ocorrer a altas temperaturas e de maneira bastante rápida, o bio-óleo apresenta muita instabilidade físico-química. Logo, para ser empregado como combustível líquido, o bio-óleo precisa romper uma série de barreiras técnicas e de mercado e se adequar a especificações e normas de qualidade (SOLANTAUSTA et al., 2012; GARCÌA-PÈREZ et al., 2002) que estão diretamente

relacionadas às suas características (pH, viscosidade, homogeneidade, teor de água, poder calorífico, acidez, entre outros).

Contudo, diante do que foi exposto até o momento e considerando que no ano de 2014 as usinas de açúcar e álcool conjuntamente ofertaram no mercado mais de 186 milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar (UDOP, 2015), este trabalho visou: estudar a influência de parâmetros (temperatura final de processo, rampa de aquecimento do reator, vazão de nitrogênio e tamanho de partículas) no processo de produção de bio-óleo, carvão e gases por meio da pirólise do bagaço de cana em um reator de leito fixo; e avaliar as propriedades físicas e químicas destes produtos. Para isso, esta pesquisa se apoiou nos seguintes passos:

- i) Caracterização do bagaço por meio de suas análises termogravimétrica, imediata e elementar e da determinação de seus grupos funcionais, de sua morfologia, de seu poder de queima, de sua densidade e de sua composição química referente ao teor de celulose, hemicelulose e lignina;
- ii) Projeto e desenvolvimento de um módulo de degradação térmica munido de um reator de leito fixo e um sistema de captação do líquido de pirólise e de exaustão dos gases gerados;
- iii) Experimentação, análise e caracterização de melhores condições reacionais para obtenção de uma maior fração mássica de bio-óleo dentre os produtos resultantes;
- iv) Caracterização do bio-óleo quanto ao poder de queima, teor de água, teor de sólidos, teor de cinzas, teor de enxofre, densidade, pH, acidez, ponto de *flash*, ao estudo reológico e à composição química;
- v) Caracterização do biocarvão quanto às análises imediata e elementar, à densidade, à textura, à morfologia e ao poder calorífico;
- vi) Caracterização qualitativa e quantitativa dos principais gases não condensáveis gerados no processo;
- vii) Estudo da influência da temperatura na receita gerada pelo líquido de pirólise e pelo carvão.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO

2.1 Panorama Histórico da Indústria Sucroalcooleira no Brasil

A história do álcool no Brasil começou em 1532 no reinado de D. João III em Portugal e por meio de Martim Affonso de Souza que trouxe a primeira muda de cana-de-açúcar (considerada uma especiaria na Europa) da Ilha Madeira e iniciou seu cultivo dando origem ao primeiro engenho brasileiro na Capitania de São Vicente (UDOP, 2015a). A planta foi instituída no país visando ser um elemento de exploração do vasto território que até aquele momento não possuía importância econômica para a metrópole, transformando-se no alicerce da colonização portuguesa no Brasil entre os séculos XVI e XVII, principalmente no Nordeste, especialmente nos litorais pernambucano e baiano (OBERSTEINER, 2015; SANTANA, 2015).

A prosperidade da produção de açúcar no Brasil, especialmente com o desenvolvimento dos engenhos, chamou a atenção dos holandeses que invadiram Pernambuco por volta de 1630 e passaram a cultivar a cana-de-açúcar no país até a sua expulsão para as Antilhas. Com o aprendizado adquirido no Brasil, os Holandeses consolidaram uma indústria açucareira forte, que acabou com o monopólio brasileiro e passou a dominar o mercado europeu no século XVIII. Com isso, ocorreu o fim do ciclo da cana-de-açúcar no Brasil, especialmente com o surgimento de uma nova atividade econômica de exploração conhecida como o ciclo do ouro (SANTANA, 2015).

Muito tempo depois, no Rio de Janeiro, em 1930, em decorrência da Grande Depressão de 1929, a produção de cana tomou novos horizontes com o governo de Vargas. Várias medidas foram tomadas, objetivando transformar a matéria prima em um bem de consumo de massa, particularmente no álcool combustível. Determinada pelo decreto nº 19.717 de 1931, a obrigação da adição de 5% de álcool à gasolina possibilitou o desenvolvimento da nação que naquela época contava apenas com gasolina importada. Esta ação permitiu às usinas desviarem parte da cana que até aquele momento eram aplicadas apenas na produção de açúcar, para a produção direta de álcool. Este movimento também contribuiu de maneira significativa para o desenvolvimento técnico do setor (MOREIRA, 2015).

Em decorrência da crise do Petróleo causada pela Guerra do Yom Kippur, quando a Síria e o Egito atacaram Israel em 1973, a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (Opep) cortou o fornecimento do óleo pra os Estados Unidos e a Europa, fazendo com que seu preço disparasse (UDOP, 2015b). Com vistas nesta crise energética, o governo brasileiro, em 1975, criou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool). Este programa, com grandes investimentos do Banco Mundial, ampliou a área de ação da indústria açucareira no Brasil, possibilitando o aumento da área plantada de cana e a implantação de destilarias de etanol.

Após a segunda crise do petróleo, durante a revolução iraniana em 1979, houve o desenvolvimento do primeiro motor movido a etanol hidratado (Fiat 147) no país e o Brasil atingiu a produção de 1,5 bilhão de litros do combustível (UDOP, 2015b). Em 1986 os carros movidos a etanol vendidos pelas montadoras no Brasil já superavam o patamar de 96 % (GORDINHO, 2010).

Em 1986 começou a fase de estagnação do Proálcool, em que as usinas brasileiras começaram a ter prejuízos, principalmente em decorrência da redução do preço e da estabilização do petróleo no mercado internacional, e da suspensão de incentivos por parte do governo (UDOP, 2015b; GORDINHO, 2010). Por fim, a partir de 1988, a escassez de recursos públicos, a acentuação da inflação no país e a descentralização da política sucroalcooleira culminaram na crise de abastecimento de 1989 (GORDINHO, 2010).

Em 1993, depois de várias tentativas governamentais de recuperação do setor, tanto dos carros movidos a álcool como da produção sucroalcooleira; a instituição da obrigatoriedade da mistura de 20 a 25 % de álcool na gasolina, trouxe novas perspectivas para a reorganização das usinas (GORDINHO, 2010). Em março de 2003, a Volkswagen lançou o primeiro carro Total Flex, o que correspondeu ao ponto alto da história do etanol, sendo iniciada uma nova onda de crescimento no setor sucroalcooleiro (UDOP, 2015b; GORDINHO, 2010).

Em 2005 entrou em vigor o protocolo de Kyoto, que favoreceu o uso do álcool frente à gasolina e vários governos começaram a adotar políticas públicas de incentivo ao emprego de álcool (GORDINHO, 2010). Em decorrência disso, em 2013, de acordo com estudo do Sindipeças, 47 % dos veículos da frota nacional poderiam ser abastecidos com álcool ou gasolina ou mistura de ambos (NOVACANA, 2013). Desse modo, a produção deste combustível atingiu grandes patamares na economia brasileira (28.394.000 m³ de álcool na safra de 2014/2015) (UNICA, 2016b), aumentou

significativamente a área de cultivo de cana-de-açúcar (10.870.647 hectares em 2015) (UNICA, 2016a) e gerou uma oferta de bagaço no mercado de mais de 186 milhões de toneladas no ano de 2014 (UDOP, 2014).

2.2 Biomassa

A biomassa é um material de origem orgânica (animal ou vegetal) que consiste em biopolímeros formados principalmente por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio e dependendo do caso pode apresentar traços de enxofre. Este tipo de material faz parte da história da humanidade como fonte energética desde o surgimento da civilização, principalmente pelo emprego da lenha para fazer o fogo.

Inúmeras vantagens são relatadas por pesquisas que utilizam a pirólise da biomassa para a obtenção de energia e carvão. No que tange ao meio ambiente, é evidente que a disseminação do uso de combustíveis produzidos a partir da biomassa acarretará na diminuição da dependência de fontes não renováveis de energia; na neutralidade de dióxido de carbono emitido para a atmosfera durante a queima dos combustíveis, ocasionada por meio da incorporação do mesmo nos processos fotossintéticos das plantas; na diminuição da emissão de gases poluentes (CH_4 , NO_x e SO_x) (VASSILEV et al., 2010) e na disposição final de resíduos de indústrias (madeira tratada), de colheitas (palhas especialmente) (BIBRZYCKI et al., 2014), de florestas (OASMAA et al., 2010), de lodo de esgoto (PARK et al., 2010), de estrume de porco (KUPPENS et al., 2014) e de algas (RIZZO et al., 2014), dentre tantos outros materiais.

Do ponto de vista técnico e econômico, o emprego da biomassa no desenvolvimento de combustíveis pode trazer a diversificação da cadeia de suprimentos de energia, a revitalização rural com a criação de novos empregos, a utilização e a recuperação de terras degradadas e a produção de adsorventes, fertilizantes, agentes neutralizantes e materiais de construção (VASSILEV et al., 2010). Explorando os trabalhos de Solantausta et al. (2012), Oasmaa et al. (2010), Meier et al. (2013) e Hameed et al. (2007), é possível notar que a conversão da biomassa possui um amplo quadro de possibilidades quando integrada a plantas industriais geradoras de resíduos, pois torna exequível a otimização energética e econômica das etapas de formação e de utilização dos vários produtos e subprodutos, possui um baixo custo de operação, facilidade de armazenamento e transporte e alta eficiência energética. Portanto, firmados os passos da viabilidade técnica, abre-se caminho para um vasto proveito

econômico, comportando, dessa maneira, a diminuição da dependência do petróleo, essencialmente o estrangeiro (MOHAN et al., 2006), e a baixa dos custos praticados pelas indústrias empregadoras de carvão ativado (DIAS et al., 2007).

2.2.1 Composição da Biomassa

A composição química da biomassa é bastante complexa e diverge consideravelmente dos combustíveis comumente utilizados. A presença de um alto teor de oxigênio na matriz polimérica da biomassa vegetal faz com que o óleo produzido a partir de sua degradação térmica seja quimicamente muito diferente dos combustíveis convencionais. Diante desse quadro, é importante mencionar que a estrutura química da madeira e das diversas categorias de resíduos agrícolas é formada sobremaneira por carboidratos poliméricos e oligoméricos, pela lignina, por extratos orgânicos e por minerais inorgânicos (VASSILEV et al., 2012); sendo que a quantidade de cada composto varia segundo os tipos de plantas conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química de diferentes tipos de biomassa.

Material	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)	Referência
Bagaço de Cana	25	50	25	VIEIRA et al., 2007
Espigas de Milho	38	30	3	MULLEN et al., 2010
Palha de Milho	29	48	6	MULLEN et al., 2010
Palha de Legume	34	28	34	LI et al., 2004
Semente de Damasco	21	22	51	LI et al., 2004

A unidade básica que compõe as algas e os resíduos vegetais (biomassa) e que oferece resistência e proteção às suas células é denominada parede celular vegetal (Figura 1). Esta organela, além de atuar como envoltório extracelular e estar presente em todos os vegetais; apresenta grande complexidade e é constituída principalmente por vários polímeros, sendo que os polissacarídeos podem atingir até 90% de sua composição (KERBAUY, 2012). Os açúcares que compõem a parede celular vegetal estão ilustrados na Figura 2 e são essencialmente a celulose, as hemiceluloses e as pectinas.

A parede celular apresenta-se arranjada em várias camadas funcionais conforme mostrado na Figura 3. O estrato mais externo é chamado de parede primária e é recoberto pela lamela média, estrutura esta que é rica em pectinas que contribuem para

a união das paredes primárias adjacentes. Além disso, a parede celular primária é formada por microfibrilas de celulose presentes em uma matriz amorfa e hidratada de hemiceluloses, glicoproteínas e pectinas (Figura 2).

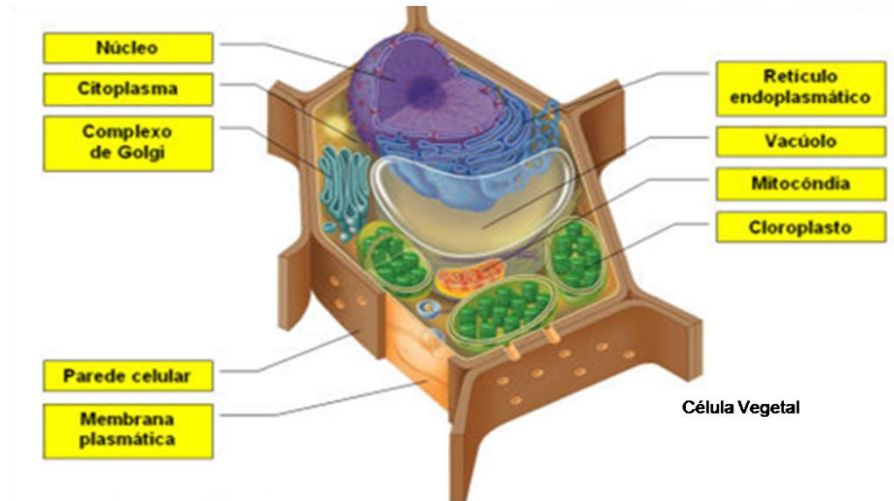


Figura 1: Desenho esquemático da célula vegetal. (Fonte: OLIVEIRA, 2015)

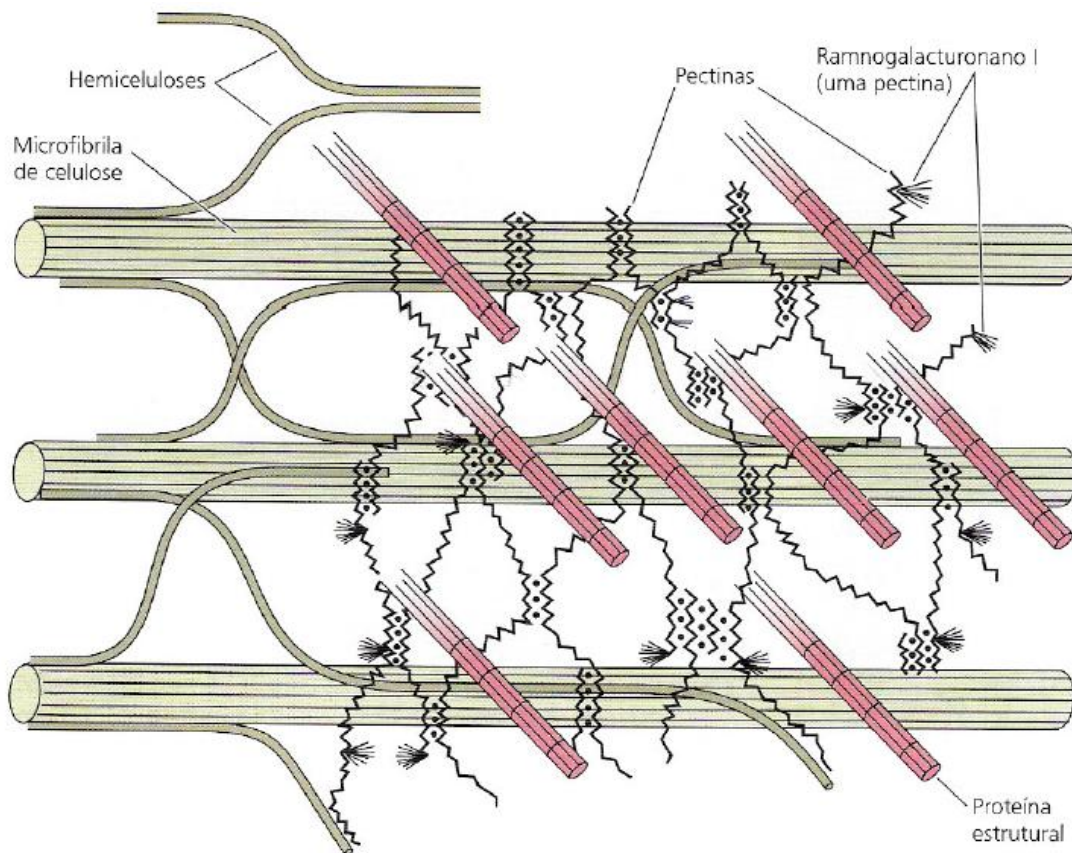


Figura 2: Ilustração dos principais componentes estruturais da parede celular primária e seu provável arranjo. As microfibrilas de celulose são revestidas por hemiceluloses e as pectinas formam um gel de matriz de ligação. (Fonte: TAIZ e ZEIGER, 2004).

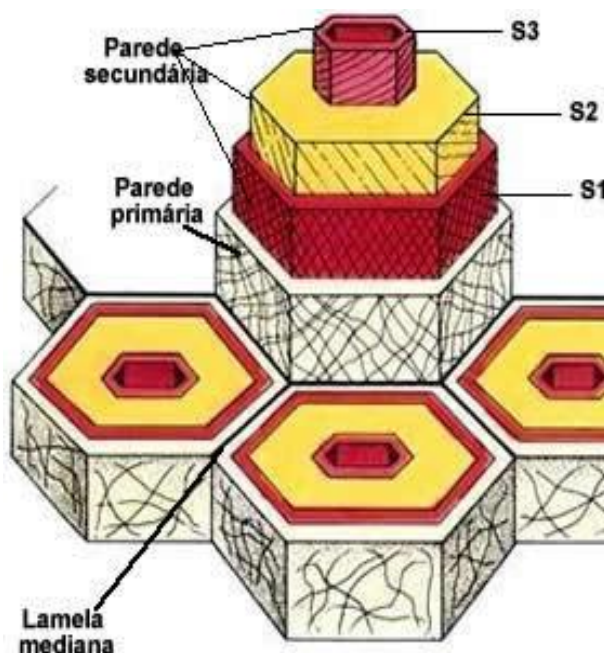


Figura 3: Arranjo das camadas funcionais da parede celular vegetal. (Fonte: RAVEN et al., 2001).

O papel das hemiceluloses é o de interligar as microfibrilas de celulose, e a função dos fenilpropanóides e das proteínas é de fornecer amarrações covalentes adicionais entre os polímeros. Ainda, pode-se dizer que há inúmeras células (principalmente as especializadas) que apresentam uma parede celular secundária mais espessa e mais rígida. Contudo, esta estrutura é formada após o cessar do crescimento da célula e da parede primária, e seus principais componentes são a celulose, as hemiceluloses e a lignina (VASSILEV et al., 2012; MOHAN et al., 2006).

Principal componente da parede celular vegetal, a celulose é um polissacarídeo formado sobremaneira por unidades de glicoses, por isso de ser classificada como um glucano. Este açúcar é um polímero linear de alto peso molecular em que glicoses são unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1,4). A unidade básica repetitiva que constitui o polímero de celulose é formada pela ligação de dois anidridos de glicose é chamada de celobiose e está ilustrada na Figura 4 (TAIZ e ZEIGER, 2013; MOHAN et al., 2006).

O fato de as moléculas de celulose ser lineares decorre da disposição de cada molécula de glicose, as quais estão orientadas em um ângulo de rotação de 180° com as moléculas vizinhas (Figura 5). Dessa forma, as moléculas de celulose ficam arranjadas antiparalelamente entre si, possibilitando que as hidroxilas das moléculas de glicose que as compõem formem um grande número de ligações de hidrogênio e forças

de van der Waals, excluindo a água e dando origem a um complexo cristalino extremamente compacto e desidratado chamado de microfibrila (Figura 2). Por sua vez, estas estruturas resistem a grandes forças de tensão (equivalente à do aço) (TAIZ e ZEIGER, 2013), além de fornecerem sustentação e limitarem ataques tanto por hidratação quanto por enzimas (KERBAUY, 2012).

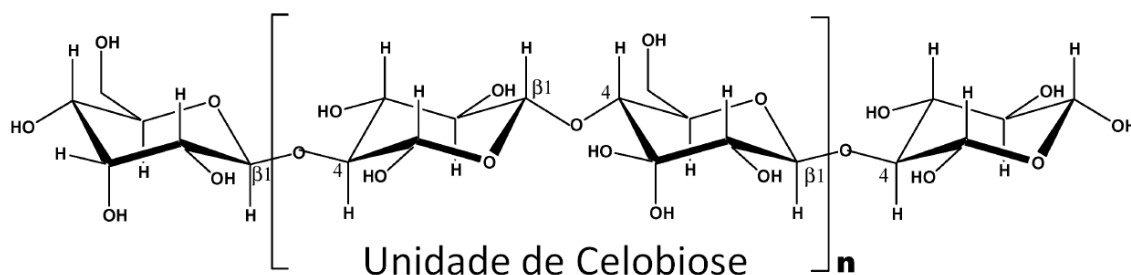


Figura 4: Estrutura Química da Celulose. (Fonte: Adaptado de MOHAN et al., 2006).

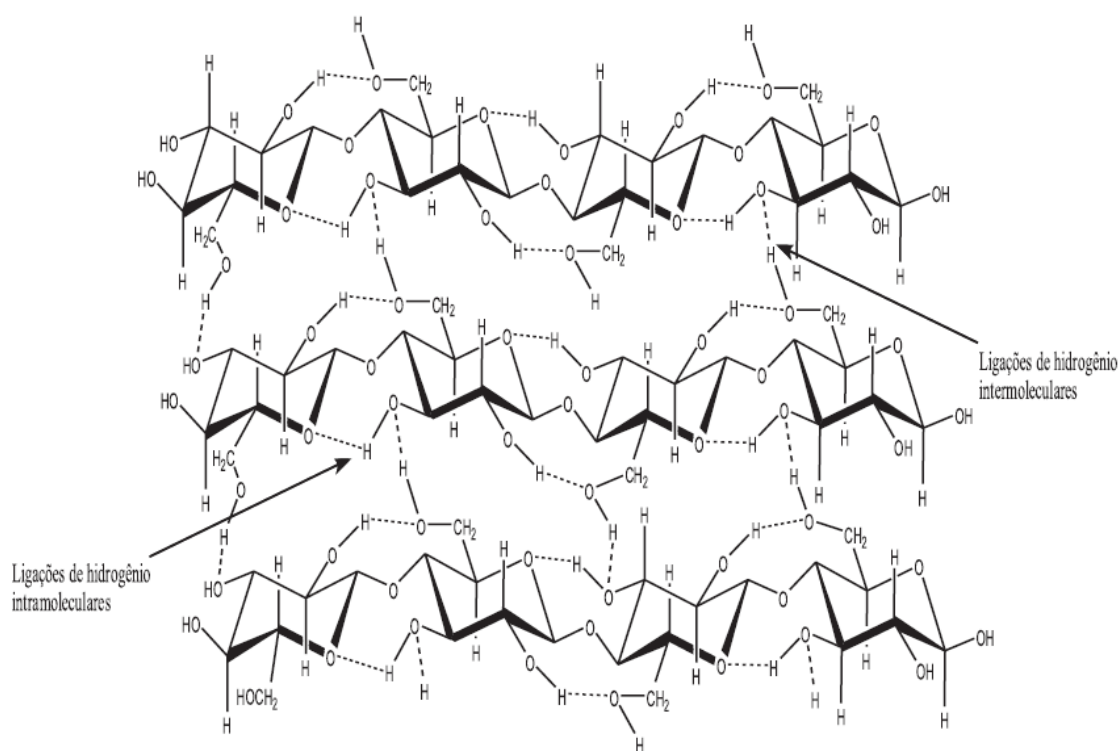


Figura 5: Ligações de hidrogênio intra e inter-cadeias. (Fonte: SANTOS et al., 2012).

As hemiceluloses aparecem em segundo lugar como componente mais abundante da parede celular vegetal. Elas são estruturas heterogêneas de polissacarídeos, que estão intensamente ligados na parede celular vegetal e exercem o papel de interligação e orientação das microfibrilas. As plantas são capazes de

apresentar vários tipos de hemiceluloses que variam de acordo com a categoria da célula, com a fase de desenvolvimento e com a espécie (TAIZ e ZEIGER, 2013).

Presente nas eudicotiledôneas e em grande parte das monocotiledôneas, a principal hemicelulose encontrada na vegetação é o xiloglucano (Figura 6). Este polissacarídeo é formado por uma cadeia de resíduos de D-glicoses unidas por ligações β -(1,4) assim como ocorre na celulose. No entanto, diferentemente da celulose, o xiloglucano possui ramificações contendo xilose β -(1,6), a qual pode apresentar galactose β -(1,2) ligada lateralmente à sua estrutura. Esta, algumas vezes, também é capaz de ter ramificações de frutose α -(1,6). As ramificações interferem diretamente na estruturação linear do xiloglucano e dificulta seu eficaz papel de ligação e sustentação das microfibrilas de celulose. Por isso, quanto menor a intensidade de substituições em sua cadeia, maior a força de interação do xiloglucano com as microfibrilas (KERBAUY, 2012).

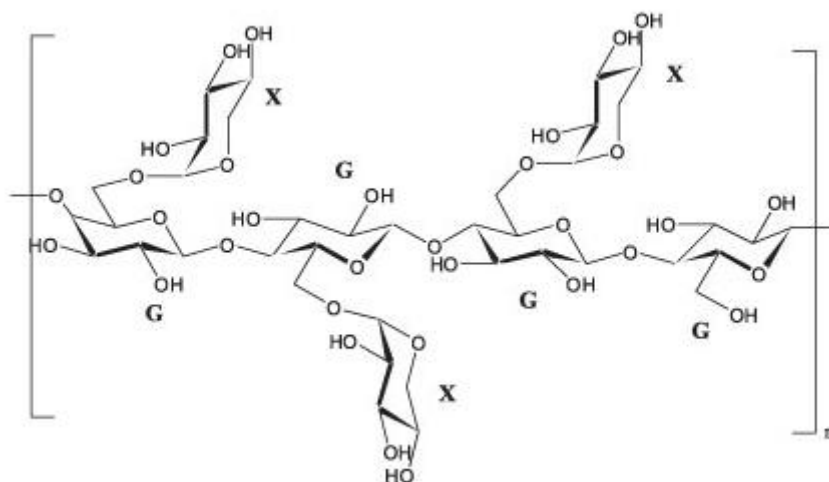


Figura 6: Unidade de repetição do xiloglucano. O xiloglucano apresenta D-glicoses (G) unidas por ligações β -(1,4) e ramos de D-xilose (X) com ligações β -(1,6). (Fonte: BHALEKAR, 2013).

As paredes celulares vegetais ainda podem apresentar outros dois tipos de hemiceluloses em sua composição, os glucuronoarabinoxilanos e os glucomanos. No primeiro destes dois grupos estão presentes polímeros ácidos que possuem uma cadeia de xilose com ligação β -(1,4). Os glucuronoarabinoxilanos, da mesma forma que os xiloglucanos, são ramificados; mas neste caso com o aparecimento de arabinose e ácido galacturônico em suas ramificações. Este tipo de polímero costumeiramente atua como hemicelulose primacial em algumas monocotiledôneas (notavelmente as gramíneas) e

também exerce o papel de principal hemicelulose contida nas paredes vegetais secundárias (TAIZ e ZEIGER, 2013). Por sua vez, os glucomanos exibem uma cadeia primária de manoses e glicoses que são unidos por ligações glicosídicas β -(1,4). Logo, a hemicelulose é uma mistura amorfa de polímeros de hexoses, pentoses, ácidos hexurônicos e deoxiexoses, que podem ser lineares ou ramificados (MORAIS, 2005) e que estão representados na Figura 7.

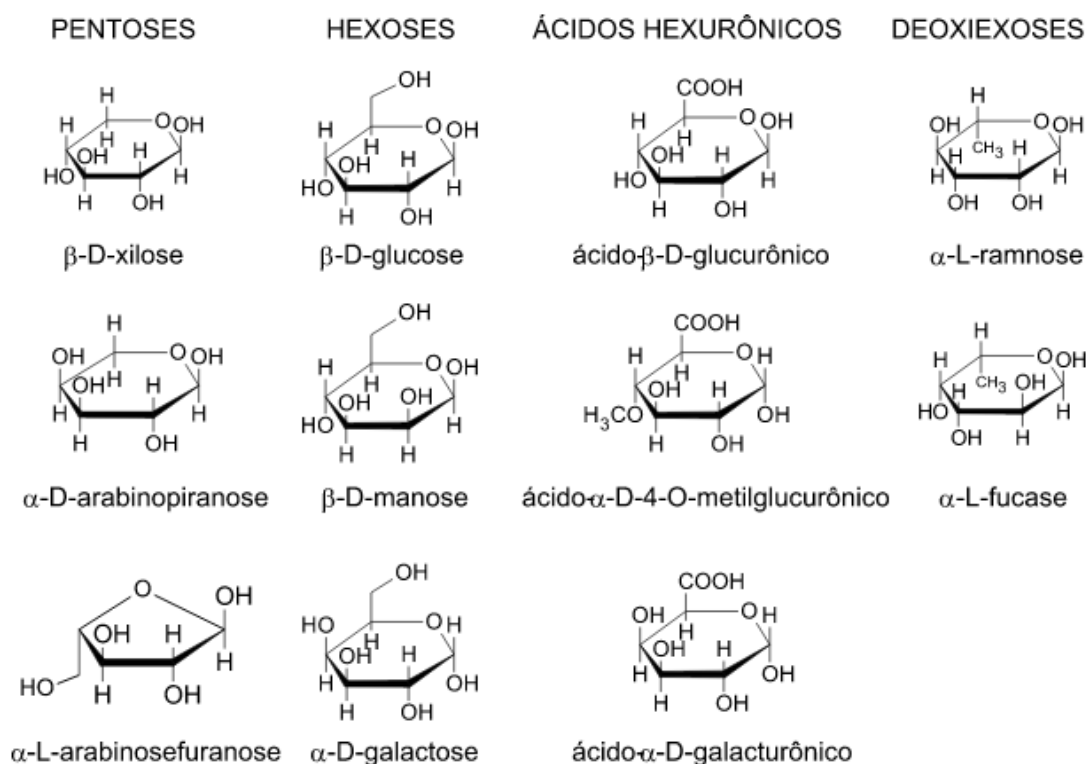


Figura 7: Estrutura das pentoses, hexoses e ácidos hexurônicos e deoxiexoses contidas nas hemiceluloses. (Fonte: MORAIS, 2005).

As pectinas são um grupo heterogêneo de polissacarídeos ácidos unidos por ligações covalentes e não covalentes. Estes polímeros também fazem parte da composição da parede celular vegetal e possuem estruturas muito grandes e complexas. Sua cadeia central é constituída por moléculas de ácido galacturônico reunidas por ligações α -(1,4), podendo ser interrompida por moléculas de rannose, que podem apresentar ramificações com galactanos e arabinanos (Figura 8). As pectinas formam um gel rígido tornando a parede celular menos extensa (TAIZ e ZEIGER, 2013). Quando não ramificadas, as pectinas estruturadas somente por ácido galacturônico são designadas homogalacturonanos (Figuras 8 e 9) e quando ramificadas são chamadas de ramnogalacturonanos (Figura 8) (KERBAUY, 2012).

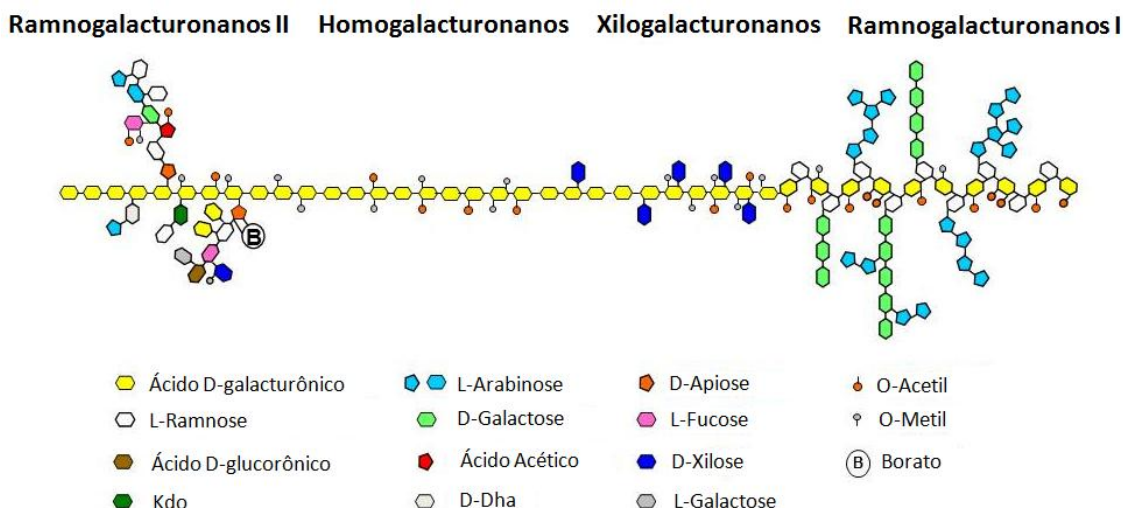


Figura 8: Estrutura esquemática da pectina. (Fonte: Adaptado de HARHOLT et al., 2010).

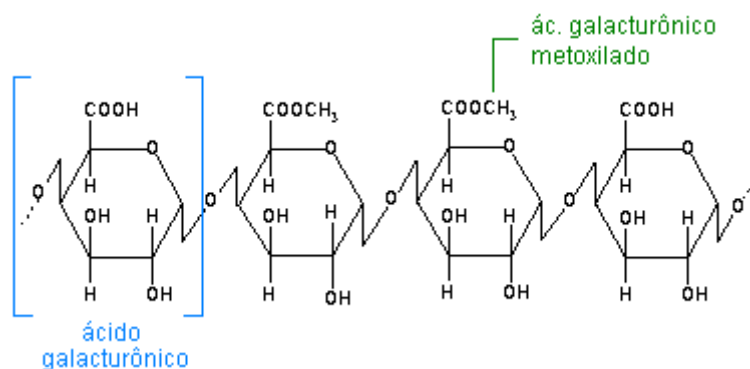


Figura 9: Estrutura parcial das pectinas como polímero formado por unidades de ácido galacturônico. (Fonte: SOUZA e NEVES, 2015).

As proteínas constituintes da parede celular vegetal, por sua vez, existem em menor proporção (<10%) e podem ser divididas em dois tipos básicos, as estruturais e as enzimas (KERBAUY, 2012). As proteínas estruturais são ricas em glicina ou hidroxiprolina e apresentam estruturas primárias extensivamente repetitivas conformando fitas helicoidais simples (Figura 10). Este tipo de proteína está presente em teor que varia em função da classe celular, da maturação e da estimulação prévia (TAIZ e ZEIGER, 2013). Já as enzimas estão presentes em grande número e atuam catalisando desramificações de hemiceluloses e pectinas, metil-esterificação de pectinas, transglicosilação, entre outras modificações (KERBAUY, 2012).

Os compostos fenólicos também aparecem na estruturação da parede celular vegetal e são capazes de atingir até 25% da massa seca da mesma. Estes compostos são formados a partir dos ácidos ferúlicos, alcoóis sinapílicos, coniferílicos e

cumáricos que estão representados nas Figuras 11 e 12 (KERBAUY, 2012). A forma mais conhecida dos compostos fenólicos é chamada de lignina (Figura 13), a qual está presente em paredes secundárias e seu principal papel é fortalecer a parede e repelir a água. Esta estrutura consiste em uma rede de subunidades de fenilpropanóides, chamados de monolignóis, os quais são advindos da fenilalanina e possuem até 2 grupos metoxi no anel fenil (TAIZ e ZEIGER, 2013).

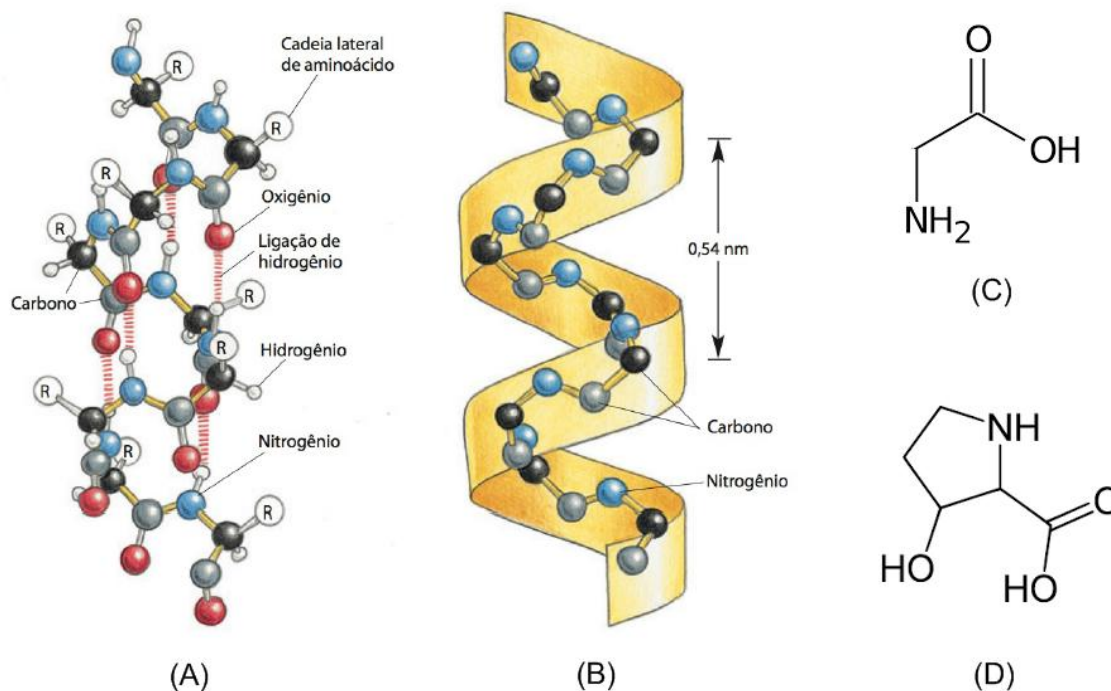


Figura 10: Conformação de proteínas estruturais em forma de hélice simples. A) Átomos da cadeia principal polipeptídica com cadeias laterais dos aminoácidos truncadas e representadas por R. B) Átomos da cadeia principal com conformação hélice α . (Fonte: ALBETS, 2010). C) Representação estrutural da glicina. D) Representação estrutural da hidroxiprolina.

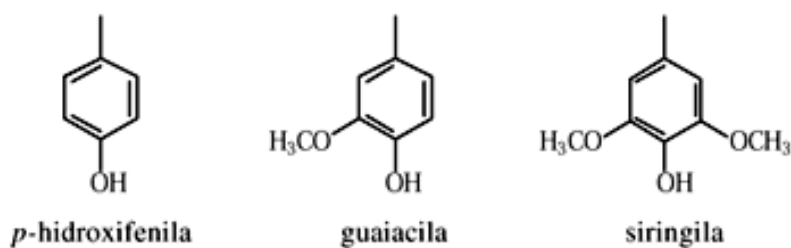


Figura 11: Principais unidades aromáticas (ácidos ferúlicos) presentes na molécula de lignina. (Fonte: SANTOS, 2001).

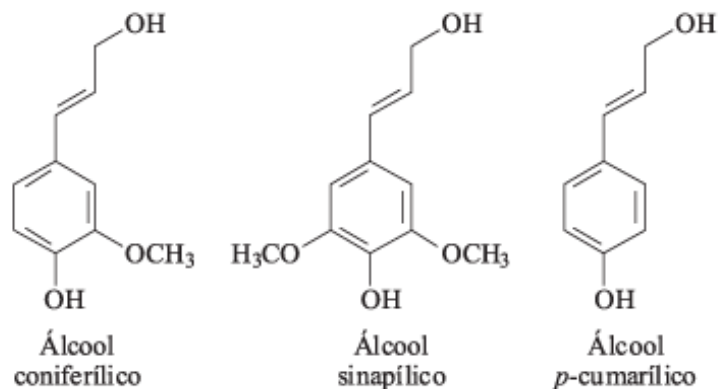


Figura 12: Estrutura dos alcoóis presentes na composição da lignina. (Fonte: BARBOSA et al., 2008).

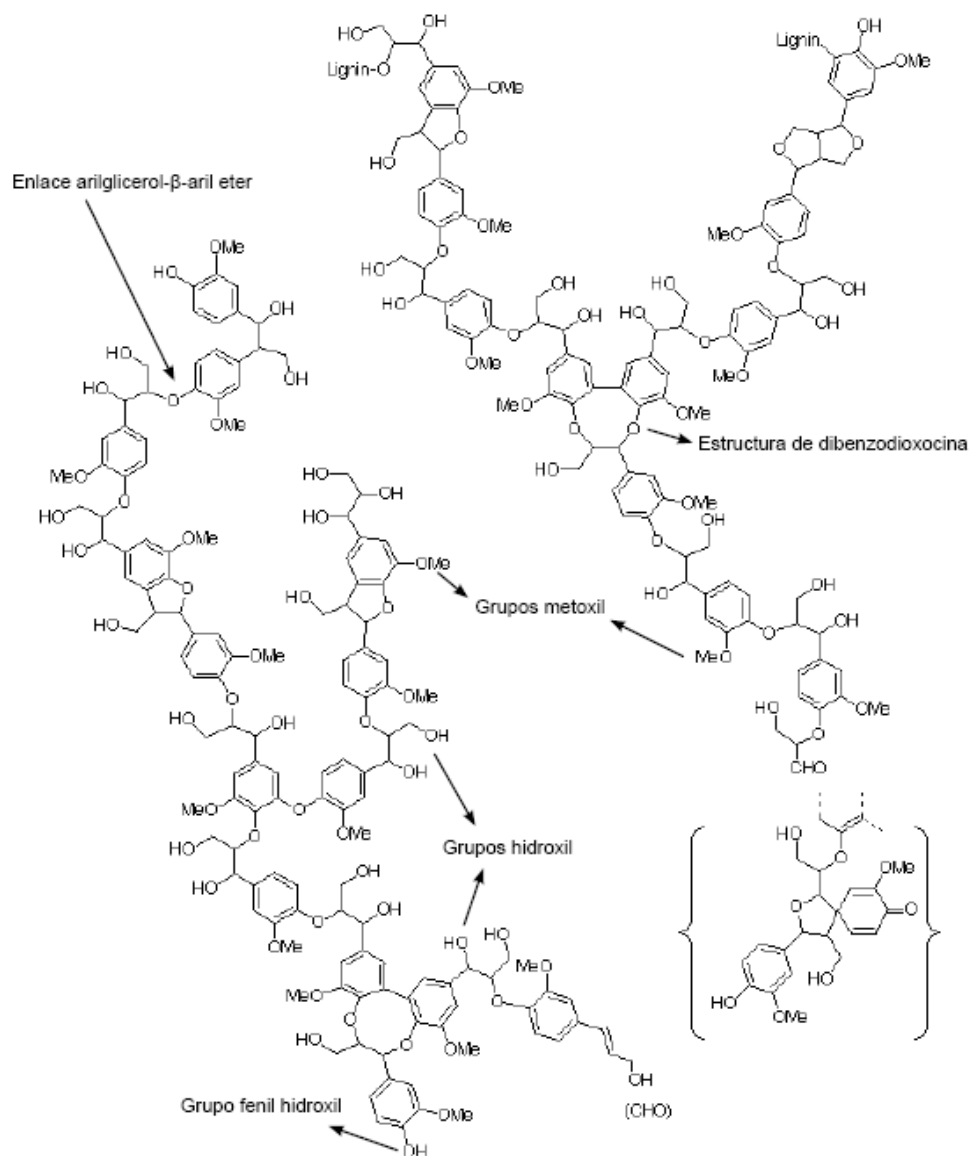


Figura 13: Estrutura da molécula de lignina com seus grupos funcionais. (Fonte: GRANDA et al., 2005).

2.2.2 Composição do Bagaço de Cana

As 3 principais frações do bagaço de cana são a medula, as fibras e os anéis. Segundo Rasul et al. (1999 apud GARCÍA-PÈREZ et al., 2002) o bagaço de cana apresenta 5% de medula, 73% de fibras e 22% de anéis. Já, do ponto de vista microscópico, o bagaço de cana-de-açúcar seco é constituído de aproximadamente 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25% de lignina como mostrado na Tabela 1 (GARCÍA-PÈREZ et al., 2002; VIEIRA et al., 2007; PANDEY et al., 2000).

A pesquisa de García-Pèrez et al. (2002) revelou um bagaço de cana contendo: 43,1% de celulose, 21,1% de lignina e 35,8% de hemicelulose e extratos (base seca e livre de cinzas) e um teor de cinzas de 1,6%. Os estudos de Vieira et al. (2007) avaliaram um bagaço que apresentou 44,9% de α -celulose e 23,8% de lignina. Segundo Pandey et al. (2000), o bagaço de cana apresenta 50% de α -celulose, 30% de pentosanas e 2,4% de cinzas. Ainda de acordo com estes autores, o bagaço de cana oferece numerosas vantagens para ser usado em processos de conversão para a obtenção de energia quando comparado com outros resíduos agrícolas, como é o caso da palha de arroz e de trigo que apresentam teores de cinzas muito maiores (17,5 e 11,0%).

2.3 Degradação Térmica

A degradação térmica pode ocorrer quando um material é queimado ou quando ele é exposto a elevadas temperaturas. Nestes casos, compostos com moléculas mais longas e pesadas são quebrados em moléculas menores e mais leves. Os principais tipos de processos de conversão termoquímicos são representados por combustão, gaseificação, hidrogenação, liquefação e pirólise.

Embora ainda esteja em estágio de desenvolvimento, o processo pirolítico que visa à conversão de biomassa em produtos sólidos, líquidos e gasosos será o foco deste trabalho e receberá atenção especial. Os outros processos receberão apenas uma breve explicação como segue.

2.3.1 Combustão

No processo de combustão há a liberação de energia contida na matéria-prima por meio de reação na presença de oxigênio. As reações de combustão são

oxirredutivas, extremamente exotérmicas e o principal combustível utilizado é a biomassa. Ademais, a atividade industrial que incorpora a combustão exibe diversos fins, especialmente a geração de vapor empregado nos processos e turbinas, resultando sobremaneira em energia elétrica e mecânica.

As reações de combustão podem ocorrer de maneira completa ou parcial. No primeiro caso há a oxidação total de todos os átomos de carbono da biomassa e os produtos formados serão sempre o gás carbônico (CO_2) e a água (H_2O). Já no segundo caso, não há oxigênio suficiente para a oxidação de todos os átomos de carbono, há a liberação de menor quantidade de energia e os produtos formados podem ser o monóxido de carbono (CO), o gás carbônico (CO_2), a água (H_2O) e a fuligem (C) (Quadro 1).

Quadro 1: Combustão completa e incompleta de hidrocarbonetos.

COMBUSTÃO COMPLETA	COMBUSTÃO INCOMPLETA
$\text{Hidrocarboneto} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Hidrocarboneto} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

2.3.2 Gaseificação

No processo de gaseificação a biomassa é oxidada parcialmente em temperaturas acima de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo convertida em gases que podem ser empregados na produção de energia e combustíveis líquidos e na síntese de compostos químicos. O produto da gaseificação é uma mistura de gases que pode conter: metano (CH_4), gás carbônico (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2), hidrocarbonetos de baixa massa molar e traços de enxofre e nitrogênio. Quando vapor d'água é adicionado ao processo de gaseificação, ocorre a redução da produção de monóxido de carbono e o aumento da quantidade de hidrogênio obtida por meio da reação de *shift* água/gás. Os compostos primaciais da mistura gasosa são o hidrogênio e o monóxido de carbono (gás de síntese). Esta mistura (gasogênio) pode ser utilizada na produção de gás natural sintético, amoníaco, metanol ou petróleo sintético (Fischer-Tropsch). O Quadro 2 mostra as principais reações envolvidas na gaseificação.

Quadro 2: Reações envolvidas nos processos de gaseificação.

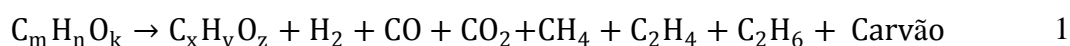
TIPO DE REAÇÃO	REAÇÃO QUÍMICA
Combustão com Oxigênio	$C + O_2 \rightarrow CO_2$
Gaseificação com Oxigênio	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$
Gaseificação com Vapor	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
Reação de Boudouard	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$
Reação de <i>Shift</i>	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
Gaseificação com Hidrogênio	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$
Reação de Metanização	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$

2.3.3 Liquefação

No processo de liquefação a matéria-prima é transformada por degradação termoquímica a baixas temperaturas, a altas pressões, na presença de hidrogênio e com o uso de catalisadores. O objetivo do hidrotreamento é remover impurezas (enxofre, metais, oxigênio e nitrogênio) e proporcionar a saturação do material com hidrogênio. Neste caso, as reações térmicas e catalíticas atuam sequencialmente por meio de separações e hidrogenações térmicas, convertendo os compostos de alta massa molecular em espécies mais leves. Este processo quando utilizado no tratamento de produtos pesados derivados do petróleo é bastante caro devido ao requerimento de grande quantidade de hidrogênio e seu principal produto é o alcatrão (NETO et al., 2005).

2.3.4 Pirólise

A pirólise consiste no processo de decomposição termoquímica da biomassa em atmosfera inerte. Em decorrência destas condições a biomassa pode ser decomposta em: líquido de pirólise (bio-óleo), sólidos (carvão), gases (óxidos de carbono), água, hidrogênio, hidrocarbonetos e uma grande quantidade de diversos tipos de moléculas orgânicas conforme mostrado na Figura 14 e na Equação 1.



em que $C_m H_n O_k$ representa a composição elementar da biomassa e $C_x H_y O_z$ expressa a gama infinita de moléculas orgânicas advindas do processo de pirólise.

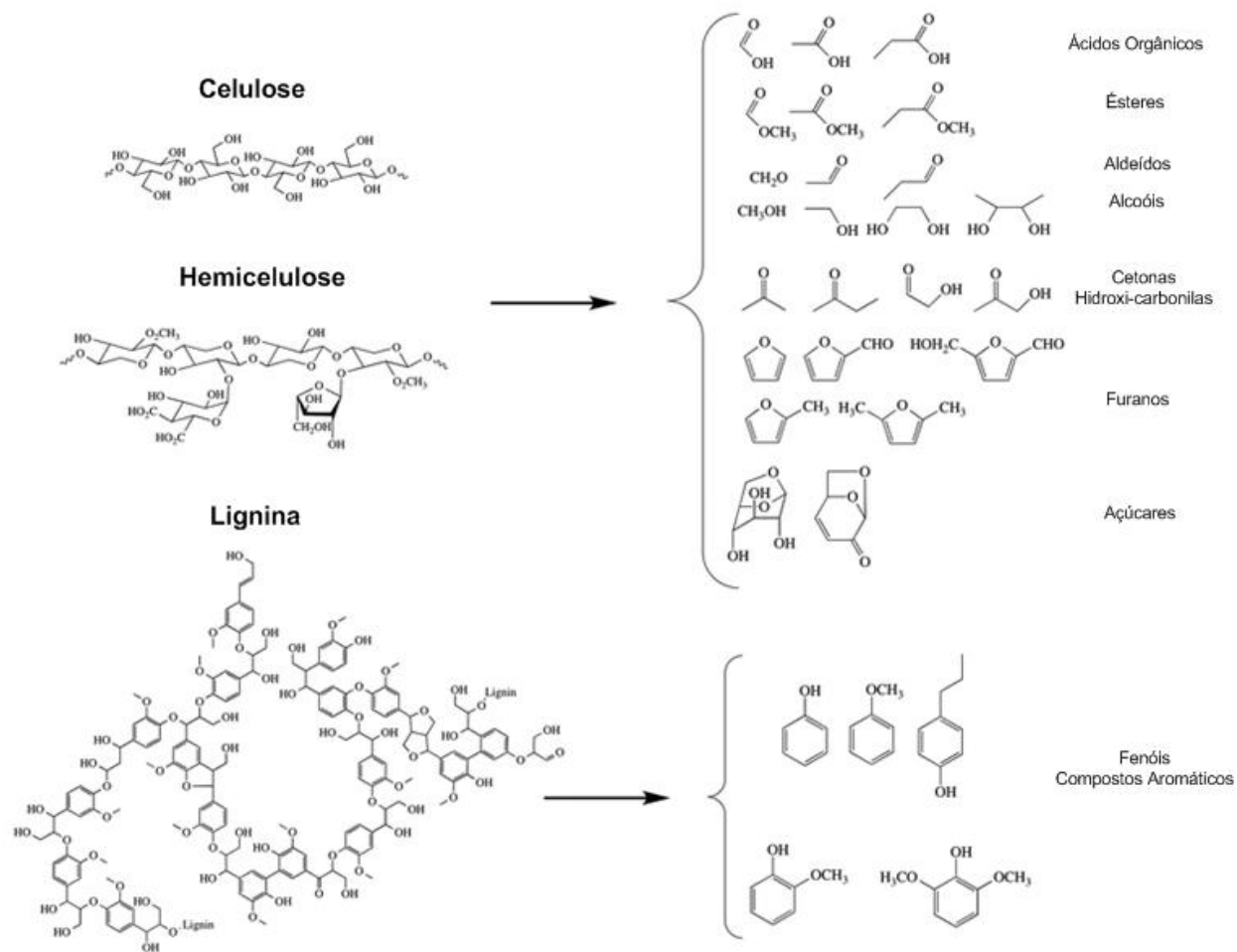


Figura 14: Produtos típicos formados da pirólise da biomassa. (Fonte: Adaptado de TALMADGE et al., 2014).

Diferentes condições de processo resultam na formação de produtos em proporções e qualidades distintas. As principais variáveis que influenciam neste resultado estão ilustradas na Figura 15 e podem ser classificadas como: tipo de biomassa, taxa de aquecimento, tempo de residência dos vapores formados, tamanho das partículas da matéria-prima, temperatura final de processo e tipo de reator (MOHAN et al., 2006; BRIDGWATER, 2003; RADLEIN e QUIGNARD, 2013).

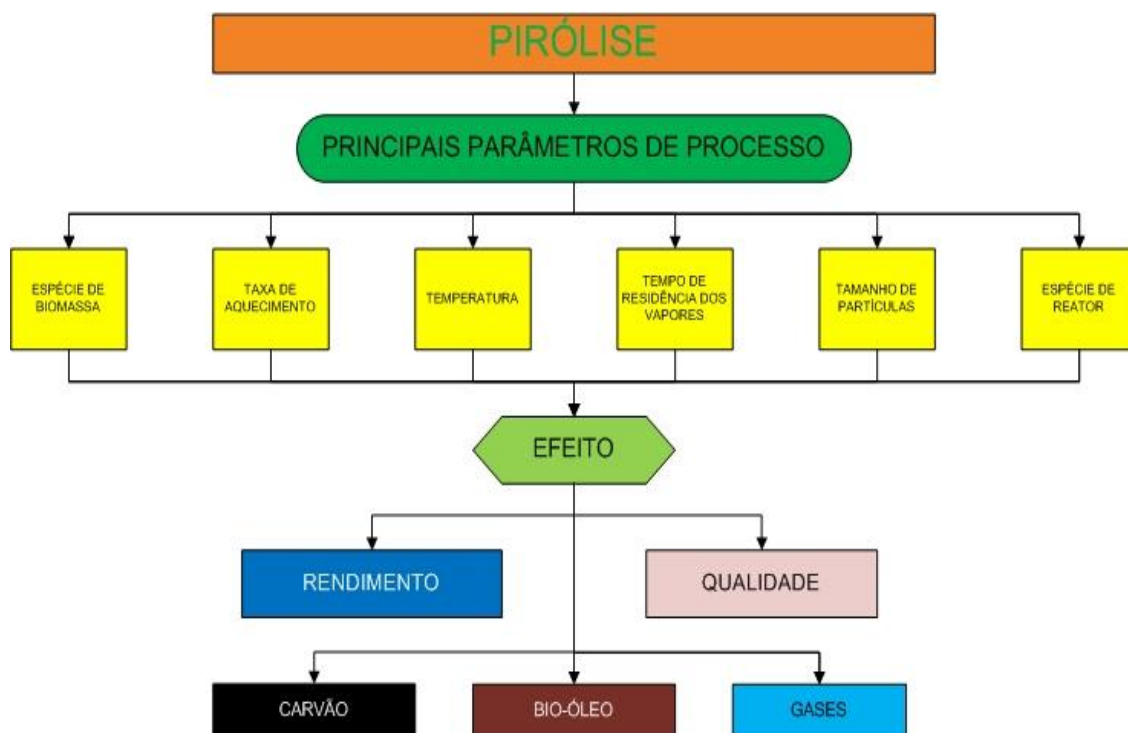


Figura 15: Principais parâmetros do processo de pirólise de biomassa.

2.3.4.1 Etapas da Pirólise

Como visto anteriormente a biomassa é composta essencialmente de hemicelulose, celulose e lignina. A pesquisa realizada por Yang et al. (2007) estudou as características da pirólise separada destes três materiais. Este trabalho foi desenvolvido diante do fato de vários estudos mostrarem que a pirólise da biomassa pode ser dividida em quatro etapas: Vaporização da umidade, decomposição da hemicelulose, decomposição da celulose e por fim decomposição da lignina. De acordo com os autores, as propriedades estruturais destes três componentes influenciam sobremaneira as características do processo pirolítico. O estudo demonstrou grandes diferenças no comportamento de suas degradações térmicas: A decomposição da hemicelulose se deu

facilmente e ocorreu principalmente na faixa de temperatura de 220 a 315 °C, com a máxima taxa de perda de massa (0,95% em peso/°C) a 268 °C; Para a celulose a máxima taxa de perda de massa (2,84% em peso/°C) se deu em 355 °C e sua decomposição aconteceu principalmente em faixa de temperatura mais elevada (315 a 400 °C) que a hemicelulose; Por fim, a lignina apresentou maior dificuldade de decomposição, a qual ocorreu de 150 até 900 °C e com a menor taxa máxima (0,14% em peso/°C).

Segundo Mohan et al. (2006), durante o processo de pirólise a decomposição da biomassa vegetal gera um conteúdo líquido bastante complexo. De acordo com os autores a quebra da celulose resulta principalmente em açúcares e levoglucosano, a hemicelulose é transformada principalmente em compostos mais voláteis e menos alcatrão do que a celulose e resulta na maior parte dos ácidos carboxílicos e gases produzidos, enquanto o produto advindo da lignina é formado essencialmente por compostos aromáticos (OASMAA, SOLANTAUSTA et al., 2010) (Figura 14). Para Mohan et al. (2006) os principais passos e mudanças que ocorrem durante os processos pirolíticos são:

- i. A transferência de calor de uma fonte energética para aumentar a temperatura da biomassa;
- ii. Vaporização explosiva da água livre presente na biomassa e transferência de calor por convecção;
- iii. Início de reações primárias a temperaturas mais altas com a liberação de compostos voláteis e formação de carvão;
- iv. O fluxo dos compostos voláteis em contato com partes frias da biomassa promovendo transferência de calor para estas e a consequente condensação daqueles;
- v. Reações secundárias dos compostos voláteis secundários podendo ser produzido o alcatrão;
- vi. Reações secundárias auto-catalíticas ocorrendo paralelamente e em competição com as reações primárias;
- vii. Diferentes tipos de transformações químicas como decomposição térmica, reforma, recombinação de radicais, desidratações e reações de troca.

Segundo Demirbas (2004) a pirólise ocorre em 3 passos: na primeira etapa há a evaporação da água e a liberação de substâncias voláteis presentes na biomassa; na segunda etapa ocorre a formação de biocarvão primário; e na terceira fase,

etapa que ocorre de forma lenta, há o rearranjo do carvão que decompõe formando o biocarvão secundário que é menos reativo. A degradação da celulose ocorre gradualmente, com a formação de carvão a baixas temperaturas e com a sua rápida volatilização e formação de levoglucoano a altas temperaturas. Segundo este autor, a degradação da celulose gera anidrocélulose mais estável que favorece a formação de carvão por meio da desidratação a temperaturas mais baixas.

2.3.4.2 Tipos de Reatores

Os diversos trabalhos realizados ao longo dos anos resultaram no desenvolvimento de diferentes configurações de reatores a serem empregados nos processos pirolíticos. O objetivo do desenvolvimento de cada tipo de *design* foi o melhoramento da troca térmica, ou seja, o aumento da área e o incremento da transferência de calor. A seguir é feita uma discussão dos principais tipos de reatores utilizados na pirólise e de suas características gerais (Tabela 2):

Reator de Leito Fluidizado: Atualmente, os reatores de leito fluidizado apresentam as melhores características para obtenção de maior rendimento em líquido de pirólise e para o aumento de escala. Este tipo de reator pode operar de modo contínuo possibilitando a produção de várias toneladas de bio-óleo por dia. A principal vantagem dos reatores de leito fluidizado está no fato de proporcionarem uma troca térmica eficiente e rápido alcance da temperatura de pirólise desejada (RADLEIN e QUIGNARD, 2013). Dentre os principais modelos de reatores de leito fluidizado estão o reator de leito fluidizado borbulhante, o reator de leito fluidizado circulante e o reator de leito de transporte.

Leito Fluidizado Borbulhante: O reator de leito fluidizado borbulhante (Figura 16) possui operação e construção simples. De acordo com Bridgwater (2003), este tipo de reator é bastante eficiente nas trocas térmicas e é capaz de resultar em altos rendimentos do líquido de pirólise. Este autor ainda afirma que pequenos tamanhos de partícula (< 3 mm) da biomassa são necessários para se atingir alta transferência de calor no leito.

Scott e Piskorz (1982 apud RADLEIN e QUIGNARD, 2013), nas décadas de 80 e 90, na Universidade de Waterloo no Canadá, desenvolveram uma pesquisa com a utilização de um reator de leito fluidizado borbulhante com a recirculação de areia (agente fluidizante). Os pesquisadores reportaram um rendimento

Tabela 2: Tipos de Reatores de Pirólise e suas características. (Fonte: Adaptado de BRIDGWATER, 2009).

TIPO DE REATOR	TRANSFERÊNCIA DE CALOR	CARACTERÍSTICAS
Leito Fluidizado Borbulhante	90% condução 9% convecção 1% radiação	Troca de calor de gases com areia, reciclo e queima dos gases gerados Alta taxa de transferência de calor Bom controle de temperatura e altas taxas de reação Maior teor de particulados no produto gasoso Teor moderado de alcatrão no produto gasoso Tamanhos de partículas pequenos (< 2 mm em pequenas dimensões) Possibilidade de acoplar o craqueamento do alcatrão Abertura limitada do reator Perda razoável de carvão com as cinzas
Leito Fluidizado Circulante	80% condução 19% convecção 1% radiação	Gaseificação do carvão para aquecimento da areia Alta taxa de transferência de calor Alto teor de sólidos no carvão Baixa capacidade de processamento e alto custo Dificuldade de processamento catalítico Máximo tamanho de partículas de 6 mm
Ablativo	95% condução 4% convecção 1% radiação	Aquecimento da parede Aceita tamanho de partículas grande Alta abrasão mecânica do carvão Design compacto Problemas com fonte de aquecimento
Leito Fixo Descendente	Não avaliado	Aquecimento da parede Movimento lento dos sólidos para baixo Movimento ascendente dos gases formados Tecnologia simples e com baixo custo Apropriado para partículas de tamanho uniforme e com baixo teor de finos Elevada pureza dos gases formados

em bio-óleo em cerca de 80 % para tamanhos de partícula menores que 0,1 mm e um tempo de residência menor que 1 segundo. Porém, de acordo com Mohan et al. (2006), num reator de leito fluidizado borbulhante, o carvão tem tempo de residência maior que os vapores e acaba agindo como catalisador, promovendo reações secundárias e diminuindo a qualidade do líquido de pirólise formado. Por isso, é necessário o *design* hidrodinâmico adequado do sistema (areia, biomassa e carvão), a retirada mais rápida possível do carvão formado e o uso de ciclones na unidade de separação.

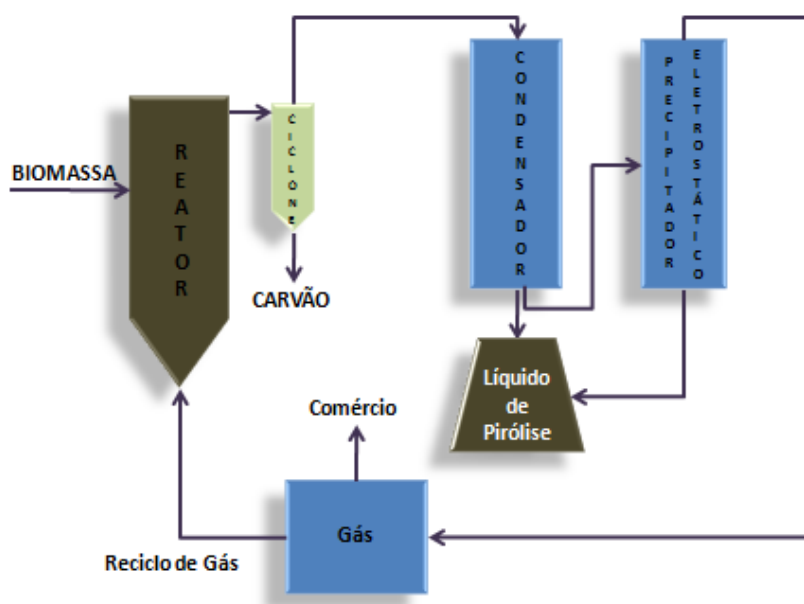


Figura 16: Esquema de Unidade operando com Reator de Leito Fluidizado Borbulhante. (Fonte: Adaptado de BRIDGWATER, 2012).

Leito Fluidizado Circulante: Os reatores de leito fluidizado circulante e os reatores de leito de transporte são conhecidos por sua capacidade de apresentar bom controle de temperatura. Segundo Bridgwater (2003) e Mohan et al. (2006) neste tipo de reator o carvão gerado possui quase o mesmo tempo de residência que os vapores formados e devido a alta velocidade dos gases, o carvão acaba sofrendo maior atrito e o seu teor é aumentado no óleo final.

Mohan et al. (2006) afirmam que nesses reatores a taxa de transferência de calor não é tão alta e a energia é trocada principalmente por processos convectivos. Conforme Bridgwater (1999), nos reatores de leito fluidizado circulante 80% da energia é transferida por condução e 19% por convecção. A Figura 17 ilustra o modelo de uma unidade que faz o uso de um reator de leito fluidizado circulante.

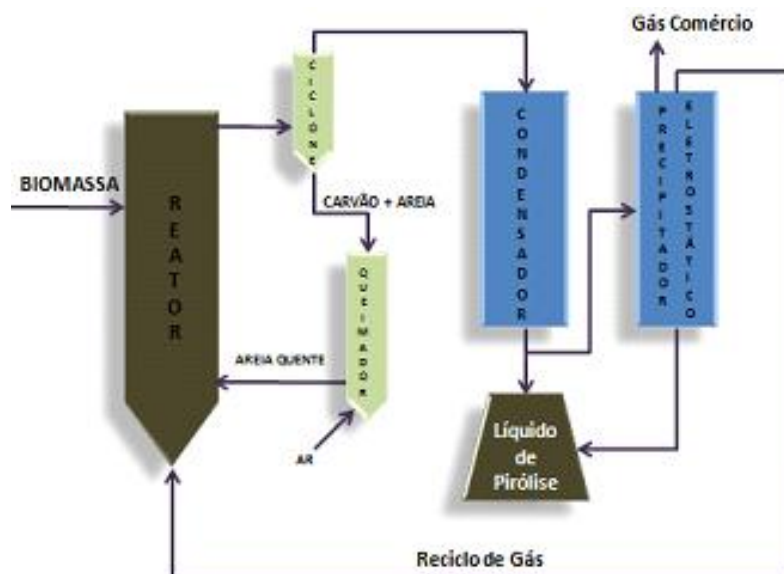


Figura 17: Esquema de Unidade operando com Reator de Leito Fluidizado Circulante. (Fonte: Adaptado de BRIDGWATER, (2012)).

Reator Ablativo: O processo pirólise ablativa possui a característica peculiar de pressionar a biomassa contra as paredes quentes do reator e fazê-la movimentar rapidamente em direção à saída do mesmo enquanto há seu processo de degradação térmica. O principal objetivo desta operação é evitar a formação de gradientes de temperatura muito altos (devido à baixa condutividade térmica da biomassa) de tal maneira que haja a produção de uma maior quantidade de gás em detrimento do líquido de pirólise (RADLEIN e QUIGNARD, 2013). Diferentemente dos reatores de leito fluidizado, neste processo há o uso comum de grandes tamanhos de partícula de biomassa.

Segundo Bridgwater et al. (1999) o *design* dos reatores ablativos é compacto (Figura 18), não necessita do emprego de gás de arraste, mas em contrapartida utiliza de operação a altas temperaturas. Para Mohan et al. (2006), a taxa de reação é influenciada sobremaneira pela pressão, pela velocidade relativa da biomassa, pela temperatura da superfície do reator ablativo e pela força de cisalhamento que diminui o tamanho de partícula e aumenta a área de contato de troca térmica.

De acordo com Radlein e Quignard (2013), os reatores ablativos apresentam praticamente os mesmos rendimentos dos leitos fluidizados, porém a principal vantagem do seu emprego está no fato de evitarem o passo de redução dos tamanhos das partículas, diminuindo dessa forma os custos com a preparação da

matéria-prima. No entanto, esta vantagem é contrabalanceada pelo fato da grande complexidade mecânica e dificuldade de manutenção dos reatores ablativos.

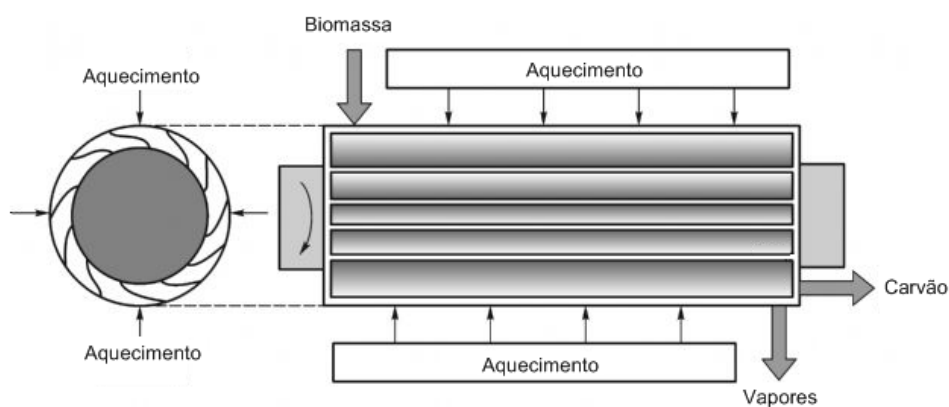


Figura 18: Desenho esquemático do Reator Ablativo. (Fonte: Adaptado de BRIDGWATER, 2012).

Por fim, Radlein e Quignard (2013) declararam que os reatores de trado estão relacionados aos reatores ablativos e neles a biomassa é transportada com o auxílio de dois parafusos ao longo de uma tubulação aquecida. Afirmam ainda que este modelo é apropriado para processos em pequena escala e que o rendimento em bio-óleo, em condições apropriadas, pode alcançar valores iguais aos processos convencionais. A Figura 19 ilustra o modelo de uma unidade que faz o uso de um reator ablativo.

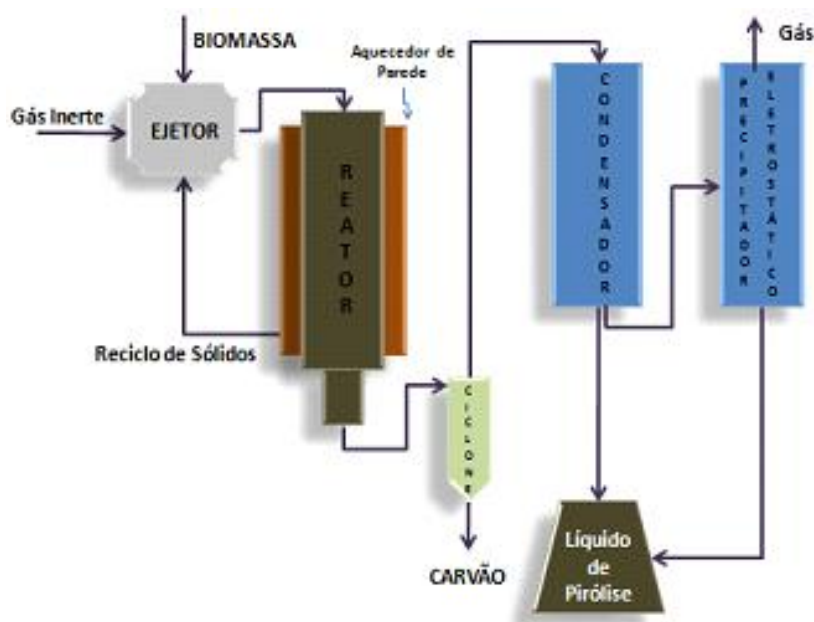


Figura 19: Esquema de Unidade operando com Reator Ablativo. (Fonte: Adaptado de BRIDGWATER, 2003).

Reator de Cone Rotativo: Os pirolisadores em cone rotativo (Figura 20) são uma mistura dos reatores ablativos com os reatores de leito fluidizado (RADLEIN e QUIGNARD, 2013). Esse tipo de equipamento degrada a biomassa em um processo de centrifugação com a presença de areia em um cone aquecido. De acordo com Bridgwater (2003), o carvão e a areia são coletados em um leito fluidizado onde o carvão é queimado para o aquecimento da areia que é retornada ao reator de pirólise. Segundo o autor, o gás de arraste requerido para a operação deste tipo de reator é muito menor do que a quantidade usada nos reatores de leito fluidizado e nos reatores de transporte; e o rendimento em líquido de pirólise gira na faixa de 60 a 70 %.

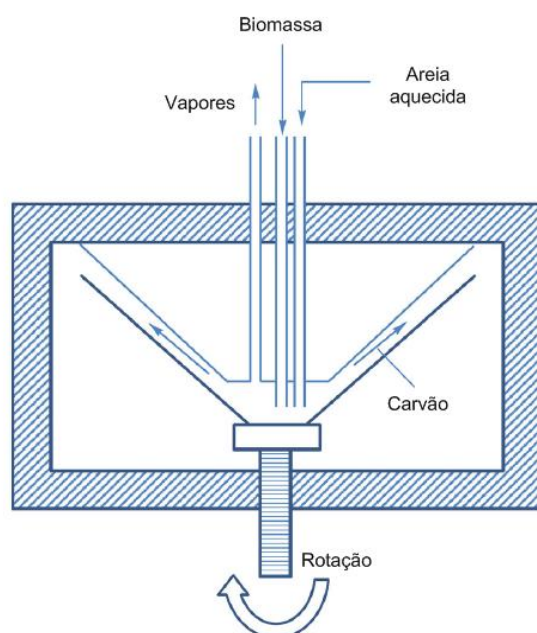


Figura 20: Reator de Cone Rotativo. (Fonte: Adaptado de JIANG et al., 2015).

Reator a Vácuo: Por sua vez, no processo de pirólise a vácuo, a degradação térmica da biomassa ocorre em meio a redução da pressão no interior do reator (Figura 21). Os reatores empregados nesta operação não conduzem necessariamente à pirólise rápida e, de acordo com Mohan et al. (2006), a transferência de calor é muito menor do que a observada nos outros reatores discutidos até o momento. Porém, estes autores ainda afirmam que o tempo de residência dos vapores é condizente com o que é observado na pirólise rápida. Já para Bridgwater (2003), a pirólise a vácuo é capaz de processar partículas maiores do que as empregadas nos reatores de pirólise rápida, o produto líquido apresenta menor quantidade de cinzas devido à menor velocidade do gás e não há a necessidade do emprego de gás de arraste.

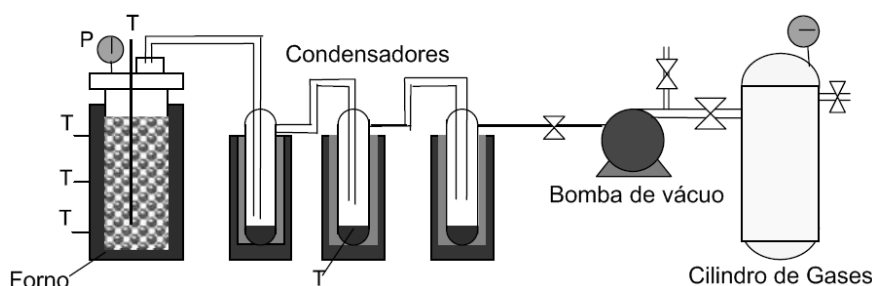


Figura 21: Esquema de uma unidade de processamento de pirólise a vácuo. (Fonte: Adaptado de GARCÍA-PÈREZ et al., 2002).

Reator de Leito Fixo: Os reatores de leito fixo são empregados em operações que visam um melhor controle da temperatura ao longo do leito, simplicidade de operação, menor custo de instalação e, diferentemente dos demais reatores citados até o momento, o menor desgaste do equipamento em virtude do não atrito das partículas com a parede (AKHATOR, 2014). Normalmente, este tipo de reator é operado em circunstâncias em que a biomassa é alimentada no sentido oposto aos fluxos do gás de arraste e dos gases formados durante a pirólise como demonstrado na Figura 22. Nos reatores de leito fixo a pirólise é ocasionada primeiramente pela transferência de calor de modo convectivo dos gases gerados para as partículas de biomassa e então, numa segunda etapa, esta transferência é feita por condução entre as partículas. Desse modo, como as condutividades dos materiais lignocelulósicos são muito baixas, a pirólise ocorrida em reatores de leito fixo é considerada lenta ou convencional (BURHENNE et al., 2013).

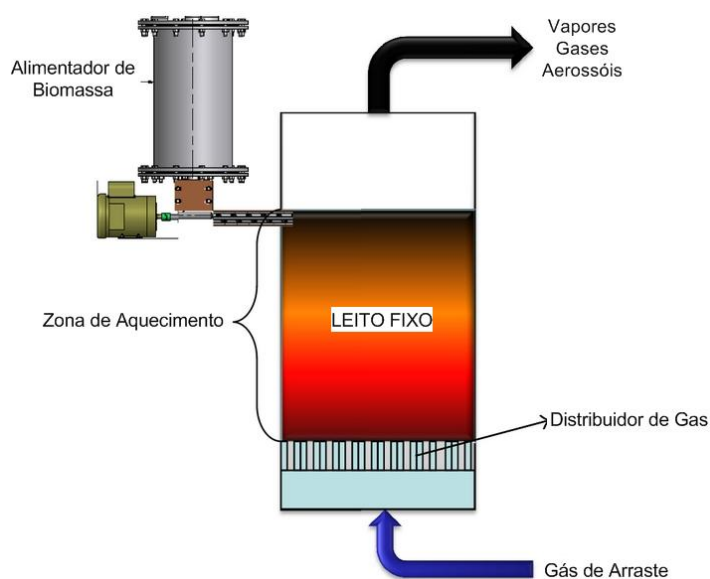


Figura 22: Conceito de Reator de Leito Fixo para a pirólise de biomassa. (Fonte: Adaptado de VERMA et al., 2012).

2.3.4.3 Pirólise Rápida

A pirólise rápida é um processo de degradação térmica que ocorre a altas temperaturas (aproximadamente 500 °C) em que a biomassa é aquecida a taxas de aquecimento bastante altas (> 100 °C/min) (SOLANTAUSTA et al., 2011; MOHAN et al., 2006; TSAI et al., 2006). A alta taxa de aquecimento e a necessidade de igual transferência de calor, normalmente exige a alimentação de biomassa finamente moída (< 1 mm) (TSAI et al., 2006). Nestas operações também há um maior fluxo de gás de arraste inerte que garanta um baixo tempo de residência dos vapores formados (menor que 2 segundos), impedindo desse modo o craqueamento secundário dos vapores gerados. O principal produto da pirólise rápida advém dos vapores e aerossóis condensáveis, chamado de bio-óleo, e também possui como resultado o carvão e os gases não condensáveis, porém em menores quantidades. As principais variáveis que influenciam neste processo são: umidade da biomassa, tamanho das partículas, pré-tratamento, configurações do reator, fornecimento de calor, transferência de calor, taxa de aquecimento, temperatura de reação e tempo de residência do vapor formado (MOHAN et al., 2006; ONAY e KOCKAR, 2003). A Tabela 3 apresenta um comparativo entre os tipos de pirólise existentes e suas características.

Asadullah et al. (2007) produziram bio-óleo a partir de bagaço de cana em um reator de leito fixo, operado em batelada e com temperaturas finais que variaram de 300 a 600 °C. O tamanho de partículas da alimentação (200 gramas de bagaço com 4 % de umidade) variou entre 0,5 a 1,0 mm, a rampa de aquecimento utilizada foi de 50 °C/min e foi empregado N₂ como inerte (200 ml/min). Os resultados mostraram que o rendimento mássico dos produtos varia com a temperatura e o maior rendimento em líquido de pirólise (66,13 %) ocorreu à temperatura final de processo de 500 °C.

Park et al. (2010) conduziram a pirólise rápida de lodo de esgoto (5,1 % de umidade) em um reator de leito fluidizado e em um reator de leito catalítico contendo catalisadores de óxidos metálicos (CaO e La₂O₃) e alumina. Os tamanhos de partícula da alimentação variaram de 0,3 a 1,0 mm. O trabalho mostrou que a temperatura é o parâmetro mais importante que afeta o rendimento dos produtos sendo que a maior produção de bio-óleo (42,6 %) foi alcançada na temperatura final de reação de 450 °C. Os tamanhos de partícula também influenciaram no processo, sendo que os tamanhos maiores dificultaram a transferência de calor, diminuindo a temperatura média das partículas e causando a pirólise incompleta e a menor volatilização do material. Já para os

tamanhos menores de partícula também houve uma menor produção de líquido de pirólise, provavelmente em decorrência da conversão dos vapores em gases não condensáveis. Outro fator que os autores constataram ser importante foi o tempo de residência; eles perceberam que o aumento do fluxo de N₂ ou da taxa de alimentação da biomassa fez crescer a produção de bio-óleo em decorrência da redução do tempo de residência do vapor formado. Outra importante observação ocorreu quando os pesquisadores reciclaram os vapores não condensáveis inserindo-os juntamente ao gás inerte, em que os resultados mostraram um aumento no rendimento do bio-óleo. Finalmente, o emprego de catalisadores diminuiu sensivelmente o rendimento em líquido de pirólise de 43 para 39-40 % com respectivo aumento do teor de água e uma remoção significativamente efetiva de cloro do bio-óleo. Segundo os pesquisadores, este fenômeno provavelmente se deu devido ao craqueamento pirolítico dos vapores gerados.

Tabela 3: Métodos de Pirólise e suas características. (Fonte: Adaptado de MOHAN et al., 2006 e BRIDGWATER, 2012).

Tipo de Pirólise	Tempo de Residência (s)	Taxa de Aquecimento	Temperatura Média (°C)	Produtos Principais
Carbonização	dias	Muito Baixa	400	Carvão
Convencional	300-1800	Baixa	600	Biocarvão
Rápida	0,5-5	Muito Alta	650	Bio-óleo
Flash-líquido	<1	Alta	<650	Bio-óleo
Flash-gás	<1	Alta	<650	Compostos Químicos e Gás
Ultra	<0,5	Muito Alta	1000	Compostos Químicos e Gás
Vácuo	2-30	Média	400	Bio-óleo
Hidro-pirólise	<10	Alta	<500	Bio-óleo
Metano-pirólise	<10	Alta	>700	Compostos Químicos

A pesquisa realizada por Rizzo et al. (2014) pirolisou em um reator semi-contínuo, três espécies de microalgas à temperatura de 450 °C, fluxo de N₂ de 4 NL/min e ciclo de abastecimento de biomassa (20 a 40 g) de 20 segundos. O trabalho detectou que o rendimento em bio-óleo variou na faixa de 40,7 a 42,5 % e o poder calorífico superior foi de 27,1 a 28,2 MJ/kg para a fase rica em compostos orgânicos.

Tsai et al. (2006) estudaram a influência da temperatura, da taxa de aquecimento e do tempo de manutenção da temperatura final quanto ao rendimento e a composição química dos produtos da pirólise rápida da casca de arroz, do bagaço de cana e de cascas de coco. Os experimentos foram realizados em um reator tubular de leito fixo com aquecimento externo, por meio de pirólise em batelada de aproximadamente 10 gramas de biomassa, fluxo de N₂ de 1000 mL/min, temperatura final variando de 400 a 800 °C, taxa de aquecimento na faixa de 100 a 500 °C/min e tempo de manutenção na temperatura final estando entre 1 a 8 minutos. A pesquisa revelou que houve a diminuição de resíduos sólidos conforme ocorreu o aumento da temperatura final de processo. Os maiores rendimentos em líquido de pirólise aconteceram em temperaturas que variaram de 400 a 500 °C, porém com alto teor de água (73 a 92 %). Constatou-se que o aumento da taxa de aquecimento resultou no incremento do rendimento de produto sólido. Por fim, foi verificado que com o aumento do tempo de manutenção da temperatura final de pirólise acarretou na ampliação da taxa de gaseificação, contribuindo conseqüentemente para um menor rendimento de carvão. Foi constatado que o maior rendimento total em líquido de pirólise ocorreu para o bagaço de cana frente aos outros tipos de biomassa.

Mullen et al. (2010) pesquisaram a produção de bio-óleo e biocarvão a partir da pirólise rápida de espigas e palha (talos, folhas e cascas) de milho. A pirólise foi conduzida em um reator de leito fluidizado borbulhante com areia de quartzo, a temperatura de processo de 500 °C e com alimentação de 1,0 a 1,6 kg/h de biomassa. Os resultados mostraram os seguintes rendimentos para as espigas e a palha respectivamente: bio-óleo (40,9 e 58,2 %), bio-carvão (18,9 e 17,1 %) e gases não condensáveis (14,7 e 5,3 %).

2.3.4.4 Pirólise Convencional

Na pirólise convencional, também chamada de lenta, a biomassa é transformada na ausência de oxigênio, com temperatura mais uniforme entre suas

partículas, a baixas taxas de aquecimento quando comparada com a pirólise rápida, e a altos tempos de residência dos vapores formados. Estes fatores resultam na liberação de uma menor quantidade de produtos líquidos e gasosos e no aumento da produção do carvão e obtenção moderada de alcatrão (BRIDGWATER, 2012; ONAY e KOCKAR, 2003). A Figura 23 mostra a variação do rendimento de produtos com relação a alguns métodos de pirólise.

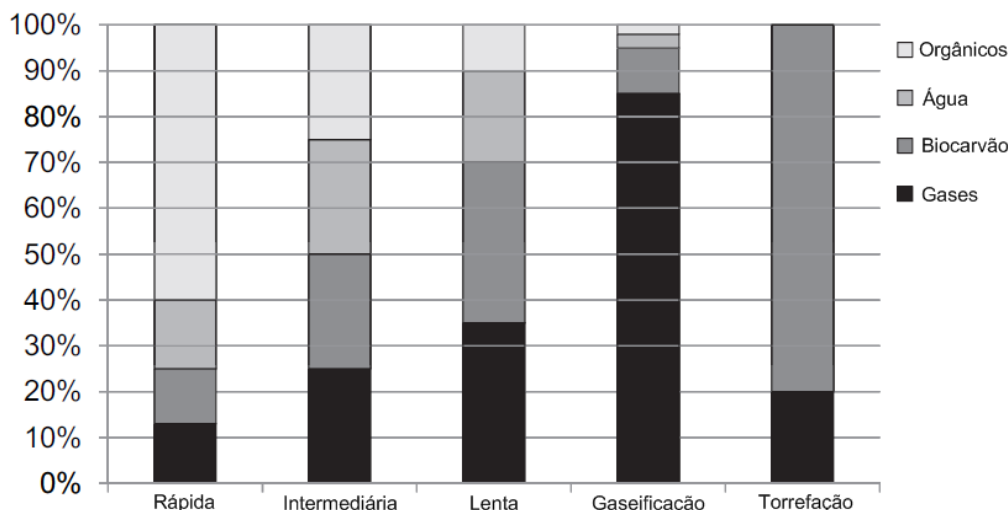


Figura 23: Rendimento dos produtos em função do Método de Pirólise. (Fonte: BRIDGWATER, 2012).

A pesquisa de Onay e Kockar (2003) realizou a pirólise convencional da couve-nabiça à taxa de aquecimento do reator de 30 °C/min, tamanho de partículas variando entre 0,425 e 0,85 mm e temperatura final de processo de 400 a 700 °C. Os resultados mostraram que o rendimento em carvão diminui com o acréscimo de temperatura; o rendimento em bio-óleo cresceu com o aumento da temperatura até atingir máximo rendimento (46,7 %) a 550 °C, voltando a diminuir a temperaturas superiores a esta. De acordo com os autores, reações secundárias de degradação térmica do alcatrão ocorreram a temperaturas superiores, diminuindo dessa forma o rendimento em líquido de pirólise e aumentando a produção de gases.

Bibrzycki et al. (2014) investigaram o processo de pirólise de misturas de três diferentes tipos de biomassa (pinheiro, salgueiro e palha de trigo). Os experimentos foram conduzidos em atmosfera inerte, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura final de 600 °C. Os resultados mostraram que misturando diversas

espécies de biomassa influencia-se na taxa máxima de pirólise, ou seja, na temperatura de degradação térmica e na composição dos voláteis.

Minkova et al. (2001) realizaram, em um reator de leito fixo, a pirólise convencional e a ativação do carvão produzido a partir de resíduos agrícolas de diferentes origens (madeira, caroços de azeitona, bagaço, palha peletizada e miscanthus). A temperatura final da pirólise variou de 700 a 800 °C e a duração da ativação, realizada por meio do vapor d'água, foi de 1 a 2 horas. O estudo comprovou que o emprego de vapor possui um grande efeito nas propriedades e na quantidade dos produtos gerados. A presença de vapor em vez de N₂ aumentou significativamente a produção de líquido de pirólise e gerou um carvão ativado com grande área superficial e com boa capacidade de adsorção. Os pesquisadores argumentaram que a diminuição do rendimento em resíduos sólidos e o conseqüente aumento da eficiência na produção de substâncias voláteis é resultado da capacidade do vapor penetrar no material sólido e auxiliar nos processos de dessorção e destilação. A pesquisa ainda afirmou que o emprego de N₂ ocasiona o bloqueio de parte dos poros do material sólido pela deposição de material carbonáceo, diminuindo assim a transferência de calor e aumentando a quantidade de carvão produzida.

2.4 Carvão

Por causa do tratamento térmico e das variáveis que influenciam no processo, o carvão gerado na pirólise demonstra uma grande variedade no concernente à porosidade, à área superficial, à estrutura porosa e às propriedades físico-químicas (composição, distribuição de elementos, teor de cinzas e calor de combustão entre outros) obtidas. Sendo o principal produto obtido no processo de pirólise, o carvão possui diversas categorias de aplicações, estando dentre elas: sua transformação em carvão ativado para ser empregado como superfície adsorvente, como suporte de catalisadores e sua utilização em processos de queima e como corretor de solo (MULLEN et al., 2010; KUPPENS et al., 2014; LAIRD et al., 2009).

Mullen et al. (2010) estudaram a produção de bio-óleo e carvão a partir da pirólise de espigas e palha de milho e observaram que o carvão produzido é uma excelente alternativa para melhorar a qualidade do solo e para a fixação de carbono. Por ser bom adsorvente ele é capaz de sequestrar grandes quantidades de carbono (amenizando o efeito estufa), reter água, nutrientes e agentes químicos, e em

consequência acaba prevenindo a contaminação das águas subterrâneas e o fenômeno de erosão do solo. Segundo Laird et al. (2009), o conteúdo de enxofre do biocarvão é pequeno e o seu uso em atividades industriais é adequado pois não requer tecnologia para remoção de SO_x . Os pesquisadores ainda afirmam que o teor de cinzas deste material depende da espécie de biomassa empregada no processo de pirólise e que a apresentação de baixos teores permite que o carvão seja empregado em atividades metalúrgicas e na produção de carvão ativado.

Segundo Laird et al. (2009) o biocarvão pode atuar como combustível sólido com teor energético de aproximadamente 18 MJ/kg. A pesquisa de Tsai et al. (2006) realizou a pirólise de resíduos orgânicos e mostrou que o produto sólido advindo: da palha de arroz apresentou menores poderes caloríficos (19,78 a 22,48 MJ/kg); do bagaço de cana ocupou posição intermediária (24,57 a 27,00 MJ/kg); e da casca de coco mostrou os maiores teores energéticos (25,97 a 28,63 MJ/kg) (resultado que certamente está ligado ao maior teor de lignina encontrado na casca de coco). Em todos os casos a pesquisa concluiu que o poder energético do carvão é elevado com o aumento da temperatura de processo e da taxa de aquecimento.

O carvão ativado é considerado o material com maior valor agregado advindo da pirólise convencional da biomassa. Atualmente há vários estudos no desenvolvimento de adsorventes de baixo custo que utilizam como matéria-prima diversos tipos de resíduos (especialmente os agrícolas). Frente à versão comercialmente disponível, o carvão ativado advindo da pirólise da biomassa possui como vantagens: ser economicamente atrativo (baixo preço do material empregado (resíduos) e redução dos custos de preparação) e ser ambientalmente favorável (alternativa viável para a disposição final de resíduos orgânicos e para a utilização na remoção de poluentes, especialmente metais pesados e corantes, no tratamento de água).

As Tabelas 4 e 5 exibem, respectivamente, várias condições de processo para a obtenção de carvões ativados e suas características.

González et al. (2009) conduziram um trabalho em que cascas de nozes foram carbonizadas em um forno vertical a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sobre fluxo constante de N_2 (120 mL/min) por 60 minutos. Após isso, o carvão obtido foi aquecido ($20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) com o emprego de fluxo de N_2 até a temperatura do começo da ativação. Sequencialmente o carvão foi ativado a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ com o emprego de CO_2 (40 mL/min) pelo intervalo de tempo que variou de 60 a 480 minutos. Outra forma de ativação foi conduzida com a

utilização de vapor d'água a 700 °C (de 60 a 120 min) ou a 850 °C e a 900 °C (de 30 a 60 min). A pesquisa revelou que: o processo de carbonização (pirólise lenta) obteve rendimento de 25,1 % em carvão essencialmente microporoso (0,12 cm³/g) contendo ainda um significativo volume de macroporos; o agente ativador (CO₂ ou vapor d'água) possui uma profunda influência no desenvolvimento da porosidade do carvão ativado sendo que o vapor possuiu uma maior facilidade de difusão e acesso aos microporos; houve o aumento da taxa de ativação com o aumento de temperatura e a melhora da capacidade de adsorção com o aumento do tempo de ativação; o tratamento por meio de vapor resultou num carvão ativado com maior capacidade de adsorção de N₂ e maior fração de mesoporos; e a utilização de CO₂ produziu maior fração de microporos.

Tabela 4: Condições de pirólise e de ativação para a obtenção do carvão ativado.

Referência	Matéria-prima	Tamanho de Partícula	Condições de Carbonização (°C/h)	Condições de Ativação (°C/h)	Tratamento Químico	Informação Adicional
MINKOVA et al., 2001	Resíduos de azeitonas e madeira, pellets de miscanthus e palha, birch e Bagaço	-	-	700 , 750 ou 800 / 1 ou 2 (10 °C/min)	Vapor	Carbonização e ativação em 1 etapa.
GONZÁLEZ et al., 2009	Cascas de nozes	1-2 mm	600 / 1 (N ₂ , 120 mL/min)	700, 850 ou 900 / 0,5 - 2 (N ₂ , 20 °C/min) 850 / 1 - 8 (N ₂ , 20 °C/min)	Vapor (Diluição com N ₂) CO ₂ (40 mL/min)	Processo em 2 etapas.
PRAHAS et al., 2008	Cascas de jaca	-	200 / 0,5 (N ₂ , 100 mL/min)	350, 450 ou 550 / 0,5 (N ₂ , 100 mL/min)	Químico (H ₃ PO ₄)	Carbonização e ativação em 1 etapa.
ALTENOR et al., 2008	Raízes de capim vetiver	0,4-1 mm	- 800 / 1 (N ₂ , 10 °C/min)	600 / 1 (N ₂ , 100 mL/min) 800 / 8 (N ₂ , 10 °C/min)	Químico (H ₃ PO ₄) Vapor (Diluição com N ₂)	Carbonização e ativação em 1 etapa.
TSAI et al., 2001	Bagaço de cana	0,446 mm	-	500 / 0,5 (N ₂ , 200 mL/min) (10 °C/min)	Químico (ZnCl ₂)	Carbonização e ativação em 1 etapa.
HAMEED et al., 2007	Bambu	1-2 mm	800 / 1 (N ₂ , 150 mL/min)	850 / 2 (N ₂ , 150 mL/min) (CO ₂)	Químico (KOH) Físico (CO ₂)	Processo em 2 etapas. Substituição do N ₂ por CO ₂ na temperatura final de ativação.

Tabela 5: Características de carvões ativados advindos de diferentes processos.

Referência	Matéria-prima	Tratamento Químico	Informação Adicional	Área Específica (m ² /g)	V _{microporo} (cm ³ /g)	V _{mesoporo} (cm ³ /g)	V _{total} (cm ³ /g)
GONZÁLEZ et al., 2009	Cascas de nozes	Vapor (Diluição com N ₂)	Processo em 2 etapas	1361	0,74	0,20	0,94
		CO ₂ (40 mL/min)		1304	0,72	0,21	0,93
PRAHAS et al., 2008	Cascas de jaca	Químico (H ₃ PO ₄)	Carbonização e ativação em 1 etapa	1260	0,471	0,262	0,733
ALTENOR et al., 2008	Raízes de capim vetiver	Químico (H ₃ PO ₄)	Carbonização e ativação em 1 etapa	1272	0,39	0,80	1,19
		Vapor (Diluição com N ₂)	Carbonização e Ativação em 1 etapa	1185	0,36	0,33	0,69
TSAI et al., 2001	Bagaço de cana	Químico (ZnCl ₂)	Carbonização e ativação em 1 etapa	1400	-	-	0,519
HAMEED et al., 2007	Bambu	Químico (KOH) Físico (CO ₂)	Processo em 2 etapas. Substituição do N ₂ por CO ₂ na temperatura final de ativação.	1896	-	-	1,109

Daifullah et al. (2007) pesquisaram a pirólise lenta de palha de arroz para a obtenção de carvão em um reator de leito fluidizado com rampa de aquecimento 5 °C/min e presença de fluxo de N₂ (300 mL/min). A ativação do carvão ocorreu com a inserção de vapor (5 mL/min) na temperatura de 350 °C. O aquecimento continuou até as temperaturas finais de 550, 650 e 750 °C e após 1 hora nestas temperaturas, o carvão foi resfriado e sequencialmente oxidado com a aplicação de ácido nítrico (HNO₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e permanganato de potássio (KMnO₄). O estudo concluiu que o carvão modificado pelo emprego de KMnO₄ possui grande potencial para o tratamento de água contendo fluoreto (F⁻).

O trabalho desenvolvido por Altenor et al. (2008) estudou a produção de carvão ativado a partir da pirólise de raízes de vetiver. No processo de ativação física com o emprego de vapor de água; primeiramente realizou-se a pirólise do material na presença de N₂, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura final mantida a 800 °C por 1 hora. Após isso, o carvão preparado foi ativado com o emprego de vapor e

N₂, com rampa de aquecimento 10 °C/min e manutenção da temperatura a 800 °C por um período de 1 hora. Já, no processo de ativação química, inicialmente as raízes de vetiver foram impregnadas com ácido fosfórico (H₃PO₄), então foram secadas e em seguida pirolisadas com fluxo de N₂ até a temperatura final de 600 °C que foi mantida por 1 hora. O estudo concluiu que a ativação por H₃PO₄ resultou num carvão com características ácidas e com uma grande porcentagem de mesoporos. Testes realizados mostraram uma maior adsorção de azul de metileno do que fenol, ratificando o que fora afirmado anteriormente.

Amuda et al. (2007) pesquisaram a remoção de metais pesados contidos em águas industriais com a utilização de carvão ativado produzido a partir da casca de coco. A pirólise do material ocorreu na presença de N₂ (0,1 m³/h) e a temperatura final de 600 °C foi mantida por 2 horas. O carvão foi ativado com o uso de quitosana e/ou ácido fosfórico. Os estudos revelaram uma alta capacidade de adsorção do Zn (II).

Nos estudos realizados por Seixas (2014), o bagaço de cana-de-açúcar foi pirolisado em reator de leito fixo com fluxo de N₂ (150 mL/min), com rampa de aquecimento de 10 °C/min e com patamar de 2 horas (400, 500, 600, 700 e 800 °C). A ativação química do carvão resultante se deu pelo emprego de cloreto de zinco (ZnCl₂) e hidróxido de sódio (NaOH). Já a ativação física ocorreu com aplicação de fluxo de CO₂ (150 mL/min), com rampa de aquecimento de 10 °C/min e com temperatura final de 800 °C mantida por 2 horas. Os resultados mostraram que a concentração do agente químico ativador e a temperatura de pirólise afetam intensamente as características do carvão ativado produzido. O trabalho ainda revelou que as operações conduzidas a 400 e 500 °C liberam uma maior quantidade de compostos voláteis e resulta na formação de carvão com maior área específica (527 e 431 m²/g). Por fim, os processos que empregaram ativação química obtiveram um maior desenvolvimento da porosidade das amostras (1257 m²/g para o NaOH) quando comparados com a ativação física (300 a 400 m²/g).

2.5 Bio-óleo

Inúmeras pesquisas realizadas ao longo dos últimos 30 anos descrevem o bio-óleo formado a partir da pirólise de biomassa como sendo um líquido marrom escuro (SEIXAS, 2014; MULLEN et al., 2010), com odor irritante (TSAI et al., 2006; BRIDGWATER, 2012), com natureza química bastante complexa e com elevadíssimo

teor de compostos oxigenados. Diante desta característica, quando comparado com combustíveis comerciais, esse tipo de óleo apresenta uma baixa densidade energética (menor que 50 % dos óleos combustíveis convencionais) e imiscibilidade a combustíveis formados por hidrocarbonetos (CZERNICK e BRIDGWATER, 2004).

O bio-óleo (também chamado de líquido de pirólise) é formado por meio da condensação rápida dos compostos voláteis liberados durante a degradação térmica da hemicelulose, da celulose e da lignina presentes em sua matéria-prima. Outro ponto notório é o fato de que tanto as características químicas como as físicas do bio-óleo estão intimamente ligadas às variáveis de processo (umidade da biomassa, tamanho das partículas, pré-tratamento, configurações do reator, fornecimento de calor, transferência de calor, taxa de aquecimento, temperatura de reação e tempo de residência do vapor formado). A composição química do líquido de pirólise determina sua qualidade e consequentemente suas propriedades físicas e seu comportamento durante estocagem, manuseio e combustão. Devido a essa importância, a seguir serão descritos mais detalhadamente tanto as propriedades químicas como físicas do bio-óleo.

2.5.1 Natureza Química do Bio-óleo

A clivagem por aquecimento em meio inerte de qualquer tipo de biomassa contendo hemicelulose, celulose e lignina; resulta na formação de fragmentos que compõem uma mistura intensamente complexa e que podem ser discriminados em diferentes grupos funcionais. No trabalho de Tsai et al. (2006), por exemplo, os líquidos de pirólise advindos da palha de arroz, do bagaço de cana e de cascas de coco foram caracterizados com o uso de técnicas de FTIR e CG-EM. Os espectros do FTIR revelaram picos que indicaram a presença de aldeídos, cetonas, fenóis, ácidos carboxílicos, alcanos, alcenos, compostos aromáticos, alcoóis, ésteres e éteres. A CG-EM do gás de pirólise confirmou a presença de ácido acético, 2,5-dimetil-furano, 2-furano-metanol, 3,4-dihidro-2h-pirano, 5-metil-2(3h)-furanona, fenol, 3-metil-1,2-ciclopentanodiona, 2-metoxi-fenol, maltol, 3-etil-2hidroxi-2-ciclopentan-1-ona, 4-etil-fenol, 1,2 benzenodiol, 2,3-dihidro-benzenofurano, 3-metil-1,2-benzenodiol, 3-metoxi-1,2-benzenodiol, 4-etil-2-metoxi-fenol, 4-hidroxi-3-metilacetofenona, 2,6-dimetoxi-fenol, 3-hidroxi-4-metoxi-benzaldeído, 2-metoxi-4-(1-propenil)-fenol, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona, ácido 4-hidroxi-3-metoxi-benzoacético e 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol. Contudo, comparando as duas análises (FTIR e CG-EM) os

resultados foram contundentes ao expressar como conteúdo do bio-óleo compostos orgânicos bastante oxigenados e com natureza bastante complexa.

No estudo de Mullen et al. (2010), o bio-óleo produzido a partir de espigas e palha de milho teve sua caracterização química realizada por meio de CG-EM e CLAE. Os resultados demonstraram que além da água, os compostos detectados mais abundantes foram moléculas oxigenadas solúveis em água (levoglucosano com 5,31 e 12,36 %, hidroxiacetaldeído com 1,44 e 4,00 %, acetol com 10,14 e 7,08 % e ácido acético com 6,43 e 6,26 %) e derivadas principalmente dos polissacarídeos presentes na biomassa. A partir da análise do CG os compostos quantificados derivados da celulose e da hemicelulose foram: furfural, álcool furfurílico, 3-metil-2-ciclopenten-1-ona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona. Já os componentes quantificados derivados da lignina foram: fenol, o-cresol, p-cresol, m-cresol, 2,4-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol, 4-etilfenol, 3-etilfenol, 2-etilfenol, guaiacol, 2-metoxi-4-metil-fenol, isoeugenol e 2,6-dimetoxifenol. Por sua vez o CLAE quantificou somente compostos advindos da hemicelulose e da celulose, sendo eles: levoglucosano, hidroxiacetaldeído, ácido acético e acetol. De acordo com a pesquisa os compostos mais abundantes derivados da lignina foram o fenol e guaiacol (0,79 e 0,61% em massa de bio-óleo respectivamente) para o bio-óleo advindo das espigas e o isoeugenol (0,8 % em massa de bio-óleo) para o bio-óleo advindo da palha.

Zhang et al. (2014) semelhantemente a Tsai et al. (2006) caracterizaram o bio-óleo produzido a partir da serragem através de CG-EM e FTIR. A análise do CG-EM evidenciou a presença de 6-oxa-biciclo(3,1)hexano-3-ona, 2,4-dimetilfurano, 2,5-dihidro-3,5-dimetil-2-furanona, 2,5-dietoxitetrahydrofurano, 3,4-dimetil-3-penten-2-ona, lisidina, 2-metoxi-5-metilfenol, 2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona, 2-pentanona, acetato de 3,4-dimetilfenol, 5-metilcatecol, isoeugenol, acetovalinona, 4-etil-2-metoxifenol, 5-metil-2-furfural, fenol, eugenol, 1-fenil-etanol, 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, 3-metilfenol, pirocatecol, propanoato de etil-2-oxo e ácido palmítico. O FTIR indicou como conteúdo alcoóis, fenóis, compostos aromáticos, ácidos carboxílicos e outros grupos funcionais, mostrando um resultado consistente com as análises do CG-EM. Os resultados demonstraram que os compostos mais abundantes depois da água presente no líquido de pirólise foram compostos derivados da degradação térmica da lignina (pirocatecol, 2-metoxi-5-metilfenol, 5-metilcatecol, isoeugenol, entre outros).

A pesquisa de Park et al. (2010) revelou a análise do bio-óleo gerado da degradação de lama de esgoto por meio de CG-EM. A investigação pôde concluir

igualmente ao que foi exibido em outros trabalhos, que há a presença de alcanos, alcenos, alcinos, naftenos, compostos aromáticos, ácidos carboxílicos, compostos fenólicos e compostos oxigenados no líquido de pirólise. Diferentemente, nesta pesquisa, o líquido de pirólise apresentou compostos com a presença de enxofre e nitrogênio, fato este que deve estar intimamente ligado à natureza da matéria-prima (lodo de esgoto).

Portanto, contando o que foi visto até o momento e de acordo com a revisão promovida por Mohan et al. (2006), certamente o bio-óleo é uma mistura muito complexa e de resolução praticamente impossível. É notório que as principais categorias de grupos funcionais presentes nas moléculas são: hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, ácidos carboxílicos, éteres, ésteres e compostos fenólicos (LEHTO et al., 2013), confirmando o que foi indicado na Figura 14. As Tabelas 6, 7, 8 e 9 demonstram os principais compostos possíveis de serem encontrados no líquido de pirólise.

Tabela 6: Ácidos e Açúcares identificados em Líquidos de Pirólise. (Fonte: Adaptado de OASMAA e PEACOCKE, 2001; LEHTO et al., 2013; TSAI et al., 2006; MULLEN et al., 2010; ZHANG et al., 2014; GARCÍA-PÉREZ et al., 2002).

Espécie	Composto
Ácidos	Ácido Acético
	Ácido Benzóico
	Ácido Butírico
	Ácido Fórmico
	Ácido Glicólico
	Ácido Hexadecanóico
	Ácido Hexanóico
	Ácido Oxopentanóico
	Ácido Pentanóico
Ácido Propanóico	
Açúcares	1,6-anidroglucofuranose
	D-arabinose
	D-glucose
	D-xilose
	Frutose
	Levoglucosan
Oligossacarídeos	

Tabela 7: Álcoois, Aldeídos, Éteres, Ésteres, Furanos, Piranos e outros compostos identificados em Líquidos de Pirólise. (Fonte: Adaptado de OASMAA e PEACOCKE, 2001; LEHTO et al., 2013; TSAI et al., 2006; MULLEN et al., 2010; ZHANG et al., 2014; GARCÍA-PÉREZ et al., 2002).

Espécie	Composto
Alcoóis, Aldeídos, Éteres, Ésteres, Furanos, Piranos e Outros	1-acetiloxi-2-propanona
	2,3-dihidro-1,4-benzodioxin
	2-butoxietanol
	2-furaldeído
	2-furanona
	2,5-dimetilfurano
	2-metil-2-butenal
	2-metilciclopentanol
	2-metilfurano
	3-hidroxi-2-metil-4-pireno
	4-butirolactona
	5-hidroximetil-2-furanona
	5-metilfurfural
	5-metil-2(3H)furanona
	Acetal
	Acetaldeído
	Angelicalactona
	Acetol
	Alcool Furfuril
	Dibenzofurano
Etileno Glicol	
Formaldeído	
Glioxal	
Hidroxiacetaldeído	
Metanol	
Metilglioxal	
Metilformato	

Tabela 8: Compostos Fenólicos identificados em Líquidos de Pirólise. (Fonte: Adaptado de OASMAA e PEACOCKE, 2001; LEHTO et al., 2013; TSAI et al., 2006; MULLEN et al., 2010; ZHANG et al., 2014; GARCÍA-PÉREZ et al., 2002).

Espécie	Composto
Compostos Fenólicos	(4-hidroxifenil)-1-etanona
	2,3,5-trimetilfenol
	2,3,6-trimetilfenol
	2,3-dimetilfenol
	2,4,6-trimetilfenol
	2,4-xilenol
	2,5,8-trimetil-1-naftol
	2,5-dimetilfenol
	2,6-dimetoxifenol
	2-metoxi-4(1-propenil)fenol
	2-metoxi-4-n-propilfenol
	3-metil-1-naftol
	4-etil-1,3-benzenediol
	4-etil-2-metoxifenol
	4-etilguaiacol
	4-hidroxi-3,5-dimetoxifeniletanol
	4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído
	4-metil-2-metoxifenol
	4-propilguaicol
	6,7-dimetilnaftol
	Catecol
	Dihidroxibenzeno C2, C3, C4, C5 e C6
	Dimetilhidroxibenzeno
	Dimetilnaftol
	Etilmetilfenol
	Eugenol
	Fenóis C3, C4, C5 e C6
	Guaiacol
	Hidroquinona
	Isoeugenol
	M-cresol
	Metilbenzenediol
O-cresol	
P-cresol	
P-etilfenol	
Resorcinol	
Siringaldeído	
Trimetildihidrobzeno	
Trimetilnaftol	

Tabela 9: Cetonas identificadas em Líquidos de Pirólise. (Fonte: Adaptado de OASMAA e PEACOCKE, 2001; LEHTO et al., 2013; TSAI et al., 2006; MULLEN et al., 2010; ZHANG et al., 2014; GARCÍA-PÉREZ et al., 2002).

Espécie	Composto
Cetonas	1-hidroxi-2-propanona
	2,5-hexanodiona
	2-butanona
	2-etilciclopentanona
	2-metil-2-ciclopente-1-ona
	2-metilciclohexanona
	2-metilciclopentanona
	3-etilciclopentanona
	3-metil-2-ciclopente-1-ona
	3-metilciclohexanona
	3-metilciclopentanona
	3-metilindan-1-ona
	Cetonas cíclicas C8 e C9
	Ciclohexanona
	Ciclopentanona
	Dimetilciclopentanona
Hidroxiacetona	
Metilciclopenten-1-ona	
Trimetilciclopentanona	

2.5.2 Propriedades Físicas do Bio-óleo

Devido a sua natureza química complexa, o líquido de pirólise (Figura 24) forma uma micro-emulsão contendo uma fase aquosa contínua que estabiliza, por meio da formação de pontes de hidrogênio e de micelas, uma fase orgânica descontínua composta principalmente de pequenas moléculas advindas da decomposição da lignina. O fato de o processo de pirólise ocorrer a altas temperaturas e de maneira bastante rápida, o bio-óleo apresenta muita instabilidade físico-química, pois seu conteúdo está fora do estado de equilíbrio e apresenta espécies bastante reativas. Para ser empregado como combustível líquido, o líquido de pirólise precisa romper uma série de barreiras técnicas e de mercado e se adequar a especificações e normas de qualidade (SOLANTAUSTA et al., 2011; GARCÍA-PÉREZ et al., 2002) que estão diretamente

relacionadas à suas propriedades físico-químicas. A Tabela 10 mostra especificações propostas pela norma D 7544 da ASTM para o bio-óleo empregado em queimadores.

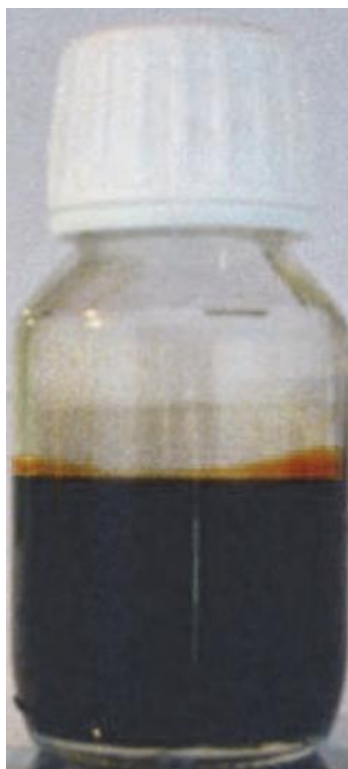


Figura 24: Aparência visual do bio-óleo. (Fonte: VENDERBOSCH e HEERES, 2011).

Tabela 10: Padrão D 7544 da ASTM para líquidos de pirólise empregados em queimadores.

Propriedade	Classe D	Classe G
Poder Calorífico Superior Mínimo (MJ/kg)	15	15
Teor de Água Máximo (%)	30	30
Teor de Sólidos Máximo (%)	0,25	2,5
Viscosidade Cinemática Máxima (mm ² /s a 40 °C)	125	125
Densidade (kg/dm ³ a 20 °C)	1,1-1,3	1,1-1,3
Teor de Enxofre Máximo (%)	0,05	0,05
Teor de Cinzas Máximo (%)	0,15	0,25
pH	-	-
Ponto de Flash (°C)	45	45
Ponto de Fluidez Mínimo (°C)	-9	-9

Segundo Zhang et al. (2014), as principais propriedades utilizadas para averiguar a estabilidade do bio-óleo são o pH, a viscosidade e o teor de água. Estes pesquisadores verificaram a estabilidade do líquido de pirólise estocado a 40 °C por um período de 35 dias. Os resultados evidenciaram que, quando formado, o líquido de pirólise possuía: viscosidade cinemática de cerca de 90 mm²/s, teor de água de aproximadamente 15,6 % em massa de líquido de pirólise e pH girando em torno de 2,0. Porém, depois de transcorrido os 35 dias, os valores anteriores mudaram para valores aproximados de 265 mm²/s, 16,5 % e 1,75 respectivamente; provavelmente em decorrência da instabilidade do bio-óleo, que continuou a apresentar reações entre e modificações de suas moléculas em busca do estado de equilíbrio. Conforme afirma Lehto et al. (2013), o aumento da viscosidade é intensificado com a elevação da temperatura e este fenômeno está associado principalmente a reações de polimerização. Para Oasma e Peacocke (2001), a ação do tempo provoca reações de esterificação, esterificação e condensação, o que explica o aumento do teor de água e a separação do líquido de pirólise em fases (aquosa clara e orgânica escura).

As moléculas com caráter ácido presentes no óleo obtido da pirólise da biomassa são oriundos principalmente da degradação da hemicelulose. De acordo com Oasma, Elliot et al. (2010) o bio-óleo advindo de processos pirolíticos é constituído de 3 a 6 % por ácidos voláteis, especialmente pelos ácidos acético e fórmico. Estes pesquisadores afirmaram que os ácidos carboxílicos, apesar de possuírem caráter fraco (baixo poder de ionização em solução aquosa), são os principais causadores dos baixos valores encontrados para o pH (2-3) (MOHAN et al., 2006) dos líquidos de pirólise geralmente produzidos a partir das mais variadas fontes de biomassa.

De acordo com outras pesquisas (OASMA, SOLANTAUSTA et al., 2010; TSAI et al., 2006; ASADULLAH et al., 2007), têm-se a certeza de que o pH da maioria dos tipos de bio-óleo (advindos de serragem de pino, resíduos de florestas, eucalipto, palha de cevada, capim amarelo, feno, palha de arroz, bagaço de cana, casca de coco) [com exceção do óleo produzido a partir de microalgas que apresentou pH em torno de 9,0 (RIZZO et al., 2014)] possuem pH situado na faixa de 2 a 4. A pesquisa de GARCÍA-PÈREZ et al. (2002) obteve líquido da pirólise à vácuo de bagaço de cana com pH de 2,7. Contudo, o valor do pH do bio-óleo necessita ser finamente monitorado, pois como afirma Bridgwater (2012), pode causar corrosão e incrustações nos vasos, bombas e demais equipamentos a que forem submetidos.

No que tange à viscosidade, a maioria dos trabalhos já produzidos buscaram sua caracterização à temperatura de 40 °C para líquidos de pirólise homogêneos preferencialmente, pois nestas condições exibem um comportamento Newtoniano (MOHAN et al., 2006). Segundo Oasmaa e Peacocke (2001 apud Oasmaa, Solantausta et al., 2010) o teor de água do bio-óleo está intimamente ligado à densidade, à viscosidade e ao poder calorífico. Logo, as viscosidades dos bio-óleos desenvolvidos a partir de diferentes tipos de matérias-primas exibem, em decorrência de suas diferentes composições, especialmente atreladas aos seus teores de umidade, uma ampla faixa de valores.

De acordo com Zhang et al. (2007) a viscosidade de um líquido de pirólise reduz conforme maior for seu conteúdo de água e menor for o conteúdo de componentes insolúveis em sua fase aquosa. Meier et al. (2013) afirmam que a viscosidade do líquido de pirólise depende fortemente da matéria-prima empregada para sua produção, do teor de água do mesmo, das frações voláteis leves coletadas e da ação do tempo [fator este que é capaz de causar o aumento da viscosidade por conta de reações secundárias de condensação e potencial separação de fases (BRIDGWATER, 2012)]. Os estudos de Oasmaa, Solantausta et al. (2010) mostraram uma grande diferença entre a viscosidade cinemática do óleo advindo de feno (5 mm²/s) com teor de água mais alto (39,3 % em massa) em relação à viscosidade do óleo produzido a partir do pino (17 mm²/s), de resíduos florestais marrom (17 mm²/s), de resíduos florestais verde (24 mm²/s) e de eucalipto (23 mm²/s) que apresentaram teores de água muito menores (23,9; 26,7; 25,5 e 20,6 % em massa respectivamente). Bridgwater (2003) afirmou que a viscosidade dos óleos de pirólise a 40 °C pode variar de 25 mm²/s até valores tão altos quanto 1000 mm²/s. De outra maneira que não a 40 °C, há inúmeras pesquisas que exibem resultados de viscosidade medidos a diferentes temperaturas, comumente a 20, 25, 50 e 90 °C. Asadullah et al. (2007) obtiveram do bagaço de cana duas frações de bio-óleo (leve e média) que expressaram como viscosidade aparente, à temperatura de 20 °C, 19,00 e 4,25 mPa.s respectivamente.

García-Pérez et al. (2002) encontraram, para o óleo produzido também do bagaço de cana, viscosidades de 26,7 e 4,1 mm²/s para as temperaturas de 40 e 90 °C respectivamente. Ainda segundo estes pesquisadores para aplicações em turbinas a gás a viscosidade deve estar compreendida entre 3 e 4 mm²/s a 90 °C. Para Bridgwater (2012) altos valores de viscosidade constantes nos líquidos de pirólise são responsáveis por proporcionar grande queda de pressão nas tubulações, trazer dificuldade de atomização

do bio-óleo para uso como combustível de transporte e aumentar os custos com equipamentos e bombas.

Dependendo da matéria-prima empregada para sua produção, o bio-óleo pode apresentar uma ampla faixa de valores em seu teor de água. Para Solantausta et al. (2012) a porcentagem de água é um dos principais parâmetros de qualidade a serem monitorados no estudo do líquido de pirólise. Ainda segundo estes autores, a mudança no teor de água dos bio-óleos produzidos podem indicar diferentes valores de umidade da biomassa (matéria-prima), variação nas condições de processo ou a presença de reações catalíticas posteriores [especialmente desidratação para Tsai et al. (2006)].

Oasmaa, Solantausta et al. (2010) afirmam que a biomassa agrícola; devido à presença de grande quantidade de metais alcalinos e nitrogênio em sua estrutura, capazes de atuar como catalisadores de reações secundárias; resulta em um bio-óleo com maiores porcentagens de água e instabilidades do que os de origem lenhosa (madeiras). Neste trabalho, os maiores teores de água no bio-óleo foram identificados para o feno e palha de cevada, os quais apresentaram maior conteúdo de metais alcalinos em sua composição.

Segundo Asadullah et al. (2007), maiores teores de água na biomassa geradora resultam em maiores porcentagens de água no bio-óleo, diminuindo dessa forma, o poder de combustão e o pH deste (TSAI et al., 2006). O trabalho destes produziu líquido de pirólise com altos teores de água (> 65 %), logo os pesquisadores sugeriram a necessidade de tratamentos posteriores para a remoção da água em excesso e a consequente produção de um bio-óleo de melhor qualidade. Já, a pesquisa de Mullen et al. (2010) mostrou, como resultado, líquidos de pirólise com teores de água muito menores (25,3 e 9,2 %).

Atrelado ao teor de água está a densidade, e García-Pèrez et al. (2002) mostraram que a 40 °C a maioria dos líquidos de pirólise produzidos apresentam valores de 1,190 a 1,211 kg/dm³. Bridgwater (2003) afirmou que os bio-óleos advindos da pirólise possuem densidade (1,2 kg/dm³) muito maior do que os óleos leves (0,85 kg/dm³). Logo, para um melhor aproveitamento do poder energético da fase orgânica e a diminuição do teor aquoso do bio-óleo, grande parte dos pesquisadores, em seus experimentos, optam pelo pré-tratamento da biomassa em operações de secagem visando à diminuição de sua umidade.

Outra propriedade física importante, senão a mais, o poder calorífico do bio-óleo é crucial para a avaliação de seu desempenho energético e de sua viabilidade

técnica e econômica. De acordo com Tsai et al. (2006), o poder calorífico dos óleos comerciais se estende na faixa de 30 a 40 MJ/kg em base seca. Estes pesquisadores observaram que o calor de combustão em base úmida dos líquidos de pirólise advindos da palha de arroz, do bagaço de cana e da casca de coco, variaram de 4,6 a 10,3 MJ/kg; ou seja, valores bem inferiores aos que estão associados aos óleos comerciais.

Mullen et al. (2010) apresentaram resultados em que o poder calorífico superior dos óleos produzidos a partir das espigas e da palha de milho atingiram valores de até 20 MJ/kg. Estes autores ainda afirmaram que a densidade energética dos bio-óleos resultantes foi de 20 a 32 vezes maior que a densidade energética da biomassa empregada, o que representa uma excelente oportunidade na redução de custos por transporte de combustível. Bridgwater (2003) afirmou que os óleos de pirólise apresentam 42 % em peso ou 61 % em volume do conteúdo energético de óleos combustíveis comerciais.

São raras as vezes que o poder calorífico do líquido de pirólise ultrapassa o patamar de 20 MJ/kg, o que representa cerca de 50 % do poder calorífico superior do óleo combustível pesado disponível comercialmente (CZERNICK e BRIDGWATER, 2004). O bio-óleo proveniente do bagaço de cana pesquisado por Asadullah et al. (2007) foi separado em duas frações (pesada e média) que detiveram poderes caloríficos superiores de 17,25 e 19,91 MJ/kg. Oasmaa, Solantausta et al. (2010) testaram diversas matérias-primas e diversos parâmetros no processo pirolítico sendo que os líquidos de pirólise obtidos somente expressaram poderes caloríficos superiores menores que 19,0 MJ/kg. Por fim, a revisão realizada por Zhang et al. (2007) apontou que os bio-óleos produzidos a partir da madeira apresentam poderes caloríficos superiores compreendidos na faixa de 16 a 19 MJ/kg.

Finalmente, cabe realçar a importância da determinação do teor de cinzas presente no bio-óleo, pois é um problema potencial o acúmulo dos resíduos e escórias deste, quando empregado em motores, turbinas e outros tipos de máquinas e equipamentos. A presença de cinzas no líquido de pirólise pode causar erosão, corrosão e incrustações de tal maneira que para aplicações em turbinas seu limite superior permitido seria de 0,1 % em massa (BOUCHER et al., 2000 apud GARCÍA-PÉREZ et al., 2002).

Para Bridgwater (2012) os principais efeitos negativos da presença de cinzas no líquido de pirólise são: envelhecimento do óleo, sedimentação, entupimento de filtros, entupimento de catalisadores em processos de melhoramento, entupimento de

injetores de motores à combustão e a aparição de metais alcalinos que catalisam reações secundárias indesejadas como discutido anteriormente. Visto que os óleos combustíveis pesados praticados comercialmente, expressam porcentagem de cinzas menores que 0,1 %, é bem aceito os teores de cinzas encontrados para os líquidos de pirólise advindo dos mais variados tipos de biomassa (0 a 0,2 % para bio-óleo de madeira) (CZERNICK e BRIDGWATER, 2004).

Os líquidos de pirólise gerados do bagaço de cana na pesquisa de Asadullah et al. (2007) apresentaram teores de cinza igual 0,02 % em base úmida. Mullen et al. (2010) relataram bio-óleos advindos de espigas e palha de milho com porcentagem de cinzas menores que 0,09 %. Oasmaa, Solantausta et al. (2010) ilustraram uma série de testes em que os óleos advindos de vários tipos de biomassa apresentaram, em sua maioria, teores de cinzas menores que 0,1 %.

2.5.3 Aplicações do Bio-óleo

A grande vantagem do bio-óleo quando comparado com sua matéria-prima formadora consiste no fato dele possuir, como expresso anteriormente, 20 a 32 vezes maior densidade energética. Isso certamente resulta numa maior facilidade de transporte e manuseio, barateando os custos envolvidos com sua logística em relação aos combustíveis sólidos (biomassa).

A maioria dos equipamentos (motores, caldeiras, turbinas, etc.) empregados para comportar os combustíveis líquidos convencionais (derivados do petróleo, alcoóis, diesel, óleos pesados, entre outros) não possui estrutura suficiente para suportar problemas relacionados à baixa volatilidade, alta viscosidade, carbonização e corrosividade dos bio-óleos. Desse modo, superados estes desafios; ou seja, ocorrendo um maior controle de suas propriedades físicas e químicas, atingidos padrões comerciais necessários para sua aplicação e criados equipamentos específicos para o desenvolvimento de todo seu ciclo produtivo e econômico; por sua natureza ambientalmente favorável, relacionada especialmente à neutralidade de emissão de CO₂ e diminuição da produção de óxidos de enxofre e nitrogênio (devido à baixa presença destes elementos na quase totalidade das biomassas disponíveis) e outros gases poluentes, o bio-óleo certamente pode ser creditado como o combustível líquido do futuro. A Figura 25 ilustra os possíveis empregos do líquido advindo da pirólise.

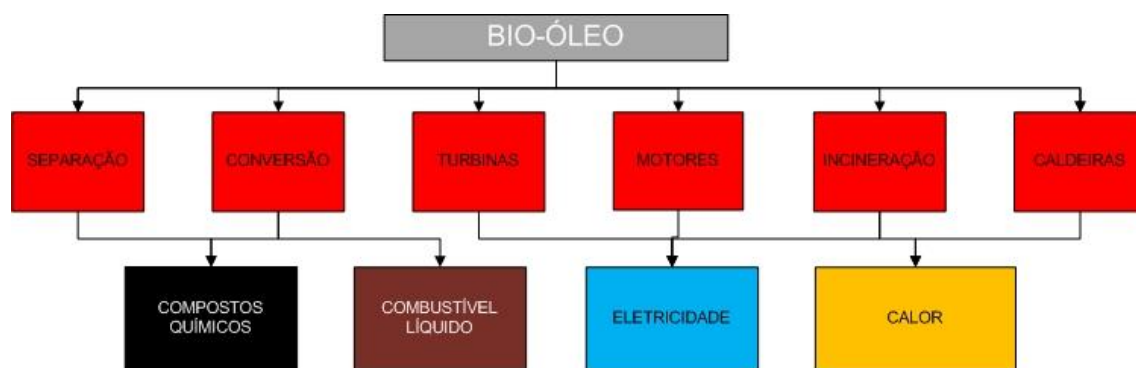


Figura 25: Possíveis aplicações do bio-óleo de pirólise.

Os queimadores, fornos e caldeiras industriais são utilizados para a geração de energia e normalmente apresentam menor eficiência que motores e turbinas. Esses sistemas podem operar com grande variedade de combustíveis (gás natural, derivados do petróleo, cavaco, serragem, bagaço, entre outros) sendo uma alternativa viável para o emprego do bio-óleo. Um exemplo disso é a utilização de bio-óleo (40 toneladas) em sua planta de aquecimento em Masala na Finlândia pela empresa finlandesa Fortum em substituição ao óleo pesado (SOLANTAUSTA et al., 2012).

O novo conceito e a nova tecnologia que forneceram o líquido de pirólise para o queimador, que consiste na integração energética entre as plantas de calor e energia e que resulta na produção do terceiro produto que é o bio-óleo, foram desenvolvidos conjuntamente pela Fortum, a Metso, a UPM e o Centro de Pesquisa Técnico finlandês VTT. Neste projeto houve um investimento de 30 milhões de euros e uma produção estimada de 50 toneladas de bio-óleo por ano. O principal impacto positivo, ambientalmente falando, consistiu na redução em mais de 90 % da emissão de gases que provocam o efeito estufa.

Lehto et al. (2013) reportaram uma série de testes em que bio-óleos advindos de pirólise foram utilizados para a geração de calor e eletricidade. Segundo estes autores a única planta comercial operada por mais de 10 anos para a geração de energia estava localizada na Planta de Pirólise da empresa Red Arrow nos Estados Unidos, na qual um queimador de espiral de 5 MW realizava a combustão do líquido de pirólise e de frações do carvão e dos gases gerados no processo pirolítico. Os pesquisadores também relataram experimentos realizados em Estocolmo na Suécia, em que caldeiras originalmente empregadas para a queima de combustível fóssil pesado foram adaptadas para a recepção de diferentes tipos de líquido de pirólise. Eles verificaram a necessidade do emprego de combustível auxiliar (utilização de ácidos

graxos durante o início do processo de queima e para manter a estabilidade do mesmo) devido ao baixo poder de combustão do óleo de pirólise; observaram facilidade no manuseio do bio-óleo no sistema de estocagem, bombeamento e combustão; e constataram a emissão de poeira (68 mg/MJ) em nível maior do que esperado e de NO_x (62 mg/MJ) aproximadamente na mesma quantidade que para os ácidos graxos puros.

Segundo Lehto et al. (2013) as principais necessidades e implicações nas pesquisas que empregam líquidos de pirólise são:

- i) A carência do desenvolvimento de melhores sistemas de bombeamento que empreguem materiais resistentes ao baixo pH do bio-óleo;
- ii) A emissão de alta quantidade de particulados e consequente necessidade de padrões de qualidade que requeiram líquidos de pirólise com menores teores de água e de sólidos;
- iii) A necessidade do emprego de atomizadores de combustível com maior pressão para se atingir partículas de tamanho pequeno o suficiente para combustão eficiente por causa da alta viscosidade dos óleos de pirólise;
- iv) A carência da obtenção de líquidos de pirólise com menores valores de viscosidade;
- v) A necessidade do desenvolvimento de unidades específicas e apropriadas para a queima dos líquidos de pirólise;
- vi) A compensação do fato de os sistemas de combustão requeridos para atender a queima de bio-óleos de pirólise serem mais complexos e caros do que os sistemas utilizados na queima de combustíveis convencionais, por meio da produção de líquidos de pirólise com menores custos.

Czernick e Bridgwater (2004) mostraram que os motores a diesel que possuem alta eficiência (> 45 %) podem ser adaptados para o uso de bio-óleo de pirólise. Porém, segundo estes autores, as principais barreiras para esta mudança estão associadas à dificuldade de ignição (devido ao baixo poder de combustão dos líquidos de pirólise), à corrosão e ao entupimento dos bicos de injeção e bombas, à carbonização e à alta emissão de CO.

Vários trabalhos reportados por Czernick e Bridgwater (2004) mostraram a necessidade do uso de aditivos (álcool nitrado, metanol, melhorador de cetano e diesel) para que os motores promovessem a auto-ignição e tivessem operação estável. A maior parte dos trabalhos demonstrou que o emprego de bio-óleo puro deveria ser limitado a motores a diesel de baixa velocidade, porém quando em mistura com

aditivos, poderia ser utilizado em motores de alta velocidade. Por fim, quando filtrados, os líquidos de pirólise tiveram suas performances melhoradas, pois houve a diminuição do atraso de ignição, do tempo de duração da queima e da carbonização. Em muitos casos houve melhora com relação à redução da emissão de gases poluentes.

Segundo Radlein (1998 apud BRIDGWATER et al., 1999) o bio-óleo gerado pela pirólise de biomassa pode atuar como uma rica fonte de inúmeros componentes químicos de uso industrial. De acordo com Bridgwater et al. (1999) dentre os produtos químicos presentes nos líquidos de pirólise e que são suscetíveis de recuperação estão: polifenóis para uso em resinas com formaldeído, cálcio e acetato de magnésio que podem ser aplicados em descongelantes biodegradáveis, fertilizantes, levoglucosano que pode gerar glicose por meio da hidrólise, hidroxiacetaldeído e aromas e essências para a indústria de alimentos (atualmente aplicável e viável economicamente).

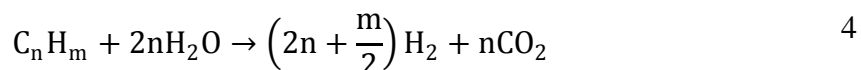
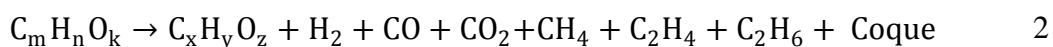
Hu et al. (2012) estudaram a extração e o subsequente tratamento ácido de açúcares contidos em líquido de pirólise. Esta pesquisa resultou na separação eficiente de ácido e éster levulínico que podem ser empregados como aditivos de combustíveis líquidos.

2.6 Gases de Pirólise

A parcela menos estudada nos processos pirolíticos trata-se dos gases não recuperados como bio-óleo, ou seja, dos gases não condensáveis. Várias pesquisas demonstraram que a análise deste subproduto revelou a liberação principalmente de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e traços de C_2H_4 e C_2H_6 . (YANG et al., 2007; LI et al., 2004; VALLIYAPPAN et al., 2008). A pirólise da biomassa envolve reações paralelas que produzem H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 e biocarvão (VALLIYAPPAN et al., 2008).

Em geral, os gases resultantes do processo pirolítico são advindos de duas fases: A primeira fase envolve a pirólise primária da biomassa em que a decomposição termoquímica do material gera compostos voláteis e carvão, seguido do craqueamento e da reforma dos produtos voláteis e da gaseificação do biocarvão; a segunda fase envolve reações do CO , H_2 , H_2O , CO_2 , CH_4 e de hidrocarbonetos gasosos entre si, com o carvão, com o líquido de pirólise e com a biomassa, gerando produtos gasosos (YAN et al., 2010). A composição final dos gases não condensáveis é resultado

da combinação de reações complexas (VALLIYAPPAN et al., 2008; YAN et al., 2010; DEMIRBAS, 2001; ÇAGLAR e DEMIRBAS, 2002), como as que seguem:



O emprego comum de H_2 redundante de várias atividades está relacionado com processos de hidrotreatamento, produção de amônia e aplicação em células a combustível. Para suprir esta demanda, a pirólise da biomassa, além de resultar em bio-óleo e carvão, tem se tornado uma alternativa viável para a produção de misturas ricas em H_2 e gás de síntese (VALLIYAPPAN et al., 2008; LI et al., 2004).

Li e Xu et al. (2004) investigaram a produção de gás rico em hidrogênio com a variação da temperatura e do tamanho de partículas durante o processo de pirólise de palha de legumes e sementes de damasco. Os resultados mostraram que há liberação de maior quantidade de gases a maiores taxas de aquecimento do reator de pirólise e a maiores temperaturas de processo. O estudo constatou que materiais que apresentam maiores teores de celulose e hemicelulose em função de um menor conteúdo de lignina são convertidos mais facilmente a gases ricos em hidrogênio. A diminuição do tamanho de partículas da biomassa também foi favorável para o aumento da gaseificação da biomassa e da produção de hidrogênio.

A pesquisa de Valliyappan et al. (2008) investigou a produção de hidrogênio e gás de síntese por meio da pirólise do glicerol. Os resultados mostraram

que a variação da temperatura, da vazão de N_2 e do tamanho e do empacotamento do leito no reator afetam significativamente o processo de conversão do glicerol e a distribuição dos produtos. Os rendimentos mássicos do carvão e do gás não condensável diminuíram com o aumento da vazão de inerte enquanto o rendimento em líquido de pirólise aumentou. Os principais produtos gasosos detectados foram o H_2 e o CO com traços de CO_2 , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 . O maior fluxo de N_2 (70 mL/min) proporcionou o menor nível de geração percentual molar de H_2 com o conseqüente aumento da porcentagem de CO e hidrocarbonetos, sugerindo que estes são produtos da pirólise primária. O aumento do nível de temperatura indicou: a elevação do rendimento mássico de gás, o aumento da liberação percentual molar de H_2 e gás de síntese e a diminuição percentual de CO , CH_4 e C_2H_4 .

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos realizados nesta pesquisa foram desenvolvidos junto ao Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

3.1 Materiais

A amostra de bagaço de cana-de-açúcar (Figura 26) foi coletada junto à usina de açúcar e álcool Santa Terezinha Ltda, localizada na cidade de Iguatemi-PR, no mês de dezembro de 2014. Para sua utilização como matéria prima do módulo de pirólise, o bagaço foi seco em estufa com circulação de ar a 65 °C por 24 h e acondicionado em sacos de polietileno até o momento da moagem.

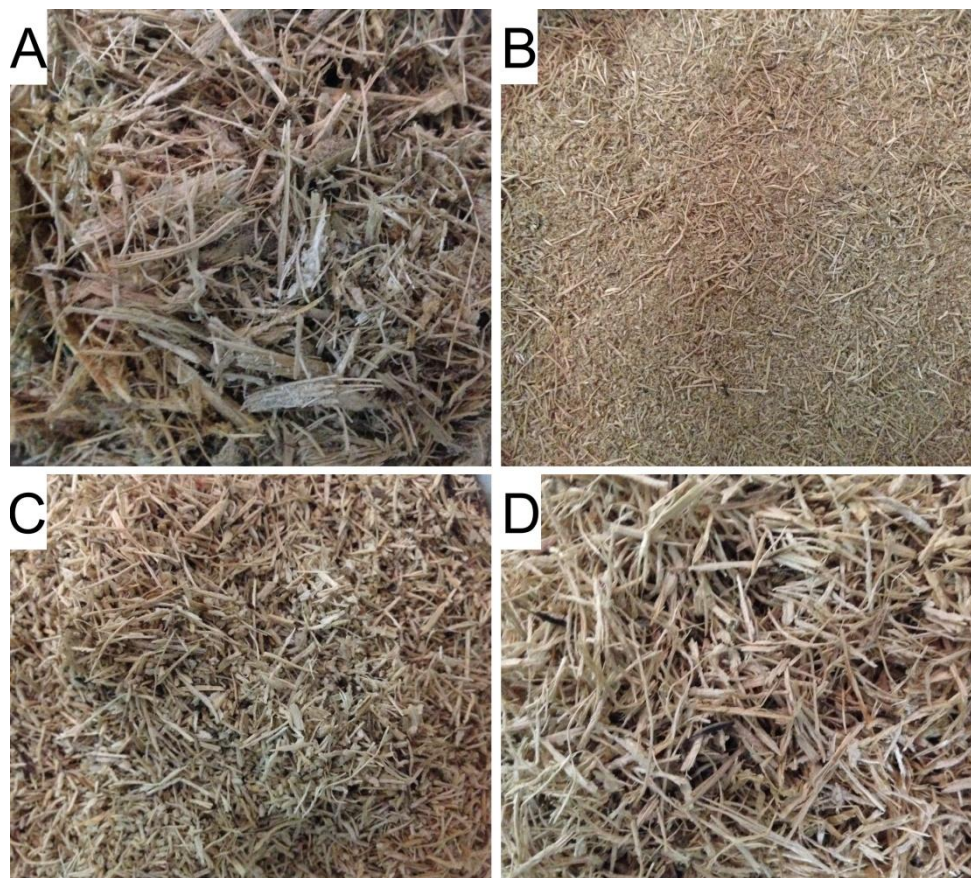


Figura 26: Bagaço de cana. A) Amostra bruta. B) Fração menor que 0,5 mm. C) Fração entre 0,5 e 1,0 mm. D) Fração entre 1,0 e 1,41 mm.

Antes de ser pirolisado, o bagaço passou por um processo de trituração em liquidificador comum com um tempo de operação de 1 minuto para o tratamento de cada amostra. Após esse procedimento as amostras foram peneiradas por um período de tempo de 1 hora para obtenção da fração menor que 0,5 mm e das frações compreendidas entre as aberturas de 0,5 e 1,0 mm e entre 1,0 e 1,41 mm empregando peneiras Tyler 12, 16 e 32 (Figura 26).

Todos os reagentes utilizados nesta pesquisa apresentavam alto grau de pureza.

3.2 Métodos

3.2.1 Determinação do Teor de Umidade do Bagaço

A amostra bruta coletada junto ao depósito de bagaço da usina e a amostra seca tiveram seus teores de umidade determinados segundo a norma 12/IV do Instituto Adolfo Lutz, ou seja, por perda de massa (2 a 10 g) em estufa a 105 °C até obtenção de massa constante. O teor de umidade foi determinado mediante a Equação 9.

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{100 \times (W_i - W_f)}{(W_i - W_c)} \quad 9$$

onde: W_c = Massa da cápsula; W_i = Massa da cápsula + amostra Inicial; W_f = Massa da cápsula + amostra Final.

3.2.2 Determinação do Teor de Cinzas

Os teores de cinzas da amostra de bagaço seca, do bio-óleo e do carvão advindos da condição experimental de melhor rendimento em líquido de pirólise foram determinados segundo a norma 18/IV do Instituto Adolfo Lutz, ou seja, por perda de massa (aproximadamente 5 g) em mufla a 570 °C até obtenção de massa constante. O teor de cinzas foi determinado mediante a Equação 10.

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{100 \times (W_i - W_f)}{(W_i - W_c)} \quad 10$$

onde: W_c = Massa da cápsula; W_i = Massa da cápsula + amostra Inicial; W_f = Massa da cápsula + amostra Final.

3.2.3 Determinação da Fração de Matéria Volátil e do Conteúdo Carbonáceo Fixo

As composições de material volátil das amostras de bagaço seca e do carvão advindo da condição experimental de melhor rendimento em bio-óleo foram determinadas segundo a norma E872-82 (Reaprovada em 2013) da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM). Para isso cerca de 1 g das amostras foram colocadas em mufla a 950 °C por um período de 7 minutos. O material volatilizado total foi determinado mediante a Equação 11.

$$\text{Perda de Matéria (\%)} = \frac{100 \times (W_i - W_f)}{(W_i - W_c)} \quad 11$$

onde: W_c = Massa do cadinho; W_i = Massa do cadinho + Amostra inicial; W_f = Massa do cadinho + Amostra final.

A fração de matéria volátil foi obtida mediante a Equação 12.

$$\text{Fração de Matéria Volátil (\%)} = \text{Perda de Matéria} - \text{Umidade} \quad 12$$

De acordo com Debouldi et al. (2005 apud Omoniye e Olorunnisola, 2014) a quantidade de material carbonáceo fixo é obtida de acordo com a Equação 13.

$$\text{Matéria Fixa (\%)} = 100 - \text{Cinzas} - \text{Matéria Volátil} - \text{Umidade} \quad 13$$

3.2.4 Determinação da Densidade

As densidades do bagaço, do líquido de pirólise e do biocarvão foram determinadas por meio de proveta (500 mL para o bagaço e o carvão) e balão volumétrico (10 mL para o líquido de pirólise) com volumes devidamente aferidos. A densidade foi obtida mediante a Equação 14.

$$\text{Densidade} = \frac{m_a}{V_o} \quad 14$$

onde: m_a = Massa da amostra e V_o = Volume ocupado.

3.2.5 Determinação da Fibra em Detergente Neutro (FDN) do Bagaço

Por meio do detergente neutro, é possível separar o conteúdo celular constituído, principalmente, de proteínas, gorduras, carboidratos solúveis, pectina e outros constituintes solúveis em água, da parede celular, também chamada Fibra em Detergente Neutro (FDN) que é constituída, basicamente, de celulose, hemicelulose, lignina e proteína lignificada. Esta análise foi desenvolvida junto ao Laboratório de Análise de Alimentos e Nutrição Animal (LANA) do Departamento de Zootecnia (DZO) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) seguindo a metodologia apresentada por Tonissi et al. (2010).

Para a determinação do FDN pesou-se aproximadamente 0,35 g de amostra pré-seca, previamente moída em peneira de 1 mm. A amostra foi colocada em tubo próprio para ser adaptado ao digestor. Adicionou-se 35 mL de solução detergente neutro (temperatura ambiente). Adicionou-se 50 μ L de amilase, estável ao calor. Os tubos foram acoplados ao digestor e aquecidos até ebulição por cinco minutos. A temperatura foi ajustada para o refluxo da amostra (baixo nível de ebulição) por 60 minutos. Após 30 minutos as laterais dos tubos foram lavadas com quantidade mínima de solução em detergente neutro. A solução foi filtrada ainda quente, sob vácuo em cadinho filtrante que foi lavado por 2 vezes, no mínimo, com água quente (90 a 100°C) e por 2 vezes com acetona (30 mL). Os cadinhos filtrantes com os resíduos foram secos por oito horas ou durante a noite a 105°C. Por fim, os cadinhos foram esfriados em dessecador até atingir temperatura ambiente e então pesados. O valor de FDN foi obtido mediante a Equação 15.

$$\text{FDN (\%)} = \frac{(C - B - \text{Cinzas}) \times 100}{A} \quad 15$$

onde: FDN = fibra em detergente neutro, A = peso da amostra, B = peso do cadinho e C = peso do cadinho + fibra.

3.2.6 Determinação da Fibra em Detergente Ácido (FDA) do Bagaço

A fibra em detergente ácido (FDA) é a porção menos digerível da parede celular, constituída na sua quase totalidade de lignocelulose, ou seja, lignina e celulose. Conhecendo-se a porcentagem dos constituintes da parede celular (FDN e FDA) do material analisado, é possível calcular a fração de hemicelulose apenas pela diferença entre suas frações. Esta análise foi desenvolvida junto ao LANA do Departamento de Zootecnia (DZO) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) seguindo a metodologia apresentada por Tonissi et al. (2010).

Para a determinação do FDA pesou-se aproximadamente 0,35 g de amostra pré-seca, previamente moída em peneira de 1 mm. A amostra foi colocada no tubo próprio para ser adaptado ao digestor. Adicionou-se 35 mL de solução detergente ácida (temperatura ambiente). Adicionou-se 50 µL de amilase, estável ao calor. Os tubos foram Acoplados ao digestor e aquecidos até ebulição por cinco minutos. A temperatura foi ajustada para o refluxo da amostra (baixo nível de ebulição) por 60 minutos. Após 30 minutos as laterais dos tubos foram lavadas com quantidade mínima de solução em detergente neutro. A solução foi filtrada ainda quente, sob vácuo em cadinho filtrante que foi Lavado por duas vezes, no mínimo, com água quente (90 a 100°C) e por duas vezes com acetona (30 mL). Os cadinhos filtrantes com os resíduos foram secos por oito horas ou durante a noite a 105°C. Por fim, os cadinhos foram esfriados em dessecador até atingir temperatura ambiente e então pesados. O valor de FDA foi obtido mediante a Equação 16.

$$\text{FDA (\%)} = \frac{(C - B - \text{Cinzas}) \times 100}{A} \quad 16$$

onde: FDA = fibra em detergente ácido, A = peso da amostra, B = peso do cadinho e C = peso do cadinho + fibra.

3.2.7 Determinação de Lignina do Bagaço

A lignina é determinada a partir da fibra em detergente ácido (FDA). Esta análise foi desenvolvida junto ao Laboratório de Análise de Alimentos e Nutrição

Animal (LANA) do Departamento de Zootecnia (DZO) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) seguindo a metodologia apresentada por Tonissi et al. (2010).

Para a determinação da lignina, os cadinhos com a fibra foram lavados em um recipiente de vidro com uma camada de água destilada de 2 a 3 cm. Adicionou-se 30 mL de solução combinada de permanganato (2:1) em cada cadinho (nível de água igual ao da solução dos cadinhos). Um bastão de vidro foi colocado em cada um dos cadinhos para agitar o conteúdo para que a solução 2:1 entrasse em contato com todas as partículas por aproximadamente 1,5 a 2 horas, mexendo a cada 15 minutos. Depois disso, o material foi filtrado a vácuo. A água foi então renovada. Colocou-se 30 mL de solução de desmineralização por 10 a 15 minutos. Novamente foi feita filtração a vácuo. Os cadinhos filtrantes com os resíduos foram lavados com solução de desmineralização, até o resíduo ficar claro (amarelado a branco). Os cadinhos foram lavados por duas vezes com 30 mL de etanol (80 %) e depois filtrados a vácuo. Então foram lavados duas vezes com 30 mL de acetona e filtrados a vácuo. Os cadinhos filtrantes com os resíduos foram secos por oito horas ou durante a noite a 105°C. Por fim, os cadinhos foram esfriados em dessecador até atingir temperatura ambiente e então pesados. O teor de lignina foi obtido mediante a Equação 17.

$$\text{Lignina (\%)} = C - B - \text{FDA} \quad 17$$

onde: FDA = fibra em detergente ácido, B = peso do cadinho e C = peso do cadinho + resíduo.

3.2.8 Análise Termogravimétrica (ATG) com Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises termogravimétricas foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Utilizou-se um Analisador Termogravimétrico com DSC modelo STA 409 PC/PG da empresa NETZSCH contendo cadinho de platina e amostras de bagaço (5 a 10 mg). Realizou-se um total de 3 análises com as condições operacionais mostradas na Tabela 11.

Tabela 11: Condições da Análise Termogravimétrica.

Faixa de Temperatura (°C)	Gás Empregado	Vazão (mL/min)	Taxa de Aquecimento (°C/min)
25-900	N ₂	40	10
25-900	N ₂	40	15
25-900	N ₂	120	10

3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias das amostras de bagaço e carvão foram detectadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS – 550, Superscan, com *software* Superscan SS-550. As amostras foram aderidas a um suporte com a utilização de uma fita dupla-face condutora de carbono e posteriormente foram metalizadas com ouro para garantir a condutividade elétrica de suas superfícies. Esta análise foi realizada junto ao COMCAP.

3.2.10 Análise Elementar (CHNS)

As análises elementares do bagaço de cana e do carvão foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Para isso utilizou-se um analisador elementar de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre da marca Elementar e do modelo Vario MACRO Cube (Hanau, Alemanha). A temperatura do tubo de combustão foi programada para 1150 °C.

3.2.11 Cálculo do Rendimento Mássico dos Produtos

O rendimento mássico dos produtos da pirólise ($R_{\text{mássico}}$ expresso em %) foi determinado em relação à massa inicial de bagaço de cana, conforme a seguinte equação:

$$R_{\text{mássico}} (\%) = \frac{m_p}{m_i} \times 100$$

em que m_p representa a massa do produto (g) obtida ao final da pirólise e m_i consiste na massa de bagaço (g) inicialmente acondicionada no reator.

3.2.12 Determinação do Teor de Água do Bio-óleo

O conteúdo de água presente no bio-óleo foi determinado pelo método de Karl Fischer no Laboratório de Química Analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). O teor de água presente na amostra foi obtido por um equipamento da marca Quimis Modelo Q349.

3.2.13 Reologia do Bio-óleo

O estudo reológico dos líquidos de pirólise advindos das condições de processo que variaram a temperatura de pirólise foi realizado em um reômetro rotacional (Brookfield Engineering Laboratories, modelo RVDV III ULTRA) localizado do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), com emprego de um sensor SP40 e com variação da taxa de deformação até 200 s^{-1} . A temperatura foi mantida constante em 40 e 25 °C. Os dados foram coletados pelo *software* Rheocalc (R) 32 (edição 2.5).

O estudo reológico do bio-óleo de melhor rendimento foi realizado em um reômetro de tensão controlada (MARS II, Haake Thermo Fisher Scientific Inc., Newington, Alemanha) com geometria paralela prato-cone de aço (60 mm, separados por uma distância fixa de 0,052 mm) localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

3.2.14 Determinação do pH do Bio-óleo

O valor do pH do bio-óleo advindo do processo de pirólise foi determinado com o emprego de um pHmetro digital da marca Digimed segundo a norma 17/IV do Instituto Adolfo Lutz.

3.2.15 Determinação da Acidez do Bio-óleo

O valor da acidez do bio-óleo produzido no processo de pirólise foi determinado segundo a norma AOAC 948-28. A amostra do líquido de pirólise (1 ml) foi titulada com o auxílio de 50 mL de solução de éter etílico e etanol, fenolftaleína e hidróxido até atingir coloração rósea. O índice de acidez da amostra foi obtido mediante a Equação 19.

$$\text{Acidez}\left(\frac{\text{g de NaOH}}{100\text{g da amostra}}\right) = \frac{100 * V_t * f * N}{m_a MM_{\text{NaOH}}} \quad 19$$

em que V_t = volume titulável; f = fator da solução de NaOH; N = concentração da solução de NaOH (0,1 mol/L); m_a = massa da amostra de bio-óleo; MM_{NaOH} = massa molar do NaOH (40 g/mol).

3.2.16 Determinação do Poder Calorífico

O Poder Calorífico Superior (PCS) do bagaço, do bio-óleo e do carvão foi determinado por meio de uma Bomba Calorimétrica da marca Parr 6200 localizada no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

3.2.17 Determinação do Ponto de Flash do Bio-óleo

O ponto de flash do bio-óleo foi obtido junto ao Laboratório de Análise de Combustíveis (LAC) da UEM. Para isso foi utilizado um aparelho vaso fechado TAG da marca Petrotest com taxa de aquecimento de 3 °C/min.

3.2.18 Determinação do Teor de Sólidos do Bio-óleo

A determinação do teor de sólidos do bio-óleo foi realizada segundo a norma D7579-09 da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM).

Para a determinação do teor de sólidos, um papel filtro (1 µm) foi matindo em dissecador durante 15 minutos, depois colocado em um prato de alumínio

para pesagem. O béquer foi tarado e então pesou-se aproximadamente 15 g de bio-óleo. Depois disso foi adicionado aproximadamente 200 mL de etanol agitando vigorosamente para a dissolução do líquido de pirólise. Esta solução foi então filtrada a vácuo. O papel filtro foi secado em estufa (105 ± 3 °C) por 30 minutos e depois mantido em um dessecador por pelo menos 1 hora. Por fim, o papel filtro foi novamente pesado com o emprego do prato de alumínio. O teor de sólidos foi obtido mediante a Equação 20.

$$\text{Teor de Sólidos (\%)} = \frac{100 * m_{\text{retida}}}{m_{\text{bio-óleo}}} \quad 20$$

em que m_{retida} = massa de sólidos retidos no papel filtro e $m_{\text{bio-óleo}}$ = massa da amostra de bio-óleo.

3.2.19 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais para a amostra de bio-óleo de melhor rendimento (dentre todas as condições experimentais), do bagaço de cana e do carvão foram determinados por meio de FTIR. Foi utilizado para a obtenção do espectro o modelo de equipamento VERTEX 70V da empresa Bruker com o emprego do acessório Platinum ATR (diamond F. vacuum – Tipo A225/Q), operando com 128 scans, com número de onda variando entre 4000 e 400 cm^{-1} e com resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.20 Fracionamento do Bio-óleo por meio de Solventes

O líquido de pirólise de melhor rendimento foi dividido em frações por meio do emprego de solventes com polaridades distintas, segundo a metodologia descrita no trabalho de García-Pèrez et al. (2002). Inicialmente 10 g do líquido de pirólise, juntamente com 100 mL de pentano foram adicionados a um funil de separação e misturados. Após decantação, a fase menos densa foi separada, e o solvente foi extraído da fase resultante por meio de rota evaporação a vácuo conduzida a 40 °C. Obteve-se desta forma a fração solúvel em pentano. As demais frações foram obtidas de forma similar utilizando-se 100 mL dos seguintes solventes: benzeno, diclorometano, acetato de etila e metanol.

3.2.21 Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (CG-EM) do Bio-óleo

A composição química do bio-óleo, fracionado em diferentes solventes, foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massa (CG-EM), segundo metodologia descrita por García-Pèrez et al. (2002).

As amostras foram analisadas em um equipamento FOCUS CG, da marca Thermo Electron Corporation. As amostras (20 µL) foram aquecidas em banho termostático por 30 min a 90 °C. As amostras obtidas (0,5 mL) foram analisadas por *head space* manual. A separação dos componentes foi conduzida em uma coluna da Agilent HP5-MS, de 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro e espessura do filme de 0,25 µm. A análise foi realizada com uma rampa de 5 °C/min até a temperatura de 260 °C. A temperatura do injetor foi fixada em 270 °C com modo *Split* a uma razão de 1:20. Foi utilizado Hélio (1 mL/min) como gás de arraste. Os gases que saíram no final da coluna foram introduzidos diretamente em um detector de massa DSQ II. A temperatura da linha de transferência foi de 270 °C e com 70 eV. A aquisição dos dados foi realizada com o auxílio do *software* Xcalibur.

3.2.22 Cromatografia Gasosa (CG) dos Gases não Condensáveis

Os gases de saída foram analisados por um cromatógrafo gasoso Trace GC da Thermo Finnigan equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) e duas colunas cromatográficas ligadas em série (Peneira Molecular 13X e Porapak N).

A vazão dos produtos gasosos foram determinadas segundo a Equação 21 dada por Burhenne et al. (2013).

$$V_i = \frac{x_i}{x_{N_2}} \times V_{N_2} \quad 21$$

onde: x_i = fração molar dos componentes i ; V_i = vazão dos componentes i ; V_{N_2} = vazão de nitrogênio; i = CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ e H₂.

3.2.23 Análise Textural do Carvão

A análise textural dos carvões gerados foi realizada junto ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Os resultados foram obtidos por meio de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K empregando um equipamento Quantachrome modelo NOVA-1200. A área específica dos biocarvões foi estimada pelo método BET. As áreas de meso e microporos foram determinadas pelos métodos BJH e t-plot, respectivamente. O diâmetro médio dos poros foi estimado pelo método BJH e a distribuição do tamanho dos microporos foi determinada pelo método de Dubinin-Astakhov. Inicialmente, aproximadamente 0,1 g das amostras foram degaseificadas a 300 °C por um período de 4 horas.

3.2.24 Pirólise do Bagaço de Cana

3.2.24.1 Módulo Experimental

A unidade experimental de pirólise esquematizada na Figura 27 e mostrada na Figura 28 é composta de um forno tubular bipartido (Sanchis, potência 3 kW, 220 V, temperatura máxima de 1200 °C) acoplado a um controlador de temperatura N1100; cilindro de nitrogênio; rotâmetro para controle da vazão do gás inerte; um fluxímetro de bolhas para averiguar a vazão de gás na saída do módulo; um banho termostático para alimentar água resfriada (3,5 °C) a um condensador de serpentina responsável pela coleta do líquido de pirólise; um balão coletor mergulhado em banho de gelo; uma tubulação conectada a um sistema de exaustão de gases; e válvulas reguladoras de pressão. O reator de leito fixo que é operado à batelada foi construído na oficina do Departamento de Engenharia Química da UEM e desenvolvido em peças de aço inox com entrada e saída de gases e seu esquema e suas dimensões estão ilustrados na Figura 29.

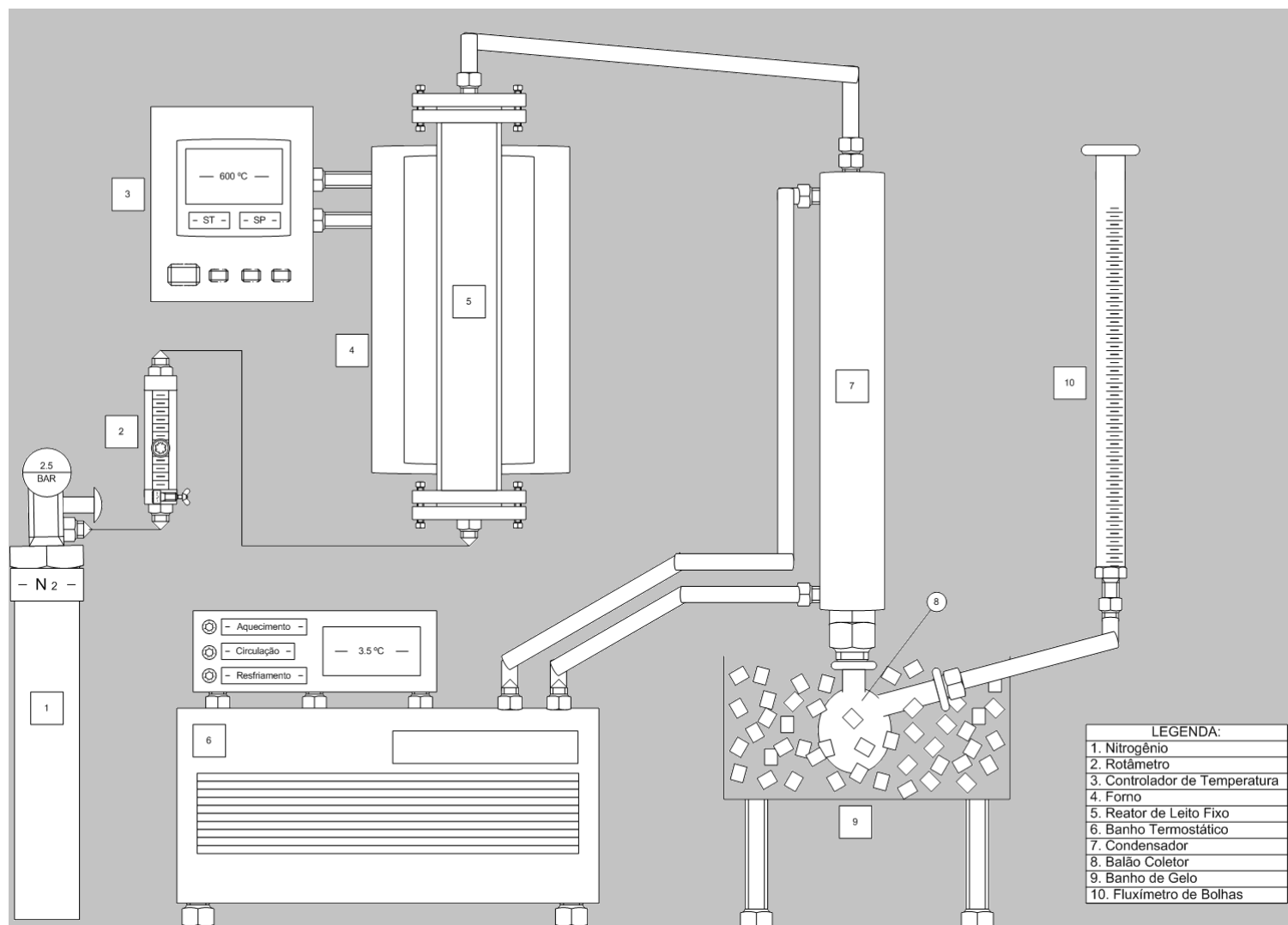


Figura 27: Esquema do Módulo Experimental de Pirólise.



Figura 28: Módulo Experimental de Pirólise.

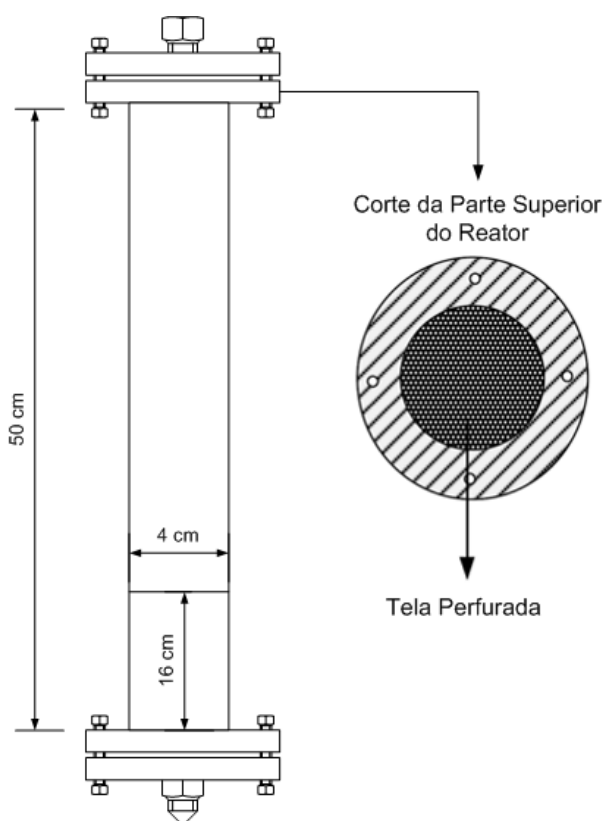


Figura 29: Esquema do reator em aço inox empregado na pirólise.

3.2.24.2 Planejamento Experimental

Os experimentos foram planejados afim de obter maiores rendimentos possíveis em bio-óleo. Para isso, dentre todos os parâmetros de processo, foram desenvolvidas 4 etapas de avaliação, sendo que em cada uma delas variou-se um parâmetro experimental (temperatura, tamanho de partículas, taxa de aquecimento do reator e vazão de alimentação de N₂) considerando todos os demais parâmetros fixos. Realizaram-se um total de 39 ensaios de forma aleatória (seguindo o sorteio apontado na Tabela 12) com triplicatas para cada condição experimental.

1^a Etapa: A primeira etapa dos experimentos avaliou a influência da temperatura de processo no rendimento mássico dos produtos da pirólise. O bagaço de cana tratado (aproximadamente 47,0 g em batelada) foi pirolisado variando-se a temperatura final nos patamares de 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700 °C. Os outros parâmetros de processo foram fixos da seguinte forma: taxa de aquecimento do reator de 10 °C/min, vazão de N₂ de 200 mL/min, tamanho de partículas situado entre 0,5 e 1,0 mm e tempo de manutenção na temperatura final de 1,5 horas.

Tabela 12: Ordem de realização dos experimentos com tempo de manutenção na temperatura final de 1,5 horas.

Fase	Ordem			Temperatura (°C)	Partículas (mm)	Aquecimento (°C/min)	N ₂ (mL/min)
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio				
1 ^a	6	2	6	400	0,5-1,0	10	200
	7	7	1	450	0,5-1,0	10	200
	5	5	4	500	0,5-1,0	10	200
	2	3	2	550	0,5-1,0	10	200
	4	6	7	600	0,5-1,0	10	200
	3	4	3	650	0,5-1,0	10	200
	1	1	5	700	0,5-1,0	10	200
2 ^a	2	2	1	600	<0,5	10	200
	1	1	2	600	1,0-1,41	10	200
3 ^a	2	1	1	600	0,5-1,0	5	200
	1	2	2	600	0,5-1,0	15	200
4 ^a	2	1	1	600	0,5-1,0	15	50
	1	2	2	600	0,5-1,0	15	100

2^a Etapa: A segunda etapa dos experimentos avaliou a influência do tamanho de partículas do bagaço no rendimento mássico dos produtos da pirólise. O

bagaço de cana tratado (aproximadamente 54, 47 e 37 g de bagaço para os tamanhos de partículas menores que 0,5 mm e compreendidos entre 0,5 mm e 1,0 mm e entre 1,0 mm e 1,4 mm respectivamente) foi degradado termicamente na temperatura de melhor rendimento da 1ª etapa. As variáveis de processo (fixas) foram: taxa de aquecimento de 10 °C/min; vazão de N₂ de 200 mL/min; temperatura final de processo de 600 °C e tempo de retenção de 1,5 h.

3ª Etapa: A terceira etapa dos experimentos avaliou a influência da taxa de aquecimento no rendimento mássico dos produtos da pirólise considerando as condições de processo obtidas para os melhores rendimentos das etapas anteriores. O bagaço de cana tratado (aproximadamente 47,0 g em batelada) foi pirolisado variando-se a taxa de aquecimento nos patamares de 5, 10 e 15 °C/min. Os outros parâmetros de processo foram fixos da seguinte forma: temperatura de 600 °C, vazão de N₂ de 200 mL/min, tamanho de partículas situado entre 0,5 e 1,0 mm e tempo de manutenção na temperatura final de 1,5 horas.

4ª Etapa: A quarta etapa dos experimentos avaliou a influência da vazão de N₂ no rendimento mássico dos produtos da pirólise considerando as condições de processo obtidas para os melhores rendimentos das etapas anteriores. O bagaço de cana tratado (aproximadamente 47,0 g) foi pirolisado variando-se a vazão de N₂ nos patamares de 50, 100 e 200 mL/min. Os outros parâmetros de processo foram fixos da seguinte forma: temperatura de 600 °C, taxa de aquecimento de 15 °C/min, tamanho de partículas situado entre 0,5 e 1,0 mm e tempo de manutenção na temperatura final de 1,5 horas.

3.2.25 Análise de Variância (ANOVA) e Teste de Tukey

A influência dos níveis dos tratamentos aplicados à pirólise do bagaço foi avaliada para entender seus efeitos nos rendimentos mássicos dos produtos. Para isso foi aplicada a técnica da ANOVA de efeitos fixos de um fator para escolhermos os níveis adequados de condições (temperatura, tamanho de partículas, rampa de aquecimento e vazão de N₂) que garantam maiores rendimentos em bio-óleo. As pressuposições de adequação do modelo foram investigadas. A normalidade dos erros foi aferida por meio do Gráfico de Probabilidade de Normalidade e de Histogramas. A independência dos resíduos foi avaliada segundo Gráfico de Resíduos vs Ordem de Coleta. A média zero dos erros foi analisada a partir do Gráfico de Resíduos vs Valores

Ajustados. Os testes de Levene (Desvio Absoluto e Desvio Quadrado) e de Brown-Forsythe avaliaram a homogeneidade da variância para todos os níveis de tratamento. Para a comparação das médias entre dois níveis do mesmo fator foi aplicado o teste de Tukey. Os dados foram tratados e os resultados foram obtidos por meio dos *softwares* OriginPro 9.1, Excel e RStudio.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do Bagaço de Cana

O bagaço cru foi gentilmente fornecido por uma usina da região com umidade de 24 % e seu preparo se deu mediante secagem em estufa com circulação de ar a 65 °C por 24 h, trituração e peneiramento. A Tabela 13 demonstra os resultados das propriedades físicas e químicas do bagaço.

Tabela 13: Propriedades do Bagaço de Cana.

Amostra	Propriedade	Valor
Bagaço Tratado	Poder Calorífico (MJ/kg) ^{*2}	17,27 ± 0,01
	ANÁLISE CENTESIMAL	
	Teor de Umidade (%) ^{*6}	9,02 ± 0,41
	Fração Volátil (%) ^{*3}	76,88 ± 0,46
	Carbono Fixo (%) ^{*d}	10,24 ± 1,82
	Teor de Cinzas (%) ^{*3}	3,86 ± 1,81
	TEOR DE ELEMENTOS	
	Carbono (%) ^{*2}	38,84 ± 0,98
	Hidrogênio (%) ^{*2}	6,85 ± 0,13
	Oxigênio + Cinzas (%) ^{*d}	53,90 ± 1,03
	Nitrogênio (%) ^{*2}	0,02 ± 0,01
	Enxofre (%) ^{*2}	0,39 ± 0,29
	COMPOSIÇÃO (Base Seca)	
	Hemicelulose (%) ^{*3}	28,58 ± 0,65
	Celulose (%) ^{*d}	39,41 ± 1,05
	Lignina (%) ^{*3}	16,40 ± 0,63
	Extratos (%) ^{*3}	11,38 ± 0,50
Cinzas (%) ^{*3}	4,23 ± 0,20	
dp < 0,5 mm	Densidade Aparente (kg/m ³) ^{*3}	117 ± 0,2
0,5 mm < dp < 1,0 mm	Densidade Aparente (kg/m ³) ^{*3}	101 ± 0,3
1,0 mm < dp < 1,41 mm	Densidade Aparente (kg/m ³) ^{*3}	79,5 ± 0,3

^{*2, *3 e *6} Número de ensaios das determinações. ^{*d} Resultado obtido por diferença.

O bagaço tratado mostrou 9 % de umidade. Este resultado é importante pelo fato de que para obter um bio-óleo estável e com uma única fase homogênea é necessário o emprego de uma biomassa com teor de umidade menor que 10 % (LEHTO et al., 2010). Além disso, um maior teor de água na biomassa seria prejudicial à qualidade do líquido de pirólise, pois resultaria em maiores porcentagens de água no conteúdo deste, diminuindo dessa forma, seu poder de combustão e seu pH (TSAI, LEE e CHANG, 2006; ASADULLAH et al., 2007).

O bagaço foi moído e peneirado para a obtenção de partículas menores que 0,5 mm e compreendidas entre 0,5 e 1,0 mm e entre 1,0 e 1,41 mm. A necessidade de altas taxas de aquecimento e de transferência de calor, normalmente exige a alimentação de biomassa finamente moída (< 1 mm) para a maximização do rendimento em bio-óleo (RADLEIN E QUIGNARD, 2013); pois quanto menor o tamanho da partícula maior sua área superficial, o que permite um maior transporte de calor da superfície para seu interior, facilitando desse modo sua degradação térmica.

A determinação tanto da densidade aparente como do poder calorífico da biomassa são importantes, pois é por meio destes valores que é possível a comparação das densidades energéticas do bagaço e do líquido de pirólise. Para o caso em estudo foi constatado um valor de PCS de 17,27 MJ/kg e uma densidade aparente de 117, 101 e 79,5 kg/m³ (considerando da menor para a maior distribuição de tamanho de partículas) para o bagaço. Este resultado do PCS é menor do que os relatados na pesquisa de Oasmaa, Solantausta et al. (2010) para um grande número de matérias-primas (pino, palha de cevada, palha de couve-nabiça e feno, entre outros) que apresentaram PCS na faixa de 18,5 a 20,8 MJ/kg, o que certamente está atrelado ao fato da diferença na composição dos materiais, especialmente nos teores de lignina, presença que quando elevada faz aumentar a energia dos materiais. Estes resultados são importantes no desenvolvimento de projetos, especialmente no que condiz ao tamanho da planta, à área de estocagem e a condições de transporte.

A análise centesimal do bagaço revelou valores de 76,8 % para a fração volátil (o material volatilizado total, contando o teor de água, exibiu um resultado de 85,9 %), 10,2 % para fração de carbono fixo e 3,9 % para o teor de cinzas. Estes resultados confirmam as tendências apontadas por Oasmaa, Solantausta et al. (2010) em que diferentes tipos de materiais resultam em análises centesimais com valores distintos. O trabalho destes autores reportou para vários tipos de biomassa com fração volátil situada na faixa de 73,2 a 84 % e teor de cinzas variando de 0,1 a 6,1 %. Estas

caracterizações são importantes para a compreensão dos níveis máximos que podem ser alcançados na degradação térmica do bagaço, de tal forma que seria impossível obter rendimentos em líquido de pirólise maiores do que o material volatilizado total e alcançar resíduos sólidos menores que a soma do conteúdo de carbono fixo e do teor de cinzas.

Os resultados da composição do bagaço mostraram similaridade ao indicado no trabalho de Oasma, Solantausta et al. (2010), em que resíduos agrícolas possuem menor teor de lignina e maior teor de hemicelulose que as biomassas advindas da madeira. Para o bagaço de cana estudado neste trabalho os teores de lignina, de hemicelulose, de celulose, de extratos e de cinzas foram de 16,40; 28,58; 39,41; 11,38 e 4,23 % respectivamente, corroborando com a pesquisa de Garcia-Pèrez et al. (2002). Resultados parecidos ao deste trabalho também podem ser encontrados no estudo de Solo (apud MOHAN et al., 2006) em que foram reportadas as composições da palha de arroz e da bétula com teores de lignina de 14,2 e 15,7 %, teores de celulose de 34,0 e 40,0 % e teores de hemicelulose de 27,2 e 25,7 % respectivamente.

As imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o bagaço estão apresentadas na Figura 30. As micrografias evidenciam que a amostra possui morfologia heterogênea com partículas de tamanhos e formas variadas, regiões de textura macroporosa (em decorrência extratos presentes na fibra) (Figura 30 A) e estrutura fibrosa lisa e uniforme (Figura 30 B) conforme Pereira et al. (2011).

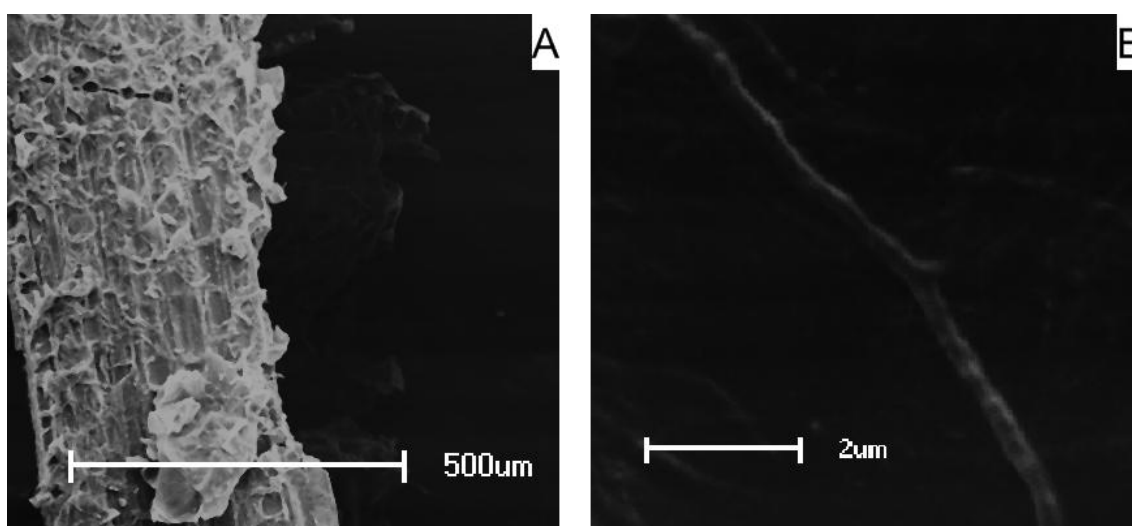


Figura 30: Microscopia Eletrônica de Varredura do Bagaço de Cana. A) Ampliação de 40 vezes. B) Ampliação de 5000 vezes.

4.1.1 Análise Termogravimétrica do Bagaço

A ATG do bagaço foi realizada variando-se os parâmetros rampa de aquecimento (10 e 15 °C/min com vazão de N₂ fixa em 40 mL/min) e fluxo de N₂ (40 e 120 mL/min com taxa de aquecimento de 10 °C/min). Os resultados destas análises estão ilustrados nas Figuras 31 e 32 onde é possível notar que para todos os testes há um pico de desidratação em torno da temperatura de 100 °C e a degradação térmica só se completa a temperaturas acima de 400 °C com patamares constantes ocorrendo somente a partir de 600 °C.

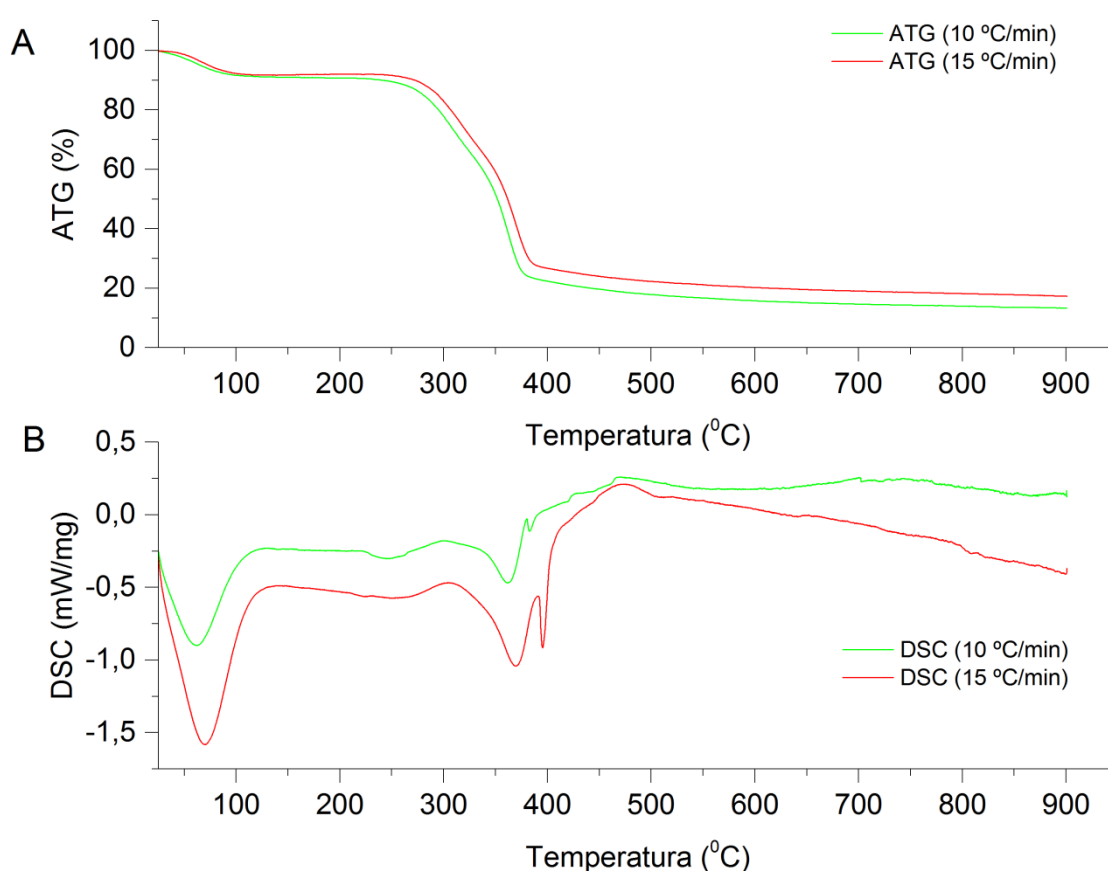


Figura 31: A) Análise Termogravimétrica do Bagaço. B) DSC do Bagaço. (Vazão de Nitrogênio de 40 mL/min).

A influência da taxa de aquecimento pode ser vista nas Figuras 31-A e 31-B em que seu aumento deslocou a curva da ATG para direita (elevando a faixa de temperatura de degradação da biomassa) e houve um aumento do resíduo sólido no final de 13,3 % para 17,3 %. Inicialmente houve uma perda de material relacionada à desidratação de aproximadamente 9 %. Por sua vez, o efeito do aumento da vazão de N₂

(Figura 31 A), do mesmo modo, provocou o deslocamento da curva da ATG para a direita, provocando a elevação do resíduo sólido de 13,3 % para 22,5 %. Logo, os resultados indicam que o aumento da rampa de aquecimento e a elevação da vazão de N_2 ampliam o rendimento em carvão nos processos de degradação térmica do bagaço de cana.

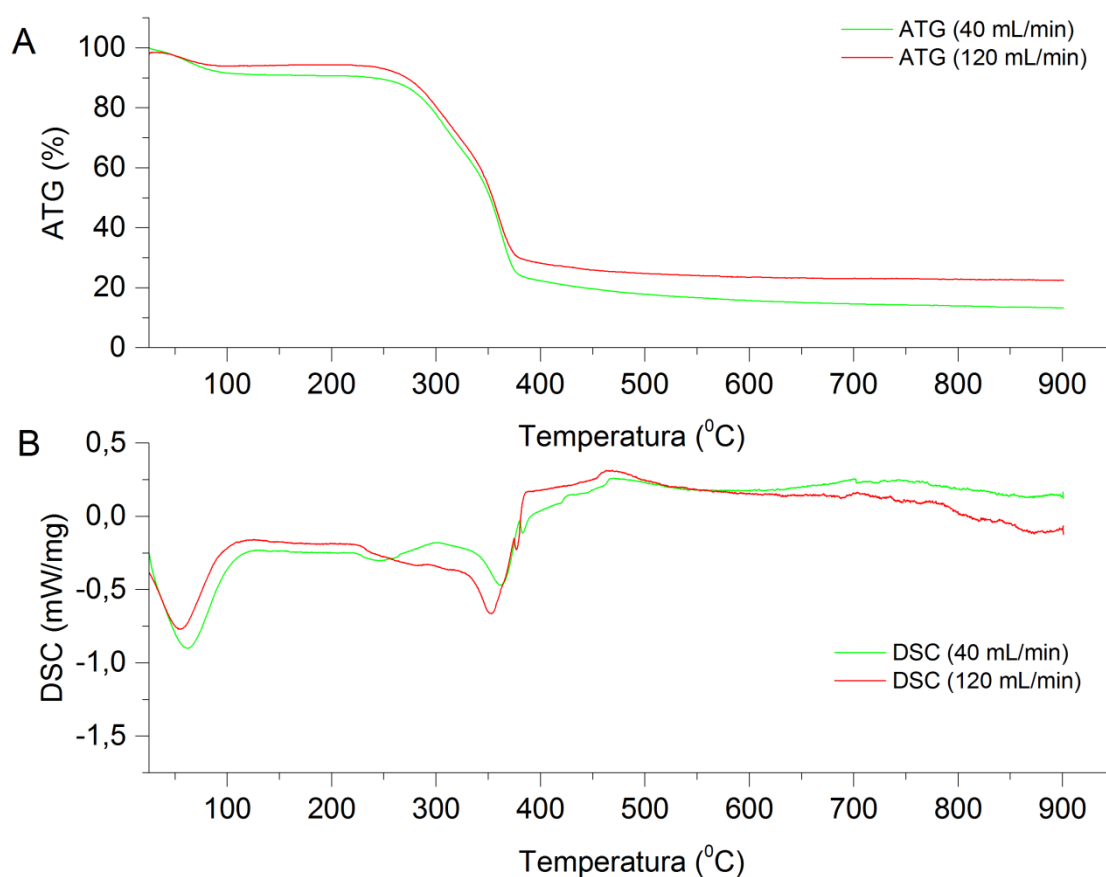


Figura 32: A) Análise Termogravimétrica do Bagaço. B) DSC do Bagaço. (Taxa de Aquecimento de $10^{\circ}C/min$).

As curvas de DSC para a condição de taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$ e vazão de N_2 de 40 mL/min (Figuras 31-A e 32-B) mostram um comportamento endotérmico para a degradação térmica do bagaço na faixa de temperatura de $25^{\circ}C$ a aproximadamente $425^{\circ}C$. A partir desta temperatura a degradação do material passa a mostrar estabilidade e comportamento levemente exotérmico. Este perfil ocorre em virtude da composição da biomassa e seu comportamento durante a degradação térmica.

Como visto anteriormente, a degradação completa da hemicelulose ocorre abaixo de $350^{\circ}C$, a da celulose acontece entre 250 e $500^{\circ}C$ e a da lignina ocorre lentamente por toda faixa de temperatura, inclusive a temperaturas superiores a $500^{\circ}C$

(LI et al., 2004; JAYARAMAN e GÖKALP, 2015). A pesquisa de Yang et al. (2007) (Figura 33) mostrou um comportamento endotérmico a temperaturas menores que 400 °C para a degradação da celulose (relacionado com a volatilização do material e apresentando um grande pico em torno de 355 °C) e uma performance exotérmica a temperaturas superiores a 700 °C (provavelmente relacionado ao craqueamento de grupos funcionais presentes nos resíduos da celulose). Diferentemente, a hemicelulose e a lignina apresentaram perfis exotérmicos na faixa de 200 a 450 °C (podendo ser atribuído a reações formadoras de carvão) com picos em 275 e 365 °C respectivamente. A partir da temperatura de 450 °C, em ambos os casos, o DSC destes materiais mostrou caráter endotérmico com um pequeno pico situado a 750 °C para a lignina, o que foi atribuído à ocorrência de pirólise secundária.

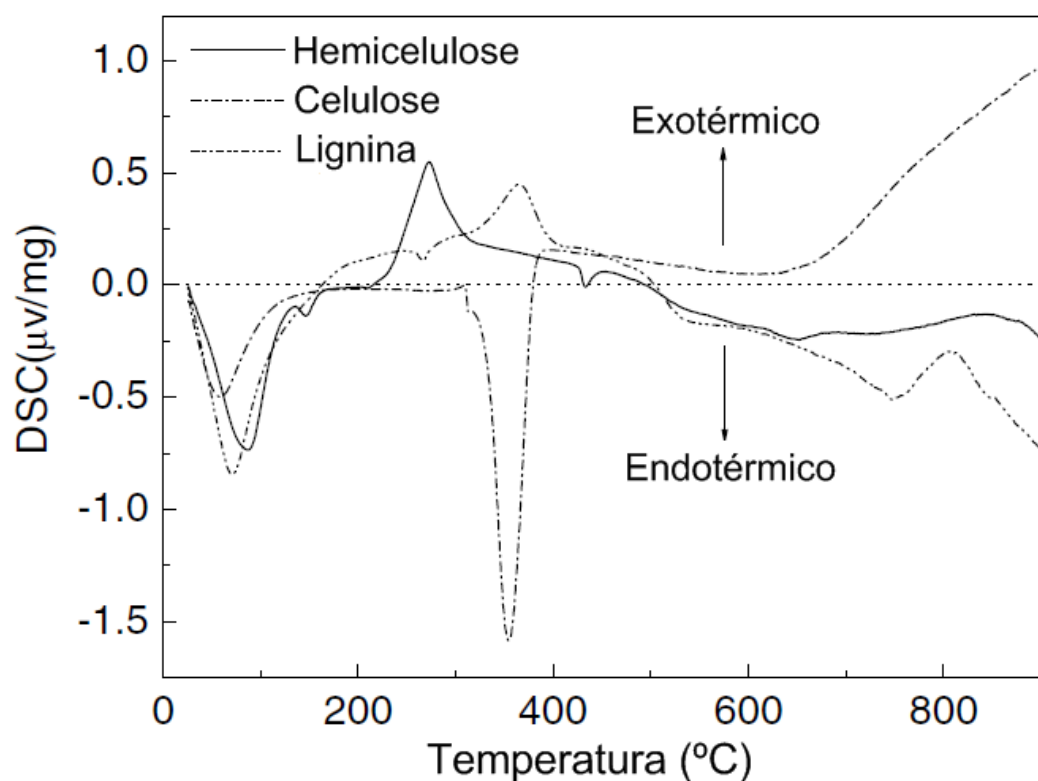


Figura 33: Curva de DSC para a hemicelulose, a celulose e a lignina. (Fonte: Adaptado de YANG et al., 2007).

Nas Figuras 31-B e 32-B percebe-se um pico próximo de 100 °C relacionado à evaporação da água presente no material. Em seguida, fundamentado nos resultados mostrados na pesquisa de Yang et al. (2007), é possível afirmar que os valores endotérmicos do DSC apresentam perfil baixo e estável até a temperatura

aproximada de 250 °C, sofrendo uma leve atenuação entre 275 e 300 °C, que possivelmente está relacionado ao caráter exotérmico da degradação da hemicelulose. Acima de 300 °C o perfil endotérmico do DSC volta a se intensificar até atingir o patamar de 360 °C, o que pode ser explicado pelo pico de volatilização da celulose. A descontinuidade deste pico com a atribuição de um pequeno vale próximo à temperatura de 380 °C, possivelmente advém da sobreposição do perfil exotérmico atribuído à degradação da lignina.

A Figura 31-B deixa claro que o aumento da taxa de aquecimento acarreta na elevação da intensidade de todos os picos para o DSC e que o comportamento estável e levemente exotérmico para temperaturas superiores a 425 °C (delimitado para a rampa de 10 °C/min) é transformado num perfil endotérmico intensificado continuamente.

O aumento da vazão de N₂ (Figura 32-B) praticamente não influenciou no perfil do DSC, sendo que a mudança mais perceptível ocorreu a temperaturas superiores a 700 °C com o DSC se tornando apenas levemente endotérmico. Logo, pode-se afirmar que para o aumento da taxa de aquecimento, a degradação da hemicelulose a temperaturas superiores a 475 °C é a principal responsável pelo perfil de tendência endotérmico exibido, já que a curva de DSC mostra comportamento aparentemente normal para a faixa inferior de temperatura de degradação deste material. Por outro lado, a descontinuidade do caráter endotérmico da degradação da celulose é amenizada mais intensamente pelo caráter exotérmico da lignina, mostrando que este material é consumido em maior quantidade em sua faixa inferior de degradação. Portanto para o caso da elevação do fluxo de N₂ (Figura 32-B) ocorreu situação inversa, e certamente o perfil de tendência endotérmico é ocasionado pela degradação da lignina.

4.1.2 Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Tabela 14 apresenta os grupos funcionais do bagaço de cana (base seca) obtidos por meio do FTIR (Figura 34).

O espectro apresentado na Figura 34 revela uma natureza complexa do bagaço de cana e a contribuições de diferentes grupos funcionais advindos principalmente de componentes formadores da hemicelulose, da celulose e da lignina. As intensidades das bandas mostram que os grupamentos funcionais mais abundantes na

amostra de bagaço de cana são: O-H, C-H, C=C de olefinas e de compostos aromáticos, C-O e C=O.

Tabela 14: Frequências de Absorção dos Grupos Funcionais presentes no Bagaço de Cana.

Frequência (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Classes de Compostos
3350	Estiramento O-H	Carboidratos e Lignina
2920 e 2850	Estiramento C-H _n (Alifáticos e Aromáticos)	Carboidratos e Lignina
1730	Estiramento C=O (Cetonas e Carbonilas)	Carboidratos e Lignina
1635	Estiramento C=C (Anel Benzênico)	Lignina
1605 e 1514	Estiramento C=C (Compostos Aromáticos)	Lignina
1464, 1427 e 1375	Flexão C-H	Carboidratos e Lignina
1330	Flexão O-H, C-C, C-O	Carboidratos
1250	Estiramento C-O (Éter)	Carboidratos e Lignina
1163	C-O-C, C-OH	Carboidratos
1110	O-H, C-O	Carboidratos e Lignina
1055	Estiramento e Deformação C-O	Carboidratos e Lignina
900-700	C-H (Compostos Aromáticos)	Carboidratos e Lignina
700-400	Estiramento C-C	Carboidratos e Lignina

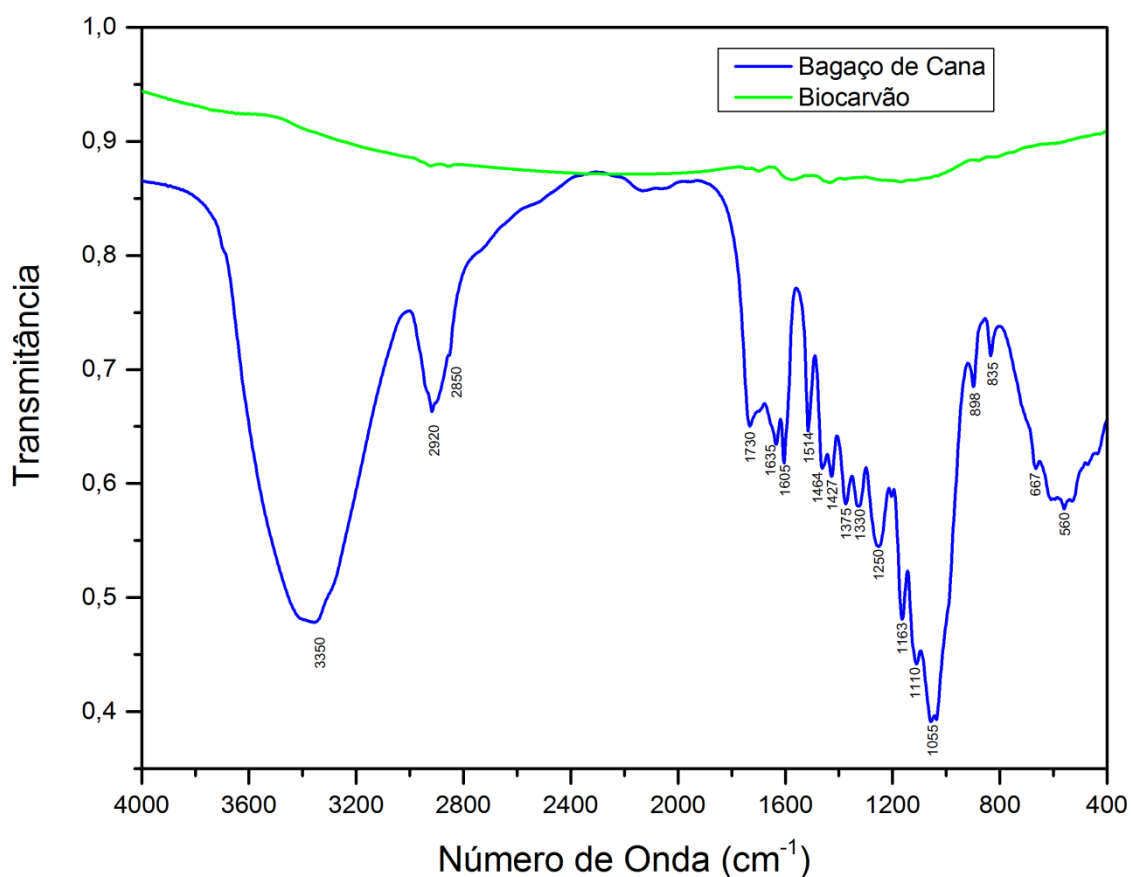


Figura 34: FTIR do bagaço de cana e do carvão.

A Figura 34 primeiramente revela uma banda que contém o pico situado em 3350 cm^{-1} que demonstra a presença de polímeros contendo o grupamento hidroxila (vibração de estiramento O-H), grupo funcional que pode ser encontrado em alcoóis, ácidos carboxílicos e fenóis (BILBA et al., 2007; YANG et al., 2007; LIU et al., 2008; FU et al., 2010; VIERA et al., 2007). A presença de vibrações de flexão O-H e associações O-H também podem ser constada nos picos de 1330 e 1110 cm^{-1} respectivamente (VIERA et al., 2007; BILBA e OUENSANGA, 1996). Estes resultados podem ser associados às unidades de carboidratos e ácidos que compõem as hemiceluloses (glicose, manose, xilose, galactose, arabinose e ácido galacturônico), a celulose (anidridos de glicose) e a lignina (alcoóis sinapílico, coniferílico, cumárico e ácido ferúlico).

A banda que integra os picos de 2920 e 2850 cm^{-1} revela a presença da vibração de estiramento C-H de grupos CH_2 e CH_3 (VIERA et al., 2007), relativa aos alcanos e aldeídos. Segundo Bilba et al. (2007) estes picos são derivados de ligações C-H advindas da lignina e da celulose respectivamente. Deformações do tipo C-H de compostos aromáticos são encontradas em 898 e 835 cm^{-1} (YANG et al., 2007).

A banda presente em 1730 cm^{-1} está associada ao estiramento da ligação C=O (FU et al., 2010; VIERA et al., 2007), característica de grupamentos carbonilas não conjugados com anéis aromáticos (LIU et al., 2008; YANG et al., 2007), evidenciando a presença de cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos. Já a banda adsorção em 1635 cm^{-1} está relacionada a vibrações de estiramento de carbonilas com anéis aromáticos (VIERA et al., 2007) e os picos localizados em 1605 , 1514 cm^{-1} expressam estiramentos C=C característicos de anéis aromáticos constituintes da lignina (VIERA et al., 2007).

As bandas associadas a 1464 e 1427 cm^{-1} representam ligações do tipo C-H (LIU et al., 2008; FU et al., 2010, VIERA et al., 2007). Os picos de 898 e 835 cm^{-1} estão relacionados a hidrogênios aromáticos (BILBA e OUENSANGA, 1996; FU et al., 2010). Segundo Viera et al. (2007), o pico de 898 cm^{-1} é resultado de ligações β -glicosídicas entre unidades de açúcares. As bandas existentes em 1375 e 1330 cm^{-1} estão relacionadas à deformação C-H e à flexão O-H (VIERA et al., 2007) e são pertinentes à presença do grupamento siringil. Já o pico mostrado em 1250 cm^{-1} representa vibrações de estiramento C-O que liga éteres e que estão associadas ao grupamento guaiacil. De acordo com Liu et al. (2008) tanto o siringil quanto o guaiacil são substâncias componentes da lignina.

Os picos relacionados à faixa de 1250 e 1055 são advindos de vibrações de estiramento C-O. A banda presente em 1250 cm^{-1} é relativa a estiramentos do grupo C-O-C dos fenilpropanóides presentes na lignina e as bandas pertencentes ao intervalo de 1200 a 1000 cm^{-1} também estão relacionadas a grupos C-O-C, porém constituintes de anéis piranosídicos (BILBA e OUENSANGA, 1996). Os picos de 667 e 560 cm^{-1} expressam uma região relativa a vibrações de estiramento C-C (YANG et al., 2007).

Por fim, em contraste com o bagaço de cana, o FTIR do biocarvão advindo da pirólise (Figura 34) não apresentou banda significativa, ou seja, o processo pirolítico removeu grande parte dos grupos funcionais presentes no bagaço.

4.2 Efeito dos Níveis de Temperatura nos Rendimentos

Com a finalidade de se verificar a influência da variável temperatura (Fase 1 do Planejamento Experimental), a pirólise do bagaço (aproximadamente 47 g) foi conduzida à taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, vazão de N_2 de 200 ml/min, temperaturas finais de 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700 $^{\circ}\text{C}$ e com tempo de retenção de 1 h e 30 min. Estes valores de temperaturas finais de processo foram escolhidos baseados no resultado expresso pelas Análise Termogravimétricas (Figuras 31 e 32), que demonstraram que a maior parte de material volátil fora decomposto principalmente a partir do patamar de 400 $^{\circ}\text{C}$. Os dados apresentados no APÊNDICE A - 1 demonstram os resultados obtidos de forma ordenada para os testes dos níveis de temperatura.

Os resultados apresentados na Figura 35 foram construídos a partir da tabela presente do APÊNDICE A - 1 e mostram que à medida que a temperatura do reator é elevada, os rendimentos mássicos dos produtos obtidos da pirólise sofreram mudanças. É notório que a produção de carvão diminuiu com a elevação da temperatura enquanto a geração de gases aumentou e o rendimento do bio-óleo mostrou média máxima na temperatura de 600 $^{\circ}\text{C}$.

4.2.1 Rendimento do Carvão

A hipótese testada nesta sessão é a consideração de que as médias dos rendimentos mássicos de carvão são iguais ao longo dos diferentes níveis de temperatura. Antes da realização da ANOVA as pressuposições de adequabilidade do modelo de análise foram avaliadas e comprovadas no APÊNDICE B - 1.

Os resultados da ANOVA estão demonstrados na Tabela 15 e por meio deles é possível concluir com certeza de que a um nível de significância de 0,05, o fator temperatura implica na mudança da média de rendimento em carvão.

Para avaliar a diferença dos níveis do fator temperatura em duplas foi realizado o teste de Tukey (Figura 36). Os resultados deste teste mostraram que à medida que o patamar de temperatura cresce e há a mudança de nível, a variação do rendimento é reduzida. Isto pode ser ilustrado pelo fato de que para o nível de significância de 0,05, não há diferença entre as médias para as duplas 550 e 600 °C, 600 e 650 °C e 650 e 700 °C. Dessa forma, apesar de o rendimento em carvão diminuir com a elevação da temperatura (conforme demonstrado nas Figuras 35 e 37) a progressão neste sentido tende a diminuir as variações de perda. Quando temperaturas mais altas são atingidas, a produção de carvão tende a atingir um resultado aproximadamente constante como demonstrado na Análise Termogravimétrica para o teor de carbono fixo (Figuras 31 e 32).

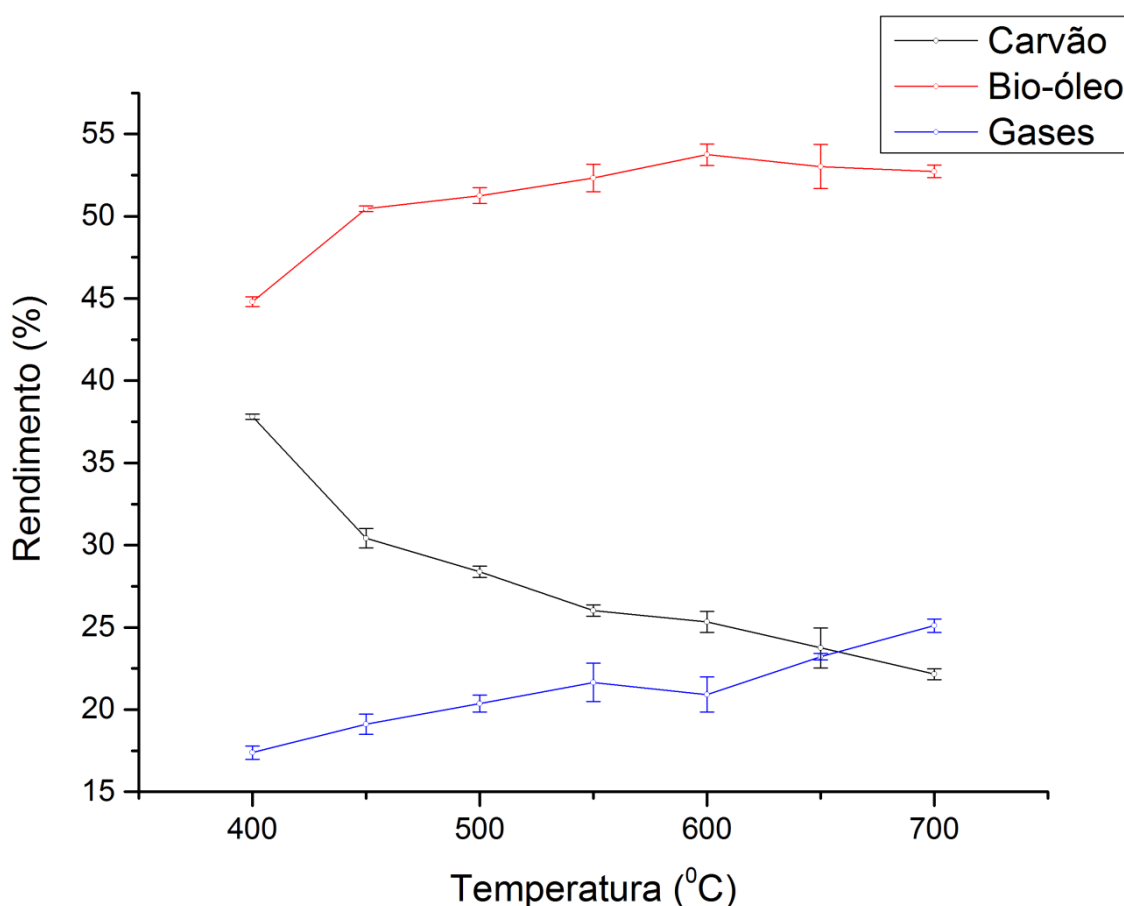


Figura 35: Rendimento Mássico dos Produtos da Pirólise em função da Temperatura de Processo.

Tabela 15: ANOVA do rendimento em carvão em função dos níveis de temperatura com nível de significância de 0,05.

ANOVA	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Modelo	6	494,55173	82,42529	218,19471	0,00000	As médias das populações são diferentes
Erro	14	5,28864	0,37776			
Total	20	499,84038				

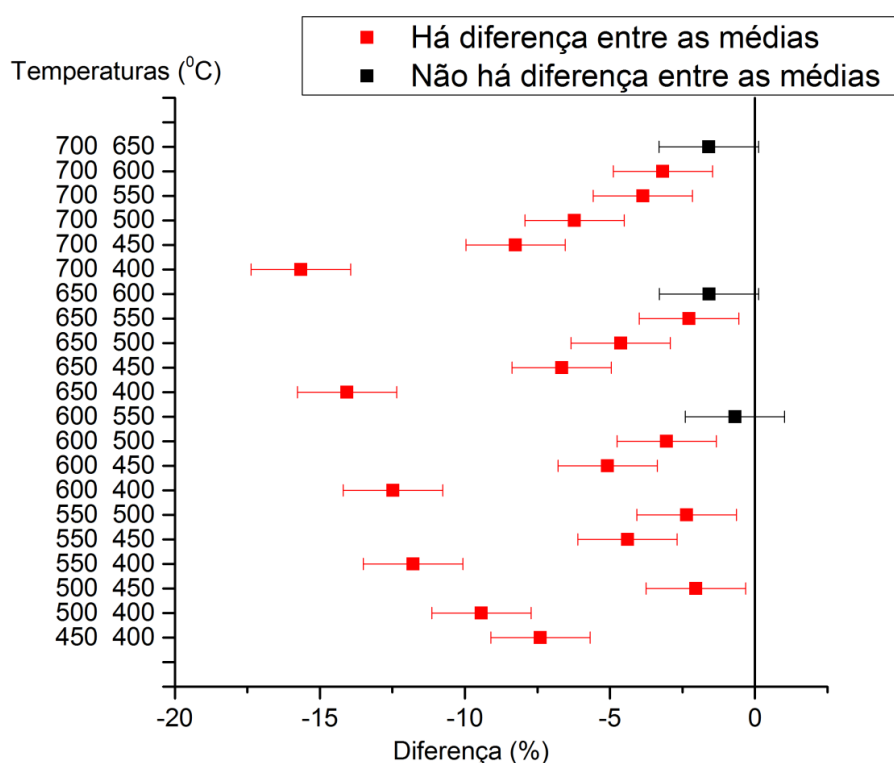


Figura 36: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do carvão em função da temperatura. Nível de significância de 0,05.

O rendimento do carvão em função da temperatura mostrado no gráfico do tipo Box-Plot apresentado na Figura 37 ratifica a conclusão de que o aumento da temperatura final de processo acarretou na diminuição do rendimento mássico do carvão (GARCIA-PEREZ et al., 2008). Neste caso quando o patamar é de 400 °C é encontrado um valor de rendimento mássico médio de 37,8 % e quando o nível de temperatura passa a 700 °C o valor passa a ser 22,2 %. O perfil da curva apresentada na Figura 37 é bastante claro e concorda com a conclusão tirada do teste de Tukey em que à medida que a temperatura é elevada, a diferença entre os rendimentos subsequentes em carvão é atenuada. Estes resultados estão de acordo com a maioria dos trabalhos relatados na literatura e o mesmo perfil de rendimento pode ser encontrado nas pesquisas de Onay (2007) e de Demirbas (2004).

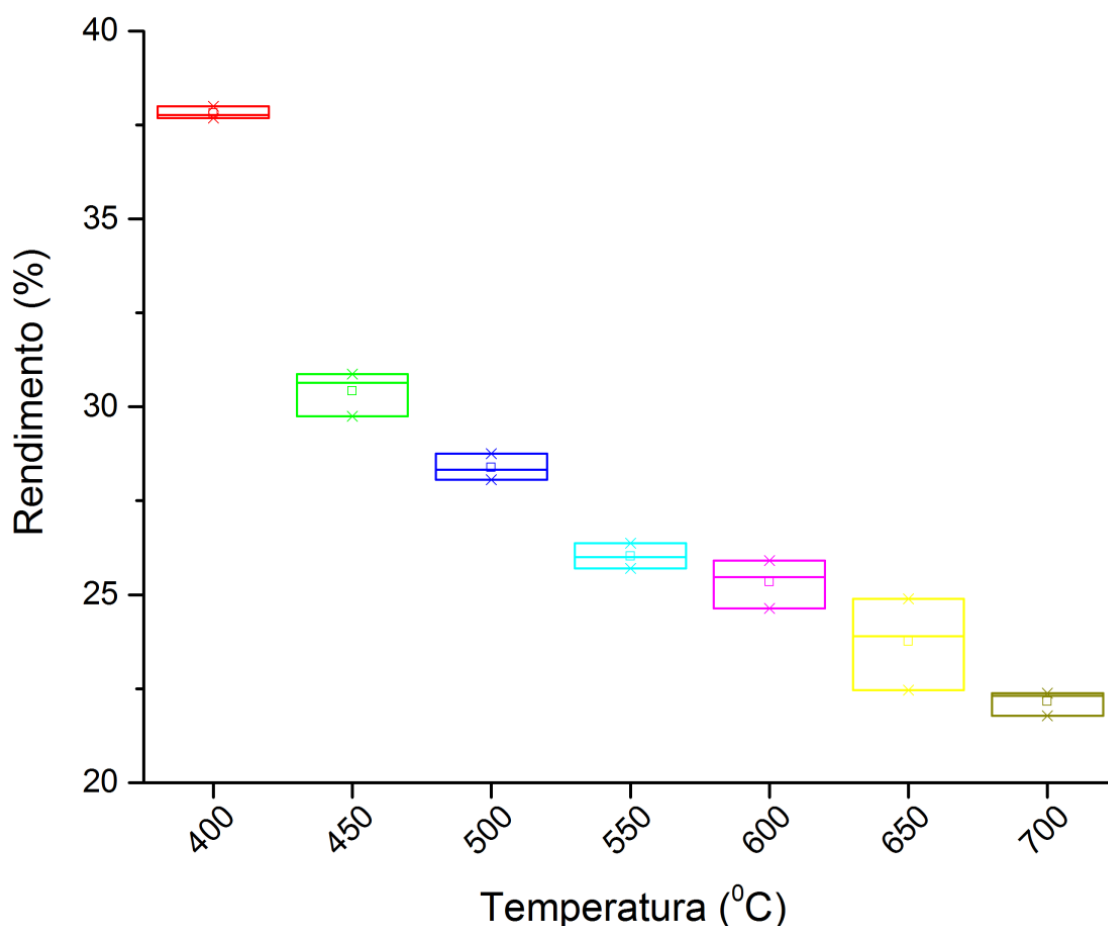


Figura 37: Rendimento Mássico do Carvão versus Temperatura.

4.2.2 Rendimento do Bio-óleo

A hipótese testada nesta sessão é a consideração de que as médias dos rendimentos mássicos de bio-óleo são iguais ao longo dos diferentes níveis de temperatura. Antes da realização da ANOVA as pressuposições de adequabilidade do modelo de análise foram avaliadas e comprovadas no APÊNDICE B - 2. Os resultados da ANOVA estão demonstrados na Tabela 16 e por meio deles é possível concluir com certeza, que a um nível de significância de 0,05, o fator temperatura implica na mudança da média de rendimento em bio-óleo.

Para avaliar separadamente quais níveis do fator temperatura trazem médias diferentes entre si foi realizado o teste de Tukey (Figura 38). Os resultados deste teste mostraram que para a temperatura de maior rendimento em bio-óleo (600 °C) (Figuras 35 e 39), as temperaturas adjacentes (550, 650 e 700 °C) apresentaram praticamente o mesmo resultado a um nível de significância de 0,05. Ressalta-se que a temperatura de 400 °C apresentou diferença para todos os outros tratamentos, fato que

pode ser observado nitidamente na Figura 38. Esta característica certamente está atrelada ao fato já constatado na Análise Termogravimétrica (Figuras 31 e 32) da não decomposição completa da biomassa a temperaturas inferiores a 420 °C.

Tabela 16: ANOVA do rendimento em bio-óleo em função dos níveis de temperatura com nível de significância de 0,05.

ANOVA	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Modelo	6	164,78987	27,46498	56,13220	0,00000	A média das populações é diferente
Erro	14	6,85007	0,48929			
Total	20	171,63994				

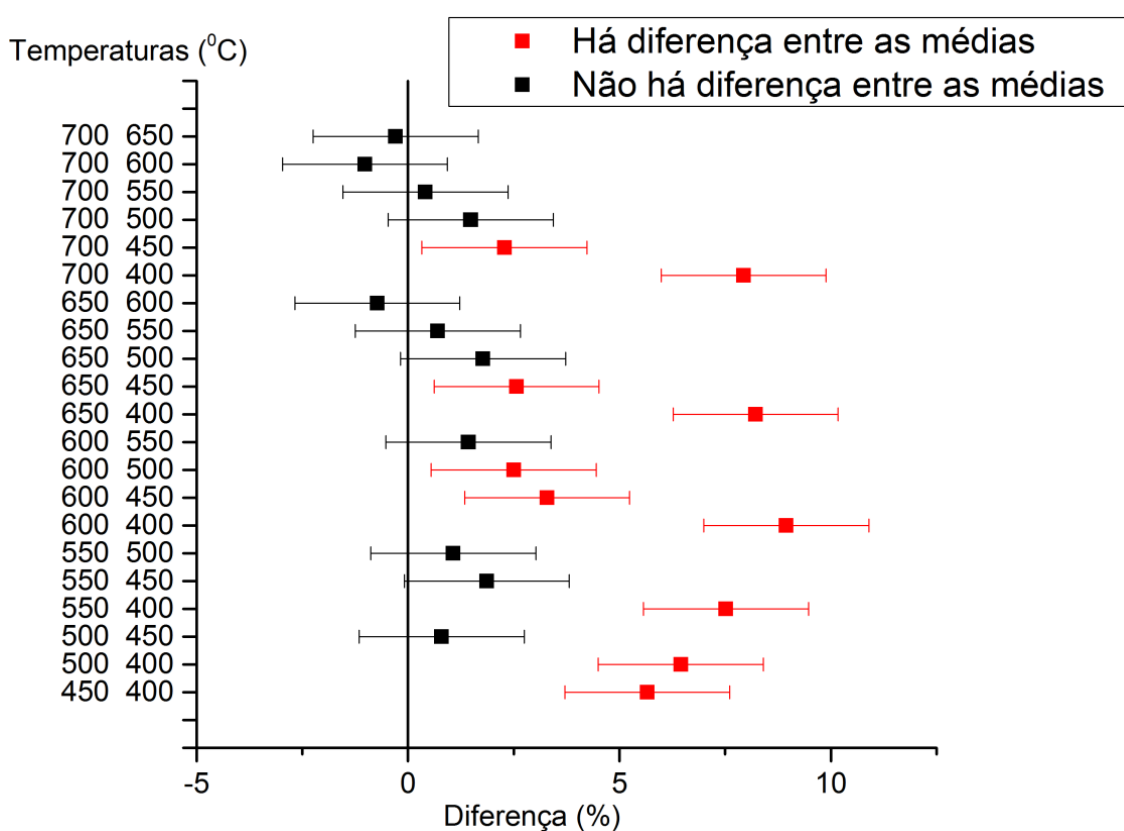


Figura 38: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do bio-óleo em função da temperatura. Nível de significância de 0,05.

O gráfico do tipo Box-Plot apresentado na Figura 39 evidencia com clareza que o rendimento em bio-óleo aparenta ter um caráter parabólico voltado para baixo (GARCIA-PEREZ et al., 2008), pois primeiramente cresceu com a elevação da temperatura até atingir nível máximo (53,8 %) a 600 °C e depois diminuiu conforme houve o avanço desta. A pesquisa de Islam, Islam e Islam (2003) mostrou que a variação do rendimento em bio-óleo de bagaço de cana, também pirolisado em um

reator de leito fixo, da mesma forma mostrou um perfil parabólico voltado para baixo com a maior produção de líquido de pirólise (49 %) na temperatura de 450 °C. O mesmo perfil parabólico foi relatado na pesquisa de Asadullah et al. (2007) onde o maior rendimento em bio-óleo (66,1 %) foi obtido à temperatura de 500 °C. Esta característica remonta ao fato de que a menores temperaturas parte da lignina não é decomposta, porém a temperaturas superiores é aumentado o processo de gaseificação.

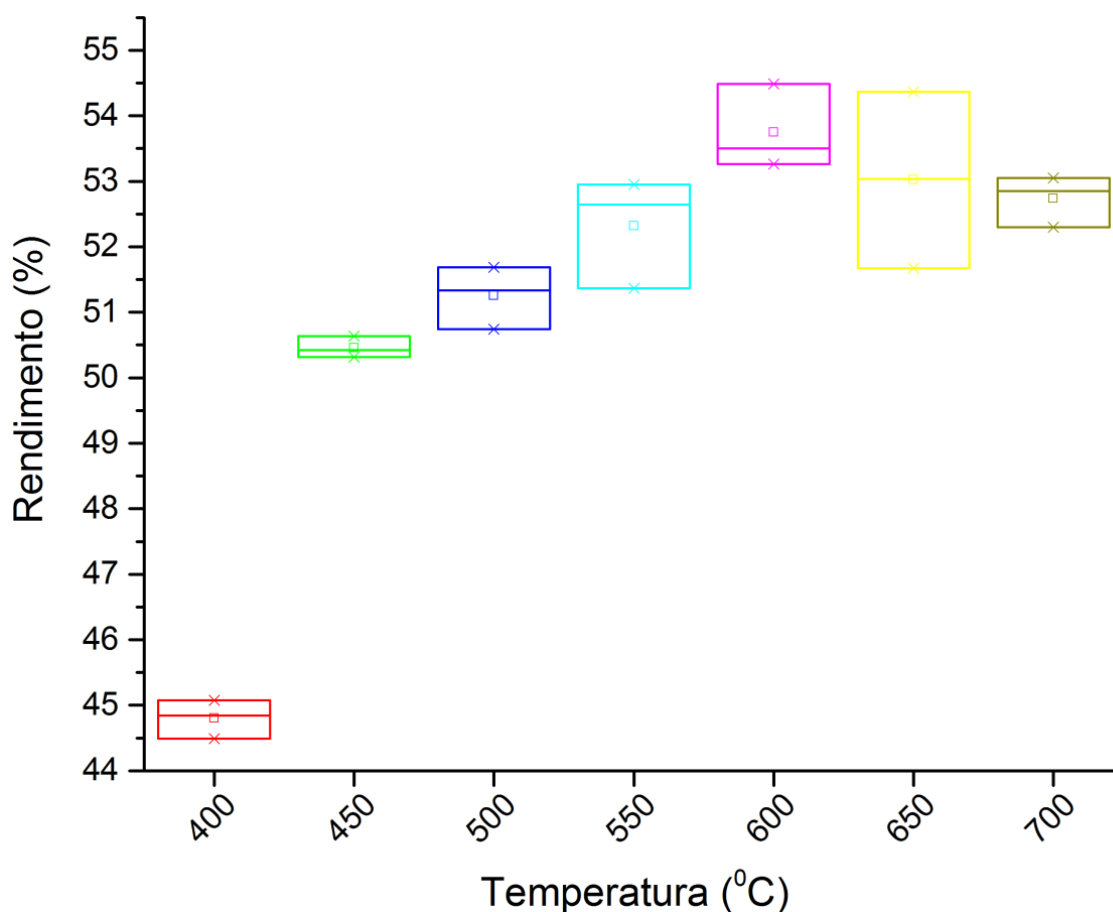


Figura 39: Rendimento Mássico do Bio-óleo versus Temperatura.

4.2.3 Rendimento dos Gases

A hipótese testada nesta sessão é a consideração de que as médias dos rendimentos mássicos dos gases são iguais ao longo dos diferentes níveis de temperatura. Antes da realização da ANOVA as pressuposições de adequabilidade do modelo de análise foram avaliadas e comprovadas no APÊNDICE B - 3. Os resultados da ANOVA estão demonstrados na Tabela 17 e por meio deles é possível concluir com

certeza, que a um nível de significância de 0,05, o fator temperatura implica na mudança da média de rendimento em gases.

O teste de Tukey (Figura 40) mostrou que os níveis de temperatura que estão entre 450 e 600 °C apresentam praticamente o mesmo resultado em rendimento mássico de gases de pirólise. Ressalta-se um comportamento anormal (certamente atrelado a erros experimentais) para o patamar de temperatura de 650 °C que mostrou média considerada igual para os níveis de 550 e 700 °C, porém demonstrou efeito contraditório com relação ao nível de 600 °C, o qual é intermediário a 550 e 650 °C e por isso deveria ter média igual.

Tabela 17: ANOVA do rendimento em bio-óleo em função dos níveis de temperatura com nível de significância de 0,05.

ANOVA	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Modelo	6	117,46386	19,57731	39,10731	0,00000	A média das populações é diferente
Erro	14	7,00847	0,50060			
Total	20	124,47233				

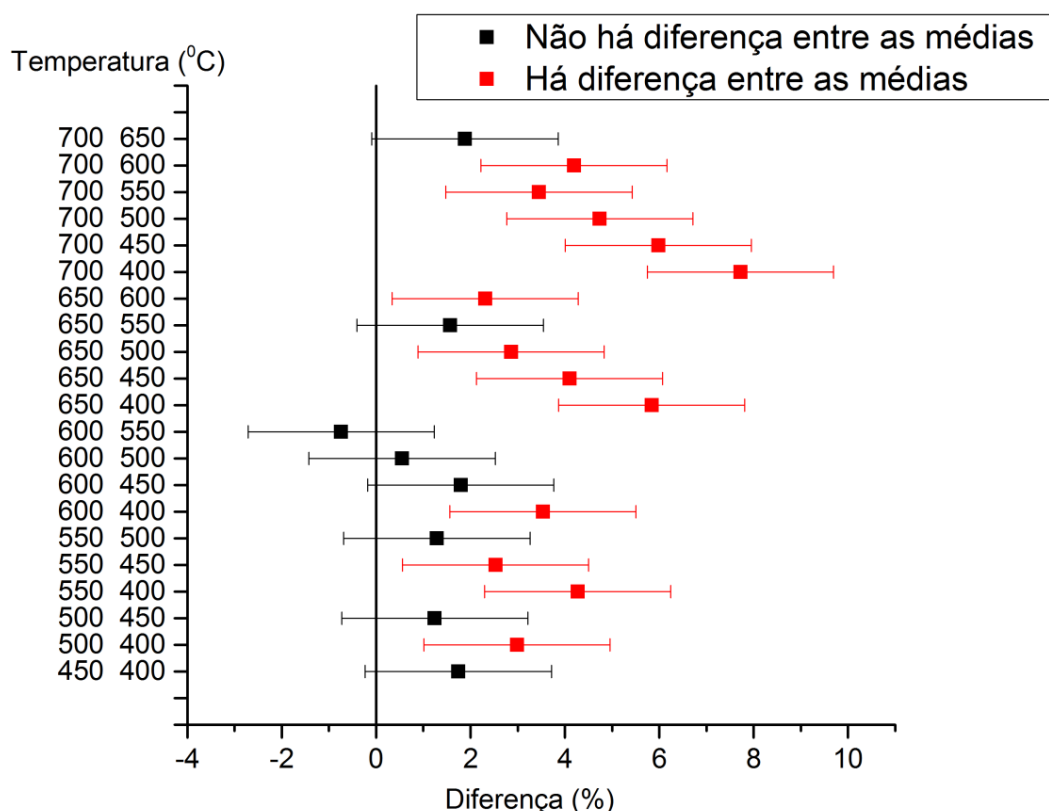


Figura 40: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos dos gases em função da temperatura. Nível de significância de 0,05.

O gráfico do tipo Box-Plot apresentado na Figura 41 evidencia um aumento contínuo (VALLIYAPPAN et al., 2008; LI e XU et al., 2004; FU et al., 2010) e aproximadamente linear da produção de gases com o aumento da temperatura (GARCIA-PEREZ et al., 2008).

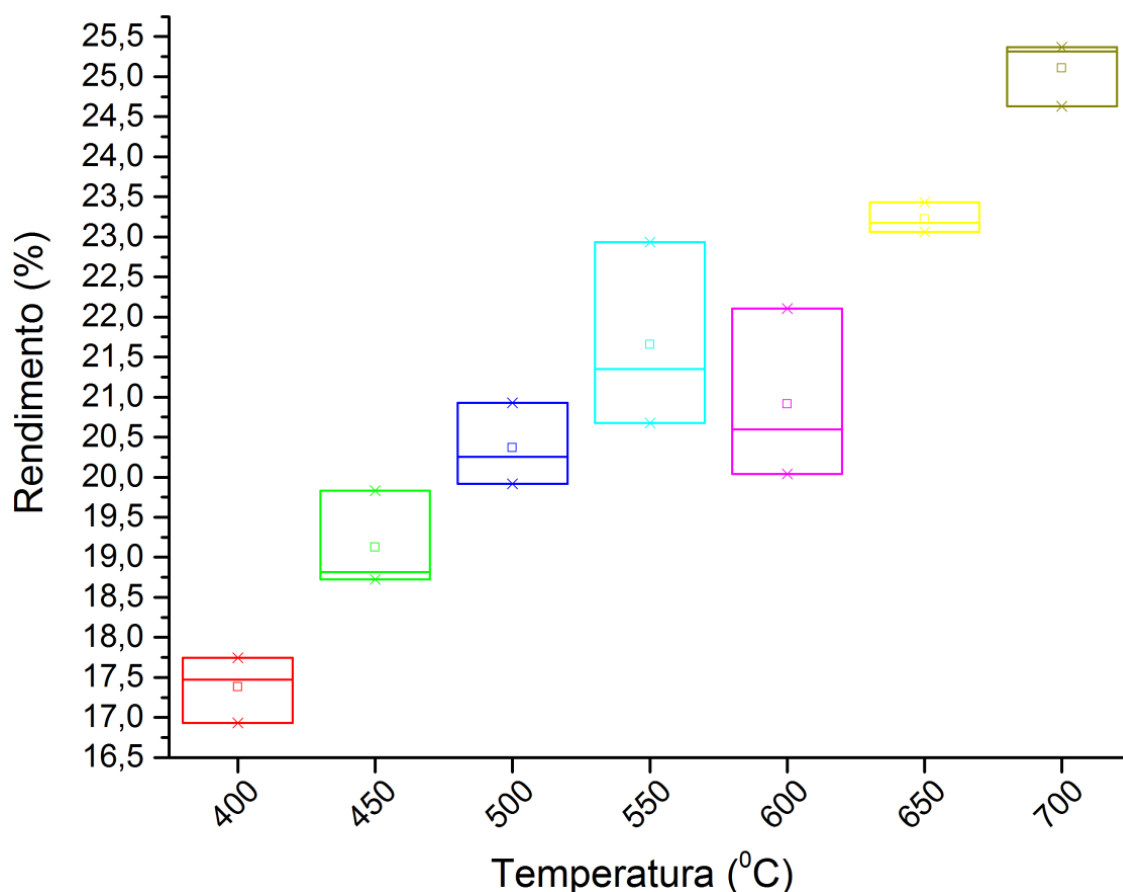


Figura 41: Rendimento Mássico dos Gases versus Temperatura.

4.3 Efeito do Tamanho das Partículas nos Rendimentos

Com a finalidade de se verificar a influência da variável tamanho de partículas (Fase 2 do Planejamento Experimental), a pirólise do bagaço (aproximadamente 54, 47 e 37 g de bagaço em batelada para os tamanhos de partículas menores que 0,5 mm e compreendidos entre 0,5 mm e 1,0 mm e entre 1,0 mm e 1,4 mm respectivamente) foi conduzida à taxa de aquecimento de 10 °C/min, vazão de N₂ de 200 mL/min, temperatura final de 600 °C (melhor rendimento da Fase 1) e com tempo de retenção de 1 h e 30 min. Os dados apresentados no APÊNDICE A - 2 demonstram os resultados obtidos de forma ordenada para os testes dos níveis de tamanho de partículas.

Os resultados apresentados na Figura 42 foram construídos a partir da tabela mostrada no APÊNDICE A - 2 e mostram que à medida que a faixa de tamanho das partículas é elevada, os rendimentos mássicos dos produtos obtidos da pirólise sofrem mudanças. É notório que a produção de carvão diminui com a elevação do tamanho de partículas enquanto a geração de gases aumenta e o rendimento do bio-óleo tem um crescimento até o tamanho intermediário e depois volta a diminuir.

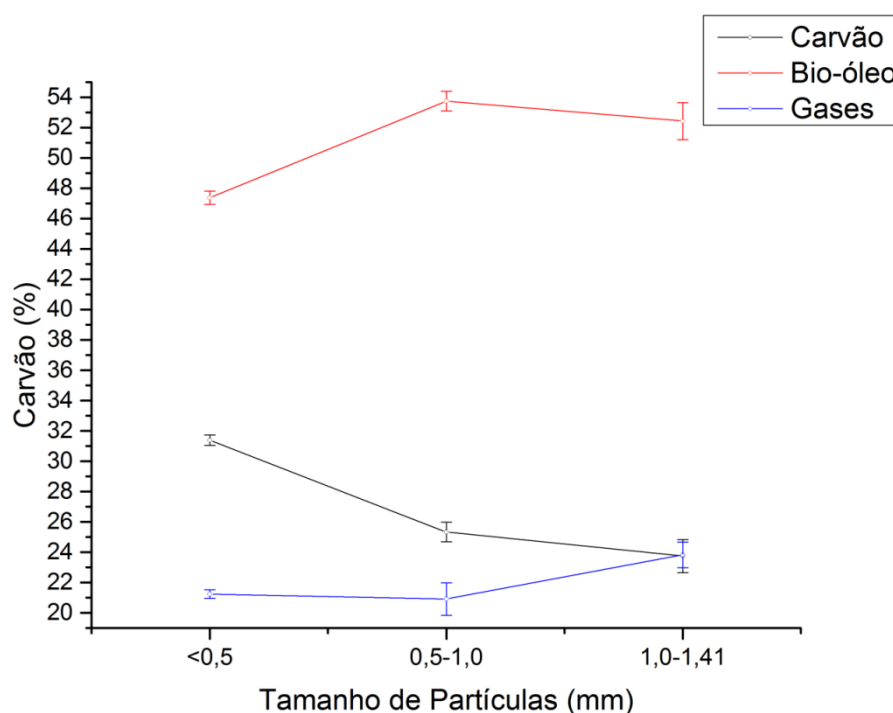


Figura 42: Rendimento Mássico dos Produtos da Pirólise em função do Tamanho de Partículas.

4.3.1 Rendimento do Carvão

A hipótese testada nesta sessão é a consideração de que as médias dos rendimentos mássicos de carvão são iguais ao longo dos diferentes níveis de tamanho de partículas. Antes da realização da ANOVA as pressuposições de adequabilidade do modelo de análise foram avaliadas e comprovadas no APÊNDICE B - 4.

Os resultados da ANOVA estão demonstrados na Tabela 18 e por meio deles é possível concluir com certeza de que a um nível de significância de 0,05, o fator considerado acarreta na mudança da média de rendimento em carvão.

O teste de Tukey (Figura 43) mostrou que apenas o menor tamanho de partículas apresentou rendimento mássico em carvão que difere dos demais níveis. Isto

pode ser um indicativo de que à medida que a dimensão das partículas é elevada (para os níveis considerados), há uma tendência de diminuição do efeito de variação no rendimento em carvão. Quando tamanhos mais altos foram atingidos, a produção de carvão atingiu um resultado aproximadamente constante do mesmo modo que ocorreu com o efeito de elevação da temperatura.

Tabela 18: ANOVA do rendimento em carvão em função dos níveis de tamanho de partículas com significância de 0,05.

ANOVA	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Modelo	2	97,45255	48,72628	83,84031	0,00004	A média das populações é diferente
Erro	6	3,48708	0,58118			
Total	8	100,93963				

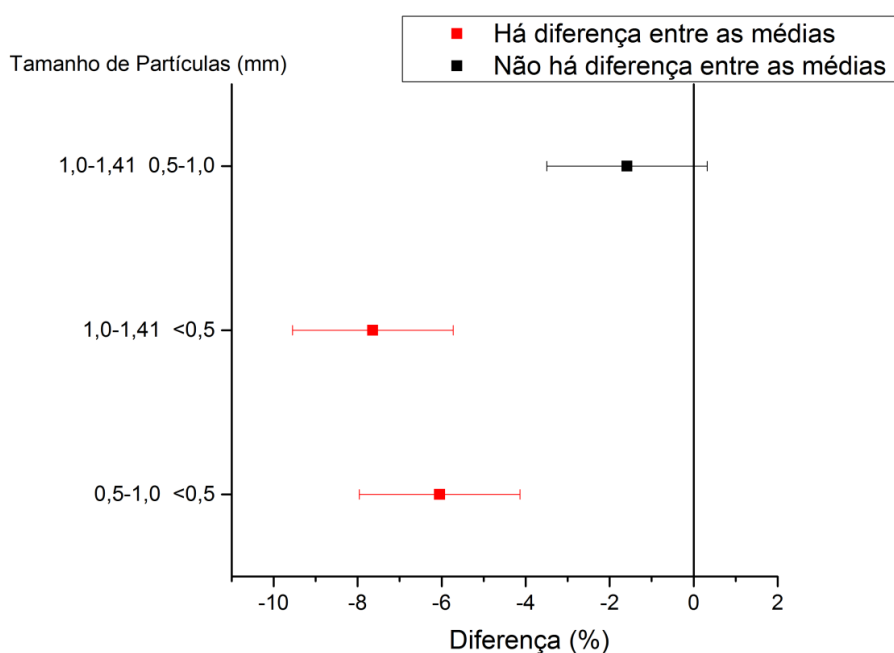


Figura 43: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do carvão em função do tamanho de partículas. Nível de significância de 0,05.

O gráfico do tipo Box-Plot apresentado na Figura 44, do mesmo modo que as conclusões do teste de Tukey, mostra que à medida que se caminha no sentido de aumento do tamanho das partículas, a variação negativa no rendimento em carvão é atenuada. Contudo, o efeito de redução da produção de carvão com o aumento do tamanho de partículas difere das conclusões relatadas no trabalho de Demirbas (2004) onde o aumento do tamanho de partículas produziu maiores rendimentos em carvão. Já o trabalho de Sensöz, Angin e Yorgun (2000) pirolisou couve-nabiça e os resultados

mostraram comportamento similar aos relatados nesta pesquisa, sendo que o menor rendimento em biocarvão ocorreu para a faixa de 0,85 a 1,8 mm, porém para tamanho de partículas maior a produção de carvão voltou a crescer. Para reatores diferentes como é o caso do leito fluidizado apresentado na pesquisa de Shen et al. (2009), a produção de carvão aumentou à medida que o tamanho de partículas foi elevado de 0,3 a 1,5 mm. Segundo estes autores, o principal fator responsável por este resultado está relacionado à resistência à transferência de calor para o interior de partículas maiores, fato que contribui para a elevação da produção de carvão.

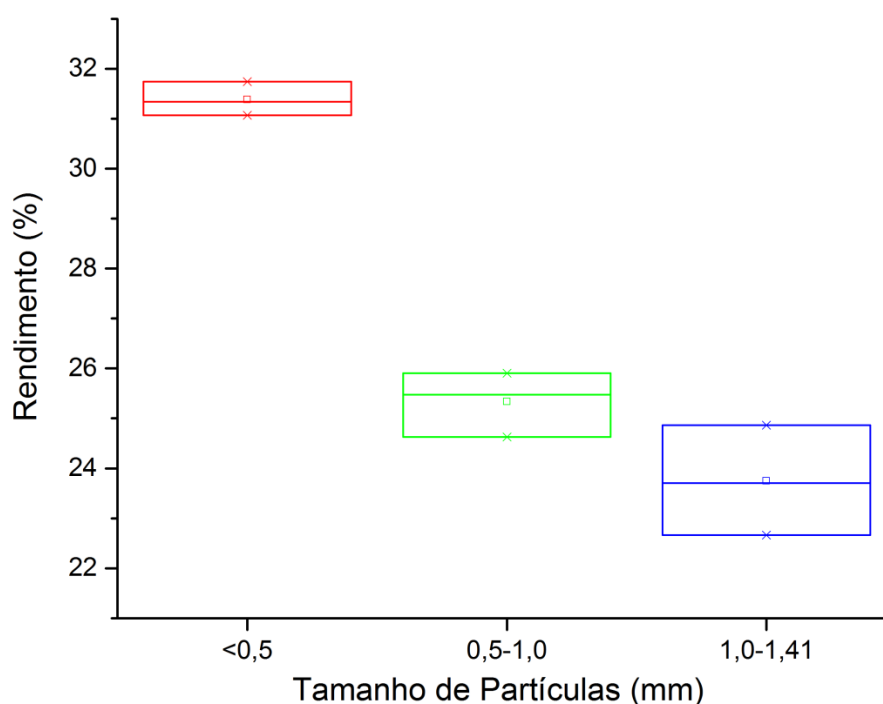


Figura 44: Rendimento Mássico do Carvão versus Tamanho de Partículas.

Segundo Encinar et al. (1996) o tamanho das partículas é um importante parâmetro que interfere nos fenômenos de transferência de calor na biomassa. Assume-se que o aumento das partículas acarreta na elevação do gradiente de temperatura do material de modo que a temperatura no centro das partículas, para este caso, se torna menor do que sua temperatura na superfície, favorecendo desse modo, a produção de carvão. Porém, para explicar o comportamento exibido na Figura 44, é possível afirmar que a diminuição do tamanho de partículas acarretou no aumento do empacotamento do leito e na diminuição de espaços livres e poros. Isso dificultou não só o transporte de calor intra-partículas como o inter-partículas. Neste caso a transferência de calor convectiva realizada pela água evaporada e pelos gases formados na pirólise primária

foi reduzida, assim como transporte por condução já que o bagaço possui uma baixa condutividade térmica.

4.3.2 Rendimento do Bio-óleo

A hipótese testada nesta sessão é a consideração de que as médias dos rendimentos mássicos de bio-óleo são iguais ao longo dos diferentes níveis de tamanho de partículas. Antes da realização da ANOVA as pressuposições de adequabilidade do modelo de análise foram avaliadas e comprovadas no APÊNDICE B - 5.

Os resultados da ANOVA estão demonstrados na Tabela 19 e por meio deles é possível concluir com certeza de que a um nível de significância de 0,05, o fator considerado acarreta na mudança da média de rendimento em bio-óleo.

Tabela 19: ANOVA do rendimento em bio-óleo em função dos níveis de tamanho de partículas com significância de 0,05.

ANOVA	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Modelo	2	67,89553	33,94776	48,94512	0,00019	A média das populações é diferente
Erro	6	4,16153	0,69359			
Total	8	72,05706				

Os resultados do teste de Tukey (Figura 45) mostraram que, semelhantemente ao resultado do carvão, apenas o menor tamanho de partículas apresenta rendimento mássico em bio-óleo que difere dos demais níveis. Do mesmo, as conclusões obtidas para o rendimento em carvão são concorrentes nesta situação, ou seja, há indícios de que a elevação da dimensão das partículas tendeu a diminuir o efeito de variação no rendimento em bio-óleo.

O Box-Plot apresentado na Figura 46 evidencia que o maior rendimento em bio-óleo ocorreu para o tamanho de partículas intermediário. O mesmo perfil de rendimento pode ser encontrado no trabalho de Sensöz, Angin e Yorgun (2000) em que os maiores rendimentos em bio-óleo foram verificados para os tamanhos de partículas intermediários (0,6-0,85 e 0,85-1,8 mm). A provável explicação para este fenômeno pode estar relacionada a um arranjo favorável de espaços e poros ao longo do leito de forma a permitir melhor transferência de calor que conduz à pirólise primária e a formação preferencial de voláteis condensáveis (formadores do líquido de pirólise). Por outro lado, o patamar de maior tamanho de partículas, certamente favoreceu as situações

de degradação secundária (SHEN et al., 2009) em que os gases gerados reagiram com o carvão primário (formado em maior quantidade em virtude de limitações de transferência de calor intra-partícula) e com o carbono da biomassa, formando desse modo gases não condensáveis.

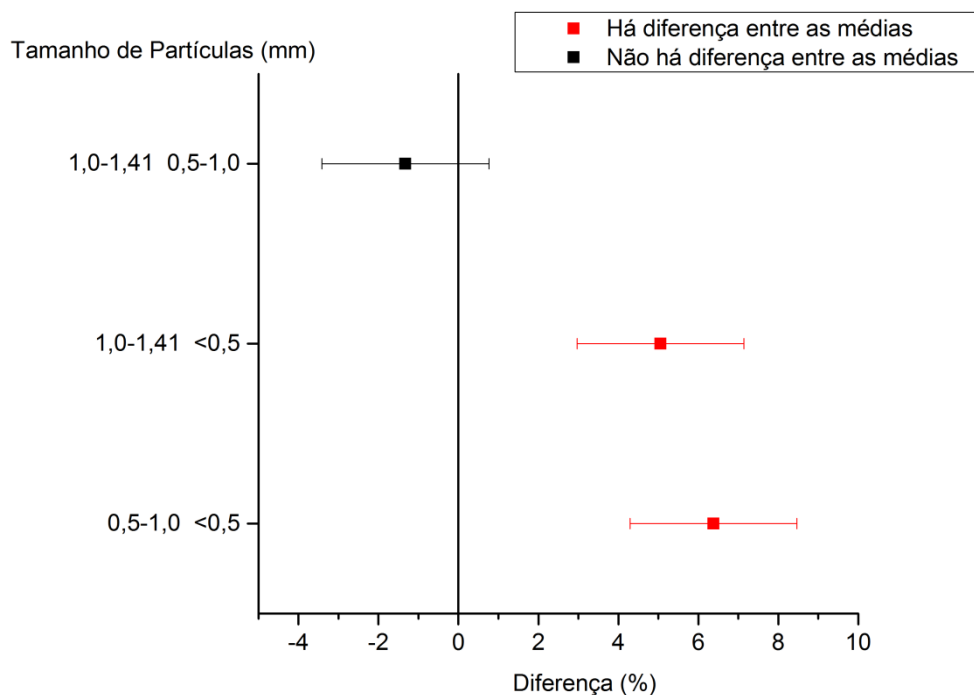


Figura 45: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do bio-óleo em função do tamanho de partículas. Nível de significância de 0,05.

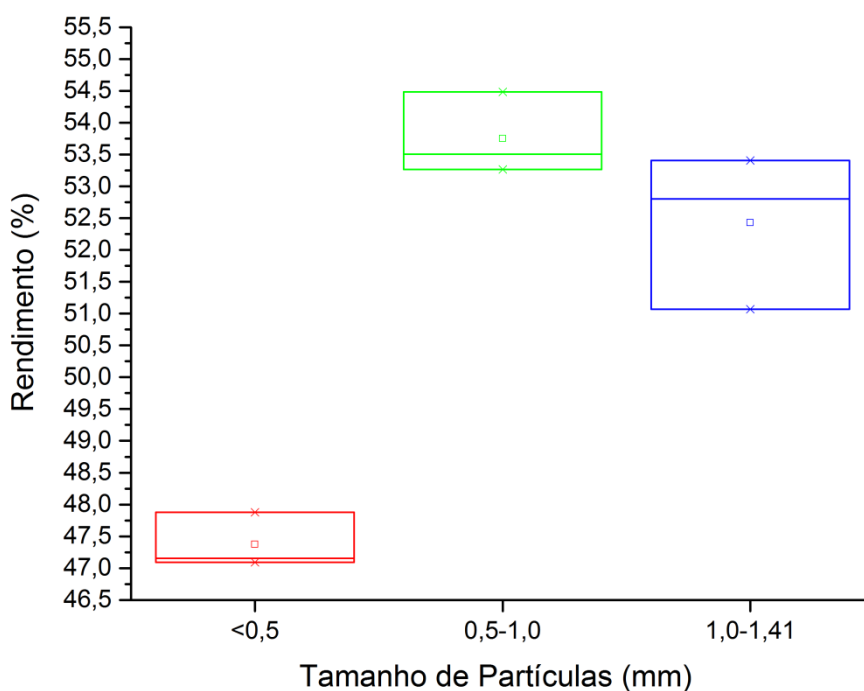


Figura 46: Rendimento Mássico do Bio-óleo versus Tamanho de Partículas.

4.3.3 Rendimento dos Gases

A hipótese testada nesta sessão é a consideração de que as médias dos rendimentos mássicos dos gases de pirólise são iguais ao longo dos diferentes níveis de tamanho de partículas. Antes da realização da ANOVA as pressuposições de adequabilidade do modelo de análise foram avaliadas e comprovadas no APÊNDICE B - 6.

Os resultados da ANOVA estão demonstrados na Tabela 20 e por meio deles é possível concluir com certeza de que a um nível de significância de 0,05 o fator considerado acarreta na mudança da média de rendimento em gases. Já, o teste de Tukey (Figura 47) demonstrou que apenas o maior tamanho de partículas apresentou rendimento mássico em gases (maior) que difere dos demais níveis.

Tabela 20: ANOVA do rendimento em gases em função dos níveis de tamanho de partículas com significância de 0,05.

ANOVA	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Modelo	2	15,30092	7,65046	11,82426	0,00829	A média das populações é diferente
Erro	6	3,88208	0,64701			
Total	8	19,183				

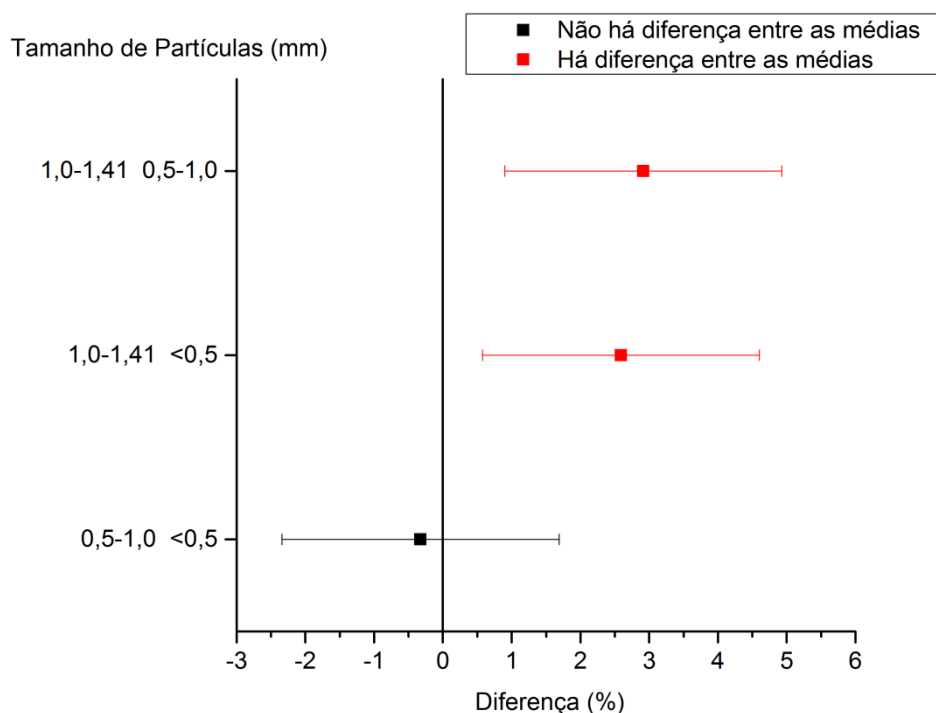


Figura 47: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos dos gases em função do tamanho de partículas. Nível de significância de 0,05.

O gráfico do tipo Box-Plot apresentado na Figura 48 mostra que primeiramente o rendimento em gases decaiu com o aumento do menor tamanho de partículas para o tamanho intermediário e depois voltou a subir para o último nível de tamanho. Este comportamento é oposto ao que foi exibido pelo rendimento em bio-óleo e possui as mesmas explicações relatadas para o rendimento em carvão e em bio-óleo.

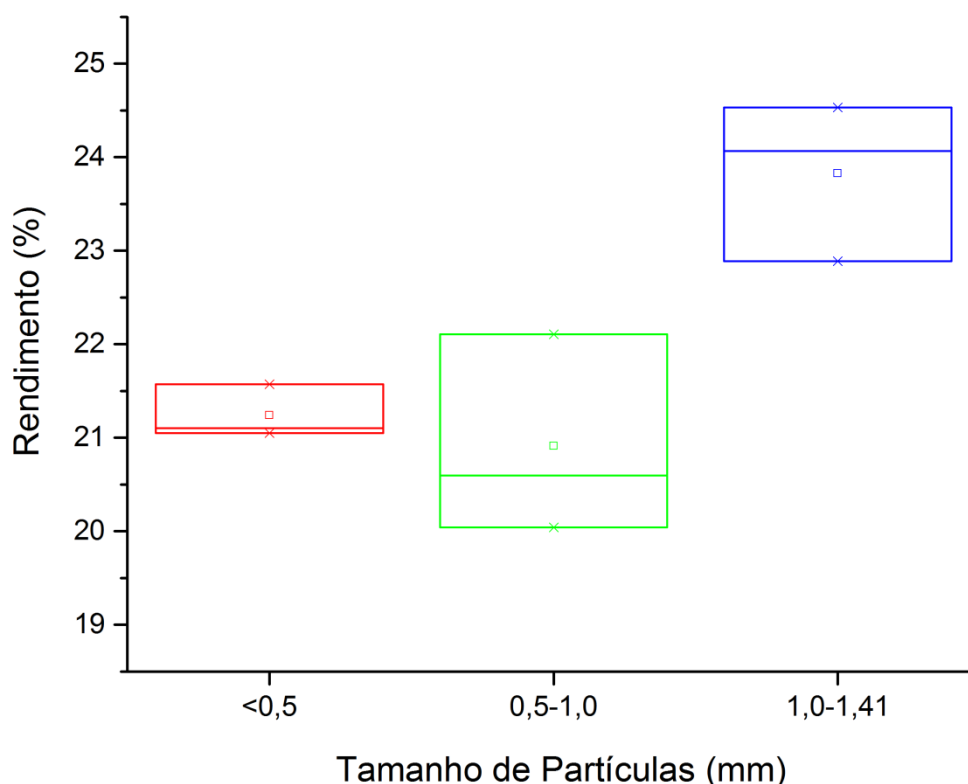


Figura 48: Rendimento Mássico dos Gases versus Tamanho de Partículas.

4.4 Efeito dos Níveis de Taxa de Aquecimento nos Rendimentos

Com a finalidade de se verificar a influência da variável taxa de aquecimento do reator (Fase 3 do Planejamento Experimental), a pirólise do bagaço (aproximadamente 47 g de bagaço do tamanho de partículas de 0,5 a 1,0 mm (melhor rendimento em bio-óleo da Fase 2)) foi conduzida às taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min, à vazão de N₂ de 200 mL/min, à temperatura final de 600 °C (melhor rendimento da Fase 1) e com tempo de retenção de 1 h e 30 min. Os dados apresentados no APÊNDICE A - 3 demonstram os resultados obtidos de forma ordenada para os testes dos níveis de taxa de aquecimento.

Os resultados apresentados na Figura 49 foram construídos a partir da tabela mostrada no APÊNDICE A - 3 e mostram que a taxa de aquecimento do reator pouco interfere nos rendimentos dos produtos. Porém, a partir da mesma figura é possível notar que a elevação desta taxa acarreta num leve aumento dos rendimentos em bio-óleo e carvão e numa leve diminuição no que se refere aos gases gerados.

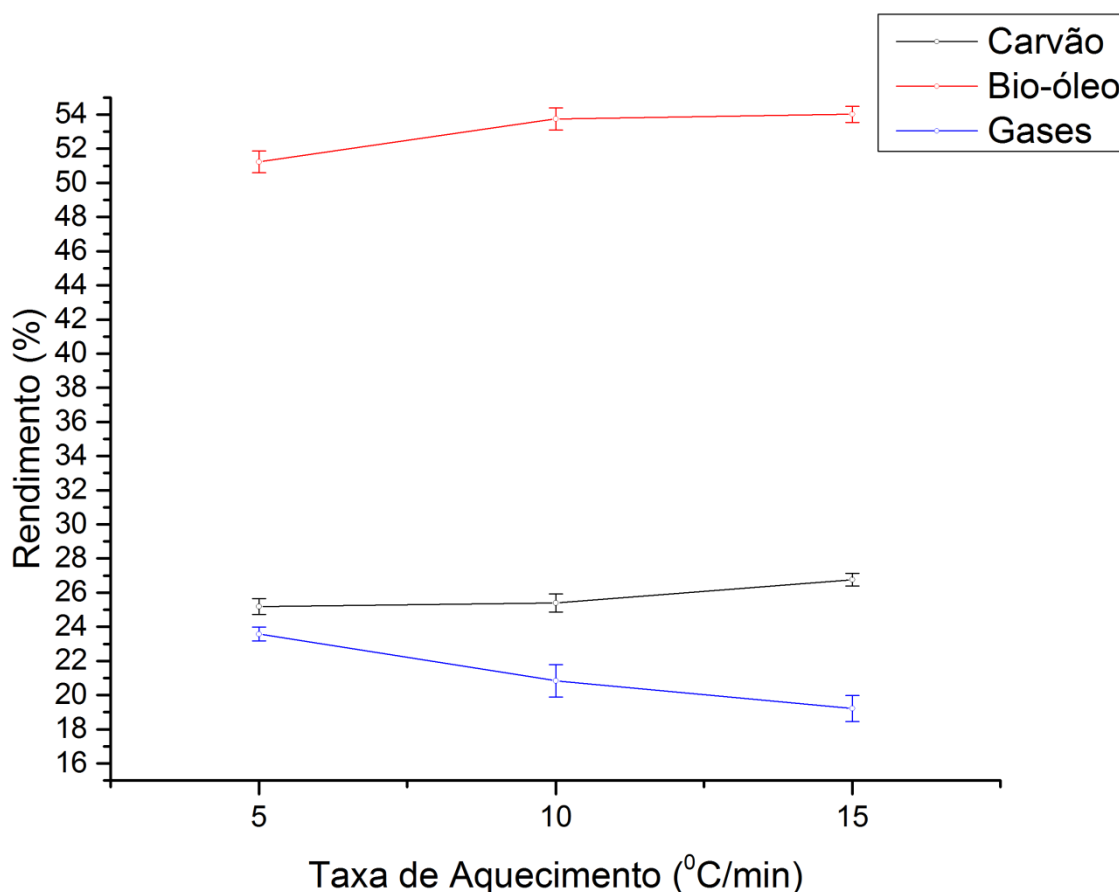


Figura 49: Rendimento Mássico dos Produtos da Pirólise em função da Taxa de Aquecimento do Reator.

4.4.1 Rendimento do Carvão

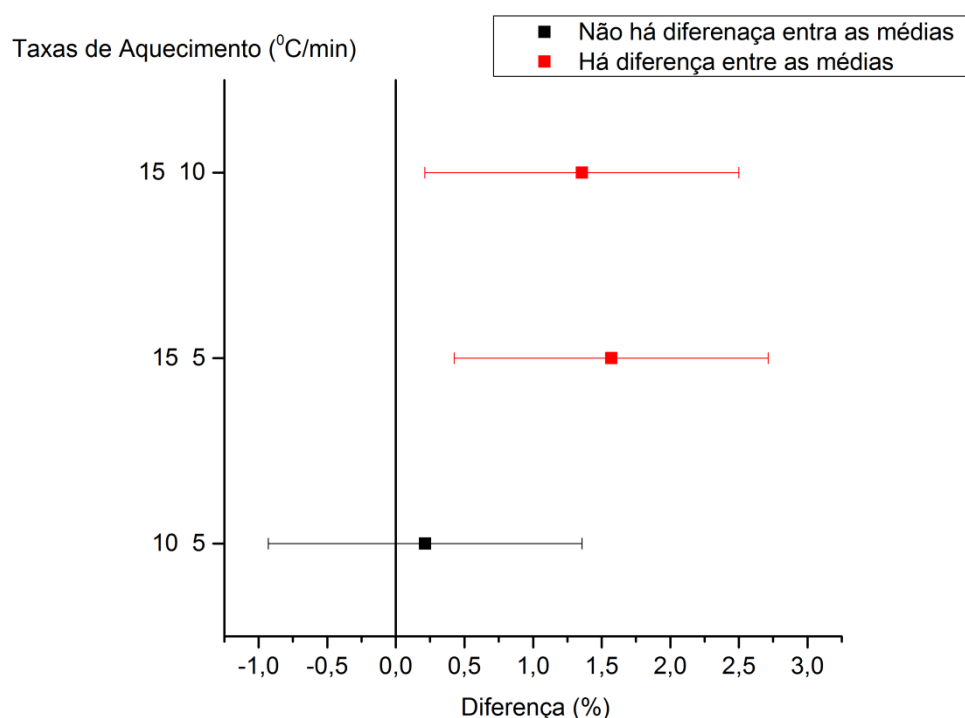
A hipótese testada nesta sessão é a consideração de que as médias dos rendimentos mássicos de carvão são iguais ao longo dos diferentes níveis de taxa de aquecimento do reator. As pressuposições de adequabilidade da ANOVA para esta avaliação foram testadas e comprovadas no APÊNDICE B - 7.

Os resultados da ANOVA estão demonstrados na Tabela 21 e por meio deles é possível concluir com certeza de que a um nível de significância de 0,05, o fator considerado acarreta na mudança da média de rendimento em carvão.

Tabela 21: ANOVA do rendimento em carvão em função dos níveis de taxa de aquecimento com significância de 0,05.

ANOVA	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Modelo	2	4,34641	2,17320	10,42967	0,01115	A média das populações é diferente
Erro	6	1,25020	0,20837			
Total	8	5,59661				

O teste de Tukey (Figura 50) mostrou que a maior taxa de aquecimento (15 °C/min) apresenta rendimento mássico em carvão que difere dos demais níveis.

**Figura 50:** Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do carvão em função da taxa de aquecimento. Nível de significância de 0,05.

Os resultados do rendimento do carvão em função da taxa de aquecimento estão representados na Figura 51. Por meio da observação deste Box-Plot fica evidente que à medida que a taxa de aquecimento é elevada, a variação positiva do rendimento em carvão aumentou nível a nível. Este resultado está em concordância com a averiguação feita por meio da ATG (Figuras 31 e 32) de que o aumento da taxa de aquecimento acarreta na elevação da produção de biocarvão e é consistente com a pesquisa de Tsai et al. (2006) para a decomposição da palha de arroz, do bagaço e da casca de côco. Já o trabalho de Bridgwater (2012) mostrou resultado contrário do mesmo modo que o apontamento feito por Onay (2007) para a pirólise do cártamo.

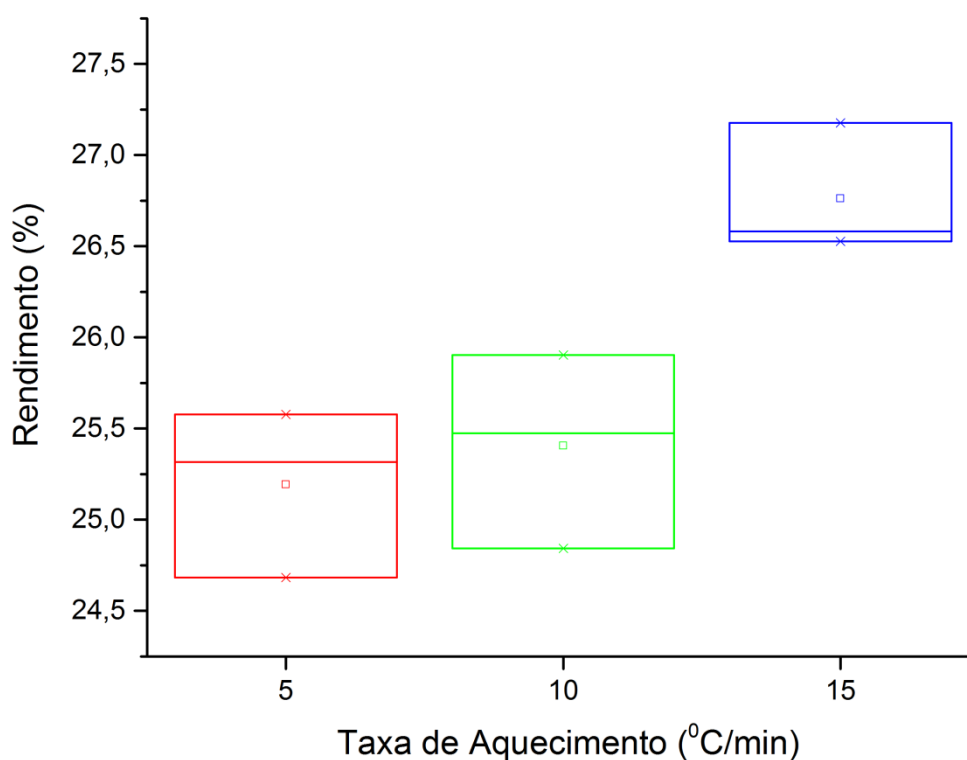


Figura 51: Rendimento Mássico do Carvão versus Taxa de Aquecimento do Reator.

4.4.2 Rendimento do Bio-óleo

A hipótese testada nesta sessão é a consideração de que as médias dos rendimentos mássicos de bio-óleo são iguais ao longo dos diferentes níveis de taxa de aquecimento do reator. As pressuposições de adequabilidade da ANOVA para esta avaliação foram testadas e comprovadas no APÊNDICE B - 8.

Os resultados da ANOVA estão demonstrados na Tabela 22 e por meio deles é possível concluir com certeza de que a um nível de significância de 0,05 o fator considerado acarreta na mudança da média de rendimento em bio-óleo.

Tabela 22: ANOVA do rendimento em bio-óleo em função dos níveis de taxa de aquecimento com significância de 0,05.

ANOVA	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Modelo	2	14,19757	7,09879	20,32770	0,00213	A média das populações é diferente
Erro	6	2,09530	0,34922			
Total	8	16,29288				

O teste de Tukey (Figura 52) mostrou que para uma significância de 0,05, a menor taxa de aquecimento ($5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) apresenta rendimento mássico em bio-óleo inferior aos demais níveis. Para os níveis superiores não houve diferença, o que é um sinal indicativo de que quanto maior a elevação desta taxa, as diferenças na produção de bio-óleo tendem a ser mínimas.

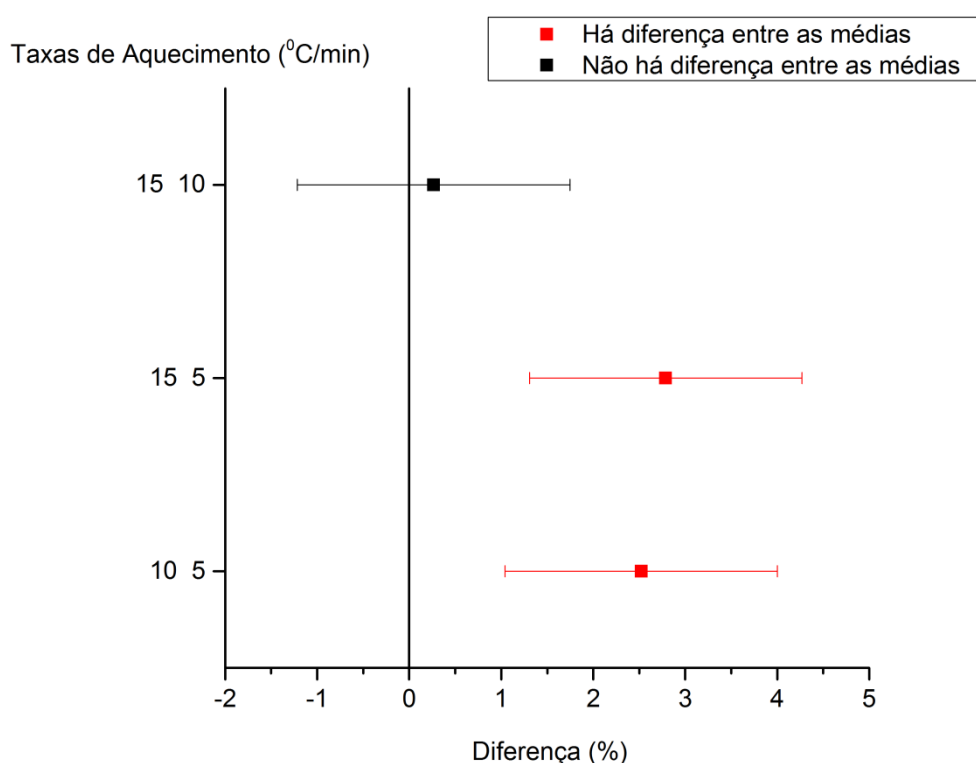


Figura 52: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do bio-óleo em função da taxa de aquecimento. Nível de significância de 0,05.

Os resultados do rendimento do bio-óleo em função da taxa de aquecimento estão ilustrados no gráfico do tipo Box-Plot apresentado na Figura 53. Por meio desta figura é possível notar que à medida que a taxa de aquecimento é elevada há a variação positiva do rendimento em bio-óleo. Este aumento da produção em bio-óleo condiz com as considerações feitas por Bridgwater (2012) e por Onay (2007). Segundo este autor, a elevação da taxa de aquecimento diminui as limitações de transferências de calor e massa, resultando na máxima obtenção de líquido de pirólise.

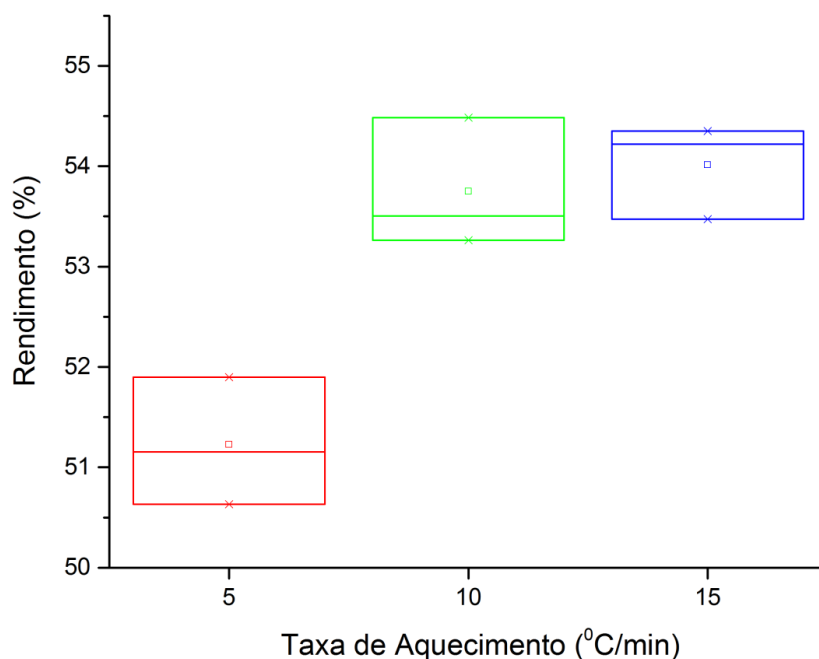


Figura 53: Rendimento Mássico do Bio-óleo versus Taxa de Aquecimento do Reator.

4.4.3 Rendimento dos Gases

A hipótese testada nesta sessão é a consideração de que as médias dos rendimentos mássicos dos gases são iguais ao longo dos diferentes níveis de taxa de aquecimento do reator. As pressuposições de adequabilidade da ANOVA para esta avaliação foram testadas e comprovadas no APÊNDICE B - 9.

Os resultados da ANOVA estão demonstrados na Tabela 23 e por meio deles é possível concluir com certeza de que a um nível de significância de 0,05, o fator considerado acarreta na mudança da média de rendimento em gases de pirólise.

Tabela 23: ANOVA do rendimento em gases em função dos níveis de taxa de aquecimento com significância de 0,05.

ANOVA	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Modelo	2	29,08900	14,54450	26,26677	0,00108	A média das populações é diferente
Erro	6	3,32233	0,55372			
Total	8	32,41134				

Os resultados do teste de Tukey (Figura 54) mostraram que para uma significância de 0,05, a menor taxa de aquecimento (5 °C/min) apresenta rendimento mássico em gases diferente e maior que os demais níveis. Para os níveis superiores não

houve diferença, o que é um sinal indicativo de que quanto maior a elevação desta taxa, as diferenças na produção de gases tendem a ser minimizadas.

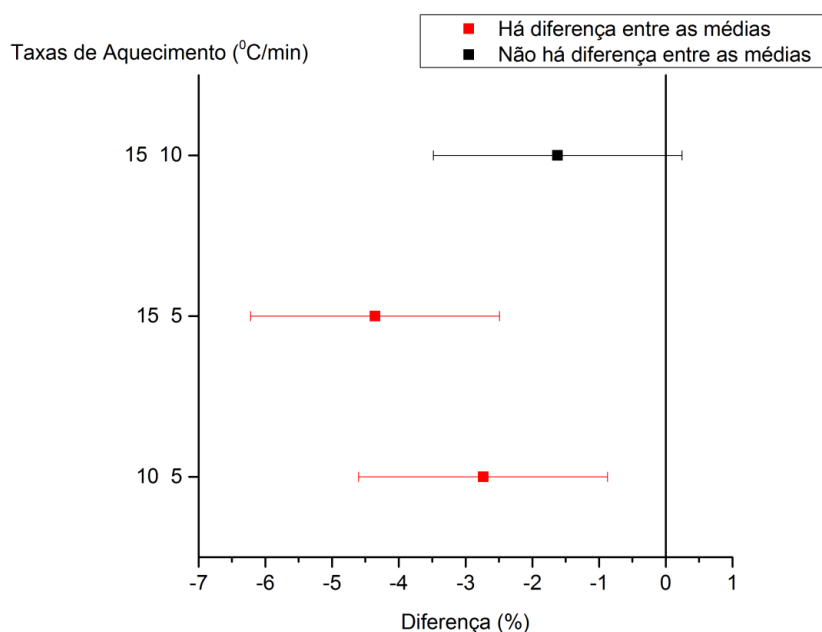


Figura 54: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos dos gases em função da taxa de aquecimento. Nível de significância de 0,05.

O gráfico do tipo Box-Plot apresentado na Figura 55 mostra que à medida que a taxa de aquecimento foi elevada houve a diminuição do rendimento em gases, confirmando os resultados expressos anteriormente.

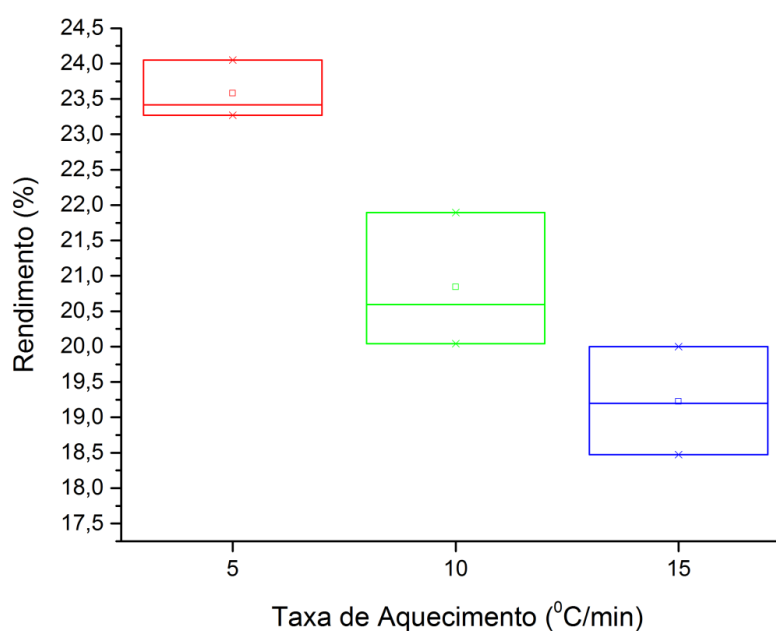


Figura 55: Rendimento Mássico dos Gases versus Taxa de Aquecimento do Reator.

4.5 Efeito dos Níveis de Vazão de Nitrogênio nos Rendimentos

Com a finalidade de se verificar a influência da variável vazão de nitrogênio (Fase 4 do Planejamento Experimental), a pirólise do bagaço (aproximadamente 47 g de bagaço do tamanho de partículas de 0,5 a 1,0 mm e melhor rendimento em bio-óleo da Fase 2) foi conduzida à vazões de nitrogênio de 50, 100 e 200 mL/min, à taxa de aquecimento de 15 °C/min (melhor rendimento em bio-óleo da Fase 3), à temperatura final de 600 °C (melhor rendimento em bio-óleo da Fase 1) e com tempo de retenção de 1 h e 30 min. Os dados apresentados no APÊNDICE A - 4 demonstram os resultados obtidos de forma ordenada para os testes dos níveis de vazão de nitrogênio.

Os resultados apresentados na Figura 56 foram construídos a partir da tabela mostrada no APÊNDICE A - 4 e mostram que a vazão de N₂ pouco interfere nos rendimentos dos produtos quando comparada com os fatores anteriormente analisados. Apesar disso, a partir desta figura é possível notar que a elevação deste fator acarreta no aumento do rendimento em carvão, na diminuição da produção de gases e praticamente não influencia no rendimento de bio-óleo.

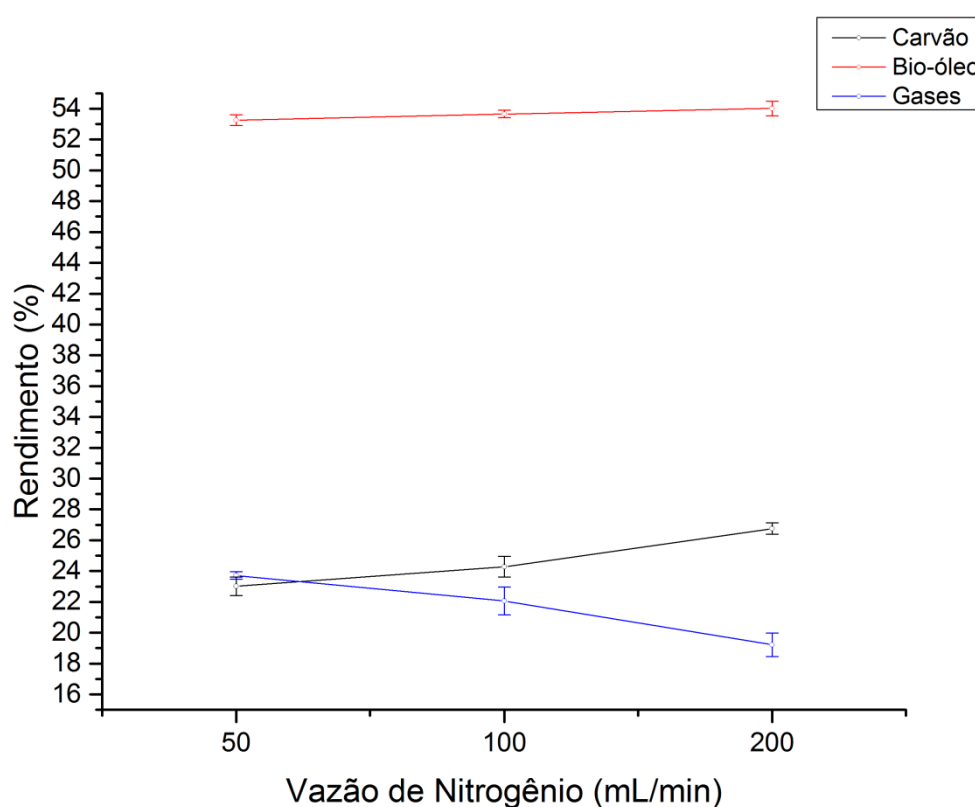


Figura 56: Rendimento Mássico dos Produtos da Pirólise em função da Vazão de N₂.

4.5.1 Rendimento do Carvão

A hipótese testada nesta sessão é a consideração de que as médias dos rendimentos mássicos de carvão são iguais ao longo dos diferentes níveis de vazão de N_2 . As pressuposições de adequabilidade da ANOVA para esta avaliação foram testadas e comprovadas no APÊNDICE B - 10.

Os resultados da ANOVA estão demonstrados na Tabela 24 e por meio deles é possível concluir com certeza de que a um nível de significância de 0,05, o fator considerado acarreta na mudança da média de rendimento em carvão.

Tabela 24: ANOVA do rendimento em carvão em função dos níveis de vazão de N_2 com significância de 0,05.

ANOVA	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Modelo	2	21,73183	10,86592	34,91811	0,00050	A média das populações é diferente
Erro	6	1,86710	0,31118			
Total	8	23,59893				

O teste de Tukey (Figura 57) mostrou que a maior vazão de N_2 (200 mL/min) apresenta rendimento mássico em carvão que difere dos demais níveis.

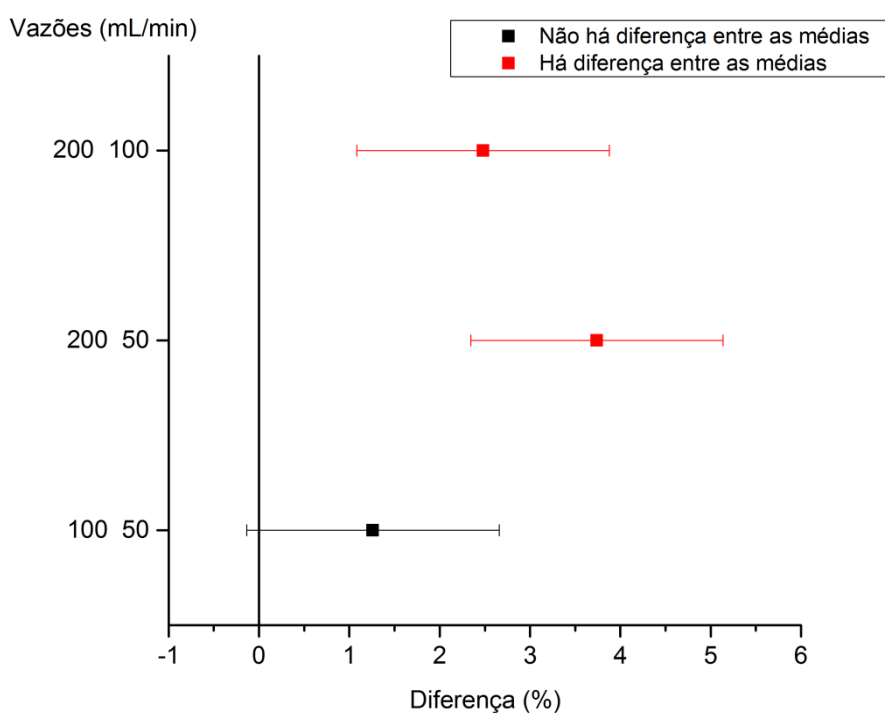


Figura 57: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do carvão em função da vazão de N_2 . Nível de significância de 0,05.

Os resultados do rendimento do carvão em função da taxa de aquecimento estão representados na Figura 58. Por meio da observação deste Box-Plot fica evidente que à medida que a vazão de N_2 é elevada o rendimento em carvão aumenta. Este resultado está em concordância com a averiguação feita por meio da ATG (Figuras 31 e 32).

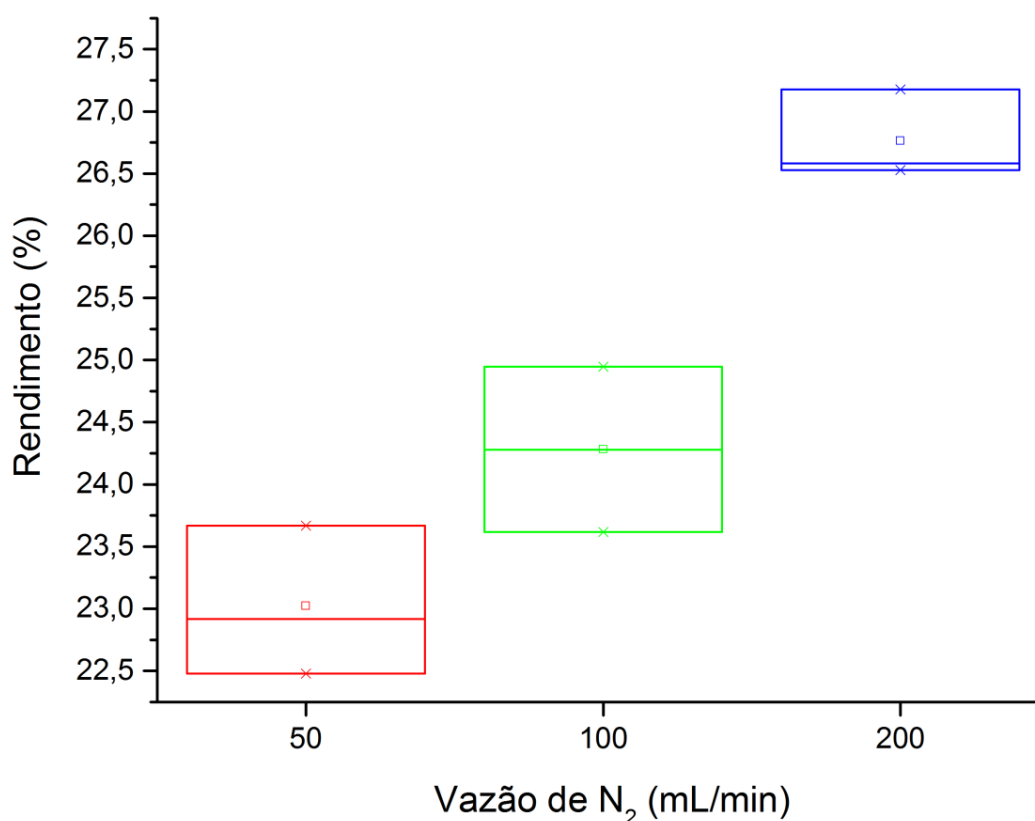


Figura 58: Rendimento Mássico do Carvão versus Vazão de N_2 .

4.5.2 Rendimento do Bio-óleo

A hipótese testada nesta sessão é a consideração de que as médias dos rendimentos mássicos de bio-óleo são iguais ao longo dos diferentes níveis de vazão de N_2 . As pressuposições de adequabilidade da ANOVA para esta avaliação foram testadas e comprovadas no APÊNDICE B - 11.

Os resultados da ANOVA estão demonstrados na Tabela 25 e por meio deles é possível concluir com certeza de que a um nível de significância de 0,05 o fator considerado não altera a média de rendimento em bio-óleo. Já, o teste de Tukey (Figura

59) mostrou que para uma significância de 0,05, as médias do rendimento mássico em bio-óleo não apresentaram diferença para os níveis de vazão de N₂ considerados.

Tabela 25: ANOVA do rendimento em bio-óleo em função dos níveis de vazão de N₂ com significância de 0,05.

ANOVA	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Modelo	2	0,85416	0,42708	3,15728	0,11566	A média das populações não é diferente
Erro	6	0,81161	0,13527			
Total	8	1,66577				

Os resultados do rendimento do bio-óleo em função da vazão de N₂ estão ilustrados no gráfico do tipo Box-Plot apresentado na Figura 60. Por meio desta figura é possível notar que o rendimento em bio-óleo quase não sofre alteração (embora haja um leve aumento) com a mudança da vazão de N₂ para os níveis considerados.

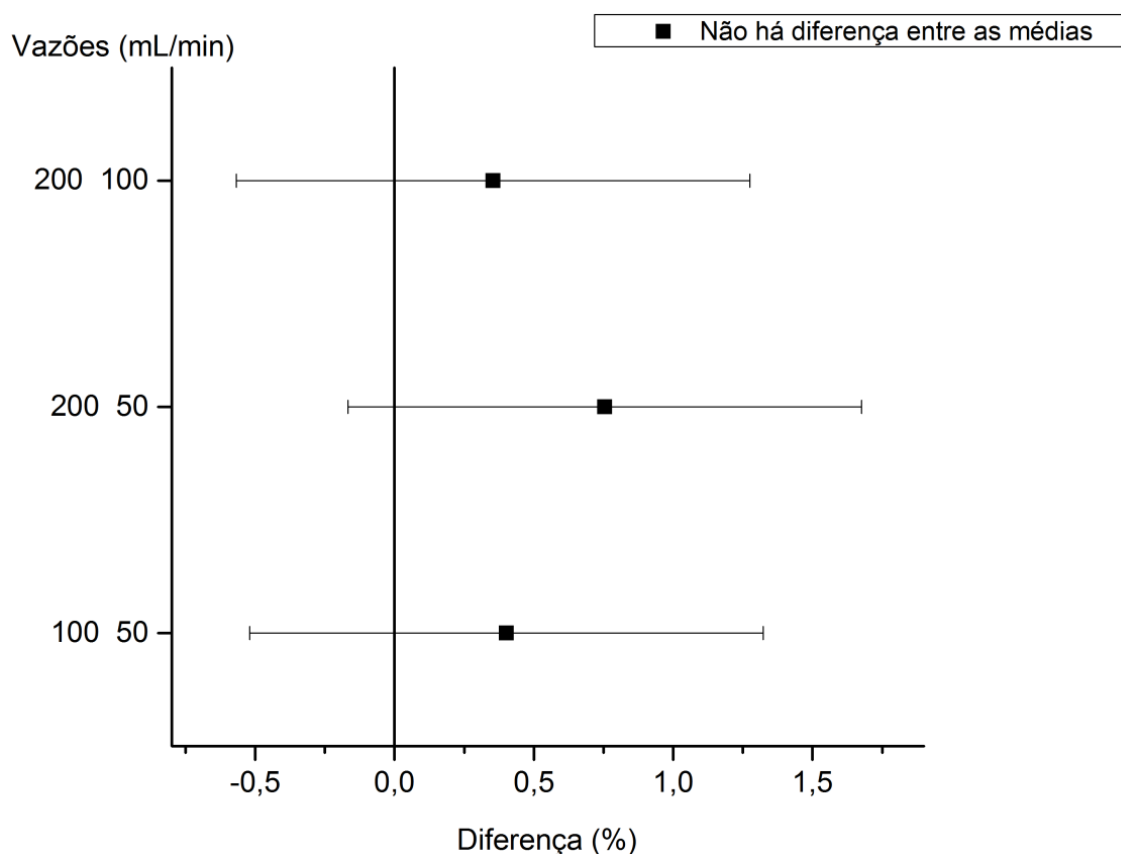


Figura 59: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos do bio-óleo em função da vazão de N₂. Nível de significância de 0,05.

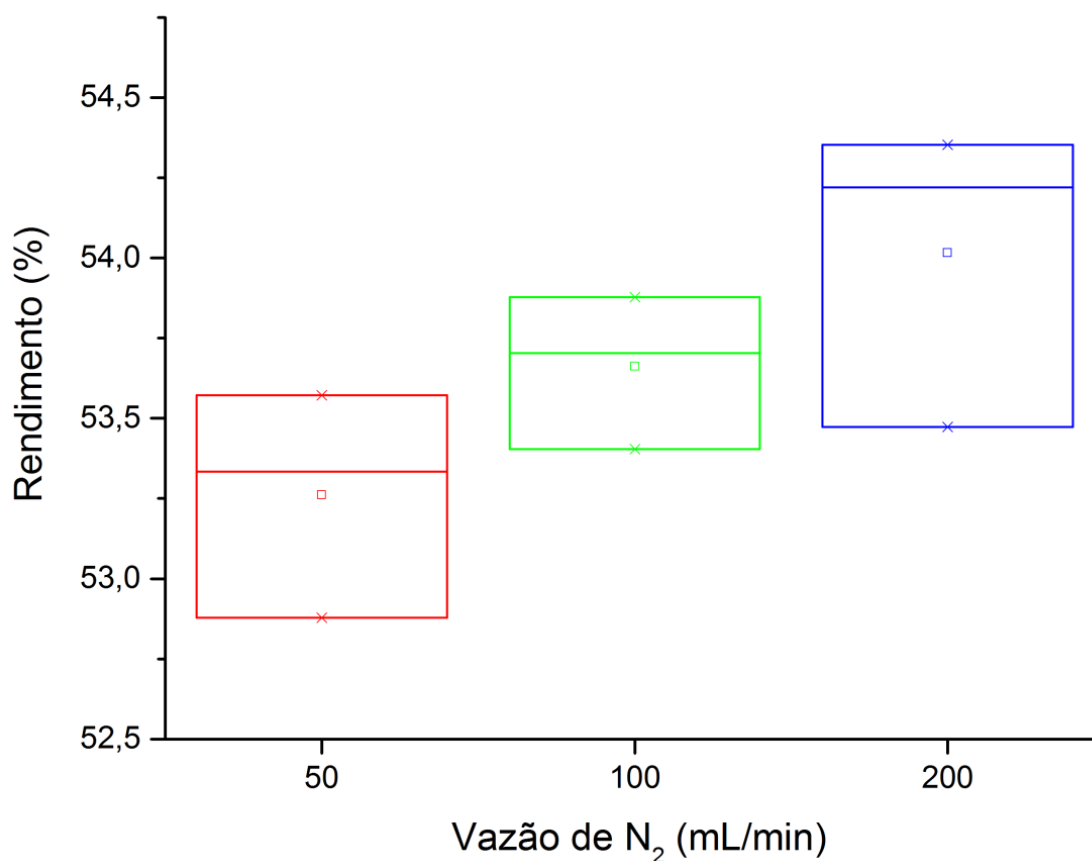


Figura 60: Rendimento Mássico do Bio-óleo versus Vazão de N₂.

4.5.3 Rendimento dos Gases

A hipótese testada nesta sessão é a consideração de que as médias dos rendimentos mássicos dos gases são iguais ao longo dos diferentes níveis de vazão de N₂. As pressuposições de adequabilidade da ANOVA para esta avaliação foram testadas e comprovadas no APÊNDICE B - 12.

Os resultados da ANOVA estão demonstrados na Tabela 26 e por meio deles é possível concluir com certeza de que a um nível de significância de 0,05, o fator considerado acarreta na mudança da média de rendimento em gases de pirólise.

Tabela 26: ANOVA do rendimento em gases em função dos níveis de taxa de aquecimento com significância de 0,05.

ANOVA	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Modelo	2	30,98983	15,49492	31,78990	0,00064	A média das populações é diferente
Erro	6	2,92450	0,48742			
Total	8	33,91433				

Os resultados do teste de Tukey (Figura 61) mostraram que para uma significância de 0,05, a maior vazão de N_2 (200 mL/min) apresenta rendimento mássico em gases diferente e maior que os demais níveis. Para os níveis inferiores não houve diferença, o que é um sinal indicativo de que quanto menor a vazão de inerte, as diferenças na produção de gases tendem a ser minimizadas.

O gráfico do tipo Box-Plot apresentado na Figura 62 mostra que à medida que a vazão de N_2 é elevada há a diminuição do rendimento em gases. Os perfis de comportamentos exibidos pelas Figuras 58, 60 e 62 encontram explicação no fato de o aumento da vazão de nitrogênio diminuir o tempo de residência no reator dos voláteis formados durante a degradação térmica, o que reduz as chances destes interagirem com o carvão e se envolverem em reações secundárias (ONAY, 2007).

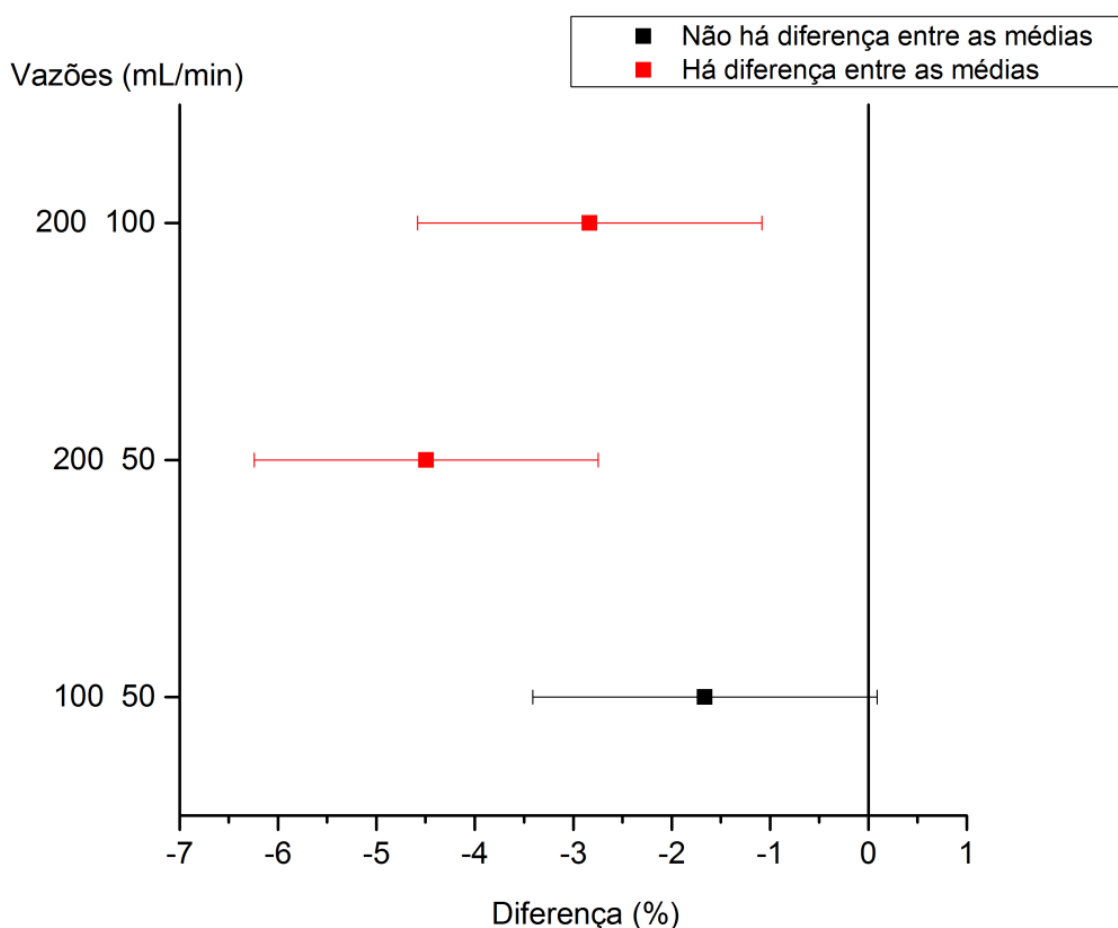


Figura 61: Teste de Tukey para diferença entre médias de rendimentos dos gases em função da vazão de N_2 . Nível de significância de 0,05.

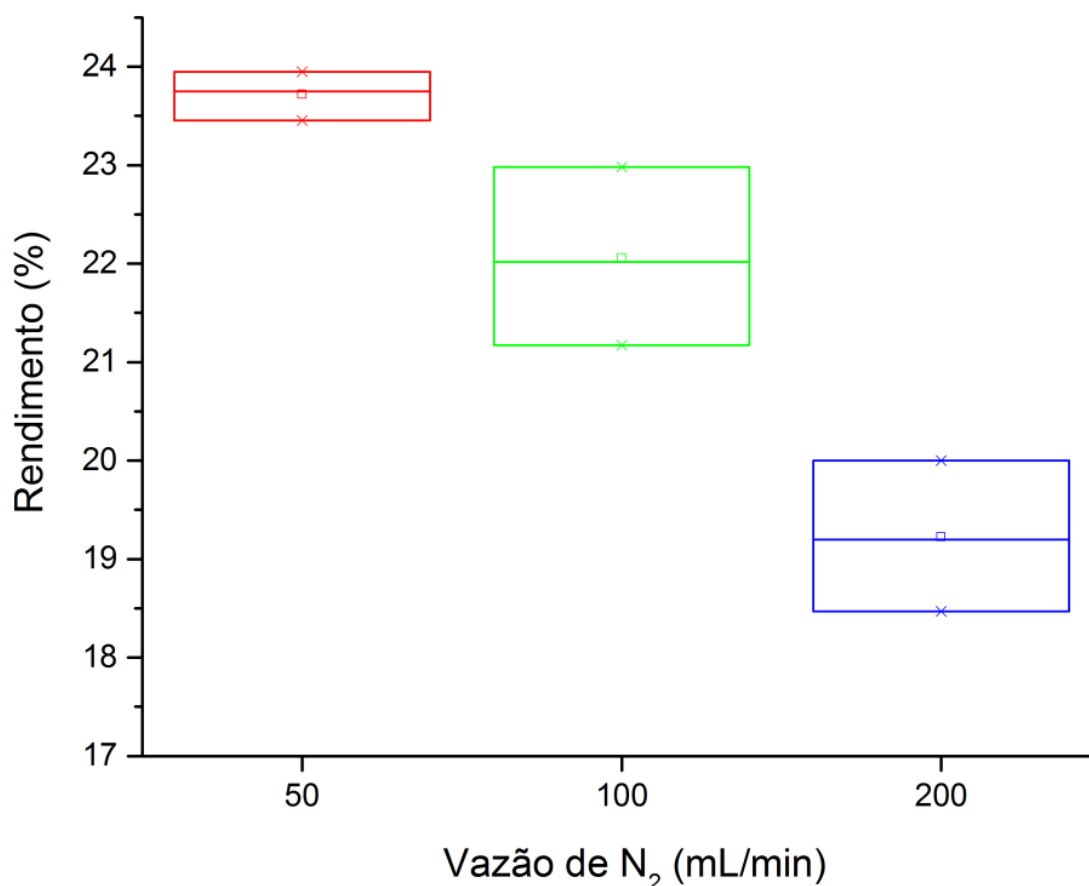


Figura 62: Rendimento Mássico dos Gases versus Vazão de N₂.

4.6 Caracterização do Bio-óleo de Pirólise

4.6.1 Caracterização Física do Bio-óleo

Para o uso do bio-óleo como combustível líquido aplicável a caldeiras, motores e turbinas há a necessidade do estabelecimento de padrões mínimos de qualidade relacionados principalmente a: estabilidade, homogeneidade, poder calorífico, pH, acidez, viscosidade, densidade e conteúdo de cinzas (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006). Seguindo este direcionamento, as características físicas do bio-óleo obtido na condição de melhor rendimento (600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N₂ e tamanho de partículas compreendido entre 0,5 e 1,0 mm) estão resumidas na Tabela 27.

Segundo esta tabela o bio-óleo apresentou um teor de umidade de 11,61 %. Para Oasmaa e Peacocke (2001) o padrão de qualidade ideal para o uso do líquido de pirólise é a apresentação de uma única fase e conseqüentemente um teor de água menor que 15 %. Diante deste fato e observando a Figura 63, é possível notar que o líquido de

pirólise possui uma fase orgânica mais escura (pontos em marrom) estabilizada numa fase aquosa mais clara (amarelada). O aspecto visual do bio-óleo demonstra a não separação de fases o que pode ser explicado pelo seu teor de água (11,61 %) menor que 15 %. Além disso, o teor de água apresentado pelo bio-óleo satisfaz condições para sua aplicação em motores a diesel e queimadores (Tabela 27).

Tabela 27: Características para o bio-óleo advindo da condição de melhor rendimento.

Propriedade	Bio-óleo	Especificações de Motores a Diesel ^{*1}	Classe D ^{*2}	Classe G ^{*2}
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	18,29	> 18	> 15	> 15
Teor de Água (%) ^{*3}	11,61 ± 1,65	< 26	< 30	< 30
Teor de Sólidos (%) ^{*3}	0,12 ± 0,004	< 1	< 0,25	< 2,5
Viscosidade Aparente (mPa.s a 25 e 40 °C)	2,67 e 1,51	-	-	-
Densidade (kg/dm ³ a 20 °C) ^{*3}	1,05 ± 0,004	-	1,1-1,3	1,1-1,3
Teor de Enxofre (%) ^{*2}	0,05 ± 0,01	-	< 0,05	< 0,05
Teor de Cinzas (%) ^{*3}	0,04 ± 0,02	< 0,1	< 0,15	< 0,25
pH	2,28	-	-	-
Acidez (mg de NaOH/g de bio-óleo)	77,67	-	-	-
Ponto de <i>Flash</i> (°C)	44	-	> 45	> 45

^{*1} OASMAA e PEACOCKE, 2001. ^{*2} ASTM D 7544 para combustíveis de caldeiras.



Figura 63: Aspecto visual do bio-óleo.

Diretamente relacionados ao teor de água estão o Poder Calorífico Superior (PCS), a densidade e a viscosidade. O bio-óleo produzido apresentou densidade de $1,05 \text{ kg/dm}^3$, que é um valor maior do que da água. Esta condição permitiu ao líquido de pirólise possuir uma maior densidade energética. Desse modo foi constatado para o bio-óleo um PCS de $18,29 \text{ MJ/kg}$. Logo, em termos volumétricos, a densidade energética do líquido de pirólise ($19,21 \text{ MJ/dm}^3$), quando comparada à densidade energética do bagaço ($1,74 \text{ MJ/dm}^3$), expressou um valor aproximadamente 11 vezes maior. Isso justificaria a redução de custos com transporte caso o bio-óleo viesse a substituir ou concorrer com bagaço de cana no papel de matéria-prima para processos combustão, especialmente em motores estáticos (caldeiras, fornos, turbinas, entre outros).

Os resultados mostrados na Tabela 27 para o valor da viscosidade ($2,67 \text{ mPa.s}$ para $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1,51 \text{ mPa.s}$ para $40 \text{ }^\circ\text{C}$) são relativamente baixos quando comparados a outros trabalhos. Asadullah et al. (2007) obtiveram do bagaço de cana 2 frações de bio-óleo (média e leve) que expressaram como viscosidade aparente, à temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $19,00$ e $4,25 \text{ mPa.s}$ respectivamente e o trabalho de Nolte e Liberatore (2010) reportaram um bio-óleo de carvalho com viscosidade aparente de 6 mPa.s . De acordo com Zhang, Shen e Liu (2007) a viscosidade de um líquido de pirólise reduz conforme maior for seu conteúdo de água e menor for o conteúdo de componentes insolúveis em sua fase aquosa. Os baixos valores de viscosidade

encontrados neste trabalho são positivos, pois altos valores de viscosidade são responsáveis por proporcionar grande queda de pressão nas tubulações, trazer dificuldade de atomização do bio-óleo para uso como combustível de transporte e aumentar os custos com equipamentos e bombas (BRIDGWATER, 2012).

Ainda segundo a Tabela 27, o bio-óleo mostrou um caráter ácido e seu pH e sua acidez foram determinados na faixa de 2,28 e 77,67 mg de NaOH/g de bio-óleo respectivamente. Estes resultados são similares à pesquisa de García-Pérez et al. (2002) que apresentou um líquido da pirólise à vácuo de bagaço de cana com pH de 2,7 e acidez de 82 mg de NaOH/g de bio-óleo. Segundo Oasmaa, Elliot e Korhonen (2010) os ácidos carboxílicos, apesar de possuírem caráter fraco, são os principais causadores dos baixos valores encontrados para o pH dos líquidos de pirólise geralmente produzidos a partir das mais variadas fontes de biomassa. Contudo, o valor do pH e da acidez do bio-óleo necessitam ser finamente monitorados, pois como afirma Bridgwater (2012), pode causar corrosão e incrustações nos vasos, bombas e demais equipamentos a que forem submetidos.

Por possuírem naturezas não menos importantes, os teores de cinzas e sólidos foram averiguados e os resultados obtidos para o líquido de pirólise em questão foram de 0,04 e 0,12 %. Ressalta-se a importância da determinação destas características, pois é um problema potencial o acúmulo dos resíduos e escórias do líquido de pirólise, quando empregado em motores, turbinas e outros tipos de máquinas e equipamentos. Os sólidos presentes no bio-óleo podem conter carbono residual, areia e metais. A presença de cinzas no líquido de pirólise pode causar erosão, corrosão e incrustações de tal maneira que para aplicações em turbinas seu limite superior permitido seria de 0,1 % em massa (BOUCHER et al., 2000 apud GARCÍA-PÉREZ, CHAALA e ROY, 2002). Para Bridgwater (2012) e Lehto et al. (2013) os principais efeitos negativos da presença de cinzas e sólidos no líquido de pirólise são: envelhecimento do óleo, sedimentação, entupimento de filtros, entupimento de catalisadores em processos de melhoramento, entupimento de injetores de motores à combustão e a aparição de metais alcalinos que catalisam reações secundárias indesejadas.

Visto que os óleos combustíveis pesados praticados comercialmente expressam porcentagens de cinzas menores que 0,1 % (CZERNICK e BRIDGWATER, 2004), o teor de cinzas encontrado neste trabalho evidencia um excelente resultado e

juntamente com o teor de sólidos expressa um bio-óleo apto a ser empregado em motores a diesel e queimadores (Tabela 27).

O ponto de *flash* é um indicativo da máxima temperatura que um combustível pode ser armazenado e manuseado sem o risco de pegar fogo. Para o bio-óleo estudado foi obtido um ponto de flash de 44 °C, valor que é bastante próximo aos requisitos mínimos (45 °C) das Classes D e G da norma D 7544 da ASTM (Tabela 27). Este valor baixo encontrado para o ponto de flash é resultado de uma grande quantidade compostos voláteis, o que é um indicativo de uma alta pressão de vapor do líquido de pirólise em estudo. Um ponto de flash muito baixo pode ocasionar a ignição e a consequente explosão do combustível. Por isso, quanto maior o valor do ponto de flash, melhor a segurança do líquido de pirólise, pois esta característica normalmente não afeta a temperatura de auto-ignição e a performance do combustível durante a injeção e a combustão (OASMAA e PEACOCKE, 2001).

Por fim, o teor de enxofre expresso pelo bio-óleo foi de 0,05 %, valor aceito como limite para aplicação em queimadores como combustível Classe D e G (Tabela 27) segundo a norma D 7544 da ASTM. O objetivo do alcance de líquidos de pirólise com baixo teor de enxofre é a redução da emissão de SO_x, principais vilões causadores das chuvas ácidas.

Contudo, de uma maneira geral, o bio-óleo produzido atende à maioria das especificações técnicas reportadas pelo trabalho de Oasmaa e Peacocke (2001) sendo propício seu uso em caldeiras e motores a diesel.

4.6.1.1 Reologia do Bio-óleo

Com o objetivo de se verificar as características reológicas do bio-óleo e suas variações com relação à temperatura de processo (fator de maior influência nos rendimentos dos produtos da pirólise), fora construída a Figura 64. Por meio desta figura, é possível notar que a maior viscosidade encontrada ocorreu para a situação, como visto anteriormente, de maior rendimento (600 °C). Isto certamente está atrelado ao fato de que os maiores rendimentos em bio-óleo possuem uma maior quantidade de compostos advindos da lignina em meio à fase aquosa do líquido de pirólise.

De acordo com a Figura 64, para todos os perfis de temperatura, os bio-óleos apresentaram um comportamento pseudoplástico (caracterizado pelo decréscimo da viscosidade com o aumento da taxa de deformação) até a taxa de deformação

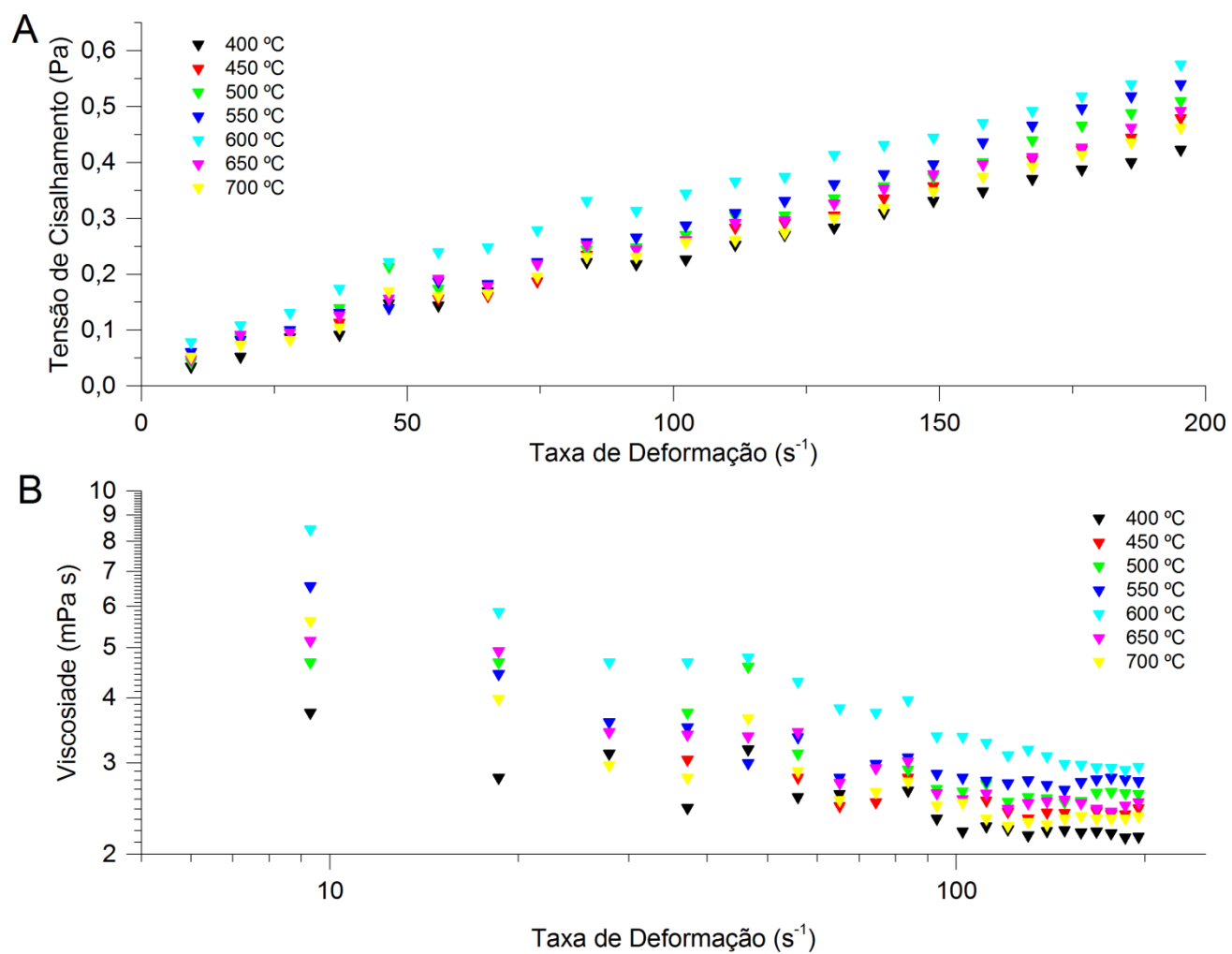


Figura 64: Reologia do bio-óleo em função da temperatura de processo. A) Tensão de Cisalhamento vs Taxa de Deformação. B) Viscosidade vs Taxa de Deformação. Temperatura de 25 °C.

aproximada de 100 s^{-1} e acima deste valor passaram a ter um comportamento aparentemente newtoniano. O entendimento deste comportamento é importante e útil para prever a performance do bio-óleo em operações de pulverização e atomização, já que o diâmetro dos equipamentos envolvidos nestas operações aumentam com a elevação da viscosidade para fluidos newtonianos e são afetados pela elasticidade e pelo efeito pseudoplástico para fluidos não newtonianos (ABDULLAH et al, 2010).

Para melhor entendimento do comportamento do bio-óleo advindo da condição de processo de melhor rendimento (obtido a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, vazão de $200 \text{ mL}/\text{min}$ de N_2 e tamanho de partículas entre $0,5$ e $1,0 \text{ mm}$) foram construídas as Figuras 65 e 66.

A Figura 65 exibe o comportamento do bio-óleo considerando as temperaturas de 5 , 25 , 40 e $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Por meio desta figura, para todas as temperaturas testadas é ratificada a conclusão anterior de que o bio-óleo apresenta um comportamento pseudoplástico até a taxa de deformação de 100 s^{-1} e acima deste valor passa a ter um comportamento tipicamente newtoniano. Para as temperaturas em análise superiores (25 , 40 e $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$) não foi possível delinear um comportamento tixotrópico do material em estudo, concordando com o que é afirmado na pesquisa de Nolte e Liberatore (2010). Porém à menor temperatura investigada ($5 \text{ }^{\circ}\text{C}$), o líquido de pirólise demonstrou histerese e conseqüentemente um perfil tixotrópico.

A Figura 66 demonstra o Teste Viscoelástico e conseqüentemente o comportamento do Módulo Elástico ou de Armazenamento (G') e do Módulo Viscoso ou de Perda (G'') nas temperaturas de 5 , 25 e $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para a tensão de cisalhamento de $0,1 \text{ Pa}$ e variando a frequência de $0,1$ a 100 Hz . Por meio deste teste foi possível notar que os valores de ambos os módulos crescem com a diminuição da temperatura e apresentaram um perfil aproximadamente linear na faixa de frequência de $0,1$ a 10 Hz . Nos testes realizados às menores temperaturas, os resultados são bastante parecidos e é perceptível que os Módulos de Perda são maiores que os Módulos de Armazenamento, mostrando que nestas condições os efeitos viscosos se sobressaem aos efeitos elásticos do material (NOLTE e LIBERATORE, 2010). Já para a condição de maior temperatura ocorre a situação inversa em que o Módulo Elástico se sobressai apenas levemente ao Módulo Viscoso, mostrando um perfil essencialmente viscoelástico. Adicionalmente, para as maiores temperaturas, regiões de transição de comportamento ocorrem na frequência aproximada de $0,2 \text{ Hz}$. Neste caso, a superioridade do comportamento

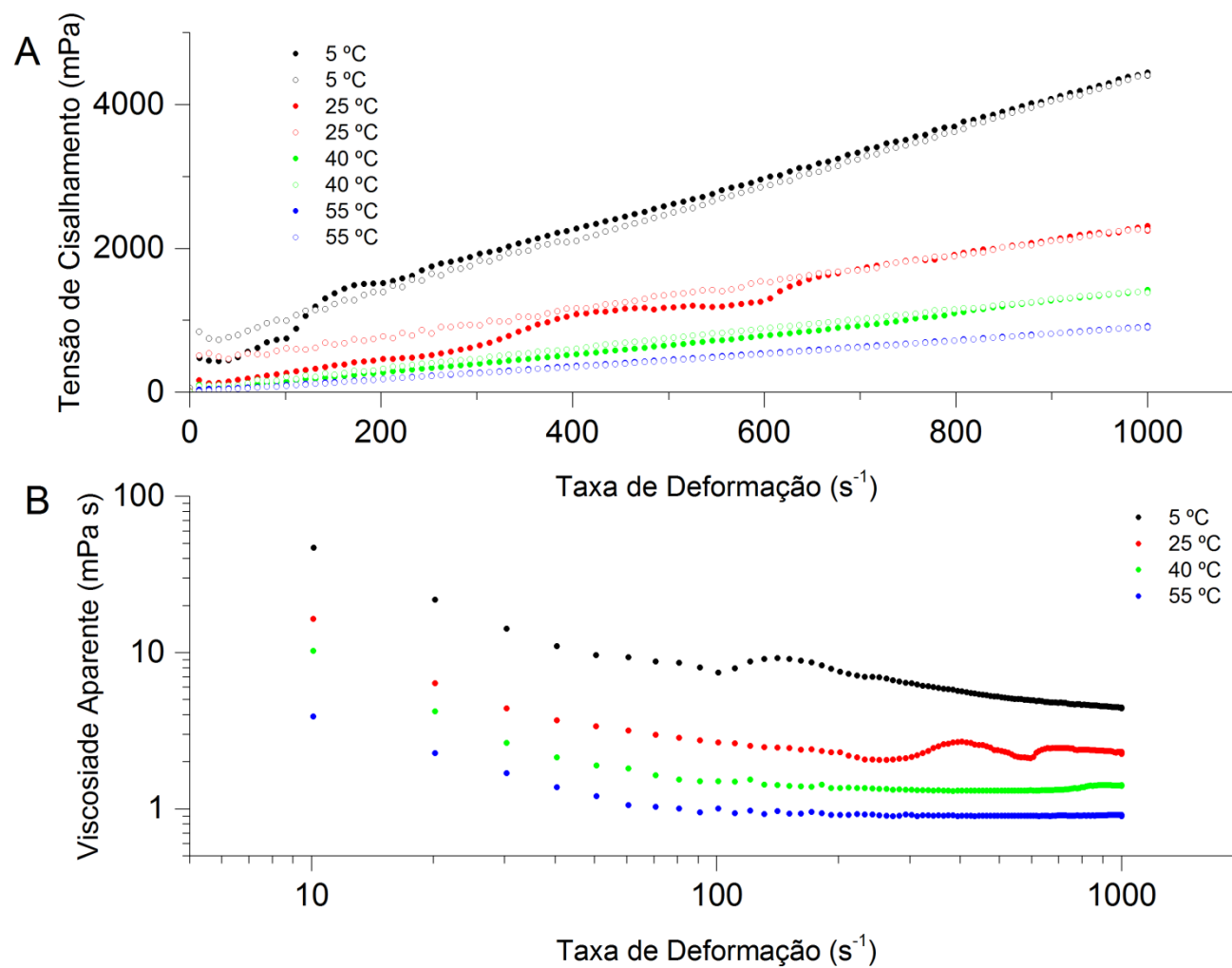


Figura 65: Reologia do bio-óleo advindo da condição de processo de melhor rendimento. A) Tensão de Cisalhamento vs Taxa de Deformação. B) Viscosidade vs Taxa de Deformação.

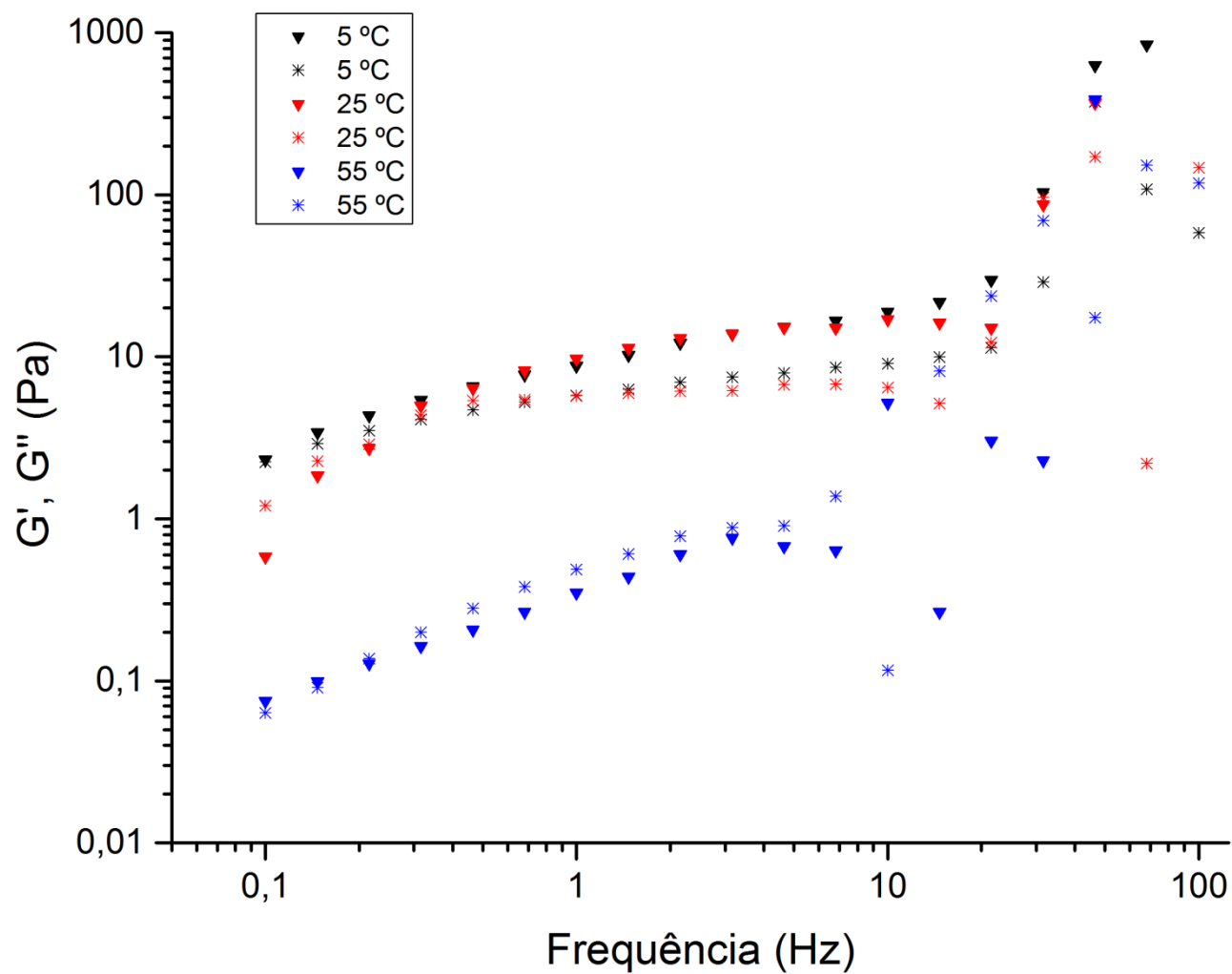


Figura 66: Teste Viscoelástico Dinâmico Mecânico. G' (triângulo) e G'' (estrela) vs Frequência.

elástico é mudada para o comportamento viscoso na temperatura de 25 °C, e o inverso ocorre para a temperatura de 55 °C.

A Figura 67 demonstra o relacionamento linear entre o logaritmo natural da Viscosidade Aparente (η) (obtida na condição de taxa de deformação de 100 s⁻¹) e o inverso da temperatura. Esta relação foi modelada usando a equação do tipo Arrhenius expressa a seguir:

$$\ln \eta = A - \frac{E_{\text{vis}}}{RT} \quad 22$$

em que A é o parâmetro de ajuste, E_{vis} é a energia de ativação para a viscosidade (kJ/mol), R é a constante universal dos gases (8,3144 J/mol.K) e T representa a temperatura absoluta (K).

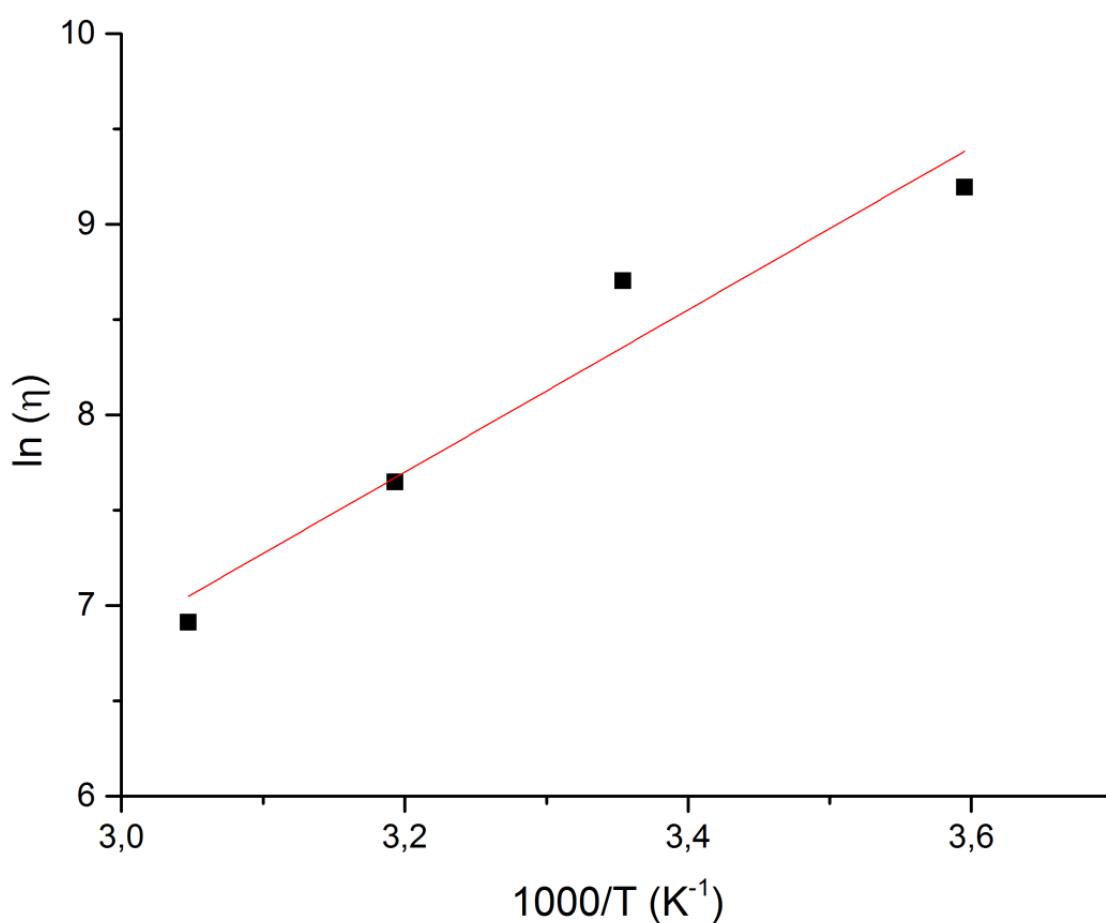


Figura 67: Comportamento da viscosidade em função da temperatura para a taxa de deformação de 100 s⁻¹. Equação do tipo Arrhenius.

Por meio da inclinação do ajuste linear (R^2 de 0,92) para os dados apresentados na Figura 67 foi possível obter uma energia de ativação da viscosidade de 35,43 kJ/mol. Os estudos de Nolte e Liberatore (2010) reportaram que as energias de ativação da água e da gasolina são de 16 e 9,3 kJ/mol respectivamente. Estes autores ainda relataram resultados de amostras de bio-óleos advindos do carvalho pirolisado a 500 e 600 °C de 66 e 24 kJ/mol respectivamente. Logo, é evidente que a dependência da viscosidade com relação à temperatura é muito maior para os líquidos de pirólise quando comparados com outros combustíveis. Esta dependência influencia diretamente nos custos de bombeamento considerando localidades com considerável mudança climática entre as estações do ano.

A Figura 68 mostra a dependência da viscosidade (obtida à taxa de deformação de 100 s^{-1} e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) com relação ao teor de água. Por meio desta figura é ratificada a afirmação feita por Zhang, Shen e Liu (2007) de que a viscosidade de um líquido de pirólise reduz conforme maior for seu conteúdo de água e menor for o teor de componentes insolúveis presentes na fase aquosa.

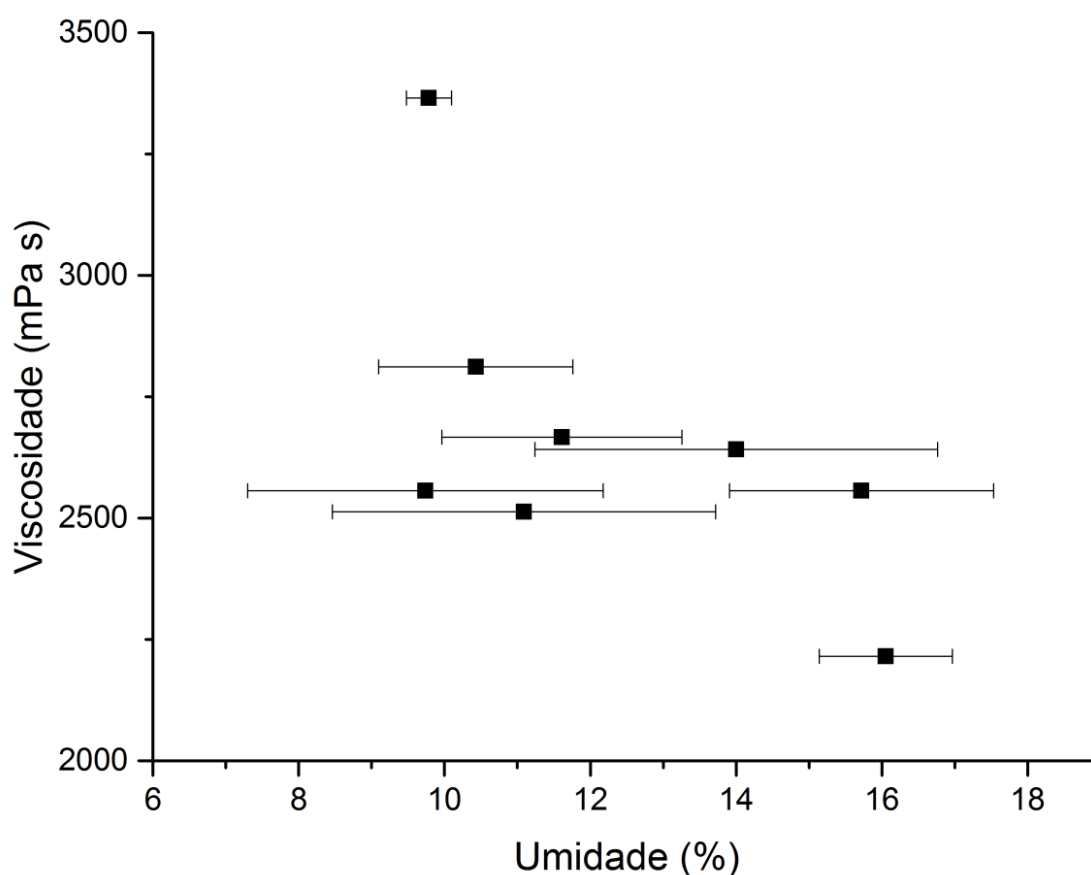


Figura 68: Dependência da Viscosidade em relação à Umidade do Bio-óleo. Taxa de Deformação de 100 s^{-1} e Temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.6.1.2 Poder Calorífico do Bio-óleo

A relação entre o poder de queima do bio-óleo e a temperatura de pirólise é apresentada na Figura 69. Por meio desta figura é evidente que o maior PCS do bio-óleo ocorreu para a temperatura de melhor rendimento mássico do mesmo (600 °C, como discutido anteriormente). Também pode ser notado que o perfil do PCS com o avanço da temperatura é similar ao demonstrado para o rendimento mássico em bio-óleo (Figura 35). Esta característica certamente está atrelada ao fato de o aumento no rendimento em bio-óleo ser decorrente do acréscimo de compostos orgânicos advindos da lignina em seu conteúdo, os quais possuem a capacidade de aumentar o conteúdo energético do líquido de pirólise. Este perfil também pode ser explicado pelo fato de o aumento da temperatura acarretar na intensificação da desoxigenação do bio-óleo conforme apontamento de Garcia-Perez et al. (2008).

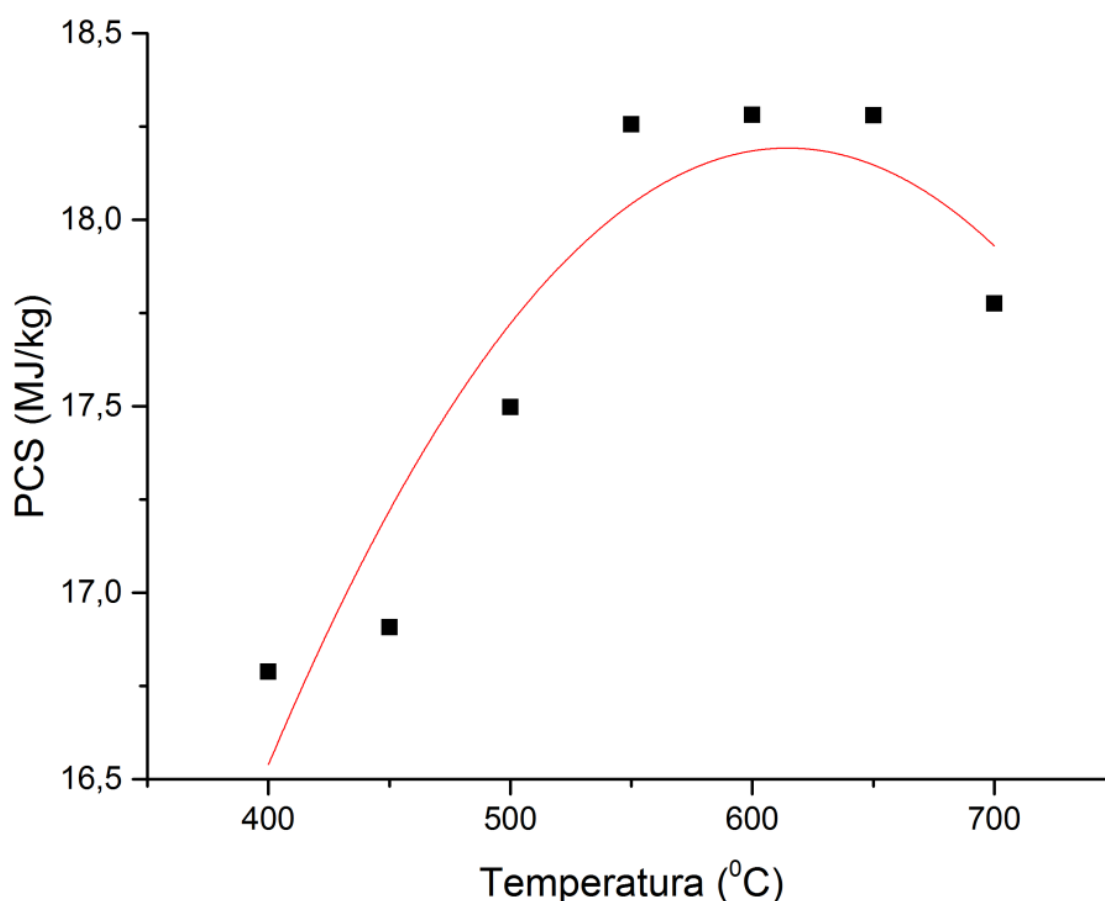


Figura 69: Poder Calorífico Superior do Bio-óleo vs Temperatura. Parâmetros de Processo: Vazão de N₂ de 200 mL/min, Tamanho de Partículas entre 0,5 e 1,0 mm, Rampa de Aquecimento de 10 °C/min.

Conforme mencionado anteriormente, a temperatura final de processamento é a principal variável que afeta os rendimentos mássicos da produção em bio-óleo e carvão e conseqüentemente suas qualidades. Desse modo, considerando o perfil da curva demonstrada na Figura 69 e os resultados observados no trabalho de Garcia-Perez et al.(2008), o modelo de regressão utilizado para representar o PCS do líquido de pirólise é dado por:

$$PCS_{\text{bio-óleo}}(T_i) = K_1 + Z_1 T_i + M_1 T_i^2 + \varepsilon_i \quad 23$$

em que $PCS_{\text{bio-óleo}}(T_i)$ representa o PCS do bio-óleo para cada nível de temperatura (T_i) do ensaio i ; K_1 , Z_1 e M_1 são parâmetros estimados a partir dos resultados experimentais e ε_i representa os erros aleatórios.

Os resultados da regressão aplicando a Equação 23 estão demonstrados na Tabela 28. O valor obtido para o R^2 indica que o modelo explica aproximadamente 82 % dos dados para o PCS do líquido de pirólise em função da temperatura. Dessa forma o modelo se mostrou confiável e capaz de representar os resultados.

Tabela 28: Resultados dos Parâmetros estimados pela Regressão do PCS do Bio-óleo em relação à Temperatura de Processo.

Material	Parâmetro			R^2 Ajustado
	K_1	Z_1	M_1	
Bio-óleo	4,6306	0,04413	-3,59E-05	0,82

Por fim, a relação entre o PCS do bio-óleo e teor de umidade é indicada na Figura 70. Por meio desta ilustração é ratificado o fato de que o aumento do teor água presente no bio-óleo diminui seu poder calorífico e que essas duas propriedades obedecem a uma correlação linear conforme a equação a seguir:

$$PCS_{\text{bio-óleo}}(U_i) = a + b U_i + \varepsilon_i \quad 24$$

em que $PCS_{\text{bio-óleo}}(U_i)$ representa o PCS do bio-óleo para cada nível de umidade (U_i) do ensaio i ; a e b são parâmetros estimados a partir dos resultados experimentais e ε_i representa os erros aleatórios.

Os resultados da regressão linear aplicando a Equação 24 estão demonstrados na Tabela 29. O valor obtido para o R^2 indica que o modelo explica

aproximadamente 96 % dos dados para o PCS do bio-óleo em função da umidade. Dessa forma o modelo se mostrou confiável e capaz de explicar os resultados.

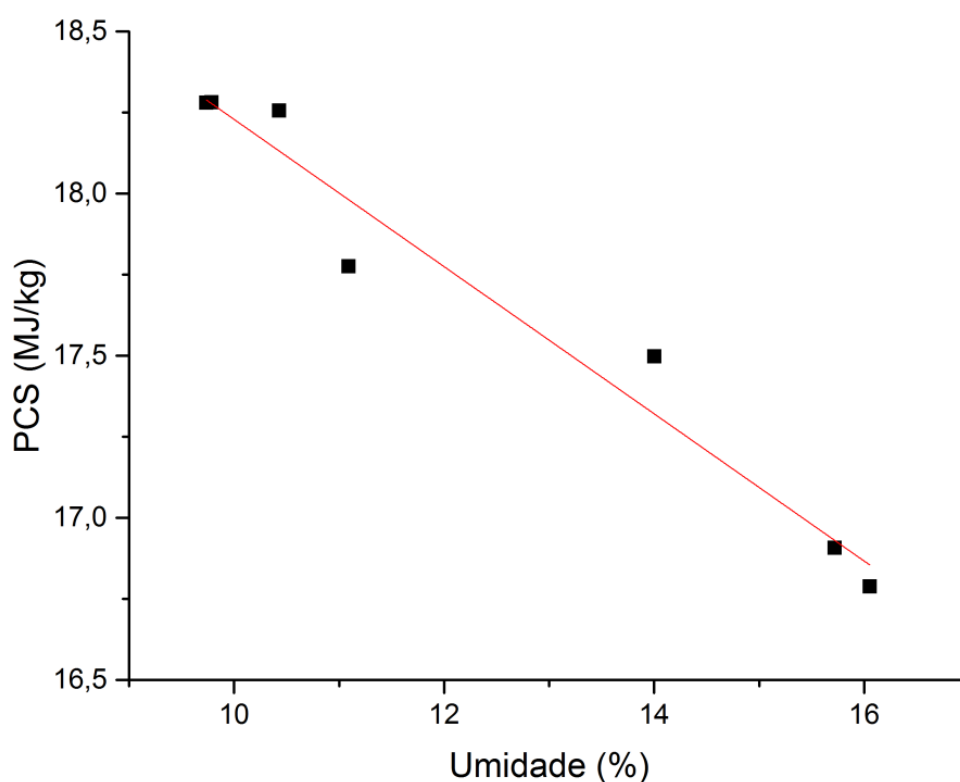


Figura 70: Poder Calorífico Superior do Bio-óleo em função da Umidade.

Tabela 29: Resultados dos Parâmetros estimados pela Regressão do PCS do Bio-óleo em relação à Umidade.

Material	Parâmetro		R ² Ajustado
	a	b	
Bio-óleo	20,49903	-0,22699	0,96

4.6.2 Caracterização Química do Bio-óleo

A caracterização química do bio-óleo foi realizada no intuito de se avaliar os componentes presentes em seu conteúdo e possíveis aplicações além da eventual queima como combustível.

A Tabela 30 apresenta os grupos funcionais do líquido de pirólise (melhor rendimento segundo as condições de processo de 600 °C, 15 °C/min, tamanho de partículas compreendido entre 0,5 e 1,0 mm e vazão de N₂ de 200 mL/min) obtidos por meio do FTIR (Figura 71). A banda de absorvância entre 3600 e 3000 cm⁻¹ apresentada na Figura 71 representa vibrações de alongamento da ligação O-H e indica

a presença de fase aquosa e polímeros contendo O-H (alcoóis, fenóis e ácidos carboxílicos no bio-óleo (YANG et al., 2006; ZHANG et al., 2012).

Tabela 30: FTIR para o bio-óleo advindo do melhor rendimento.

Frequência (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Classes de Compostos
3600-3000	Estiramento O-H	Polímeros e Água
3050-2800	Estiramento C-H	Alcanos
1750-1650	Estiramento C=O	Cetonas, Aldeídos, Ácidos Carboxílicos
1650-1580	Estiramento C=C	Alcenos
1550-1490	Estiramento -NO ₂	Compostos Nitrogenados
1470-1350	Flexão C-H	Alcanos
1300-950	Estiramento C-O	Álcoois Primários, Secundários e Terciários
915-650	Flexão O-H	Fenol, Éster, Éter e Aromáticos

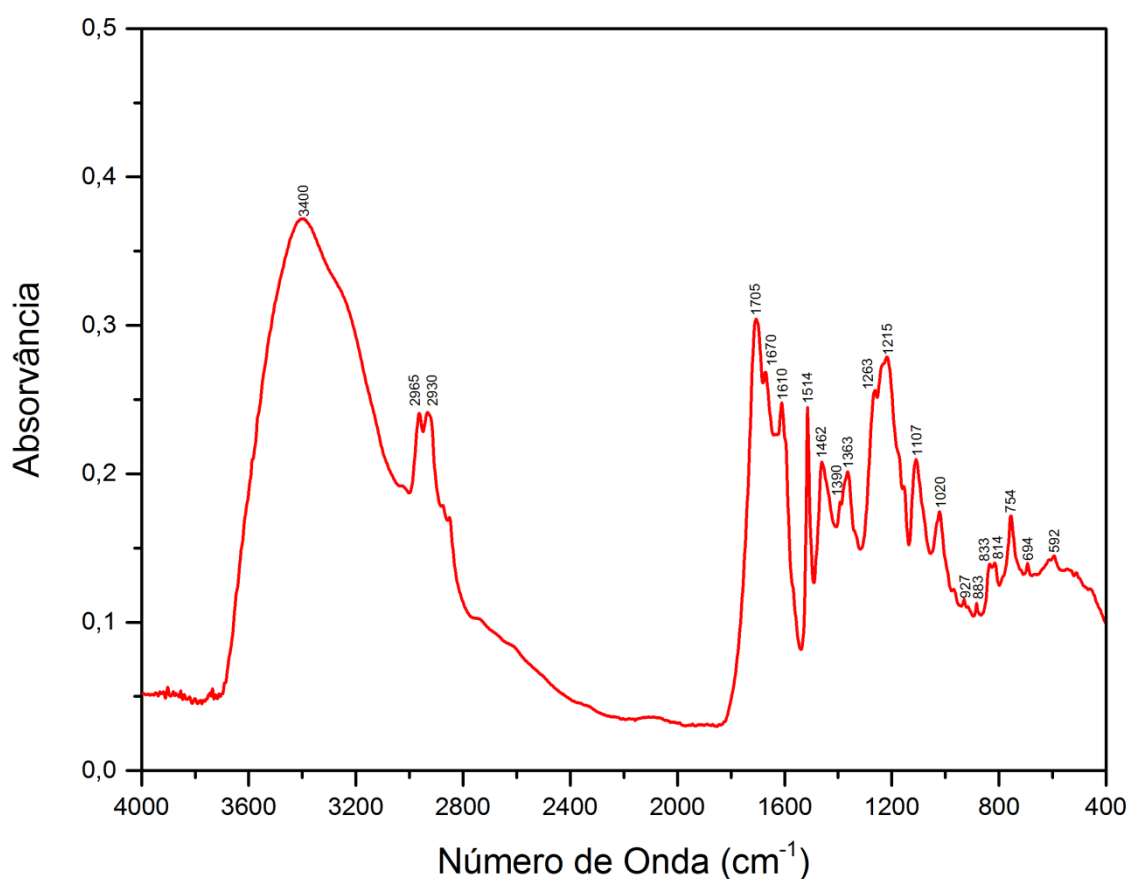


Figura 71: FTIR do bio-óleo.

A presença de alcanos é percebida pela faixa de absorvância compreendida entre 3050 e 2800 cm⁻¹ que representa vibrações de estiramento de ligações do tipo C-H, pelas vibrações de torção C-H reveladas no pico de 1460 cm⁻¹ (relativo a ligações fortes de alquilas) (YANG et al., 2006; TSAI et al., 2006) e pela

revelação de grupos metilas na banda próxima de 1390 cm^{-1} . Os picos de absorvância compreendidos em 1705 e 1560 cm^{-1} indicam vibrações de alongamento do tipo C=O (YANG et al., 2006) que é característica da presença de aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas. Os picos presentes na faixa de absorvância de 1650 a 1580 cm^{-1} são relativos a vibrações de alongamento C=C e à presença de alcenos e compostos aromáticos no bio-óleo que são confirmados pelos hidrogênios aromáticos e ligados a insaturações que são descritos pelos picos presentes na banda do intervalo de 900 a 700 cm^{-1} (YANG et al., 2007; TSAI et al., 2006).

A faixa de picos sobrepostos que está entre 1300 e 950 cm^{-1} é decorrente de vibrações de alongamento do tipo C-O relacionadas a alcoóis, ésteres, éteres e ácidos carboxílicos (TSAI et al., 2006; ZHANG et al., 2012). A banda denunciada em 1263 cm^{-1} pode ser relacionada a éteres (TSAI et al., 2006), o pico indicado em 1215 cm^{-1} é indicativo de estiramento C-O típico de fenóis e o pico denunciado em 1107 é decorrente de associações do tipo O-H que indica a presença de radicais metóxi. Já a banda de absorvância compreendida entre 700 e 400 cm^{-1} é indicativa de vibrações de alongamento C-C (YANG et al., 2007). Contudo, a natureza complexa do bagaço de cana (Figura 34), contendo diversos grupos funcionais, resultou num líquido de pirólise de igual modo bastante complexo.

A complexidade do bio-óleo advinda da análise por FTIR e os grupos funcionais exibidos foram comprovados por meio da análise de CG-EM. Os cromatogramas para cada fração solubilizada (Figura 72) estão demonstrados nos APÊNDICES C – 1, C – 2, C – 3, C – 4 e C – 5. Por meio destes foi possível construir a Tabela 31 que mostra os principais componentes presentes nas frações de bio-óleo.

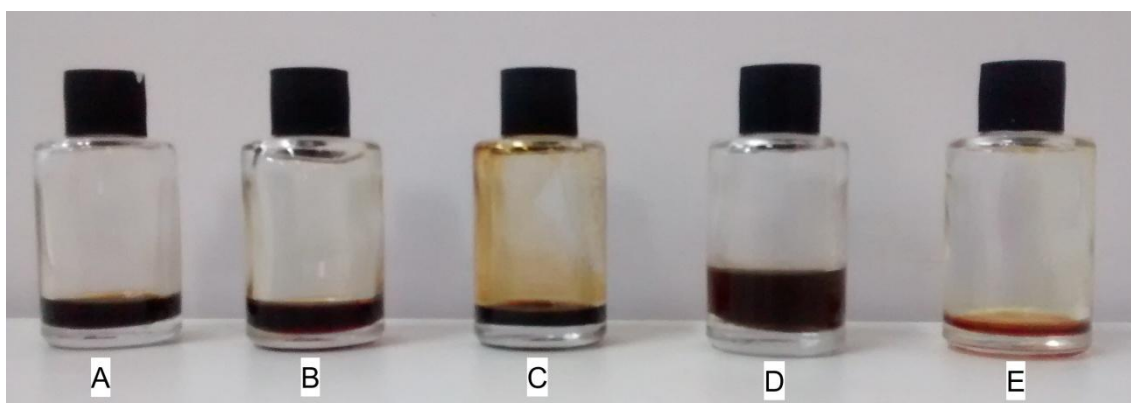


Figura 72: Frações de Bio-óleo extraídas por solventes. A) Pentano. B) Benzeno. C) Diclorometano. D) Acetato de Etila. E) Metanol.

Tabela 31: Composição Química do Bio-óleo.

NÚMERO	COMPOSTO	SOLVENTE				
		Pentano	Benzeno	Diclorometano	Acetato de Etila	Metanol
1	1-(2-furanyl)-etanona	X				
2	1,3-dimetilbenzeno	X				
3	1-[(isopentiloxi)metoxi]-3-metilbutano			X		
4	1-metoxi-4-metil-benzeno	X				
5	2(5h)-furanona		X	X		
6	2,2-dimetil-1-propanol			X		
7	2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	X				
8	2,5-dimetilfuranano			X		
9	2,6-dimetoxi-fenol			X		
10	2-[(2-aminoetil)amino]-etanol				X	
11	2-cloro-4-metil-3-pentanol			X		
12	2-etil-5-metil-1,4-dioxana	X				
13	2-etilciclobutanol	X				
14	2-furanometanol	X	X			X
15	2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona		X	X		
16	2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona		X	X		
17	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	X	X			
18	2-metilbenzofurano	X				
19	2-metiltetrahidro-2-furanol			X		
20	2-metoxi-fenol		X	X		
21	2-metoxi-4-metil-fenol	X	X	X		
22	2-metoxi-fenol	X				
23	3,3-dimetil-2-butanona	X				
24	3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	X				
25	3,4-dimetilfenol	X				
26	3,5-dimetil-2,6-dioxa-3,5-diazoheptano				X	
27	3-furanocarboxaldeído	X	X		X	
28	3-furanometanol			X		

Tabela 31: Continuação.

NÚMERO	COMPOSTO	SOLVENTE				
		Pentano	Benzeno	Diclorometano	Acetato de Etila	Metanol
29	3-metilfenol	X	X	X		
30	3-metoximetoxi-2,2-dimetiloct-4-eno			X		X
31	3-pentanona			X		
32	3 α ,4,7,7 α -tetrahydro-4,7-metanoindeno	X				
33	4-etil-2-metoxi-fenol	X				
34	4-etilfenol	X	X	X		
35	4-metilfenol	X	X	X		
36	4-metil-3-fenil-3-oxaspiro[5,5]undecano-1,5-diona	X				
37	4-metilfenol		X			
38	5-butil-5-nonanol			X		X
39	5-metil-2-furancarboxaldeído		X			
40	Acetato de 1-hidroxi-2-propanona		X	X		
41	Acetato de etila	X			X	
42	Acetato de n-propil				X	
43	Ácido 2-metoxidecanóico					X
44	Ácido 4-metilhexanóico			X		
45	Ácido Acético		X		X	
46	Ácido metoxi-acético				X	X
47	Benzeno		X	X		
48	Butanodial			X		X
49	Ciclopentanona	X	X			
50	Ciclopropanocarboxilato de ciclohexilmetil			X		
51	Diclorometano			X		
52	Dimetoxi-metano					X
53	Éster 1,1-dimetil-etil do ácido benzenoacético	X				
54	Éster 1-ciclopenten-3-on-1-il do ácido 2,4-pentadienóico					X
55	Éster 1-etil do ácido 2-etil-3-hidroxi-2-metil-succínico					X
56	Éster metílico do ácido glicólico			X		

Tabela 31: Continuação.

NÚMERO	COMPOSTO	SOLVENTE				
		Pentano	Benzeno	Diclorometano	Acetato de Etila	Metanol
57	Éter etil-1-propenil	X	X		X	
58	Fenol	X	X	X		
59	Formiato de metila	X				
60	Formilhidrazina			X		
61	Furano-2-carboxaldeído	X				
62	Metil benzeno		X			
63	Metoxiacetato de metila					X
64	Octanoato de furfural			X		X
65	Óxido de trimetileno				X	
66	Propionato de 2-nitroetil				X	
67	Propionato de metila					X
68	Tetrahydro-2,5-dimetoxi-furano	X				X
69	Tiocarbonato de o-(terc-butil) S-fenil	X				

4.7 Caracterização do Biocarvão

A Tabela 32 explicita os resultados da caracterização do biocarvão (Figura 73-A) advindo das condições operacionais de melhor rendimento em bio-óleo.

Tabela 32: Resultados da caracterização do carvão. Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N₂ e tamanho de partículas compreendido entre 0,5 e 1,0 mm.

Propriedade	Valor
Poder Calorífico (MJ/kg)	31,21
Densidade Aparente (kg/m ³) ^{*3}	87,05 ± 1,59
Área Superficial BET (m ² /g)	16,45
ANÁLISE CENTESIMAL	
Fração Volátil (%) ^{*3}	24,55 ± 0,05
Carbono Fixo (%) ^{*d}	71,85 ± 0,12
Teor de Cinzas (%) ^{*3}	3,60 ± 0,11
TEOR DE ELEMENTOS	
Carbono (%) ^{*2}	72,81 ± 2,35
Hidrogênio (%) ^{*2}	3,58 ± 0,56
Oxigênio + Cinzas (%) ^{*d}	22,42 ± 1,89
Nitrogênio (%) ^{*2}	0,97 ± 0,11
Enxofre (%) ^{*2}	0,23 ± 0,004

^{*2, *3} Número de ensaios das determinações. ^{*d} Resultado obtido por diferença.

Os resultados mostrados nesta tabela deixam claro que o teor dos elementos (C, H, O, N e S) no carvão possui uma grande variação com relação ao conteúdo presente na matéria-prima (Tabela 13). O quantidade de carbono aumentou de 38,84 % para 72,81 % enquanto os teores de hidrogênio e oxigênio diminuíram de 6,85 e 53,90 % para 3,58 e 22,42 % respectivamente. Estes resultados são bastante próximos aos relatados na pesquisa de Tsai et al. (2006) (71,41; 3,32 e 15,46 % respectivamente) para a mesma matéria-prima e certamente estão atrelados às reações de desidratação, descarbonilação e descarboxilação que reduzem severamente os níveis de hidrogênio e oxigênio nas amostras (YANG et al., 2006; ONAY, 2007). Em função disso, especialmente devido à grande redução do teor de oxigênio na amostra, o PCS do aumentou de 17,27 MJ/kg no bagaço para 31,21 MJ/kg no carvão (valor comparado a

carvões minerais), ou seja, houve uma elevação de 1,81 vezes no PCS decorrente da transformação do material. Contando que a densidade constatada para o biocarvão foi de $87,05 \text{ kg/m}^3$, novamente em termos volumétricos, a densidade energética do carvão ($2,72 \text{ MJ/dm}^3$), assim como caso do bio-óleo, foi maior do que a densidade energética do bagaço ($1,74 \text{ MJ/dm}^3$).

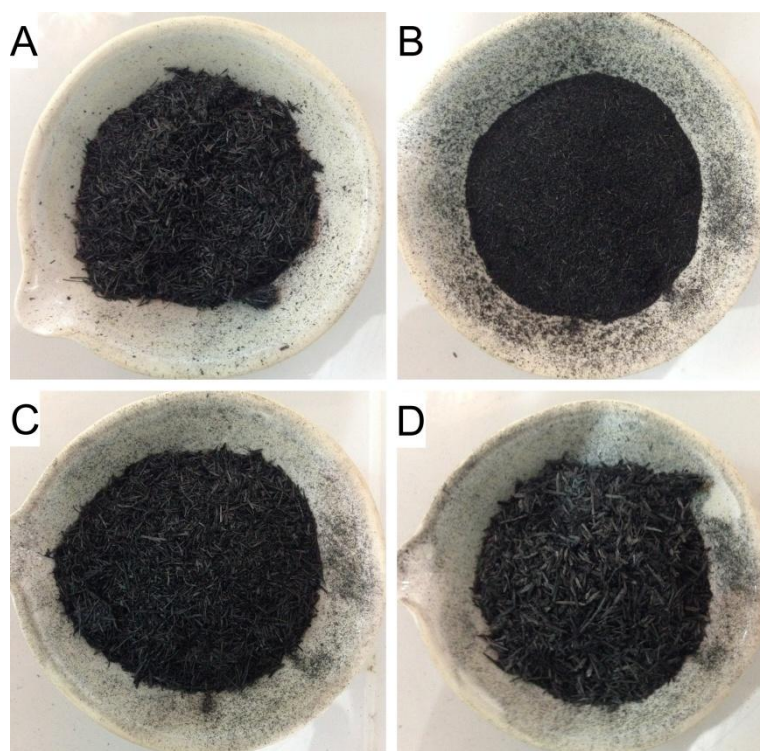


Figura 73: Aspecto Visual do Carvão para diferentes condições de processo. A) Melhor rendimento em bio-óleo. B) Partículas de Bagaço < 0,5 mm. C) Partículas de Bagaço entre 0,5 e 1,0 mm. D) Partículas de Bagaço entre 1,0 e 1,4 mm.

Inicialmente o teor de nitrogênio presente na biomassa era bastante baixo (0,02 %); porém, depois da pirólise aumentou para 0,97 % no carvão, o que pode ser atribuído à adsorção de N_2 (gás de arraste) ou à formação de grupos orgânicos contendo nitrogênio na superfície do biocarvão (YANG et al., 2006). Apesar disso, o teor de nitrogênio ainda foi bastante pequeno e conjuntamente com o baixo teor de enxofre apresentado (0,23 %) e com o alto poder calorífico evidenciado, tornam o biocarvão em questão, uma excelente matéria-prima de processos de combustão (levando em consideração fatores ambientais), já que neste caso emitiria quantidades diminutas de NO_x e SO_x .

As imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do carvão advindo da condição de processo de melhor rendimento em bio-óleo estão apresentadas

na Figura 74. Por meio das micrografias fica evidente que a amostra possui morfologia heterogênea com partículas com tamanhos e formas variadas (Figura 74-A), com ausência de regiões de textura macroporosa, aparentando possuir uma formação compacta (Figuras 74-B, 74-C e 74-D).

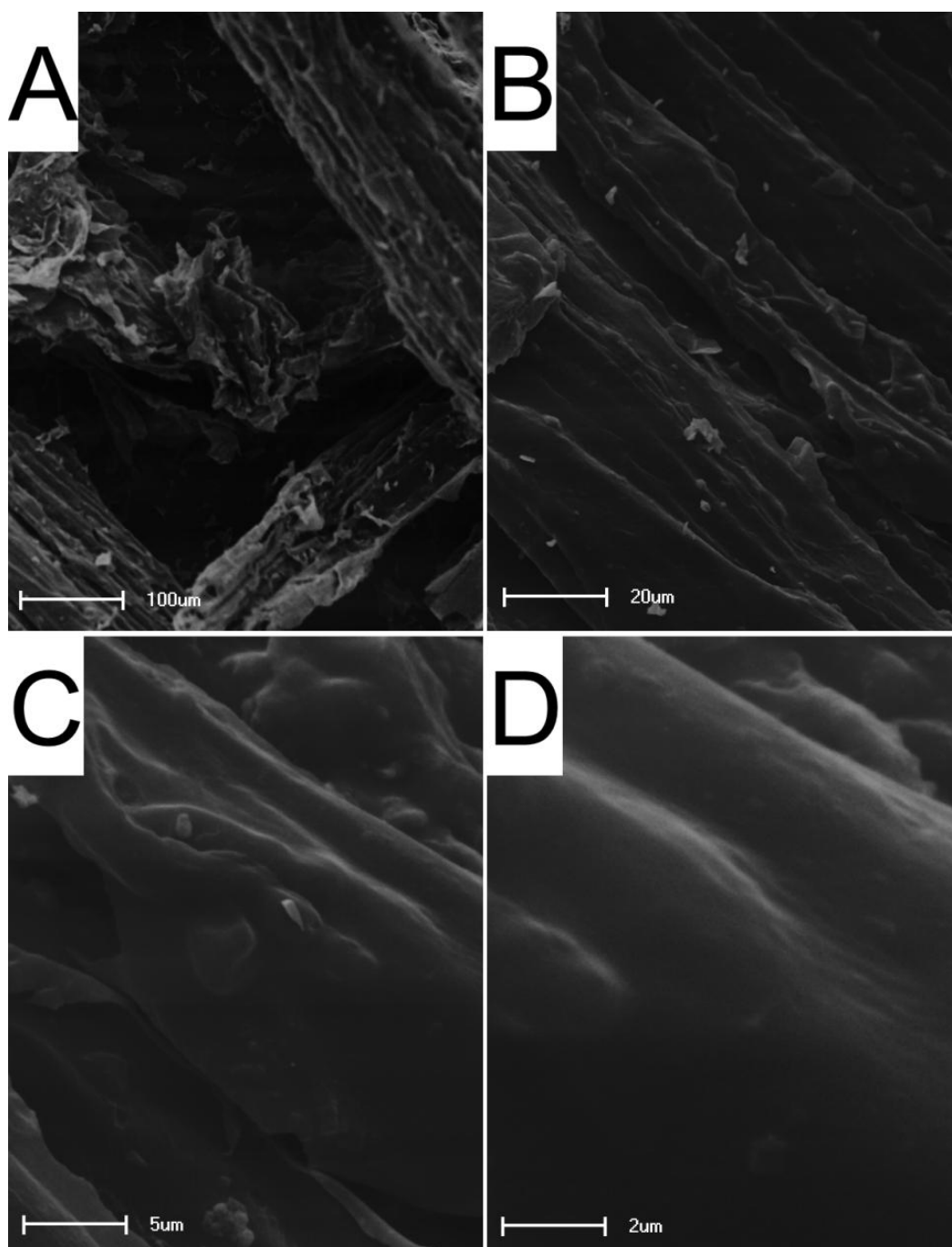


Figura 74: Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão advindo do processo de melhor rendimento em bio-óleo. A) Ampliação de 100 vezes. B) Ampliação de 500 vezes. C) Ampliação de 2000 vezes. D) Ampliação de 5000 vezes.

Como visto anteriormente, os dois maiores fatores de impacto nos rendimentos dos produtos da pirólise são a temperatura de processo e o tamanho das partículas do bagaço. Por isso, as Tabelas 33 e 34 mostram a variação da área específica do carvão em função destes dois parâmetros de processo.

Tabela 33: Área Específica do Carvão em função da variação do tamanho de partículas do bagaço. Parâmetros de Processo: Temperatura de 600 °C, Vazão de N₂ de 200 mL/min e Rampa de Aquecimento de 10 °C/min.

Tamanho de Partículas (mm)	Área Específica (m ² /g)
<0,5	4,9
0,5-1,0	299,0
1,0-1,41	337,8

Tabela 34: Área Específica do Carvão em função da Temperatura. Parâmetros de Processo: 10 °C/min, 200 mL/min de N₂ e Partículas entre 0,5 e 1,0 mm.

Temperatura (°C)	Área Específica (m ² /g)
400	9,29
450	13,83
550	170,10
600	299,00
700	327,10

De acordo com os resultados expressos na Tabela 33 e nas Figuras 73-B, 73-C, 73-D e 75, fica evidente que o tamanho das partículas do bagaço de cana influenciou no tamanho, na forma e na textura do carvão gerado. Por meio desta tabela, percebe-se que a elevação do tamanho de partículas do bagaço de cana provocou a elevação da área específica do biocarvão. Estes resultados estão em consonância com o fato de o rendimento em carvão diminuir com o aumento do tamanho de partículas (Figura 42).

Conforme relatado anteriormente, a diminuição do tamanho de partículas acarretou no aumento do empacotamento do leito e na diminuição de espaços livres e poros. Isso dificultou o transporte de calor intra-partículas e inter-partículas, pois a transferência de energia convectiva realizada pela água evaporada e pelos gases formados na pirólise primária foi reduzida. Desse modo, para menores tamanhos de

partículas, pode-se dizer que houve menor degradação do bagaço e em conseqüência ocorreu menor formação de cavidades no carvão gerado (ONAY, 2007).

Estas afirmações podem ser confirmadas com a observação das Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) dos 3 materiais (Figura 73) demonstradas na Figura 75. Por meio desta figura é notório o início da formação de macroporos na estrutura do biocarvão para o tamanho de partículas intermediário, fator que certamente está diretamente relacionado aos maiores resultados de áreas específicas exibidas na Tabela 33 para as duas maiores distribuições de tamanho de partículas.

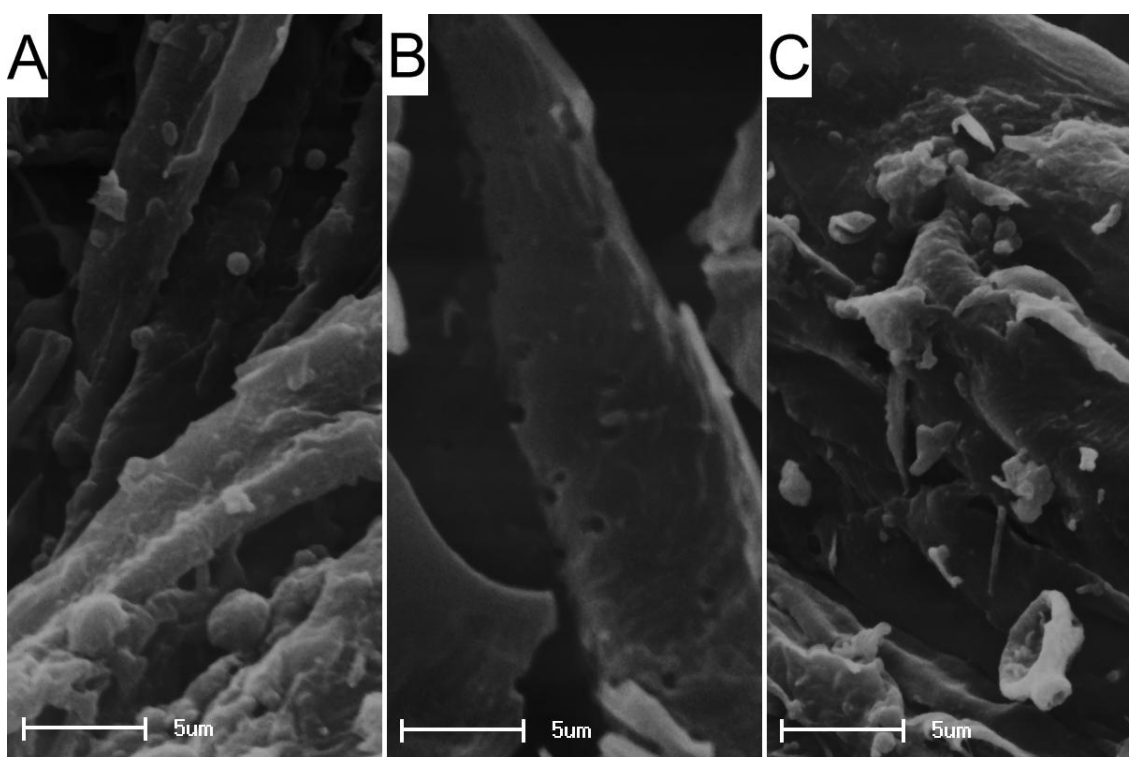


Figura 75: Microscopia Eletrônica de Varredura do Carvão em função da variação do Tamanho de Partículas do Bagaço (Ampliação de 2000 vezes). A) Partículas < 0,5 mm. B) Partículas entre 0,5 e 1,0 mm. C) Partículas entre 1,0 e 1,41 mm. Parâmetros de Processo: Temperatura de 600 °C, Vazão de N₂ de 200 mL/min e Rampa de Aquecimento de 10 °C/min.

De acordo com os resultados expressos na Tabela 34, percebe-se que a elevação da temperatura de processo provocou o aumento da área específica do carvão, que passou de 9,29 m²/g a 400 °C para 327,10 m²/g a 700 °C. Estes resultados concordam o fato de o rendimento em carvão diminuir com a elevação da temperatura em decorrência principalmente de processos de gaseificação (Figura 35).

As Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) mostradas na Figura 76 ratificam o fato de o aumento da temperatura elevar a área específica do carvão. Por

meio desta figura, fica claro que a formação de macroporos se intensifica com a elevação da temperatura de processo. Comparando as Figuras 76-A, 76-B e 76-C pode-se afirmar que o processo de gaseificação *in situ* se intensificou com o aumento da temperatura. Estes resultados estão em consonância com as tendências apontadas pela pesquisa de Yang et al. (2006) em que o aumento da temperatura de pirólise do resíduo de óleo de palma ocasionou o crescimento da degradação do material e consequentemente a elevação de sua área específica de $4 \text{ m}^2/\text{g}$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ para $228 \text{ m}^2/\text{g}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Porém, os autores ainda mostraram que a temperaturas superiores a área específica do biocarvão pode diminuir (MOHAN et al., 2006) em virtude de bloqueios da superfície de alguns poros, ocasionados pela plasticidade do material (fenômeno de fusão) e pela produção de alcatrão. A mesma explicação pode ser adotada pelo fato de o aumento da taxa de aquecimento (de 10 para $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) causar a redução da área específica do biocarvão advindo do bagaço de cana para $16 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabela 32).

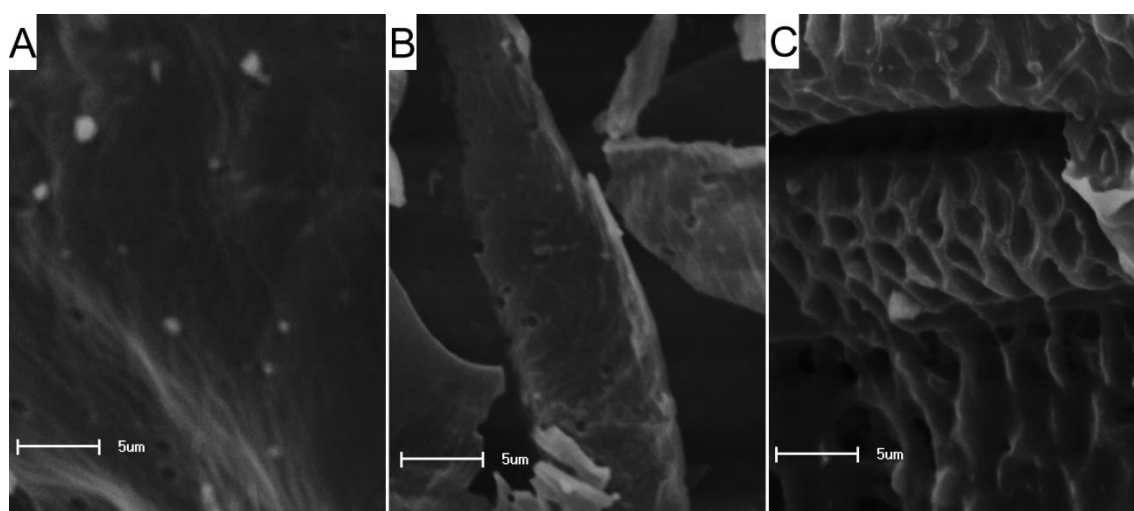


Figura 76: Microscopia Eletrônica de Varredura do Carvão em função da variação da Temperatura (Ampliação de 2000 vezes). A) $400 \text{ }^\circ\text{C}$. B) $600 \text{ }^\circ\text{C}$. C) $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Parâmetros de Processo: $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $200 \text{ mL}/\text{min}$ de N_2 e Partículas entre $0,5$ e $1,0 \text{ mm}$.

Em todo caso, mesmo o maior valor de área específica ($338 \text{ m}^2/\text{g}$) encontrado nesta pesquisa para o carvão, é pequeno quando comparado com os resultados dos trabalhos mostrados na Tabela 5 para processos de preparação de carvão ativado envolvendo duas etapas (ativação física e química). Isso permite concluir que o biocarvão produzido nesta pesquisa é inapropriado para emprego direto em processos adsorptivos e para melhoramento de solos (MULLEN et al., 2010), sendo preferencial

seu uso em operações de queima devido ao seu alto teor energético como expresso anteriormente.

4.7.1 Poder Calorífico do Carvão

A relação entre o poder de queima do carvão e a temperatura de pirólise é apresentada na Figura 77. Esta figura deixa claro, conforme a pesquisa de Yoder et al. (2011), que o PCS do biocarvão aumenta linearmente com a elevação da temperatura de pirólise. De acordo com Yang et al. (2006), o aumento na temperatura de tratamento acarreta na elevação do teor de carbono e na redução do oxigênio presente no carvão, o que certamente explica a característica dos resultados indicados na Figura 77.

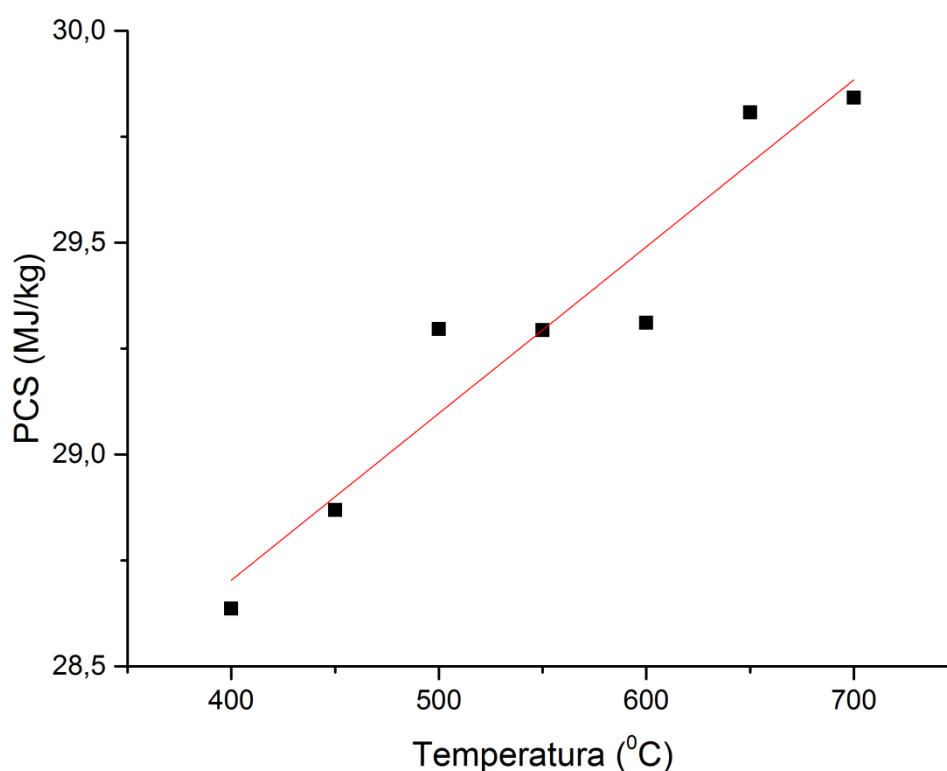


Figura 77: Poder Calorífico Superior do Carvão vs Temperatura. Parâmetros de Processo: Vazão de N₂ de 200 mL/min, Tamanho de Partículas entre 0,5 e 1,0 mm, Rampa de Aquecimento de 10 °C/min.

Considerando o perfil da curva demonstrada na Figura 77 e os resultados observados no trabalho de Yoder et al.(2008), o modelo de regressão utilizado para representar o PCS do biocarvão é dado por:

$$PCS_{\text{carvão}}(T_i) = K_2 + Z_2 T_i + \varepsilon_i \quad 25$$

em que $PCS_{\text{carvão}}(T_i)$ representa o PCS do carvão para cada nível de temperatura (T_i) do ensaio i ; K_2 e Z_2 são parâmetros estimados a partir dos resultados experimentais e ε_i representa os erros aleatórios.

Os resultados da regressão aplicando a Equação 25 estão demonstrados na Tabela 35. O valor obtido para o R^2 indica que o modelo explica aproximadamente 91 % dos dados para o PCS do carvão em função da temperatura. Dessa forma o modelo se mostrou confiável e capaz de representar os resultados.

Tabela 35: Resultados dos Parâmetros estimados pela Regressão do PCS do Carvão em relação à Temperatura de Processo.

Material	Parâmetro		R^2 Ajustado
	K_2	Z_2	
Carvão	27,12943	0,00394	0,91

4.8 Caracterização dos Gases de Pirólise

A biomassa é composta essencialmente de hemicelulose, celulose e lignina e sua decomposição por meio da degradação térmica em meio reduzido produziu como gases principalmente H_2 , CO , CO_2 e hidrocarbonetos não condensáveis. A cromatografia gasosa foi realizada para entender tanto os efeitos da pirólise primária quanto das reações secundárias na produção dos gases (que podem ser usados como gás combustível para a produção e energia), principalmente o hidrogênio que, conforme afirmado anteriormente, é uma rica fonte energética, pode ser empregado em operações de hidrotreatamento, na produção de amônia e aplicado em células a combustível (VALLIYAPPAN, BAKHSHI e DALAI, 2008).

Os efeitos da temperatura de pirólise na composição da saída dos gases podem ser vistos na Figura 78. Por meio desta ilustração fica claro que a concentração do CO_2 na corrente de saída diminuiu com a elevação da temperatura enquanto a fração molar do H_2 aumentou e a concentração de CO primeiramente cresceu até a temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, depois apresentou um patamar aproximadamente constante até a temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e por fim voltou a sofrer uma redução. É notório que a produção de gás de síntese ($H_2 + CO$) mostrou o mesmo perfil de comportamento da produção de H_2 com sua elevação com o aumento da temperatura. Li et al. (2004) atribuiu este

comportamento parcialmente à gaseificação *in situ* e à reforma à vapor dos produtos intermediários da pirólise. Estes autores ainda mostraram que temperaturas mais altas e que biomassas que contém maiores teores de celulose e hemicelulose favorecem a produção de gás rico em hidrogênio.

A Tabela 36 expressa os resultados obtidos a partir da Figura 78 para a produção de gás de síntese e da relação entre as frações molares de H_2 e CO . É possível notar que a produção de gás de síntese atingiu valores próximos de 71 % para a maior temperatura do processo ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$). A razão H_2/CO cresceu com o avanço da temperatura até o patamar de 3,16 (com exceção do primeiro ponto, devido provavelmente a erros experimentais). De acordo com Valliyappan et al. (2008), o gás de síntese formado na razão de H_2/CO igual a 2 pode ser empregado na síntese de Fischer-Tropsch para a produção de biodiesel.

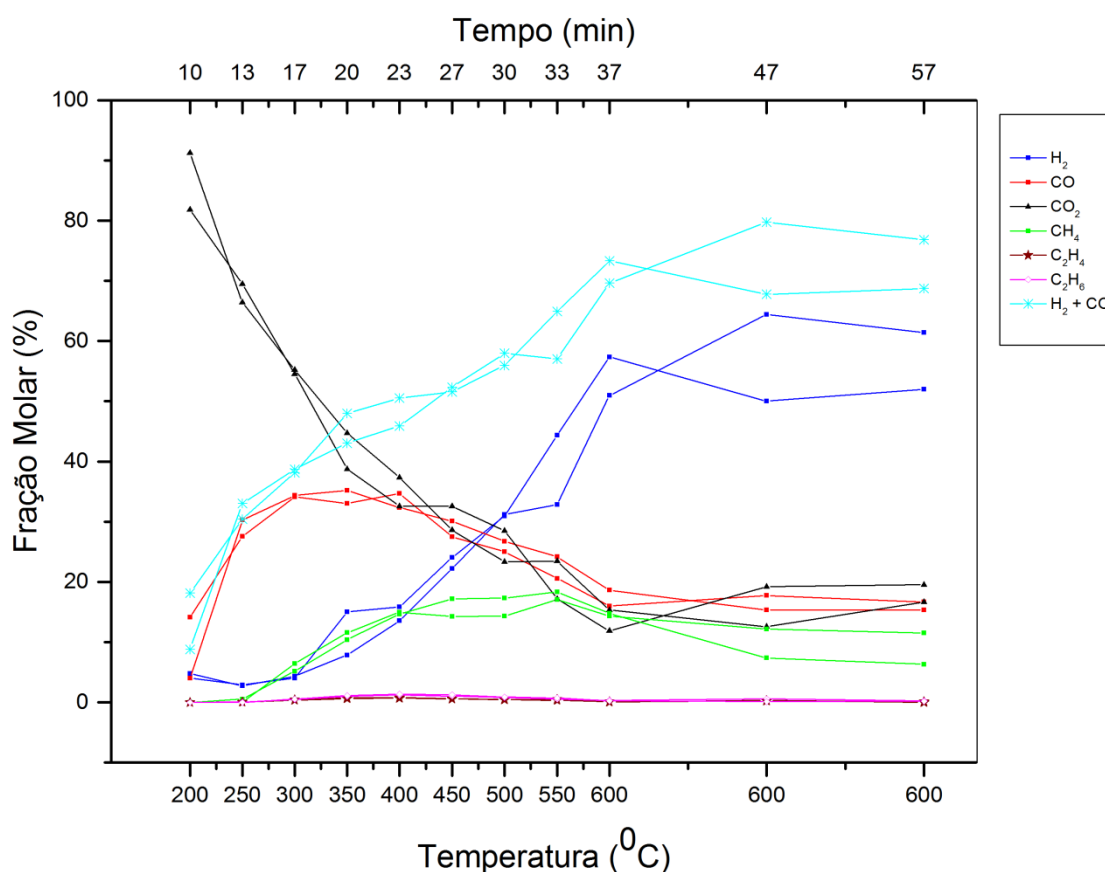


Figura 78: Efeito da Temperatura do processo de pirólise na composição do produto gasoso. Parâmetros de processo: $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $200\text{ mL}/\text{min}$ de N_2 e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.

Tabela 36: Efeito da Temperatura da pirólise na produção de gás de síntese ($H_2 + CO$) e na relação H_2/CO . Parâmetros de Processo: $600\text{ }^\circ\text{C}$, $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $200\text{ mL}/\text{min}$ de N_2 e tamanho de partículas entre $0,5$ e $1,0\text{ mm}$.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Fração Molar (%)		H_2/CO (mol/mol)	σ (mol/mol)
	$H_2 + CO$	σ		
200	13,48	7,17	0,74	0,65
250	31,72	1,95	0,10	0,01
300	38,43	0,28	0,12	0,01
350	45,53	5,31	0,34	0,16
400	48,22	2,32	0,44	0,03
450	51,95	2,23	0,81	0,10
500	56,96	1,26	1,20	0,05
550	60,97	8,51	1,76	0,56
600	71,48	4,89	3,16	0,60

Por meio dos resultados da vazão dos gases na saída obtidos da cromatografia gasosa (APÊNDICES D – 3 e D – 4), foi possível confeccionar as Figuras 79, 80, 81, 82, 83 e 84.

Por meio da Figura 79 é evidente que a de liberação de H_2 aumentou com a elevação da temperatura (VALLIYAPPAN et al., 2008; YANG et al., 2006) (principalmente a partir de $300\text{ }^\circ\text{C}$) com a máxima taxa próxima de $80\text{ mL}/\text{min}$ ocorrendo à temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$, decaindo depois disso. De acordo com Xie (2002 apud YANG et al., 2006), o craqueamento e a reforma de anéis aromáticos são os principais responsáveis pela liberação de H_2 a temperaturas maiores que $400\text{ }^\circ\text{C}$.

A geração de CO_2 (Figura 80) foi possível principalmente a menores temperaturas (250 a $450\text{ }^\circ\text{C}$) (FU et al., 2010) com a máxima taxa de liberação próxima de $150\text{ mL}/\text{min}$ acontecendo a $300\text{ }^\circ\text{C}$, provavelmente atribuída a quebras de grupos do tipo C-C e C-O ligados à cadeia principal da hemicelulose (YANG et al., 2007). Pela Figura 81 percebe-se que a produção de CO possui o mesmo padrão do CO_2 (YANG et al., 2006) em que a faixa de temperatura de maior geração de CO é a mesma que para o CO_2 , porém a diferença mais nítida recai no fato do CO possuir uma vazão bastante menor sendo que seu valor máximo (em torno de $90\text{ mL}/\text{min}$) também ocorre a $300\text{ }^\circ\text{C}$ [resultado bastante próximo ao encontrado no trabalho de Fu et al. (2010) para a pirólise do talo de milho ($337\text{ }^\circ\text{C}$), da palha de arroz ($301\text{ }^\circ\text{C}$) e da palha de algodão ($339\text{ }^\circ\text{C}$)]. Acima da temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$, tanto a produção de CO como de CO_2 decaíram bastante.

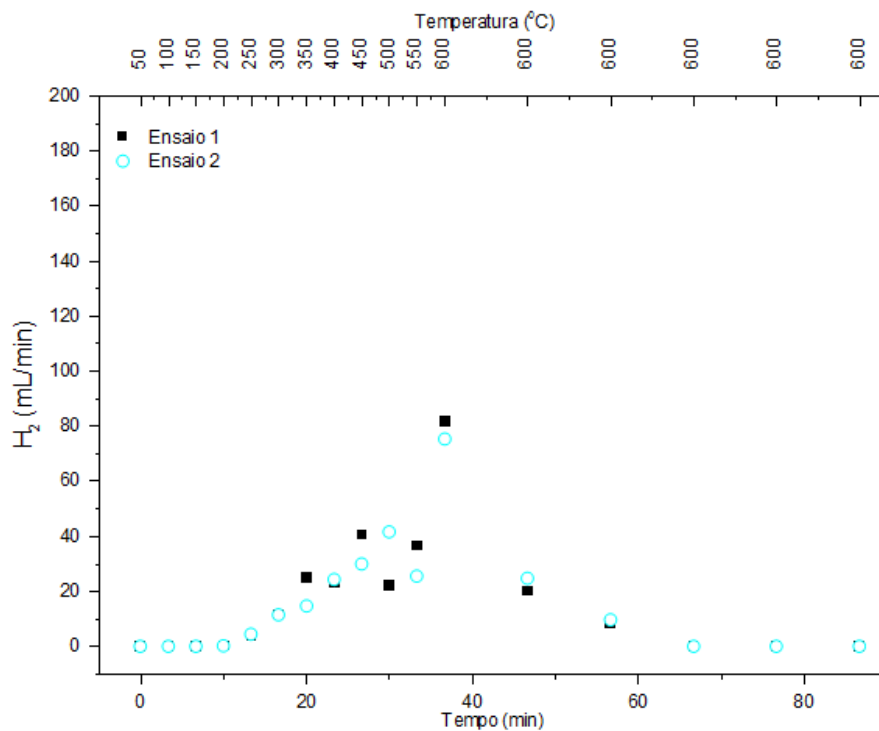


Figura 79: Perfil de liberação de H₂ durante a pirólise. Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.

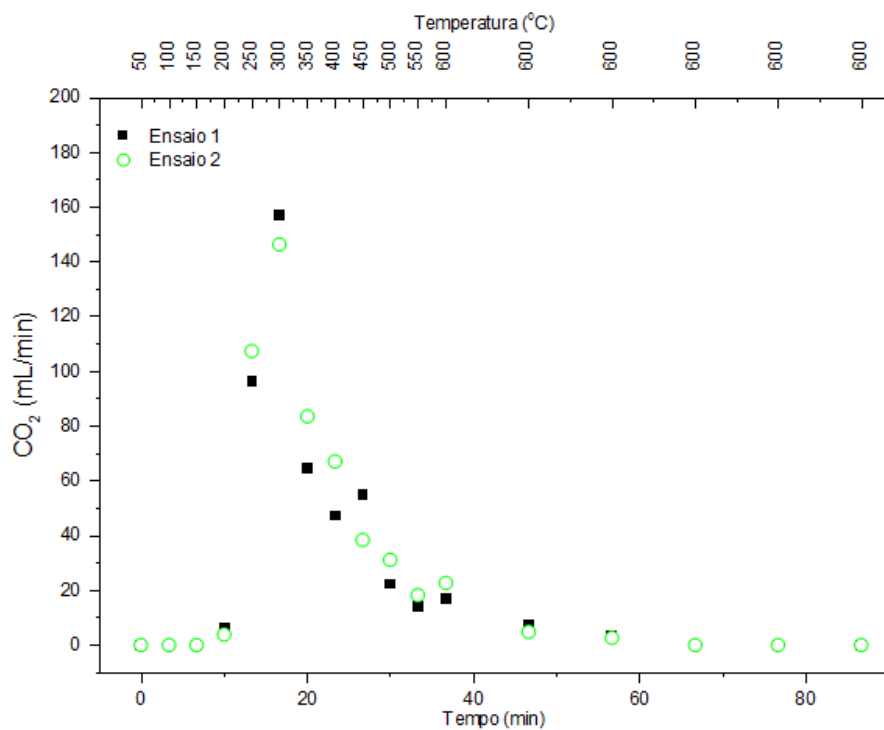


Figura 80: Perfil de liberação de CO₂ durante a pirólise. Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.

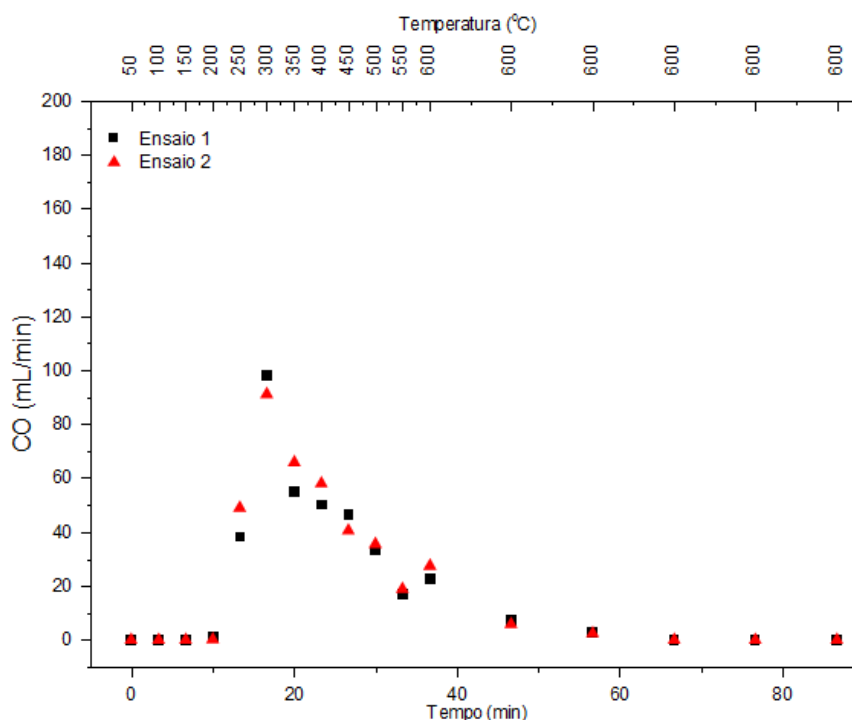


Figura 81: Perfil de liberação de CO durante a pirólise. Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.

Pela Figura 82 é possível perceber que a produção de CH₄ foi bem menor e se deu principalmente a partir de temperaturas intermediárias (250 °C) e se estendeu até 600 °C com a sua liberação pouco acima de 20 mL/min e com taxa máxima de 25 mL/min acontecendo a 400 °C [resultados bastante próximos aos reportado por Fu et al. (2010)]. Por fim, as vazões de saída computadas para o etano (C₂H₆) e para o etileno (C₂H₄) como podem ser vistas nas Figuras 83 e 84, foram bem menores do que para os outros gases. Em ambos os casos, as maiores produções ocorreram nas temperaturas intermediárias de 250 a 450 °C e com máximas gerações de 2 mL/min (400 °C) para o C₂H₆ e 1,25 mL/min (300 °C) para o C₂H₄.

Os resultados descritos acima estão de acordo com a pesquisa de Yang et al. (2007), que mostrou por meio de FTIR que a liberação de CO₂ durante a pirólise é causada principalmente pelo craqueamento e pela reforma de carbonilas (C=O) e carboxilas (COOH), a produção de CO é devida ao craqueamento dos mesmos grupos e a formação de CH₄ se dá pelo craqueamento de metoxilas (-O-CH₃) e metileno (-CH₂-) (FU et al., 2010). Segundo Yang e seus colaboradores, a formação de CO₂ a partir da pirólise da biomassa advém principalmente da decomposição da hemicelulose a temperaturas menores que 500 °C (principalmente próximo a 280 °C) e da degradação da lignina a temperaturas superiores a 500 °C. A formação de CO da mesma forma se

deu principalmente em decorrência do craqueamento da hemicelulose (principalmente na faixa próxima de 280 °C) e da quebra lignina a temperaturas superiores (> 600 °C). Por fim, a geração de CH₄ foi conceituada como sendo proveniente da degradação térmica dos 3 componentes da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina), sendo que a hemicelulose apresentou dois picos (a 280 °C decorrente da pirólise primária e a 520 °C decorrente da pirólise secundária) e a lignina demonstrou o maior pico entre todos os materiais na temperatura de 500 °C, o que provavelmente é explicado pelo seu maior conteúdo de grupamentos -O-CH₃.

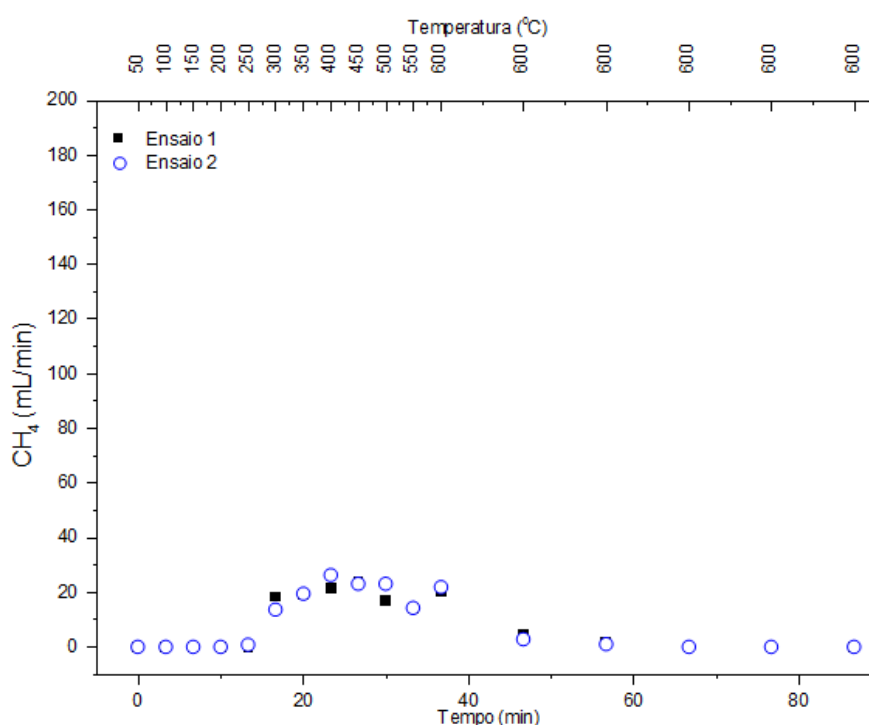


Figura 82: Perfil de liberação de CH₄ durante a pirólise. Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.

A Figura 85 exibe o volume dos gases gerados durante a pirólise, calculados por meio da integração dos gráficos exibidos nas Figuras 79, 80, 81, 82, 83 e 84, e considerando alimentações de bagaço de 47,1 e 47,5 g para o primeiro e para o segundo ensaio respectivamente. Por meio desta ilustração fica claro que o CO₂ foi o gás gerado em maior quantidade (média de 38,6 mL/g de bagaço); o H₂ e o CO (gás de síntese) apresentaram valores bastante próximos (médias de 28,93 e 30,14 mL/g de bagaço respectivamente), perfazendo uma razão de H₂/CO de 0,96. Já o CH₄ foi encontrado em menores proporções (12,43 mL/g de bagaço), e o C₂H₆ e o C₂H₄ mostraram apenas traços (0,71 e 0,41 mL/g de bagaço respectivamente).

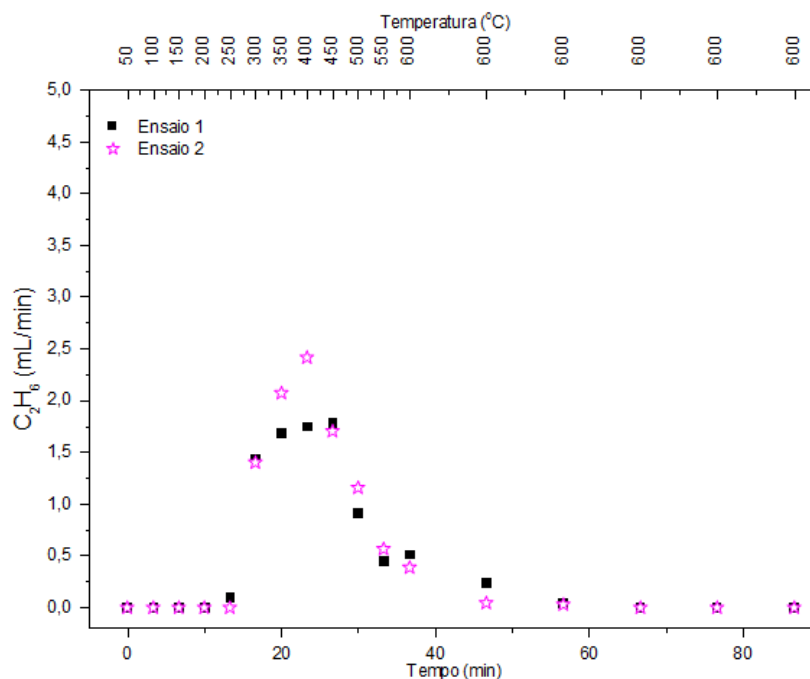


Figura 83: Perfil de liberação de C_2H_6 durante a pirólise. Parâmetros de Processo: 600 $^{\circ}C$, 15 $^{\circ}C/min$, 200 mL/min de N_2 e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.

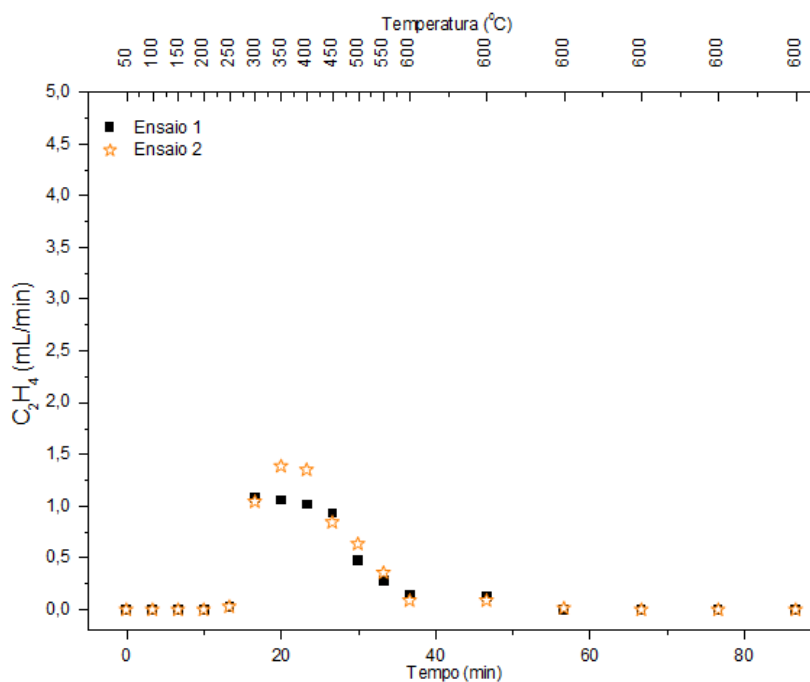


Figura 84: Perfil de liberação de C_2H_4 durante a pirólise. Parâmetros de Processo: 600 $^{\circ}C$, 15 $^{\circ}C/min$, 200 mL/min de N_2 e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.

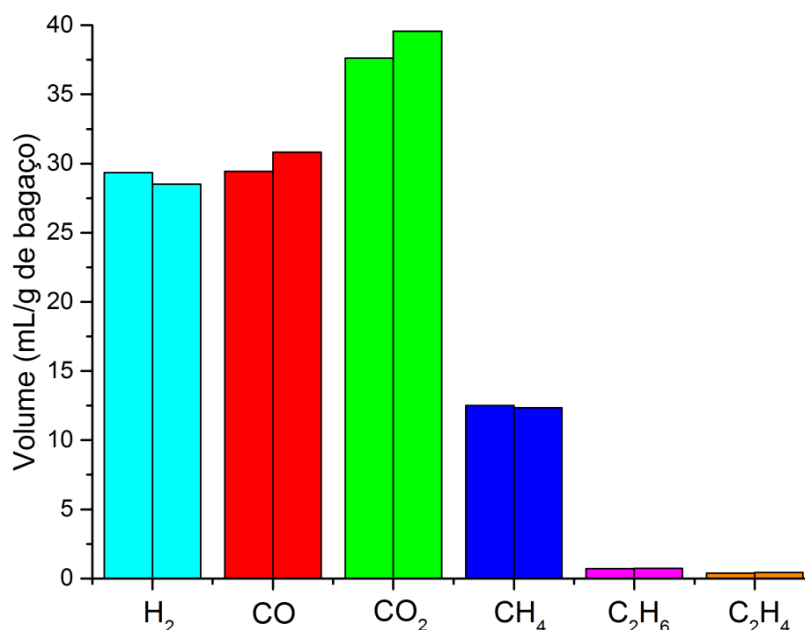


Figura 85: Volume de Gases produzidos no processo pirolítico (réplicas e CNTP). Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.

Por fim, a Figura 86 ilustra o perfil de saída dos gases durante a pirólise, obtidos por meio do bolhômetro instalado no final do módulo reacional e por meio dos resultados advindos da Cromatografia Gasosa. Os perfis de ambas as curvas, apesar de apresentarem grandezas diferentes, possuem um padrão aproximadamente similar e são correspondentes aos resultados observados na ATG (Figuras 31 e 32). Para o caso da saída de gases detectadas no bolhômetro é notória a presença de um pico na temperatura de 100 °C, que certamente está relacionado à desidratação do bagaço. Em ambas as curvas a maior taxa de degradação do material ocorreu na faixa de 250 a 450 °C. É perceptível a diferença dos maiores picos para as duas curvas, sendo que a vazão detectada pelo bolhômetro apresentou ponto máximo de 708 mL/min a 250 °C e a vazão obtida pela Cromatografia Gasosa mostrou máximo de 477 mL/min na temperatura de 300 °C.

Esta diferença, conjuntamente ao fato de os resultados da CG serem consideravelmente menores, pode ser explicada fazendo menção de que parte do material volatilizado é condensado para integrar o líquido de pirólise, ou seja, não é detectado pela CG. Além disso, os maiores valores apresentados pelo bolhômetro devem estar atrelados a efeitos de expansão dos voláteis (soma dos gases condensáveis e não condensáveis) no leito de pirólise, os quais devem acelerar a saída dos gases não condensáveis.

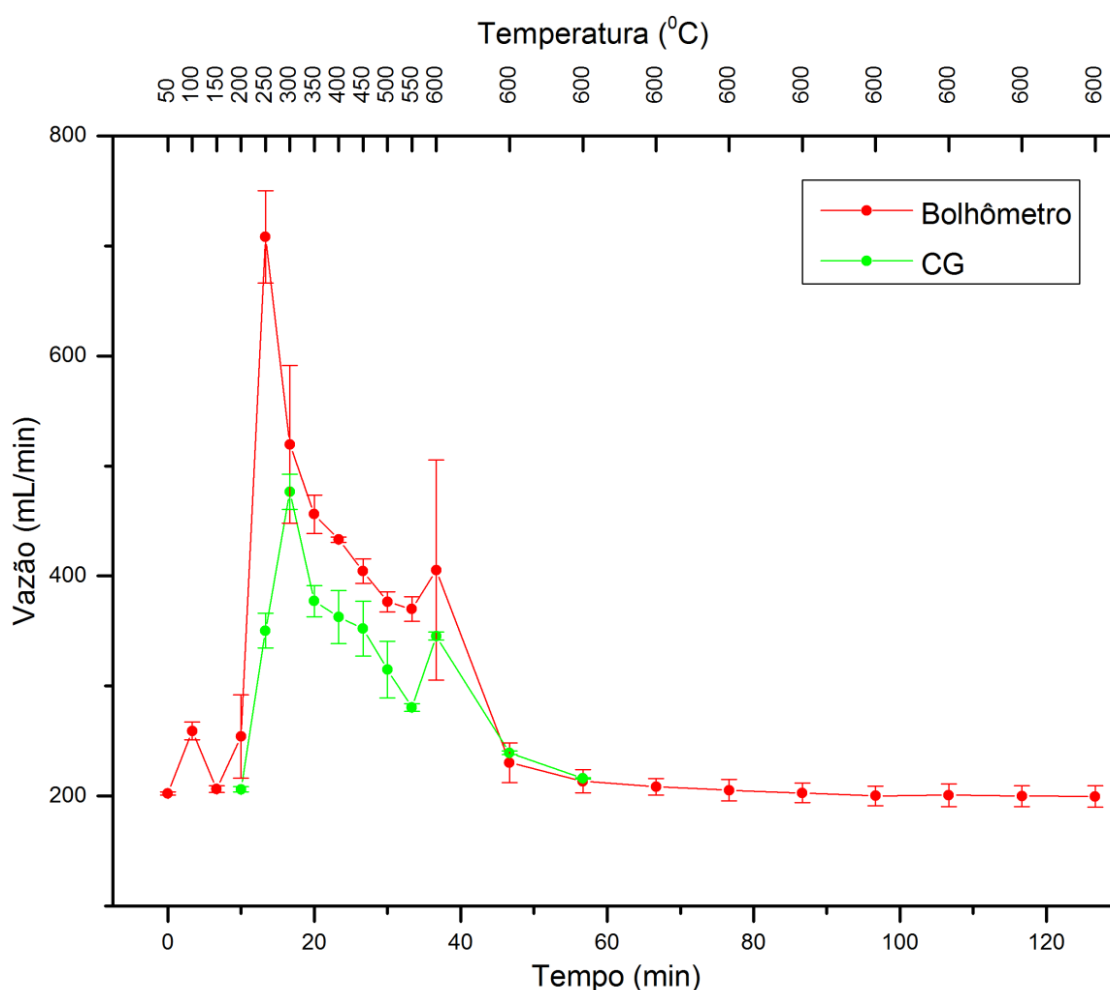


Figura 86: Vazões totais dos gases detectadas pelo Bolhômetro e calculadas pelos resultados da Cromatografia Gasosa (CNTG). Parâmetros de Processo: 600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.

Diante disso, há a indicação de que a diferença de temperaturas dos picos máximos pode ser atribuída ao fato de a maior quantidade de voláteis condensáveis serem produzidos a temperaturas próximas de 250 °C, já que os principais componentes do bagaço com 29 e 39 % foram a hemicelulose e a celulose (Tabela 13), as quais possuem degradação completa abaixo de 350 °C e entre 250 e 500 °C respectivamente (LI et al., 2004; JAYARAMAN e GÖKALP, 2015). Outra provável fonte de diferença entre as duas curvas pode advir da não mensuração via CG de outros tipos de gases não condensáveis. Por fim, as duas curvas passaram a apresentar praticamente os mesmos resultados a partir de 47 minutos de processo, indicando que deste patamar em diante provavelmente não houve mais produção de bio-óleo.

4.9 Influência da Temperatura na Receita gerada pelos Produtos da Pirólise

A influência da variável temperatura no rendimento, na qualidade e nos preços do líquido de pirólise e do carvão foi avaliada. O intuito destes resultados foi delinear modelos baseados em preços de mercado que sejam critérios de escolha da temperatura de processo da pirólise que maximize os resultados econômicos de futuras atividades deste setor. Esta seção também foi dedicada a simular a variação dos preços de mercado dos dois produtos citados para verificar a relação da temperatura de processo e o resultado dos rendimentos mássicos do carvão e do bio-óleo.

A temperatura final de processamento é a principal variável que afeta os rendimentos mássicos da produção em bio-óleo e carvão. Desse modo, considerando o perfil dos dados (obtidos do APÊNDICE A - 1) mostrados na Figura 87 e os resultados observados no trabalho de Bridgwater (2003), e com base nos estudos de Granatstein et al. (2009), os melhores modelos de regressão utilizados para representar os rendimentos mássicos do bio-óleo e do carvão, respectivamente, são:

$$L(T_i) = a_1 + b_1 T_i + c_1 T_i^2 + \varepsilon_i \quad 26$$

$$C(T_i) = a_2 + b_2 T_i + c_2 T_i^2 + \varepsilon_i \quad 27$$

em que $L(T_i)$ e $C(T_i)$ são os rendimentos mássicos do líquido de pirólise e do carvão para cada nível de temperatura (T_i) do ensaio i ; a_1 , a_2 , b_1 , b_2 , c_1 e c_2 são parâmetros estimados a partir dos resultados experimentais e ε_i representa os erros aleatórios.

Os resultados das regressões, considerando as Equações 26 e 27 e os dados representados na Figura 87 estão demonstrados na Tabela 37. Os valores obtidos de R^2 para ambos os produtos indicam que as regressões explicam aproximadamente 88 % dos dados para o líquido de pirólise e 94 % para o carvão. Dessa forma, os modelos adotados são confiáveis e capazes de fundamentar os resultados experimentais e a construção de uma Curva de Relação de Produtos $L(T)$ por $C(T)$ (Figura 89) (também chamada de Curva de Possibilidade dos Produtos e que está esquematizada na Figura 88) que segundo Yoder et al. (2011) é capaz de estimar a combinação ótima dos rendimentos mássicos em bio-óleo e em carvão que maximiza a receita da atividade.

Tabela 37: Resultados dos Parâmetros estimados para Regressão dos Rendimentos dos Produtos em relação à Temperatura.

Material	Parâmetro			R ² Ajustado
	a	b	c	
Bio-óleo	-12,13936	0,21419	-1,74307E-04	0,88
Carvão	100,80757	-0,22660	1,64871E-04	0,94

Como a temperatura final de processamento afeta tanto os rendimentos da produção em bio-óleo e carvão quanto à qualidade destes, é possível descrever funções de produção que auxiliam na escolha da temperatura ideal para a maximização dos lucros da atividade. A equação a seguir expressa a receita relacionada aos preços de mercado e aos rendimentos mássicos do carvão e do bio-óleo por unidade de bagaço processado:

$$R = P_L(T) L(T) + P_C(T) C(T) \quad 28$$

em que R é a receita gerada por unidade de bagaço processado, $P_L(T)$ e $P_C(T)$ são os preços estimados para o líquido de pirólise e o carvão e as funções $L(T)$ e $C(T)$ são os rendimentos mássicos do bio-óleo e do carvão em relação à temperatura.

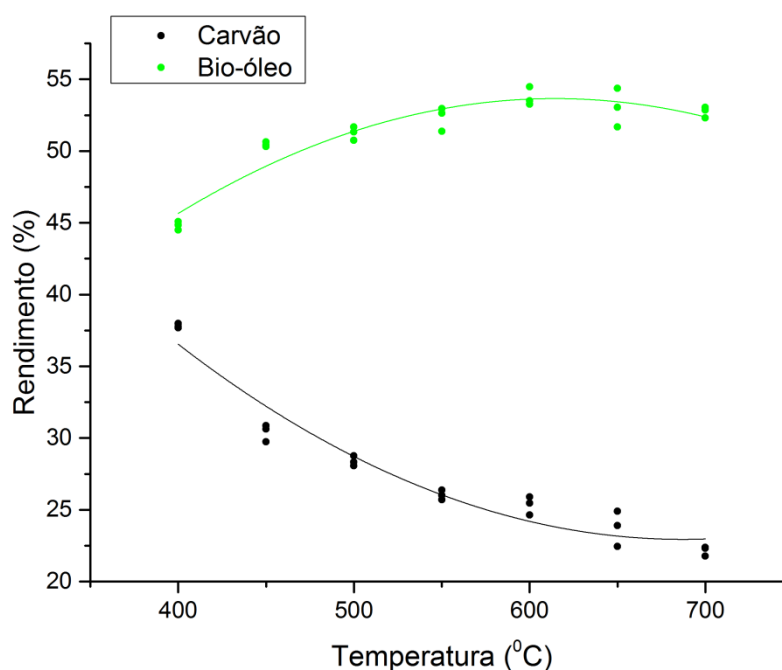


Figura 87: Rendimento dos Produtos da Pirólise em função da Temperatura de Processo. Parâmetros de Processo: 10 °C/min, 200 mL/min de N₂ e tamanho de partículas entre 0,5 e 1,0 mm.

Rearranjando a Equação 28 e considerando preços de mercado fixos para o bio-óleo e para o biocarvão, é possível obter a seguinte expressão modificada que relaciona $L(T)$ e $C(T)$:

$$L(T) = \frac{R}{P_L} - \frac{P_C}{P_L} \times C(T) \quad 29$$

Primeiramente, considerando que os termos R , P_L e P_C sejam constantes e não influenciados pela temperatura de processo, a Equação 29 representa uma linha reta (chamada de Curva de Receita Constante) que possui coeficiente linear R/P_L e coeficiente angular $-P_C/P_L$, ou seja, é capaz de cortar ambos os eixos que representam os rendimentos em bio-óleo e carvão. Quando a Curva de Receita Constante tangencia a Curva de Relação de Produtos (Figura 88), a combinação de rendimentos mássicos em líquido de pirólise e carvão geram o maior nível possível de receita por unidade de biomassa processada para os preços de mercado relacionados.

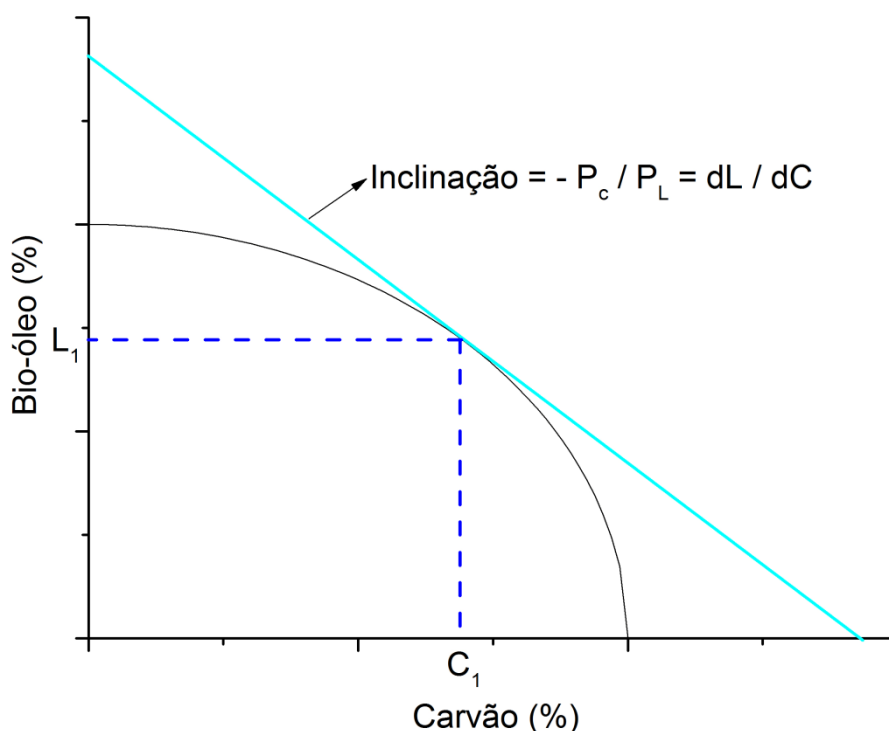


Figura 88: Esquema da Curva de Possibilidade dos Produtos: Combinação ótima dos Rendimentos em Bio-óleo (L_1) e Carvão (C_1) relativa aos preços fixos dos mesmos (P_L e P_C).

Levando em consideração a definição da Curva de Receita Constante (Equação 29) e a Figura 88, foi possível obter a seguinte expressão:

$$\frac{L'(T)}{C'(T)} = -\frac{P_C}{P_L} \quad 30$$

em que $L'(T)$ e $C'(T)$ são as funções de rendimento marginal para o bio-óleo e para o carvão, e P_L e P_C são seus preços (fixos) de mercado.

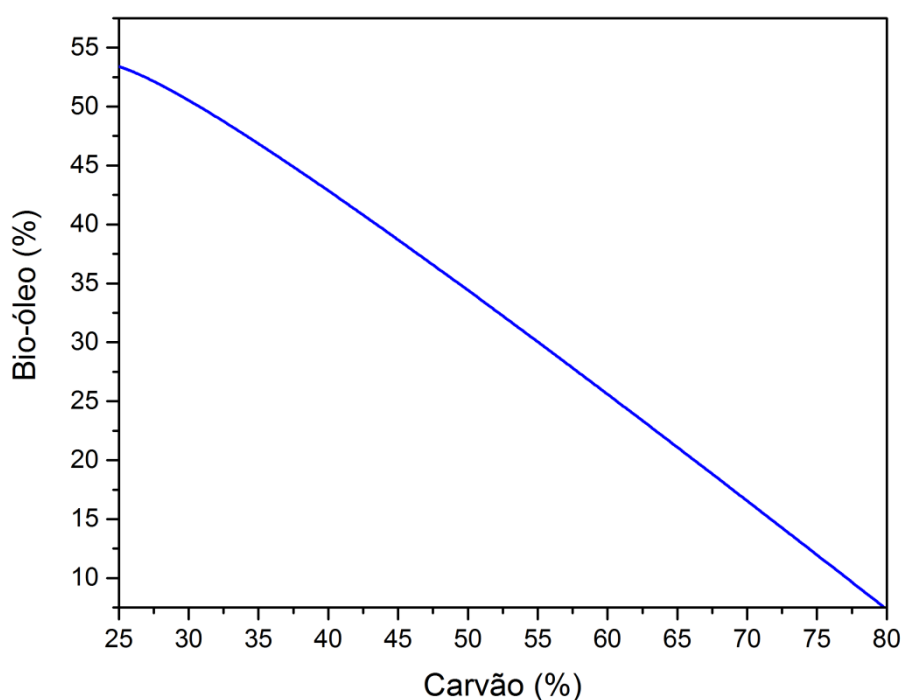


Figura 89: Curva de Possibilidade dos Produtos advinda dos modelos estimados.

Dadas as relações quadráticas expressas pelas Equações 26 e 27, as funções de rendimento marginal são definidas como:

$$L'(T) = b_1 + 2 c_1 T \quad 31$$

$$C'(T) = b_2 + 2 c_2 T \quad 32$$

Desse modo, a temperatura ótima (T^*) que maximiza a receita gerada pelo rendimento de bio-óleo e de carvão por unidade de biomassa e a preços de mercado constantes (sem considerar o efeito da temperatura na qualidade dos produtos) pode ser obtida relacionando as Equações 30, 31 e 32:

$$T^*(P_L, P_C) = -\frac{b_1 P_L + b_2 P_C}{2(c_1 P_L + c_2 P_C)} \quad 33$$

Dessa forma, dados os parâmetros estimados e mostrados na Tabela 37 e a Equação 33, foi possível construir a curva de temperaturas ótimas em função da relação P_C/P_L que está demonstrada na Figura 90.

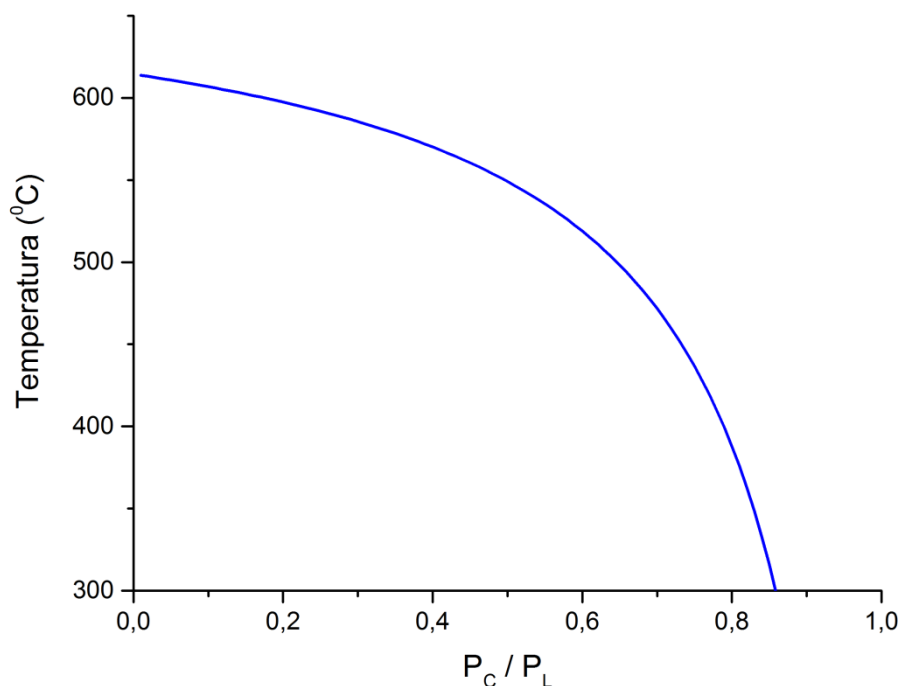


Figura 90: Temperaturas Ótimas estimadas a partir da relação de preços do carvão e do bio-óleo (P_C/P_L).

A partir da Figura 90 é possível notar que à medida que os preços do carvão se tornam relativamente menores do que os preços do bio-óleo, as temperaturas de receitas ótimas estimadas aumentam e possuem um máximo de 614 °C quando P_C/P_L se aproxima de 0. Somente como exercício de explanação e tomando como exemplo os preços estimados para o carvão (\$0,60/kg) e para o bio-óleo (\$0,22/kg) (GRANATSTEIN et al., 2009) teríamos uma razão P_C/P_L de 2,73. Este resultado sugere que pelo modelo de preços fixos, a temperatura de processo deve ser reduzida ao máximo para o aumento da receita com os dois produtos. Já, considerando a hipótese do preço do carvão ser próximo de \$0,05/kg, a razão P_C/P_L se torna 0,23 e a temperatura ótima seria de 594 °C. Consequentemente, neste último caso, os resultados dos rendimentos mássicos para o carvão e para o bio-óleo seriam de 24,38 e 53,59 %

respectivamente e segundo os modelos estimados para o rendimento mássico (Figura 87).

De outra forma, o preço final de qualquer mercadoria depende da qualidade que esta apresenta em relação ao seu uso. Para Yoder et al. (2011), o parâmetro de qualidade mais importante do óleo de pirólise é seu poder calorífico e seus valores são cruciais para a avaliação de seu desempenho energético e de sua viabilidade técnica e econômica. Por sua vez, devido às suas características, o carvão possui diversas categorias de aplicações. A maneira de se obter maior valor agregado ao carvão advindo do processo pirolítico seria sua ativação para ser empregado como superfície adsorvente (HAMEED et al., 2006; KADIRVELU e NAMASIVAYAM, 2003; SEIXAS et al., 2014). Entretanto, por falta de dados e pela viabilidade de avaliação e comparação da qualidade do carvão com o bio-óleo, este estudo considerou somente o emprego deste material como combustível em processos de queima e avaliou apenas seu conteúdo energético como critério de qualidade. As relações entre os PCS do líquido de pirólise e do biocarvão com a temperatura podem ser encontradas nas seções 4.6.1.2 e 4.7.1 do texto (Tabelas 28 e 35 e Equações 23 e 25). Desse modo, dados os resultados destas seções, os preços simulados do bio-óleo e do carvão foram considerados como sendo proporcionais ao valor de mercado de combustíveis convencionais (Tabela 38) levando-se em consideração os poderes caloríficos de cada material e sua relação com a temperatura.

Por meio dos valores demonstrados na Tabela 38 e levando em consideração as Equações 23 e 25 e seus parâmetros obtidos por meio dos dados experimentais (Tabelas 28 e 35), foi possível construir as seguintes equações de variação dos preços do líquido de pirólise e do carvão em função da temperatura cujos parâmetros estão demonstrados na Tabela 39:

$$P_L (\$/\text{kg}) = K_3 + Z_3 T + M_3 T^2 \quad 34$$

$$P_C (\$/\text{kg}) = K_4 + Z_4 T \quad 35$$

em que P_L e P_C são os preços estimados do bio-óleo e do carvão (respectivamente) em função da temperatura (T), e K_3 , K_4 , Z_3 , Z_4 e M_3 são os parâmetros dos modelos ajustados.

Tabela 38: Preços Comerciais do Óleo Cru e do Carvão Mineral.

Material	PCS (MJ/kg)	Preço de Mercado	Preço (\$/kg)	Preço (\$/MJ)
Óleo cru	45,7	\$60,00/bbl	0,459	0,010049
Carvão Mineral	26,9	\$96,25/t	0,096	0,003573

Com os resultados mostrados nas Tabelas 37 e 39 e a aplicação das Equações 26, 27, 28, 34 e 35 foi possível construir a Figura 91, que demonstra a variação da receita relacionada aos preços de mercado e dos rendimentos mássicos do carvão e do líquido de pirólise por unidade de bagaço com a mudança de temperatura.

Tabela 39: Parâmetros dos modelos das relações entre P_L e P_C e a temperatura de pirólise.

Material	Parâmetro		
	K	Z	M
Bio-óleo	0,04653	4,435E-04	-3,61E-07
Carvão	0,09693	1,408E-05	-

A partir da Figura 91 é possível concluir que a temperatura ótima de processo que amplia a receita para o nível máximo (\$0,1236/kg) ocorre a 582 °C. Nesta condição os resultados para os rendimentos mássicos e preços dos dois produtos foram: 53,48 % e \$0,1824/kg para o bio-óleo, e 24,77 % e \$0,1051/kg. Segundo esta ilustração, as curvas de receita, do rendimento e do preço do bio-óleo exibem o mesmo padrão de perfil e apresentam valores máximos em temperaturas consideravelmente próximas (582, 614 e 615 °C). A maior variação da temperatura de receita máxima com relação às outras 2 temperaturas de pontos máximos certamente é decorrente do efeito proporcionado pela diminuição do rendimento mássico do carvão com o aumento da temperatura, pois para a faixa considerada o fator de maior variação é o rendimento em carvão que inside diretamente na redução da receita (Equação 28). Esta conclusão é facilmente satisfeita, já que os outros fatores variaram muito pouco.

Considerando a relação dos preços ($P_C/P_L = 0,58$) obtidos para o líquido de pirólise (\$0,1824/kg) e para o biocarvão (\$0,1051/kg) na condição de máxima receita para preços variáveis, é possível obter uma temperatura ótima de 526 °C de acordo com a metodologia que assume preços constantes (segundo caso) (Figura 90). Da mesma forma, levando em consideração esta temperatura obtida como dado de entrada aplicável à metodologia de preços variáveis, é possível obter a nova receita de \$0,1225/kg (\$0,1800/kg para o bio-óleo e \$0,1043/kg para o carvão) (segundo caso).

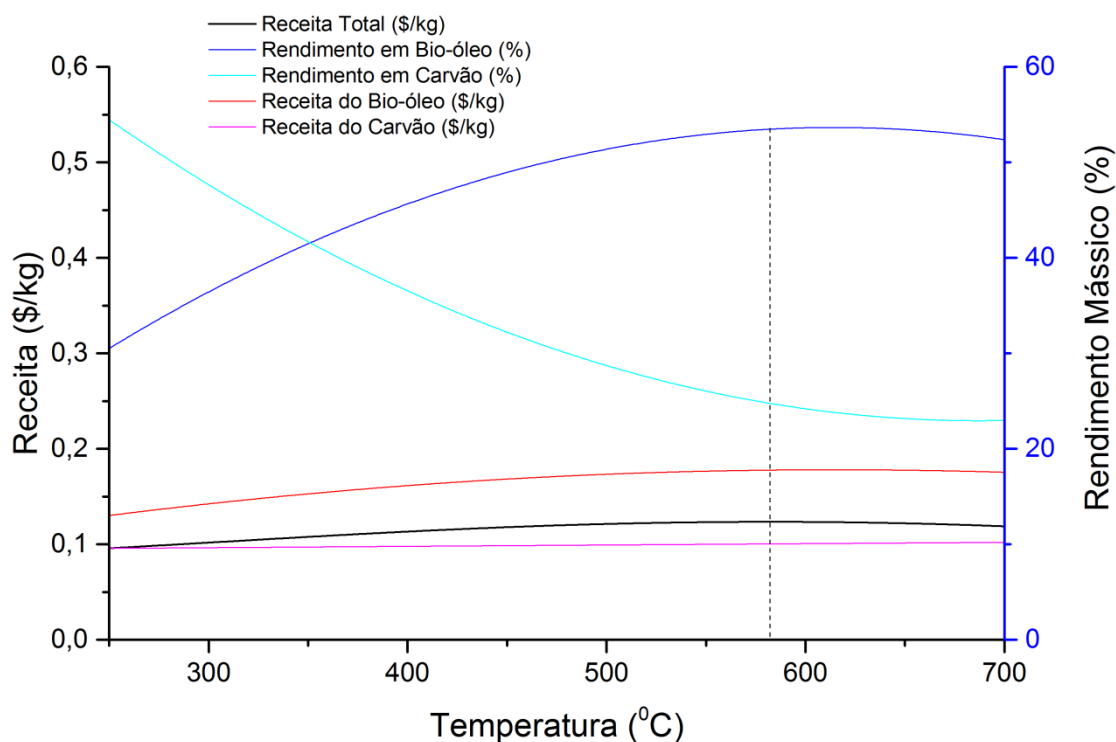


Figura 91: Receita, rendimentos e preços (variáveis) estimados para os produtos da pirólise.

Contudo, observando os resultados expressos na Tabela 40, é possível perceber que a diferença entre as temperaturas ótimas estimadas considerando o primeiro caso dos preços fixos dos produtos (594 °C) e o primeiro caso dos preços variáveis com a temperatura (582 °C) é muito pequena. Já para o segundo caso dos preços fixos (526 °C) houve uma maior diferença com relação ao primeiro caso dos preços variáveis (582 °C).

No primeiro caso de preços fixos os rendimentos do bio-óleo e do carvão (53,59 e 24,38 %) em muito se aproximaram dos resultados da consideração do primeiro caso de preços variáveis (53,48 e 24,77 %). Já o segundo caso para ambos os modelos (temperatura de 526 °C), apesar de apresentarem resultados um pouco mais distantes (52,30 e 27,23 %), ainda assim são bastante próximos dos relatados para os primeiros casos. Desse modo, por efeito de custos (que foram desconsiderados neste trabalho por falta de dados, mas que possivelmente possui como maior fator discriminante a energia dispendida na operação, a qual está diretamente relacionada com a temperatura) e por instabilidades associadas ao processo (pois geram variações nos rendimentos e na qualidade dos produtos); há indícios de que a melhor opção de temperatura de trabalho da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em condições de

aumento de escala (considerando a independência deste fator com relação ao rendimento e à qualidade dos produtos) seria de 526 °C.

Tabela 40: Rendimentos, receitas e temperaturas ótimas segundo os modelos econômicos adotados.

Modelo	Rendimento (%)		Receita (\$/kg)			Temperatura (°C)
	Bio-óleo	Biocarvão	Bio-óleo	Biocarvão	Total	
Preços Fixos 1	53,59	24,38	0,2200	0,0500	0,1301	594
Preços Fixos 2	52,30	27,23	0,1824*	0,1051*	0,1240	526
Preços Variáveis 1	53,48	24,77	0,1824	0,1051	0,1236	582
Preços Variáveis 2	52,30	27,23	0,1800	0,1043	0,1225	526**

*Dados advindos do modelo de Preços Variáveis 1. **Dados advindos do modelo de Preços Fixos 2.

CAPÍTULO V

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho fora abordada a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fixo descendente. Foram avaliados os efeitos dos parâmetros temperatura final de processo, taxa de aquecimento, vazão de nitrogênio e tamanho de partículas no rendimento dos produtos da pirólise (bio-óleo, carvão e gases não condensáveis) e nas suas qualidades. A biomassa utilizada e os produtos da operação foram caracterizados no intuito de delimitar suas funcionalidades e aplicações e melhor descrever o processo pirolítico.

O bagaço de cana, biomassa escolhida para elaboração deste trabalho, demonstrou ser fonte viável para aplicação em processos pirolíticos. A caracterização deste material mostrou ser fundamental para o desenvolvimento e planejamento do processo pirolítico. As características físicas e a composição do bagaço demonstraram serem fatores delimitadores dos rendimentos dos produtos esperados e das propriedades dos mesmos, especialmente do líquido de pirólise que apresentou uma enorme variedade de compostos em virtude do grande número de grupos funcionais constituintes do bagaço. A análise termogravimétrica deste material revelou informações importantes sobre a decomposição térmica do mesmo, principalmente a faixa de temperatura apropriada para o desenvolvimento dos experimentos no reator.

O estudo do efeito dos níveis de temperatura, da rampa de aquecimento, da vazão de nitrogênio e do tamanho das partículas nos rendimentos do bio-óleo, do carvão e dos gases não condensáveis mostrou que os fatores de maior influência neste quesito foram: temperatura final de pirólise e tamanho de partículas.

Os testes de hipótese das ANOVAs mostraram que o único rendimento de produto não alterado a um nível de significância de 0,05 foi do bio-óleo com a variação dos níveis de vazão de inerte. Os resultados também revelaram que a produção de carvão diminuiu com a elevação da temperatura enquanto a geração de gases aumentou e o rendimento do bio-óleo mostrou um perfil parabólico com expressão de máximo a 600 °C. À medida que a faixa de tamanho das partículas foi elevada, a

produção de carvão diminuiu, a geração de gases aumentou e o rendimento do bio-óleo apresentou máximo para o tamanho intermediário de partículas. A elevação da taxa de aquecimento acarretou num leve aumento dos rendimentos em bio-óleo e carvão e numa pequena redução dos gases gerados. Por fim, o aumento da vazão de nitrogênio culminou na elevação do rendimento em carvão e na diminuição da produção de gases.

A caracterização física e química do bio-óleo foi realizada para a condição operacional de melhor rendimento (54 %) neste produto (600 °C, 15 °C/min, 200 mL/min de N₂ e tamanho de partículas compreendido entre 0,5 e 1,0 mm). O líquido de pirólise produzido atendeu à maioria das especificações técnicas reportadas na literatura para uso em caldeiras e motores a diesel. Este material demonstrou densidade energética 11 vezes maior do que da biomassa, justificando a redução de custos com transporte caso viesse a substituir ou concorrer com bagaço no papel de matéria-prima para processos combustão e geração de energia.

O bio-óleo mostrou um caráter ácido, indicando que cuidados devem ser tomados para evitar problemas com corrosão e incrustações nos vasos, bombas e demais equipamentos a que for submetido. Os teores de cinzas e sólidos obtidos evidenciaram que este material é apto para ser empregado em motores a diesel e queimadores. O ponto de *flash* indicou que a máxima temperatura que o combustível pode ser armazenado e manuseado sem o risco de inflamar é 44 °C. O teor de enxofre do bio-óleo encontrado para o material está dentro de limites para aplicação em queimadores como combustível Classe D e G segundo a norma D 7544 da ASTM.

Os valores da viscosidade mensurados para o bio-óleo foram relativamente baixos quando comparados a outros trabalhos da literatura. Estes resultados foram positivos, pois reduziriam custos em operações de bombeamento e facilitariam a atomização do líquido de pirólise para uso como combustível de transporte. A energia de ativação da viscosidade obtida para o bio-óleo evidenciou que a dependência da viscosidade com relação à temperatura é muito maior para os líquidos de pirólise quando comparados com outros combustíveis, fator que influenciaria diretamente nos custos de bombeamento em localidades com considerável mudança climática entre as estações do ano.

A relação entre o poder de queima do bio-óleo e a temperatura de pirólise mostrou que os maiores PCS do bio-óleo ocorreram nas condições de maiores rendimentos deste material. O perfil do PCS com o aumento da temperatura de pirólise se mostrou similar ao demonstrado para o rendimento mássico em bio-óleo, deixando

claro que o acréscimo de compostos orgânicos advindos da lignina no conteúdo do líquido de pirólise aumentou seu teor energético.

A caracterização química do líquido de pirólise mostrou que os componentes presentes em seu conteúdo o tornam apto para ser empregado em diversas aplicações além da eventual queima como combustível. Entre os compostos detectados estão: hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, alcoóis, éteres, ésteres, fenóis, compostos aromáticos e compostos nitrogenados.

A caracterização do biocarvão advindo da pirólise mostrou que o seu teor de carbono aumentou enquanto seus teores de oxigênio e hidrogênio diminuíram em relação ao bagaço. Estes resultados permitiram o aumento do PCS no carvão, tornando-o propício para ser empregado em processos de queima e geração de energia. O carvão produzido apresentou baixos teores de nitrogênio e enxofre, ratificando sua condição de aplicação energética, levando em consideração fatores ambientais, já que neste caso emitiria quantidades diminutas de NO_x e SO_x .

As imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do carvão mostraram que este material possui morfologia heterogênea com partículas de tamanhos e formas variadas. Os tamanhos das partículas do bagaço de cana influenciaram na dimensão, na forma e na textura do carvão gerado, sendo que a elevação desse fator provocou o aumento da área específica do biocarvão. A elevação da temperatura de processo também provocou o aumento da área específica do carvão, principalmente em decorrência de processos de gaseificação.

O maior valor de área específica ($338 \text{ m}^2/\text{g}$) encontrado nesta pesquisa para o carvão foi pequeno quando comparado com outros resultados da literatura, descredibilizando dessa forma seu emprego em operações de adsorção. Isso ratificou a conclusão de que a melhor opção para o biocarvão produzido seria o uso para a geração de energia, sendo que seu PCS aumentou linearmente com a elevação da temperatura de pirólise.

A caracterização dos gases não condensáveis mostrou como principais componentes da degradação térmica do bagaço: H_2 , CO , CO_2 e hidrocarbonetos não condensáveis. Os estudos revelaram que a vazão de H_2 aumentou com a elevação da temperatura, a geração de CO_2 e CO ocorreu principalmente a menores temperaturas com a máxima taxa de liberação próxima de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ para o CO_2 . A produção de CH_4 foi bem menor e as vazões de saída computadas para o etano (C_2H_6) e para o etileno (C_2H_4) foram praticamente desprezíveis quando comparadas aos outros gases.

Com relação ao volume total, o CO₂ foi o gás gerado em maior quantidade (38,6 mL/g de bagaço); o H₂ e o CO (gás de síntese) apresentaram valores bastante próximos (28,93 e 30,14 mL/g de bagaço respectivamente), perfazendo uma razão de H₂/CO de 0,96. Já, o CH₄ foi encontrado em menores proporções (12,43 mL/g de bagaço), e o C₂H₆ e o C₂H₄ mostraram apenas traços (0,71 e 0,41 mL/g de bagaço respectivamente). Estes resultados mostraram que a pirólise do bagaço pode ser uma rica fonte de hidrogênio, o qual pode ser empregado em operações de hidrotratamento, na produção de amônia e aplicado em células a combustível.

Os resultados da influência da variável temperatura no rendimento, na qualidade e nos preços do líquido de pirólise e do carvão permitiram delinear modelos de funções da receita gerada pelos produtos. Estes modelos foram baseados em preços de mercado, os quais podem ser critérios de escolha da temperatura de processo da pirólise que maximizaria os resultados econômicos de futuras atividades do setor. Foram consideradas situações de preços fixos e variáveis dos produtos e os resultados permitiram concluir que para efeito de custos (que foram desconsiderados neste trabalho por falta de dados) e por instabilidades associadas ao processo (pois geram variações nos rendimentos e na qualidade dos produtos), há indícios de que a melhor opção de temperatura de processo seria de 526 °C.

Os objetivos desta pesquisa foram alcançados uma vez que o estudo da influência dos parâmetros de processo na produção de bio-óleo, carvão e gases por meio da pirólise do bagaço de cana em um reator de leito fixo foi realizado com sucesso e com baixos valores de desvios; e as propriedades físicas e químicas destes materiais foram caracterizadas. Os passos propostos para atingir os objetivos foram cumpridos de tal maneira que: a matéria-prima e os produtos da pirólise foram caracterizados física e quimicamente; foi projetado e desenvolvido um módulo de degradação térmica munido de um reator de leito fixo e um sistema de captação do líquido de pirólise e de exaustão dos gases gerados; ocorreu a experimentação, a análise e a caracterização das melhores condições reacionais para obtenção de uma maior fração mássica de bio-óleo; foi analisada a influência da temperatura na receita gerada pelo bio-óleo e pelo carvão advindo da pirólise.

Contudo, este trabalho foi muito importante para o aprofundamento do tema pirólise do bagaço de cana em reatores de leito fixo. Visto que a pesquisa colaborou com a geração de um grande número de dados de processo e de

caracterização de materiais, foi possível compreender de forma mais ampla a operação de pirólise do bagaço de cana e as propriedades dos produtos gerados.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento deste trabalho sugeriu vários questionamentos que poderiam ser explorados em trabalhos futuros, estando dentre eles:

- i) O tratamento do bio-óleo por hidrogenação no intuito de obter sua desoxigenação;
- ii) O hidrocraqueamento catalítico do líquido de pirólise objetivando obter hidrocarbonetos na faixa da gasolina e do diesel;
- iii) A reforma catalítica do bio-óleo na tentativa de produzir gás de síntese;
- iv) O estudo da estabilidade do líquido de pirólise frente à ação do tempo, com a análise da adição de solventes e de seu comportamento quando em contato com diferentes materiais;
- v) A modelagem, a síntese e a otimização de processos que envolvem a pirólise, o tratamento dos produtos gerados e a integração com plantas geradoras de resíduos (indústrias moveleiras e usinas, entre outros).

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, Hanisom. MOURANT, Daniel; LI, Chun-Zhu; WU, Hongwei. Bioslurry as a Fuel. 3. Fuel and Rheological Properties of Bioslurry Prepared from the Bio-oil and Biochar of Mallee Biomass Fast Pyrolysis. **Energy Fuels**, v. 24, p. 5669-5676, 2010.

AKHATOR, Peter E. Design and Construction of a Small-Scale Fixed-Bed Reactor. UNIVERSITY OF BORAS – SCHOOL OF ENGINEERING, n. 6, 2014. Disponível em: <<http://bada.hb.se/bitstream/2320/13969/1/Akhatore.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2015.

ALBERTS, Bruce. **Biologia molecular da célula**. Porto Alegre: Artmed, 2010.

ALTENOR, Sandro; CARENE, Betty; EMMANUEL, Evens; LAMBERT, Jacques; EHRHARDT, Jean-Jacques; GASPARD, Sarra. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 1029-1039, 2008.

AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**, v. 36, p. 174-181, 2007.

ASADULLAH, M.; RAHMAN, M.A.; ALI, M.M.; RAHMAN, M.S.; MOTIN, M.A.; SULTAN, M.B.; ALAM, M.R.. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. **Fuel**, v. 86, p. 2514-2520, 2007.

BANYASZ, J. L.; LI, S.; LYONS-HART, J.; SHAFER, K. H. Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis. **Fuel**, v. 80, p. 1757-1763, 2001.

BARBOSA, Luiz C. A.; MALTHA, Célia R. A.; SILVA, Vanessa Lopes. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2035-2041, 2008.

BASAGIANNIS, Aristides C.; VERYKIOS, Xenophon E. Steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil over structured Ru/MgO/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 127, p. 256–264, 2007.

BASSILAKIS, R.; CARANGELO, R. M.; WÓJTOWICZ, M. A. TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis. **Fuel**, v. 80, p. 1765-1786, 2001.

BHALEKAR, Mangesh; SONAWANE, Savita; SHIMPI, Shamkant. Synthesis and characterization of a cysteine xyloglucan conjugate as mucoadhesive polymer. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 49, n. 2, 2013.

BIBRZYCKI, Jakub; KATELBACH-WOZNIAK, Anna; SZLEK, Andrzej. Investigation of biomass blending on pyrolysis process using TGA-FTIR technique. **CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS**, v. 37, 2014.

BILBA, Ketty Bilba; ARSENE, Marie-Ange; OUENSANGA, Alex. Study of banana and coconut fibers: Botanical composition, thermal degradation and textural observations. **Bioresource Technology**, v. 98, Issue 1, p. 58–68, 2007.

BILBA, Ketty; OUENSANGA, Alex. Fourier transform infrared spectroscopy study of thermal degradation of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 38, p. 61-73, 1996.

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

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

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D.. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 1479-1493, 1999.

BURHENNE, Luisa; MESSMER, Jonas; AICHER, Thomas; LABORIE, Marie-Pierre. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and

fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p.177–184, 2013.

ÇAGLAR, Atila; DEMIRBAS, Ayhan. Conversion of cotton cocoon shell to hydrogen rich gaseous products by pyrolysis. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 489-497, 2002.

CARRIER, Marion; HUGO, Thomas; GORGENS, Johann; KNOETZE Hansie. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, 2011, p. 18–26.

CETIN, E.; MOGHTADERI, B.; GUPTA, R.; WALL T. F. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. **Fuel**, v. 83, p. 2139–2150, 2004.

CZERNICK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 590-598, 2004.

DAIFULLAH, A. A. M.; YAKOUT, S. M.; ELREEFY, S. A.. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO_4 - modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 633-643, 2007.

DEMIRBAS, A. Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples. **Fuel**, v. 80, p. 1885-1891, 2001.

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

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

DEMIRBAS, Ayhan. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 897-909, 2002.

DEMIRBAS, Ayhan; ÇAGLAR, Atila. Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 109-117, 2002.

DEMIRBAS, M. F.; BALAT, Mustafa. Recent advances on the production and utilization trends of bio-fuels: A global perspective. **Energy Conversion and Management**, v. 47, p. 2371-2381, 2006.

DIAS, Joana M.; M., Maria C., FERRAZ, Alvim; ALMEIDA, Manuel F.; UTRILLAB, José Rivera; POLO, Manuel Sánchez. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, p. 833-846, 2007.

DUFOUR, A.; GIRODS, P.; MASSON, E.; ROGAUME, Y. Rogaume; ZOULALIAN, A. Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution. **INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY**, v. 34, p. 1726-1734, 2009.

DUFOUR, Anthony; CASTRO-DÍAZ, Miguel; MARCHAL, Philippe; BROSSE, Nicolas; OLCESE, Roberto; BOUROUKA, Mohamed; SNAPE, Colin. In Situ Analysis of Biomass Pyrolysis by High Temperature Rheology in Relations with ¹H NMR. **Energy Fuels**, v. 26, p. 6432-6441, 2012.

ELLIOTT, Douglas C.; HART, Todd R.; NEUENSCHWANDER, Gary G.; ROTNESS, Leslie J.; ZACHER, Alan H.. Catalytic Hydroprocessing of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oil to Produce Hydrocarbon Products. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 28, n. 3, p. 441-449, 2009.

ENCINAR, J. M.; BELTRAN, F. J.; BERNALTE, A.; BIRO, A.; GONZALEZ, J. F. Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature. **Biomass and Bioenergy**, v. 11, n. 5, p. 397-409, 1996.

FONTS, Isabel; JUAN, Alfonso; GEA, Gloria; MURILLO, María B.; SÁNCHEZ, José L. Sewage Sludge Pyrolysis in Fluidized Bed, 1: Influence of Operational Conditions on the Product Distribution. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 5376–5385, 2008.

FU, Peng; HU, Song; XIANGA, Jun; LI, Peisheng; HUANGA, Dan; JIANGA, Long; ZHANGA, Anchao; ZHANGA, Junying. FTIR study of pyrolysis products evolving from typical agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, p. 117–123, 2010.

GARCIA, Lucía; FRENCH, Richard; CZERNIK, Stefan; CHORNET, Esteban Chornet. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition. **Applied Catalysis**, v. 201, p. 225-239, 2000.

GARCÍA-PEREZ, Manuel; CHAALA, Abdelkader; ROY, Christian. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. **JOURNAL of ANALYTICAL and APPLIED PYROLYSIS**, v. 65, p. 111-136, 2002.

GARCIA-PEREZ, Manuel; WANG, Xiao Shan; SHEN, Jun; RHODES, Martin J.; TIAN, Fujun; LEE, Woo-Jin; WU, Hongwei; LI, Chun-Zhu Li. Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass: Effect of Temperature on the Yield and Quality of Pyrolysis Products. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 1846-1854, 2008.

GONZÁLEZ, Juan F.; ROMÁN, Silvia; GONZÁLEZ-GARCÍA Carmen M.; NABAIS, J. M. Valente; ORTIZ, A. Luis. Porosity Development in Activated Carbons Prepared from Walnut Shells by Carbon Dioxide or Steam Activation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 7474–7481, 2009.

GORDINHO, Margarida Cintra. Do álcool ao etanol: trajetória única. Editora TERCEIRO NOME. 2010. Disponível em: <<http://sugarcane.org/resource-library/books/From%20Alcohol%20to%20Ethanol%20a%20Winning%20Trajectory.pdf>>. Acesso em: 18 ago. de 2015.

GRANATSTEIN, D.; KRUGER, C. E.; COLLINS, H.; GALINATO, S.; GARCIA-PEREZ, Manuel; YODER, Jonathan. Use of Biochar from the Pyrolysis of Waste

Organic Material as a Soil Amendment. Final project report. **Center for Sustaining Agriculture and Natural Resources**, Washington State University, Wenatchee, WA, 168 p., 2009.

GRANDA, Diana R.; MEJÍA, Amanda G.; JIMÉNEZ Gloria T. Utilización de residuos de plátano para la producción de metabolitos secundarios por fermentación en estado sólido con el hongo *Lentinus crinitus*. **VITAE - REVISTA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA FARMACÉUTICA**, v. 12, n.2, p. 13-20, 2005.

HAMEED, B.H.; DIN, A.T.M.; AHMAD, A.L.. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 819-825, 2007.

HARHOLT, Jesper; SUTTANGKAKUL, Anongpat; SCHELLER, Henrik Vibe. Biosynthesis of Pectin. **Plant Physiology**, v. 153, p. 384-39, 2010.

HU, Xun; MOURANT, Daniel; GUNAWAN, Richard; WU, Liping; WANG, Yi; LIEVENS, Caroline; LI, Chun-Zhu. Production of value-added chemicals from bio-oil via acid catalysis coupled with liquid-liquid extraction. **RSC Advances**, v. 2, p. 9366-9370, 2012.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

ISLAM, Mohammad Rofiqul; ISLAM, Nurul; ISLAM, Mohammad Nurul. Fixed bed pyrolysis of sugarcane bagasse for liquid. International Conference on Mechanical Engineering. Dhaka, Bangladesh, 2003.

JAYARAMAN, Kandasamy; GOKALP, Iskender. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of miscanthus and sewage sludge. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 83-91, 2015.

JIANG, Jianchun; XU, Junming; SONG, Zhanqian. Review of the direct thermochemical conversion of lignocellulosic biomass for liquid fuels. **Frontiers of Agricultural Science and Engineering**, v. 2, n. 1, p. 13-27, 2015.

KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C.. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd (II) from aqueous solution. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 471–478, 2003.

KERBAUY, Gilberto Barbante. **Fisiologia Vegetal**. 2. ed., Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 2012.

KUPPENS, Tom; VAN DAEL, Miet; VANREPELEN, Kenny; CARLEER, Robert; YPERMAN, Jan; SCHREURS, Sonja; VAN PASSEL, Steven. Techno-Economic Assessment of Pyrolysis Char Production and Application – A Review. **CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS**, v. 37, 2014.

LAIRD, David A.; BROWN, Robert C.; AMONETTE, James E. Amonette; LEHMANN, Johannes. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. **Biofuels Bioproducts & Biorefining**, v. 3, p. 547-562, 2009.

LEHTO, Jani; OASMAA, Anja; SOLANTAUSTA, Yrjö; KYTÖ, Matti; CHIARAMONTI, David. **Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils**. VTT TECHNOLOGY 87, 2013.

LI, S.; LYONS-HART, J.; BANYASZ, J. L.; SHAFER, K. H. Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis. **Fuel**, v. 80, p. 1809-1817, 2001.

LI, Shiguang; XU, Shaoping; LIU, Shuqin; YANG, Chen; LU, Qinghua. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. **Fuel Processing Technology**, v. 85, p. 1201-1211, 2004.

LIU, C. F.; SUN, R. C.; QIN, M. H.; ZHANG, A. P.; REN, J. L.; YE, J.; LUO, W.; CAO, Z. N. Succinoylation of sugarcane bagasse under ultrasound irradiation. **Bioresource Technology**, v. 99, 1465-1473, 2008.

LIU, Qian; WANG, Shurong; ZHENG, Yun; LUO, Zhongyang; CEN, Kefa. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, p. 170-177, 2008.

MAGRINI-BAIR, Kimberly A.; FOUST, Thomas D.; METELSKI, Peter D.; HETRICK, Casey; NIMLOS, Mark R. Nimlos. A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil. **Green Chemistry**, v. 16, 2014, p. 407-453.

MEIER, Dietrich; BELD, Bert van de; BRIDGWATER, Anthony V.; ELLIOT, Douglas C.; OASMAA, Anja; PRETO, Fernando. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 619-641, 2013.

MINKOVA, V.; RAZVIGOROVA, M.; BJORNBOOM, E; ZANZI, R.; BUDINOVA, T.; PETROV, N.. Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 70, p. 53-61, 2001.

MOHAN, Dinesh; Jr., Charles U. Pittman; STEELE, Philip H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 848-889, 2006.

MORAIS, Sérgio Antônio Lemos; NASCIMENTO, Evandro Afonso; MELO, Dárley Carrijo. Análise da madeira de pinus oocarpa Parte I – Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Sociedade de Investigações Florestais**, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.

MOREIRA, Eduardo Fernandes Pestana. Evolução e Perspectivas do Comércio Internacional de Açúcar e Alcool. Disponível em: <<http://www.eumed.net/tesis->

doctorales/2008/efpm/Brasil%20Producao%20e%20Regulacao%201930%201975.htm>
. Acesso em: 18 ago. de 2015.

MOTHÉ, Cheila G.; MIRANDA, Iara C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **J Therm Anal Calorim**, v. 97, p. 661-665, 2009.

MOURANT, Daniel; RIED, Bernard; RODRIGUE, Denis; YANG, Dian-Quing; ROY, Christian. Phenol-Formaldehyde-Pyrolytic Oil Resins for Wood Preservation: A Rheological Study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 1087-1094, 2007.

MULLEN, Charles A.; BOATENG, Akwasi A.; GOLDBERG, Neil M.; LIMA, Isabel M.; LAIRD, David A.; HICKS, Kevin B. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. **BIOMASS AND BIOENERGY**, v. 34, p. 67-74, 2010.

NETO, Isuir José Borges; ASSIS, Livia Mari; ROSSI, Luciano Fernando dos Santos. Liquefação termoquímica na presença de catalisador zeolítico para o tratamento de resíduo de vácuo de petróleo. 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS, 2005.

NOLTE, Michael W.; LIBERATORE, Matthew W. Viscosity of Biomass Pyrolysis Oils from Various Feedstocks. **Energy Fuels**, v. 24, p. 6601-6608, 2010.

NOVACANA. Carros flex já são a maioria na frota brasileira. Disponível em: <<http://www.novacana.com/n/etanol/carros/carros-flex-maioria-frota-brasileira-050813/>>. Acesso em: 31 ago. de 2015.

OASMAA, A.; KORHONEN, J.; KUOPPALA, E. An Approach for Stability Measurement of Wood-Based Fast Pyrolysis Bio-Oils. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 3307-3313, 2011.

OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; ARDIYANTI, A.; VENDERBOSCH, R. H.; HEERES, H. J. Characterization of Hydrotreated Fast Pyrolysis Liquids. **Energy & Fuels**. v. 24, p. 5264–5272, 2010a.

OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; GUST, S.; SOLANTAUSTA, Y. Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 1. Effect of Extractives on Phase Separation of Pyrolysis Liquids. **Energy & Fuels**. v. 17, n. 1, 2003.

OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; SOLANTAUSTA, Y. Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid. **Energy & Fuels**. v. 17, p. 433-443, 2003.

OASMAA, A.; PEACOCKE, C.; GUST, S.; MEIER, D.; McLELLAN, R. Norms and Standards for Pyrolysis Liquids. End-User Requirements and Specifications. **Energy & Fuels**, v. 19, No 5, p. 2155-2163, 2005.

OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; VESA, A.; KUOPPALA, E.; SIPILÄ, K.. Fast Pyrolysis Bio-Oils from Wood and Agricultural Residues. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 1380-1388, 2010b.

OASMAA, Anja; ELLIOT, Douglas C.; KORHONEN, Jaana. Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils. **Energy & fuels**, v. 24, p. 6548–6554, 2010c.

OASMAA, Anja.; PEACOCKE, Cordner. A guide to physical property characterization of biomass-derived fast pyrolysis liquids. **VTT PUBLICATIONS 450**, 2001.

OBERSTEINER, Eliane Yambanis. Cana-de-açúcar inicia colonização do Brasil. Disponível em: <<http://vestibular.uol.com.br/ultnot/resumos/ult2770u40.jhtm>>. Acesso em: 18 ago. de 2015.

OLIVEIRA, Graciete. Parede Celular. Disponível em: <<http://gracieteoliveira.pbworks.com/w/page/37258253/Parede%20celular>>. Acesso em: 11 nov. 2015.

OMONIYI, T.E.; OLORUNNISOLA A.O. Experimental Characterisation of Bagasse Biomass Material for Energy Production. **International Journal of Engineering and Technology**, v. 4, n. 10, 2014.

ONAY, Ozlem. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 523-531, 2007.

ONAY, Ozlem; KOCKAR, O. Mete. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. **Renewable Energy**, v. 28, p. 2417-2433, 2003.

PANDEY, Ashok; SOCCOL, Carlos R.; NIGAM, Poonam; SOCCOL Vanete T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 74, 2000, p. 69-80.

PARK, Hyun Ju; HEO, Hyeon Su; PARK, Young-Kwon; YIM, Jin-Heong; JEON, Jong-Ki; PARK, Junhong; RYU, Changkook; KIM, Seung-Soo. Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts. **Bioresource Technology**, v. 101, p. S83-S85, 2010.

PEREIRA, Paulo H. Fernandes; VOORWALD, Herman Cornelis Jacobus; CIOFFI, Maria Odila H.; MULINARI, Daniella Regina; LUZ, Sandra M.; SILVA, Maria Lucia Caetano Pinto. Sugarcane Bagasse Pulp and Bleaching: Thermal and Chemical Characterization. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 2471-2482, 2011.

PRAHAS, Devarly; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S.. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p. 32-42, 2008.

QI, Zhang; JIE, Chang; TIEJUN, Wang; YING, Xu. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 87-92, 2007.

RADLEIN, D. QUIGNARD, A. A Short Historical Review of Fast Pyrolysis of Biomass. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles**, v. 68, No. 4, p. 765-783, 2013.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHCHORN, S. E. **Biologia Vegetal**. 6^a ed. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro, 2001.

RIZZO, Andrea Maria; BETTUCCI, Lorenzo; MARSILI-LIBELLI, Ilaria; CHIARAMONTI, David. Effect of Feedstock Composition on Quality, Yield and Properties of Pyrolysis Oil from Three Microalgae Species. **CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS**, v. 37, 2014.

SAHAF, Amir; LABORIE, Marie-Pierre G.; ENGLUND, Karl; GARCIA-PEREZ, Manuel; MCDONALD, Armando G. Rheological Properties and Tunable Thermoplasticity of Phenolic Rich Fraction of Pyrolysis Bio-Oil. **Biomacromolecules**, v. 14, p. 1132-1139, 2013.

SANTANA, Miriam Ilza. Ciclo da Cana-de-açúcar. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/historia/ciclo-da-cana-de-acucar/>>. Acesso em: 18 ago. de 2015.

SANTOS, Hélio F. Análise conformacional de modelos de lignina. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 480-490, 2001.

SANTOS, Fernando A.; QUEIRÓZ, José H.; COLODETTE, Jorge L.; FERNANDES Sergio A.; GUIMARÃES, Valéria M.; REZENDE, Sebastião T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SEIXAS, Fernanda Lini. *Produção de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na clarificação da vinhaça*. Maringá: UEM, 2014. 175p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2014.

SENSÖZ, S.; ANGIN, D.; YORGUN, S. Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, p. 271-279, 2000.

SHEN, Jun; WANG Xiao-Shan; GARCIA-PEREZ, Manuel; MORANT, Daniel; RHODES, Martin J.; LI, Chun-Zhu. Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. **Fuel**, v. 88, p. 1810-1817, 2009.

SOLANTAUSTA, Y.; OASMAA, A.; SIPILÄ, K.; LINDFORS, C.; LEHTO, J.; AUTIO, J.; JOKELA, P.; ALIN, J.; HEISKANEN, J.. Bio-oil Production from Biomass: Steps toward Demonstration. **Energy & Fuels**, v. 26, p. 233-240, 2012.

SOUZA, Karina Ap. de Freitas Dias de; NEVES, Valdir Augusto. Experimentos de Bioquímica – Polissacarídeos. Disponível em: <http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/introducao_carboidratos/polissacarideos.htm>. Acesso em: 11 nov. 2015.

TAIZ, Lincoln; ZEIGER, Eduardo. **Fisiologia Vegetal**. 3. ed., Porto Alegre, Artmed, 2004.

TAIZ, Lincoln; ZEIGER, Eduardo. **Fisiologia Vegetal**. 5. ed., Porto Alegre, Artmed, 2013.

TALMADGE, Michael S.; BALDWIN, Robert M.; BIDDY, Mary J.; McCORMICK, Robert L.; BECKHAM, Gregg T.; FERGUSON, Glen A.; CZERNIK, Stefan; MAGRINI-BAIR, Kimberly A.; FOUST, Thomas D.; METELSKI, Peter D.; HETRICK, Casey; NIMLOS, Mark R. A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil. **Green Chemistry**, v. 16, p. 407-453, 2014.

TANGSATHITKULCHAI, Chaiyot; WEERACHANCHAI, Piyarat; TANGSATHITKULCHAI, Malee. Rheology and fuel properties of slurries of char and bio-oil derived from slow pyrolysis of cassava pulp residue and palm shell. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 29, n. 12, p. 1713-1721, 2012.

TAO, Ling; ZHAO, Guang-Bo; QIAN, Juan; QIN, Yu-kun. TG-FTIR characterization of pyrolysis of waste mixtures of paint and tar slag. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 754-761, 2010.

TONISSI, Rafael Henrique de; GOES, Buschinelli; LIMA, Hellen Leles. **Técnicas laboratoriais na análise de alimentos**. Dourados, MS: Ed. UFGD, 2010.

TSAI, W. T.; CHANG, C. Y.; LIN, M. C.; CHIEN, S. F.; SUN, H. F.; HSIEH, M. F.. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation. **Chemosphere**, v. 45, p. 51-58, 2001.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS**, v. 76, p. 230-237, 2006.

UDOP (União dos Produtores de Bioenergia). A História da Cana-de-açúcar – Da Antiguidade aos Dias Atuais. Disponível em: <<http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=993>>. Acesso em: 18 ago. de 2015a.

UDOP (União dos Produtores de Bioenergia). A história do álcool brasileiro. Disponível em: <<http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=26692>>. Acesso em: 18 ago. de 2015b.

UDOP (União dos Produtores de Bioenergia). Boletim de Conjuntura Energética. 2014. Disponível em: <http://www.udop.com.br/download/estatistica/biomassa/2014_balanco_bagaco_cana_uso_energetico.pdf>. Acesso em: 2 jun. de 2015c.

UNICA (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR). UNICADATA. PRODUÇÃO. HISTÓRICO DE PRODUÇÃO E MOAGEM. ÁREA TOTAL POR ESTADO. Área Plantada com cana-de-açúcar, 2015 – 2015. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-area-ibge.php?idMn=33&tipoHistorico=5&acao=visualizar&idTabela=1613&produto=%C3%81rea+Plantada&anoIni=2015&anoFim=2015&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO%2CAM%2CAC%2CRR>>. Acesso em: 23 jan. 2016a.

UNICA (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR). UNICADATA. PRODUÇÃO. HISTÓRICO DE PRODUÇÃO E MOAGEM. POR SAFRA. Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol - safra 2014/2015. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&acao=visualizar&idTabela=1617&safra=2014%2F2015&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO%2CAM%2CAC%2CRR>>. Acesso em: 23 jan. 2016b.

VALLIYAPPAN, T.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gás. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4476-4483, 2008.

VASSILEV, Stanislav V.; BAXTER, David; ANDERSEN, Lars K.; VASSILEVA, Christina G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, 2010, p. 913–933.

VASSILEV, Stanislav V.; BAXTER, David; ANDERSEN, Lars K.; VASSILEVA, Christina G; MORGAN, Trevor J. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, v. 94, 2012, p. 1–33.

VENDERBOSCH, R.H.; ARDIYANTI, A.R.; WILDSCHUT, J.; OASMAA, A.; HEERES, H.J. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. **Society of Chemical Industry**, v. 85, p. 674-686, 2010.

VENDERBOSCH, R.H.; HEERES, H.J. Pyrolysis Oil Stabilisation by Catalytic Hydrotreatment. **Biofuel's Engineering Process Technology**, p. 385-410, 2011.

VERMA, M.; GODBOUT, S.; BRAR, S. K.; SOLOMATNIKOVA, O. Solomatnikova; LEMAY, S. P.; LAROUCHEL, J. P. Biofuels Production from Biomass by Thermochemical Conversion Technologies. **International Journal of Chemical Engineering**, 2012.

VIERA, Rose G.P.; FILHO, Guimes Rodrigues; ASSUNÇÃO, Rosana M.N. de; MEIRELES, Carla da S.; VIEIRA, Júlia G.; OLIVEIRA, Grasielle S. de. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 182–189, 2007.

XIU, Shuangning; SHAHBAZI, Abolghasem. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4406-4414, 2012.

WANG, Zhaoxiang; PAN, Yue; DONG, Ting; ZHU, Xifeng; KAN, Tao; YUAN, Lixia; TORIMOTO, Youshifumi; SADAKATA, Masayoshi; LI, Quanxin. Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7-O⁻-based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 320, p. 24–34, 2007.

WILLIAMS, Paul T.; BESLER, Serpil. The Influence of Temperature and Heating Rate on the Slow Pyrolysis of Biomass. **Renewable Energy**, v. 7, n. 3, p. 233-250, 1996.

WRIGHT, Mark M.; SATRIO, Justinus A.; BROWN, Robert C.; DAUGAARD, Daren E.; HSU, David D. **Techno-Economic Analysis of Biomass Fast Pyrolysis to Transportation Fuels**. NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, 2010.

YAN, Feng; LUO, Si-yi; HU, Zhi-quan; XIAO, Bo; CHENG, Gong. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of char from biomass fast pyrolysis in a fixed-bed reactor: Influence of temperature and steam on hydrogen yield and syngas composition. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5633-5637, 2010.

YANG, Haiping; YAN, Rong; CHEN, Hanping; LEE, Dong Ho; LIANG, David Tee; ZHENG, Chuguang. Mechanism of Palm Oil Waste Pyrolysis in a Packed Bed. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 1321-1328, 2006.

YANG, Haiping; YAN, Rong; CHEN, Hanping; LEE, Dong Ho; ZHENG, Chuguang. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

YODER, Jonathan; GALINATO, Suzette; GRANATSTEIN, David; GARCIA-PÉREZ, Manuel. Economic tradeoff between biochar and bio-oil production via pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 1851-1862, 2011.

ZHANG, Le; SHEN, Chenjie; LIU, Ronghou. GC-MS and FT-IR analysis of the bio-oil with addition of ethyl acetate during storage. **frontiers in ENERGY RESEARCH**, v. 2, art. 3, 2014.

ZHANG, Yi; CHEN, Deng-yu; ZHANG, Dong; ZHU, Xi-feng. TG-FTIR analysis of bio-oil and its pyrolysis/gasification Property. **JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**, v. 40, Issue 10, p. 1194-1199, 2012.

ZHOU, Leiyu; YANG, Hongmin; WU, Hao; WANG, Meng; CHENG, Daqian. Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 385-391, 2013.

ZHU, H. M.; YAN, J. H.; JIANG, X. G.; LAI, Y. E.; CEN, K. F. Study on pyrolysis of typical medical waste materials by using TG-FTIR analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 670-676, 2008.

APÊNDICES

APÊNDICE A - 1: Resultados do Efeito da Temperatura no Rendimento dos Produtos da Pirólise.

Ordem do Experimento	Temperatura (°C)	Bagaço (g)	Carvão (g)	Bio-óleo (g)	Gases (g)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Gases (%)
1	700	47,3	10,3	25,0	12,0	21,78	52,85	25,37
2	550	47,4	12,5	25,1	9,8	26,37	52,95	20,68
3	650	47,2	10,6	25,7	10,9	22,46	54,36	23,18
4	600	47,5	11,7	25,3	10,5	24,63	53,26	22,11
5	500	47,3	13,4	24,0	9,9	28,33	50,74	20,93
6	400	47,4	17,9	21,1	8,4	37,76	44,49	17,74
7	450	47,0	14,4	23,8	8,8	30,64	50,64	18,72
8	700	47,5	10,6	25,2	11,7	22,32	53,05	24,63
9	400	47,9	18,2	21,6	8,1	38,00	45,07	16,93
10	550	47,3	12,3	24,9	10,1	26,00	52,64	21,35
11	650	47,8	11,9	24,7	11,2	24,90	51,67	23,43
12	500	47,3	13,6	24,3	9,4	28,75	51,33	19,92
13	600	47,1	12,2	25,2	9,7	25,90	53,50	20,59
14	450	47,4	14,1	23,9	9,4	29,75	50,42	19,83
15	450	47,3	14,6	23,8	8,9	30,87	50,32	18,82
16	550	46,7	12,0	24,0	10,7	25,70	51,37	22,93
17	650	47,7	11,4	25,3	11,0	23,90	53,04	23,06
18	500	47,4	13,3	24,5	9,6	28,06	51,69	20,25
19	700	47,8	10,7	25,0	12,1	22,38	52,30	25,31
20	400	47,5	17,9	21,3	8,3	37,68	44,84	17,47
21	600	47,5	12,1	25,9	9,5	25,47	54,48	20,04

APÊNDICE A - 2: Resultados do Efeito do Tamanho das Partículas no Rendimento dos Produtos da Pirólise.

Ordem do Experimento	Tamanho de Partículas (mm)	Bagaço (g)	Carvão (g)	Bio-óleo (g)	Gases (g)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Gases (%)
1	0,5-1,0	47,5	11,7	25,3	10,5	24,63	53,26	22,11
2	0,5-1,0	47,1	12,2	25,2	9,7	25,90	53,50	20,59
3	0,5-1,0	47,5	12,1	25,9	9,5	25,47	54,48	20,04
4	1,0-1,41	36,7	8,7	19,6	8,4	23,71	53,41	22,89
5	<0,5	53,8	16,9	25,3	11,6	31,34	47,09	21,57
6	1,0-1,41	37,5	8,5	19,8	9,2	22,67	52,80	24,53
7	<0,5	54,2	16,8	26,0	11,4	31,07	47,88	21,05
8	<0,5	54,5	17,3	25,7	11,5	31,74	47,16	21,10
9	1,0-1,41	37,4	9,3	19,1	9,0	24,87	51,07	24,06

APÊNDICE A - 3: Resultados do Efeito da Taxa de Aquecimento no Rendimento dos Produtos da Pirólise.

Ordem do Experimento	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Bagaço (g)	Carvão (g)	Bio-óleo (g)	Gases (g)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Gases (%)
1	10	47,5	11,8	25,3	10,4	24,84	53,26	21,89
2	10	47,1	12,2	25,2	9,7	25,90	53,50	20,59
3	10	47,5	12,1	25,9	9,5	25,47	54,48	20,04
4	15	47,4	12,6	25,7	9,1	26,58	54,22	19,20
5	5	47,4	11,7	24,6	11,1	24,68	51,90	23,42
6	5	47,4	12,0	24,0	11,4	25,32	50,63	24,05
7	15	47,1	12,8	25,6	8,7	27,18	54,35	18,47
8	5	47,7	12,2	24,4	11,1	25,58	51,15	23,27
9	15	47,5	12,6	25,4	9,5	26,53	53,47	20,00

APÊNDICE A - 4: Resultados do Efeito da Vazão de Nitrogênio no Rendimento dos Produtos da Pirólise.

Ordem do Experimento	Vazão de Nitrogênio (mL/min)	Bagaço (g)	Carvão (g)	Bio-óleo (g)	Gases (g)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Gases (%)
1	200	47,4	12,6	25,7	9,1	26,58	54,22	19,20
2	200	47,1	12,8	25,6	8,7	27,18	54,35	18,47
3	200	47,5	12,6	25,4	9,5	26,53	53,47	20,00
4	100	48,6	11,8	26,1	10,7	24,28	53,70	22,02
5	50	48,0	11,0	25,6	11,4	22,92	53,33	23,75
6	50	46,9	11,1	24,8	11,0	23,67	52,88	23,45
7	100	47,0	11,1	25,1	10,8	23,62	53,40	22,98
8	50	47,6	10,7	25,5	11,4	22,48	53,57	23,95
9	100	47,7	11,9	25,7	10,1	24,95	53,88	21,17

APÊNDICE B - 1: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Temperatura no Rendimento Mássico de Carvão.

Antes da realização da ANOVA as pressuposições do modelo de análise foram avaliadas e a partir da Figura 92 (construída por meio dos resultados expressos na tabela do APÊNDICE A - 1) pode-se concluir que:

- Apesar do Gráfico de Resíduos vs Ordem de Coleta mostrar uma região (6^a à 10^a coleta) que violaria a suposição de independência dos erros, o restante dos experimentos (que possuem um perfil convincentemente aleatório) juntamente com a observação do Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados e considerando que os experimentos são balanceados, é suficiente para a afirmação de que os resíduos estão dispostos de forma aleatorizada;
- A média zero dos erros pode ser notada a partir do Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados;
- Como pode ser visto no Gráfico de Probabilidade Normal e no Histograma, os erros estão normalmente distribuídos;
- Os testes de Levene (Desvio Absoluto e Desvio Quadrado) e de Brown-Forsythe (Tabela 41) mostraram que há homogeneidade da variância para todos os níveis de temperatura. Por meio da Tabela 41 é possível notar que dois dos testes (Desvio Absoluto de Levene e Brown-Forsythe) confirmam a igualdade das variâncias enquanto o teste do Desvio Quadrado de Levene afirma o contrário. Com estes resultados é possível concluir que as variâncias das populações não são significativamente diferentes, pois dois testes confirmam isso e o teste que diz o contrário possui um Valor-p de 0,049 que é muito próximo do nível de significância assumido (0,05).

Tabela 41: Testes de igualdade de variância para o rendimento do bio-óleo em função da temperatura com nível de significância de 0,05.

Teste		GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Desvio Absoluto de Levene	Modelo	6	1,10089	0,18348	2,11739	0,11611	Variância Homogênea
	Erro	14	1,21317	0,08666			
Desvio Quadrado de Levene	Modelo	6	2,12824	0,35471	2,87035	0,04877	Variâncias Diferentes
	Erro	14	1,73006	0,12358			
Brown-Forsythe	Modelo	6	0,99297	0,16549	1,03289	0,44470	Variância Homogênea
	Erro	14	2,24314	0,16022			

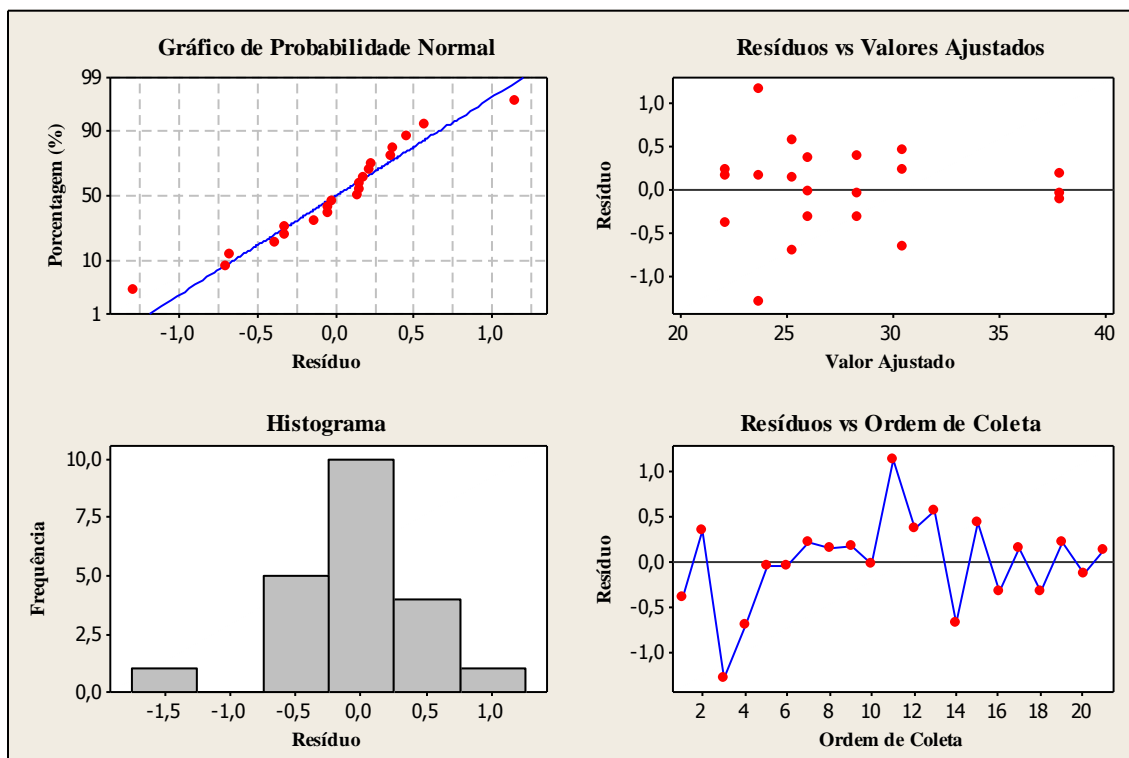


Figura 92: Comportamento dos Resíduos para o rendimento do carvão em função do fator temperatura.

Contudo, os pressupostos para a validação da utilização do modelo estatístico de efeitos (ANOVA) foram positivos para a aceitação deste teste como exato para avaliar a diferença entre as médias dos resultados dos rendimentos mássicos de carvão em função dos níveis de temperatura empregados.

APÊNDICE B - 2: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Temperatura no Rendimento Mássico do Bio-óleo.

Antes da realização da ANOVA as pressuposições do modelo de análise foram avaliadas e a partir da Figura 93 (construída por meio dos resultados expressos na tabela do APÊNDICE A - 1) pode-se concluir que:

- A observação do Gráfico de Resíduos vs Ordem de Coleta juntamente com o Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados e considerando que os experimentos são balanceados, é suficiente para a afirmação de que os erros são independentes e estão dispostos de forma aleatorizada;
- A média zero dos erros pode ser notada a partir do Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados.
- Como pode ser visto no Gráfico de Probabilidade Normal e no Histograma, os erros estão normalmente distribuídos;
- Os testes de Levene (Desvio Absoluto e Desvio Quadrado) e de Brown-Forsythe (Tabela 42) mostraram que há homogeneidade da variância para todos os patamares de temperatura a um nível de significância de 0,05.

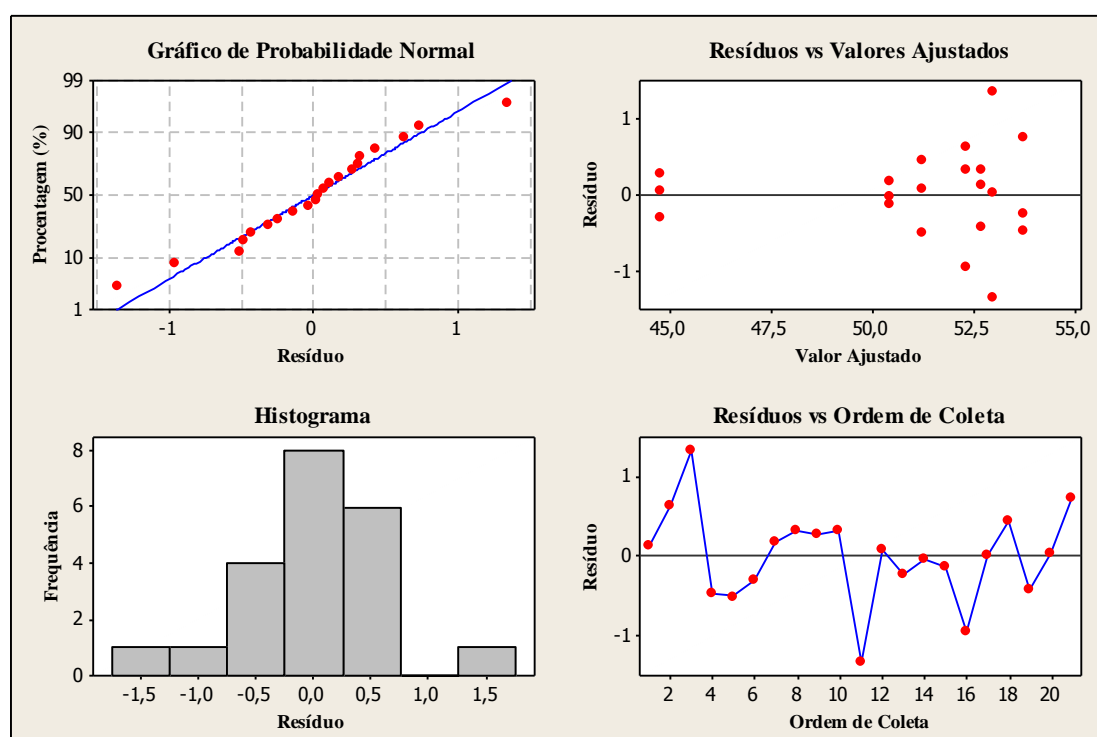


Figura 93: Comportamento dos Resíduos para o rendimento do bio-óleo em função do fator temperatura.

Tabela 42: Testes de igualdade de variância para o rendimento do bio-óleo em função da temperatura com nível de significância de 0,05.

Teste		GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Desvio Absoluto de Levene	Modelo	6	1,32451	0,22075	1,80538	0,16984	Variância Homogênea
	Erro	14	1,71184	0,12227			
Desvio Quadrado de Levene	Modelo	6	3,13956	0,52326	2,72632	0,05723	Variância Homogênea
	Erro	14	2,68701	0,19193			
Brown-Forsythe	Modelo	6	1,25955	0,20993	0,96957	0,48014	Variância Homogênea
	Erro	14	3,03119	0,21651			

Contudo, os pressupostos para a validação da utilização do modelo estatístico de efeitos (ANOVA) foram positivos para a aceitação deste teste como exato para avaliar a diferença entre as médias dos resultados dos rendimentos mássicos de bio-óleo em função dos níveis de temperatura empregados.

APÊNDICE B - 3: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Temperatura no Rendimento Mássico dos Gases de Pirólise.

Antes da realização da ANOVA as pressuposições do modelo de análise foram avaliadas e a partir da Figura 94 (construída por meio dos resultados expressos na tabela do APÊNDICE A - 1) pode-se concluir que:

- A observação do Gráfico de Resíduos vs Ordem de Coleta juntamente com o Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados e considerando que os experimentos são balanceados, é suficiente para a afirmação de que os erros são independentes e estão dispostos de forma aleatorizada;
- A média zero dos erros pode ser notada a partir do Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados.
- Como pode ser visto no Gráfico de Probabilidade Normal e no Histograma, os erros estão normalmente distribuídos;
- Os testes de Levene (Desvio Absoluto e Desvio Quadrado) e de Brown-Forsythe (Tabela 43) mostraram que há homogeneidade da variância para todos os patamares de temperatura a um nível de significância de 0,05.

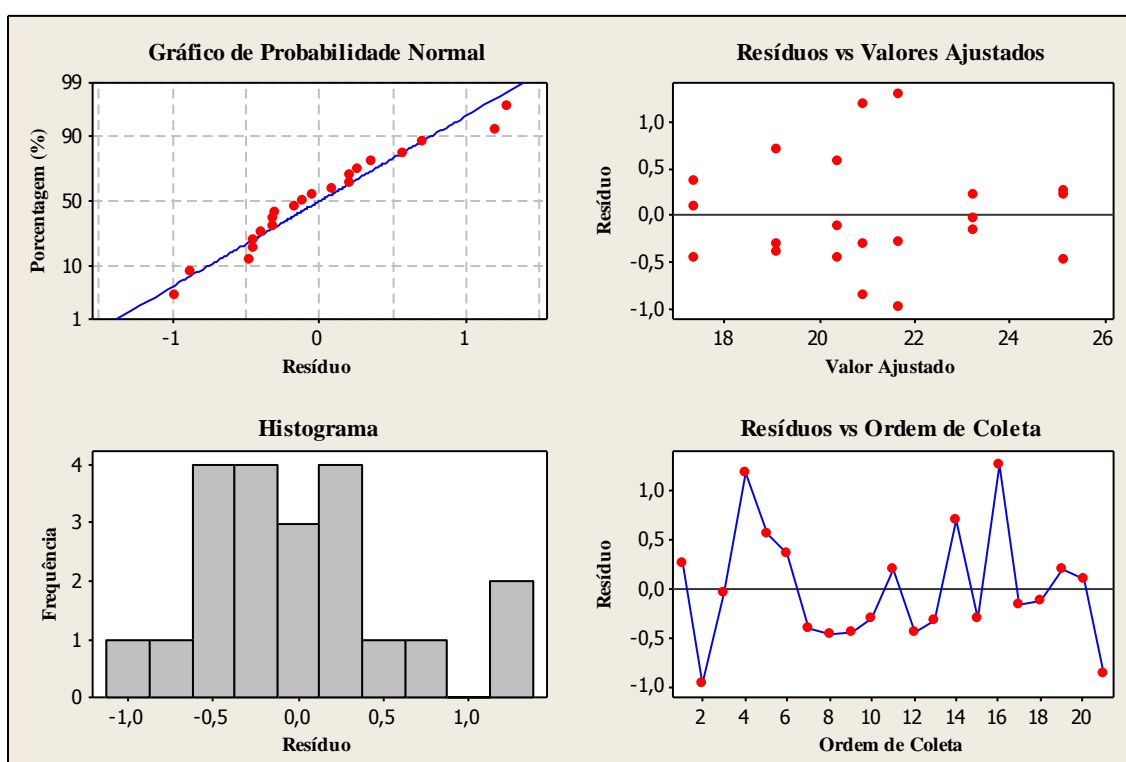


Figura 94: Comportamento dos Resíduos para o rendimento dos gases de pirólise em função do fator temperatura.

Tabela 43: Testes de igualdade de variância para o rendimento em gases em função da temperatura com nível de significância de 0,05.

Teste		GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Desvio Absoluto de Levene	Modelo	6	1,26847	0,21141	2,44050	0,07928	Variância Homogênea
	Erro	14	1,21277	0,08663			
Desvio Quadrado de Levene	Modelo	6	2,16525	0,36087	2,24333	0,09991	Variância Homogênea
	Erro	14	2,25211	0,16087			
Brown-Forsythe	Modelo	6	0,98691	0,16449	0,61382	0,71611	Variância Homogênea
	Erro	14	3,75155	0,26797			

Contudo, os pressupostos para a validação da utilização do modelo estatístico de efeitos (ANOVA) foram positivos para a aceitação deste teste como exato para avaliar a diferença entre as médias dos resultados dos rendimentos mássicos de gases de pirólise em função dos níveis de temperatura empregados.

APÊNDICE B - 4: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos do Tamanho de Partículas no Rendimento Mássico do Carvão.

Antes da realização da ANOVA as pressuposições do modelo de análise foram avaliadas e a partir da Figura 95 (construída por meio dos resultados expressos na tabela do APÊNDICE A - 2) pode-se concluir que:

- A observação do Gráfico de Resíduos vs Ordem de Coleta juntamente com o Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados e considerando que os experimentos são balanceados, é suficiente para a afirmação de que os erros são independentes e estão dispostos de forma aleatorizada;
- A média zero dos erros pode ser notada a partir do Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados.
- Como pode ser visto no Gráfico de Probabilidade Normal e no Histograma, os erros estão normalmente distribuídos;
- Os testes de Levene (Desvio Absoluto e Desvio Quadrado) e de Brown-Forsythe (Tabela 44) mostraram que há homogeneidade da variância para todos os patamares de tamanho de partículas a um nível de significância de 0,05.

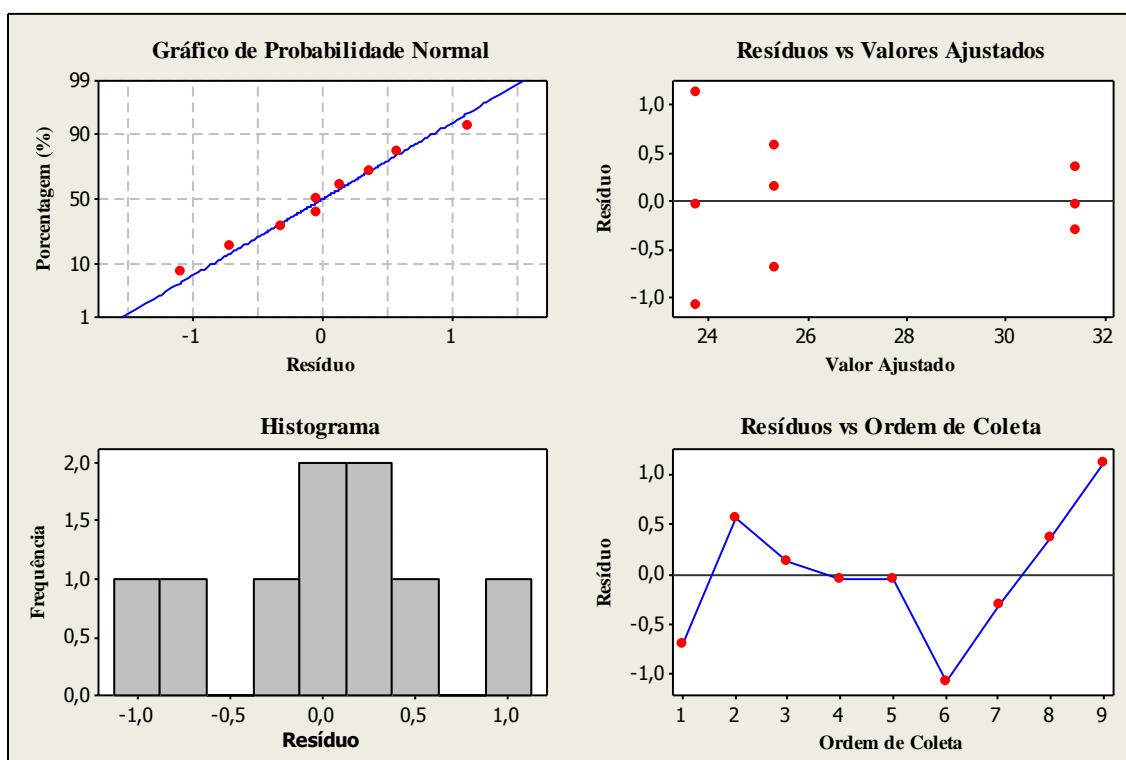


Figura 95: Comportamento dos Resíduos para o rendimento do carvão em função do fator tamanho de partículas.

Tabela 44: Testes de igualdade de variância para o rendimento em carvão em função do tamanho de partículas com nível de significância de 0,05.

Teste		GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Desvio Absoluto de Levene	Modelo	2	0,38751	0,19376	1,18463	0,36846	Variância Homogênea
	Erro	6	0,98135	0,16356			
Desvio Quadrado de Levene	Modelo	2	0,85423	0,42711	2,32411	0,17891	Variância Homogênea
	Erro	6	1,10265	0,18378			
Brown-Forsythe	Modelo	2	0,39448	0,19724	0,94464	0,43989	Variância Homogênea
	Erro	6	1,25277	0,20880			

Contudo, os pressupostos para a validação da utilização do modelo estatístico de efeitos (ANOVA) foram positivos para a aceitação deste teste como exato para avaliar a diferença entre as médias dos resultados dos rendimentos mássicos de carvão em função dos níveis de tamanho de partículas empregados.

APÊNDICE B - 5: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos do Tamanho de Partículas no Rendimento Mássico do Bio-óleo.

Antes da realização da ANOVA as pressuposições do modelo de análise foram avaliadas e a partir da Figura 96 (construída por meio dos resultados expressos na tabela do APÊNDICE A - 2) pode-se concluir que:

- A observação do Gráfico de Resíduos vs Ordem de Coleta juntamente com o Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados e considerando que os experimentos são balanceados, é suficiente para a afirmação de que os erros são independentes e estão dispostos de forma aleatorizada;
- A média zero dos erros pode ser notada a partir do Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados.
- Como pode ser visto no Gráfico de Probabilidade Normal e no Histograma, os erros estão normalmente distribuídos;
- Os testes de Levene (Desvio Absoluto e Desvio Quadrado) e de Brown-Forsythe (Tabela 45) mostraram que há homogeneidade da variância para todos os patamares de tamanho de partículas a um nível de significância de 0,05.

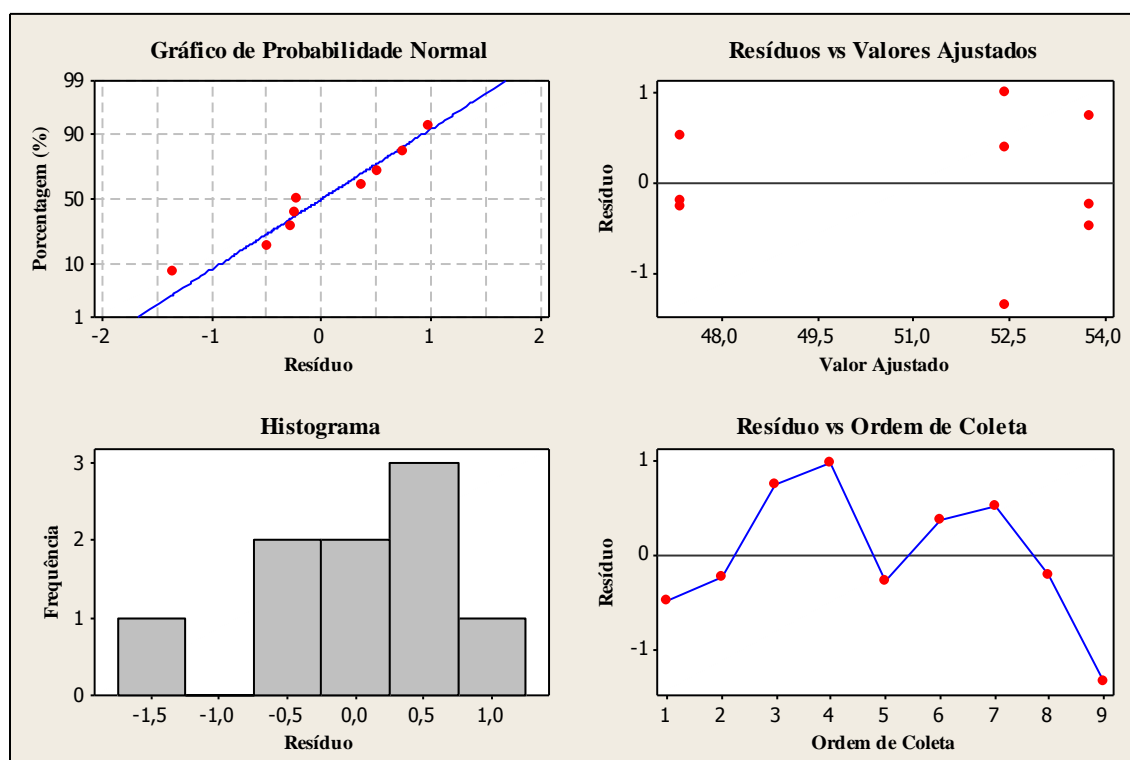


Figura 96: Comportamento dos Resíduos para o rendimento do bio-óleo em função do fator tamanho de partículas.

Tabela 45: Testes de igualdade de variância para o rendimento em bio-óleo em função do tamanho de partículas com nível de significância de 0,05.

Teste		GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Desvio Absoluto de Levene	Modelo	2	0,51697	0,25848	2,37451	0,17392	Variância Homogênea
	Erro	6	0,65314	0,10886			
Desvio Quadrado de Levene	Modelo	2	1,24027	0,62014	2,35157	0,17616	Variância Homogênea
	Erro	6	1,58226	0,26371			
Brown-Forsythe	Modelo	2	0,42462	0,21231	0,53396	0,61176	Variância Homogênea
	Erro	6	2,38567	0,39761			

Contudo, os pressupostos para a validação da utilização do modelo estatístico de efeitos (ANOVA) foram positivos para a aceitação deste teste como exato para avaliar a diferença entre as médias dos resultados dos rendimentos mássicos do bio-óleo em função dos níveis de tamanho de partículas empregados.

APÊNDICE B - 6: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos do Tamanho de Partículas no Rendimento Mássico dos Gases.

Antes da realização da ANOVA as pressuposições do modelo de análise foram avaliadas e a partir da Figura 97 (construída por meio dos resultados expressos na tabela do APÊNDICE A - 2) pode-se concluir que:

- A observação do Gráfico de Resíduos vs Ordem de Coleta juntamente com o Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados e considerando que os experimentos são balanceados, é suficiente para a afirmação de que os erros são independentes e estão dispostos de forma aleatorizada;
- A média zero dos erros pode ser notada a partir do Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados.
- Como pode ser visto no Gráfico de Probabilidade Normal e no Histograma, os erros estão normalmente distribuídos;
- Os testes de Levene (Desvio Absoluto e Desvio Quadrado) e de Brown-Forsythe (Tabela 46) mostraram que há homogeneidade da variância para todos os patamares de tamanho de partículas a um nível de significância de 0,05.

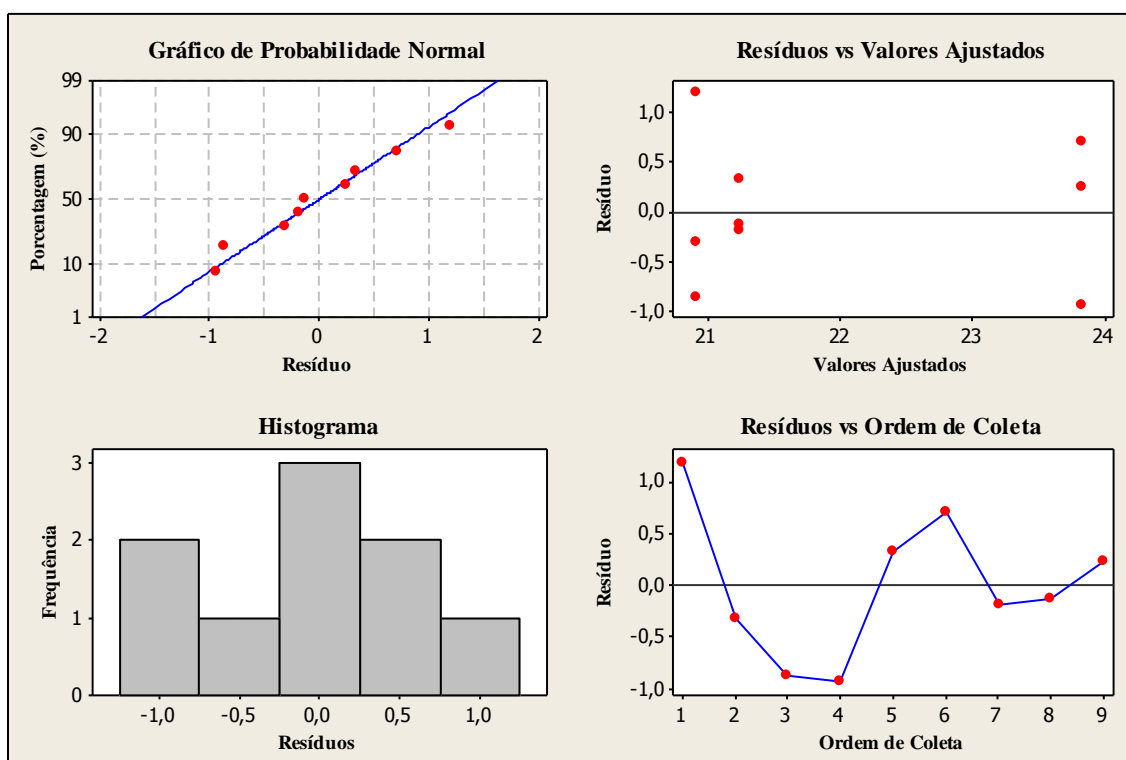


Figura 97: Comportamento dos Resíduos para o rendimento dos gases de pirólise em função do fator tamanho de partículas.

Tabela 46: Testes de igualdade de variância para o rendimento em gases em função do tamanho de partículas com nível de significância de 0,05.

Teste		GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Desvio Absoluto de Levene	Modelo	2	0,52366	0,26183	2,35909	0,17542	Variância Homogênea
	Erro	6	0,66593	0,11099			
Desvio Quadrado de Levene	Modelo	2	0,75712	0,37856	1,86817	0,23403	Variância Homogênea
	Erro	6	1,21581	0,20264			
Brown-Forsythe	Modelo	2	0,42465	0,21233	0,63635	0,56152	Variância Homogênea
	Erro	6	2,00197	0,33366			

Contudo, os pressupostos para a validação da utilização do modelo estatístico de efeitos (ANOVA) foram positivos para a aceitação deste teste como exato para avaliar a diferença entre as médias dos resultados dos rendimentos mássicos dos gases em função dos níveis de tamanho de partículas empregados.

APÊNDICE B - 7: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Taxa de Aquecimento no Rendimento Mássico do Carvão.

Antes da realização da ANOVA as pressuposições do modelo de análise foram avaliadas e a partir da Figura 98 (construída por meio dos resultados expressos na tabela do APÊNDICE A - 3) pode-se concluir que:

- A observação do Gráfico de Resíduos vs Ordem de Coleta juntamente com o Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados e considerando que os experimentos são balanceados, é suficiente para a afirmação de que os erros são independentes e estão dispostos de forma aleatorizada;
- A média zero dos erros pode ser notada a partir do Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados.
- Embora a estrutura apresentada no Histograma não revele a normalidade dos resíduos, o Gráfico de Probabilidade Normal revela;
- Os testes de Levene (Desvio Absoluto e Desvio Quadrado) e de Brown-Forsythe (Tabela 47) mostraram que há homogeneidade da variância para todos os patamares de tamanho de partículas a um nível de significância de 0,05.

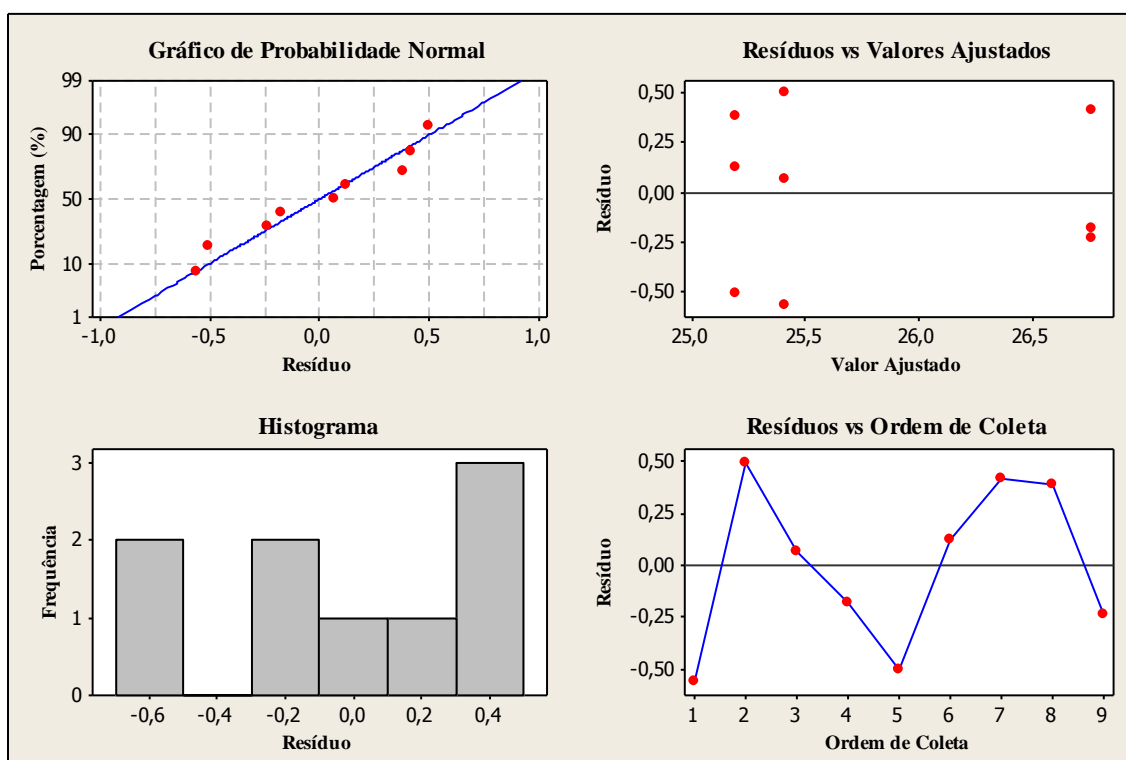


Figura 98: Comportamento dos Resíduos para o rendimento carvão em função do fator taxa de aquecimento.

Tabela 47: Testes de igualdade de variância para o rendimento em carvão em função da taxa de aquecimento com nível de significância de 0,05.

Teste		GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Desvio Absoluto de Levene	Modelo	2	0,01520	0,00760	0,18090	0,83891	Variância Homogênea
	Erro	6	0,25203	0,04200			
Desvio Quadrado de Levene	Modelo	2	0,01598	0,00799	0,50546	0,62680	Variância Homogênea
	Erro	6	0,09482	0,01580			
Brown-Forsythe	Modelo	2	0,02838	0,01419	0,13613	0,87535	Variância Homogênea
	Erro	6	0,62545	0,10424			

Contudo, os pressupostos para a validação da utilização do modelo estatístico de efeitos (ANOVA) foram positivos para a aceitação deste teste como exato para avaliar a diferença entre as médias dos resultados dos rendimentos mássicos de carvão em função da taxa de aquecimento do reator.

APÊNDICE B - 8: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Taxa de Aquecimento no Rendimento Mássico do Bio-óleo.

Antes da realização da ANOVA as pressuposições do modelo de análise foram avaliadas e a partir da Figura 99 (construída por meio dos resultados expressos na tabela do APÊNDICE A - 3) pode-se concluir que:

- A observação do Gráfico de Resíduos vs Ordem de Coleta juntamente com o Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados e considerando que os experimentos são balanceados, é suficiente para a afirmação de que os erros são independentes e estão dispostos de forma aleatorizada;
- A média zero dos erros pode ser notada a partir do Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados.
- Embora a estrutura apresentada no Histograma não revele a normalidade dos resíduos, o Gráfico de Probabilidade Normal revela;
- Os testes de Levene (Desvio Absoluto e Desvio Quadrado) e de Brown-Forsythe (Tabela 48) mostraram que há homogeneidade da variância para todos os patamares de tamanho de partículas a um nível de significância de 0,05.

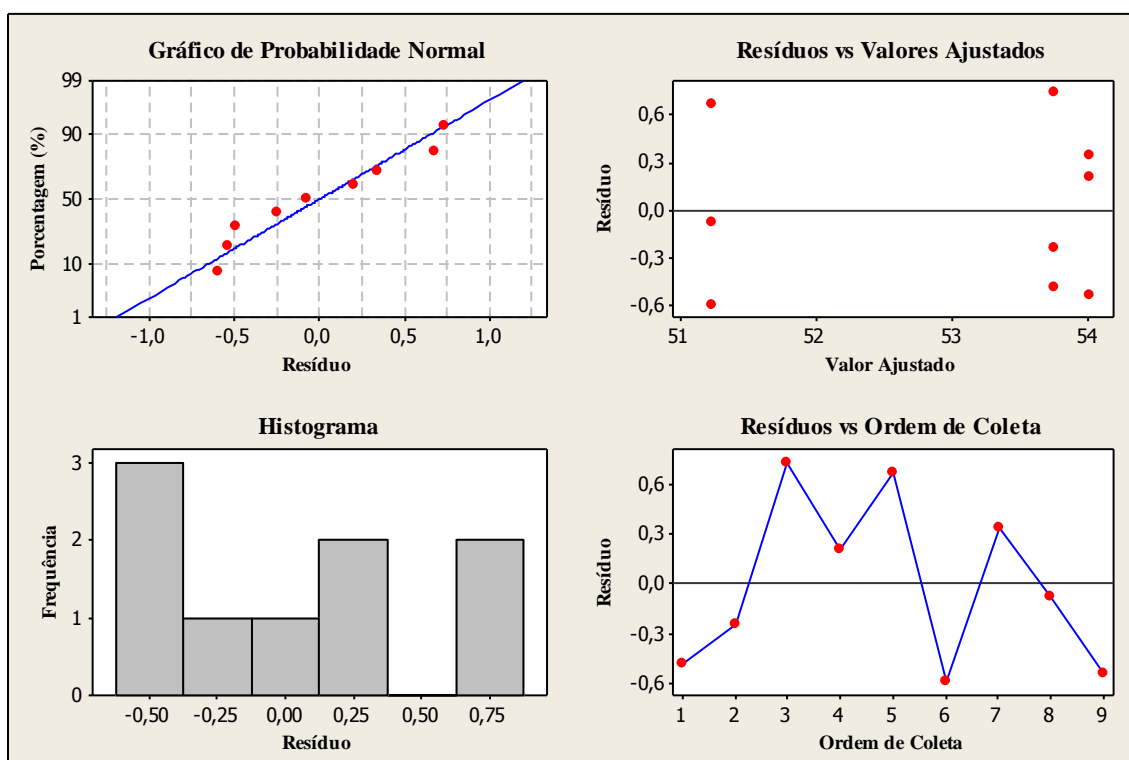


Figura 99: Comportamento dos Resíduos para o rendimento em bio-óleo em função do fator taxa de aquecimento.

Tabela 48: Testes de igualdade de variância para o rendimento em bio-óleo em função da taxa de aquecimento com nível de significância de 0,05.

Teste		GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Desvio Absoluto de Levene	Modelo	2	0,02567	0,01283	0,19920	0,82459	Variância Homogênea
	Erro	6	0,38652	0,06442			
Desvio Quadrado de Levene	Modelo	2	0,03132	0,01566	0,36194	0,71055	Variância Homogênea
	Erro	6	0,25956	0,04326			
Brown-Forsythe	Modelo	2	0,02989	0,01494	0,07921	0,92479	Variância Homogênea
	Erro	6	1,13192	0,18865			

Contudo, os pressupostos para a validação da utilização do modelo estatístico de efeitos (ANOVA) foram positivos para a aceitação deste teste como exato para avaliar a diferença entre as médias dos resultados dos rendimentos mássicos de bio-óleo em função da taxa de aquecimento do reator.

APÊNDICE B - 9: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Taxa de Aquecimento no Rendimento Mássico dos Gases.

Antes da realização da ANOVA as pressuposições do modelo de análise foram avaliadas e a partir da Figura 100 (construída por meio dos resultados expressos na tabela do APÊNDICE A - 3) pode-se concluir que:

- A observação do Gráfico de Resíduos vs Ordem de Coleta juntamente com a consideração de que os experimentos são balanceados, é suficiente para a afirmação de que os erros são independentes e estão dispostos de forma aleatorizada;
- A média zero dos erros pode ser notada a partir do Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados.
- Embora a estrutura apresentada no Histograma não revele a normalidade dos resíduos, o Gráfico de Probabilidade Normal revela;
- Os testes de Levene (Desvio Absoluto e Desvio Quadrado) e de Brown-Forsythe (Tabela 49) mostraram que há homogeneidade da variância para todos os patamares de tamanho de partículas a um nível de significância de 0,05.

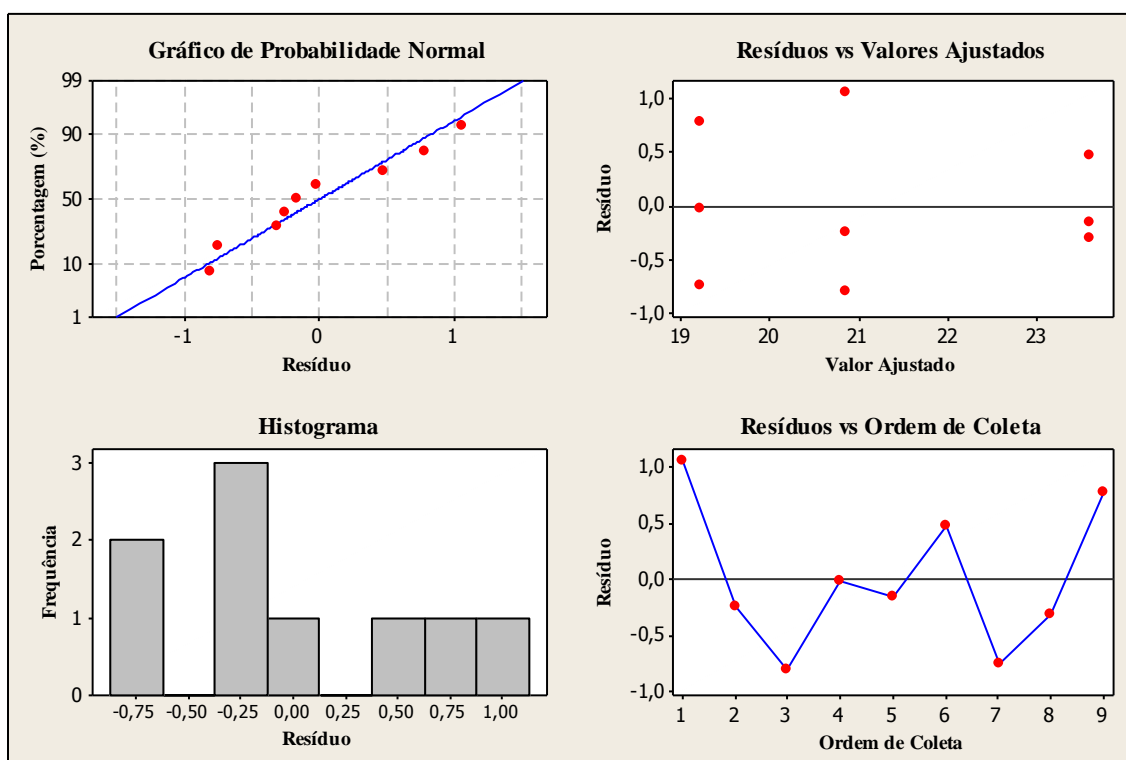


Figura 100: Comportamento dos Resíduos para o rendimento em gases em função do fator taxa de aquecimento.

Tabela 49: Testes de igualdade de variância para o rendimento em gases em função da taxa de aquecimento com nível de significância de 0,05.

Teste		GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Desvio Absoluto de Levene	Modelo	2	0,22443	0,11222	0,89859	0,45566	Variância Homogênea
	Erro	6	0,74928	0,12488			
Desvio Quadrado de Levene	Modelo	2	0,35995	0,17998	1,36141	0,32545	Variância Homogênea
	Erro	6	0,79319	0,13220			
Brown-Forsythe	Modelo	2	0,20170	0,10085	0,41351	0,67883	Variância Homogênea
	Erro	6	1,46333	0,24389			

Contudo, os pressupostos para a validação da utilização do modelo estatístico de efeitos (ANOVA) foram positivos para a aceitação deste teste como exato para avaliar a diferença entre as médias dos resultados dos rendimentos mássicos dos gases em função da taxa de aquecimento do reator.

APÊNDICE B - 10: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Vazão de Nitrogênio no Rendimento Mássico do Carvão.

Antes da realização da ANOVA as pressuposições do modelo de análise foram avaliadas e a partir da Figura 101 (construída por meio dos resultados expressos na tabela do APÊNDICE A - 4) pode-se concluir que:

- A observação do Gráfico de Resíduos vs Ordem de Coleta e considerando que os experimentos são balanceados, é suficiente para a afirmação de que os erros são independentes e estão dispostos de forma aleatorizada;
- A média zero dos erros pode ser notada a partir do Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados.
- Embora a estrutura apresentada no Histograma não revele a normalidade dos resíduos, o Gráfico de Probabilidade Normal revela;
- Os testes de Levene (Desvio Absoluto e Desvio Quadrado) e de Brown-Forsythe (Tabela 50) mostraram que há homogeneidade da variância para todos os patamares de Vazão de N_2 a um nível de significância de 0,05.

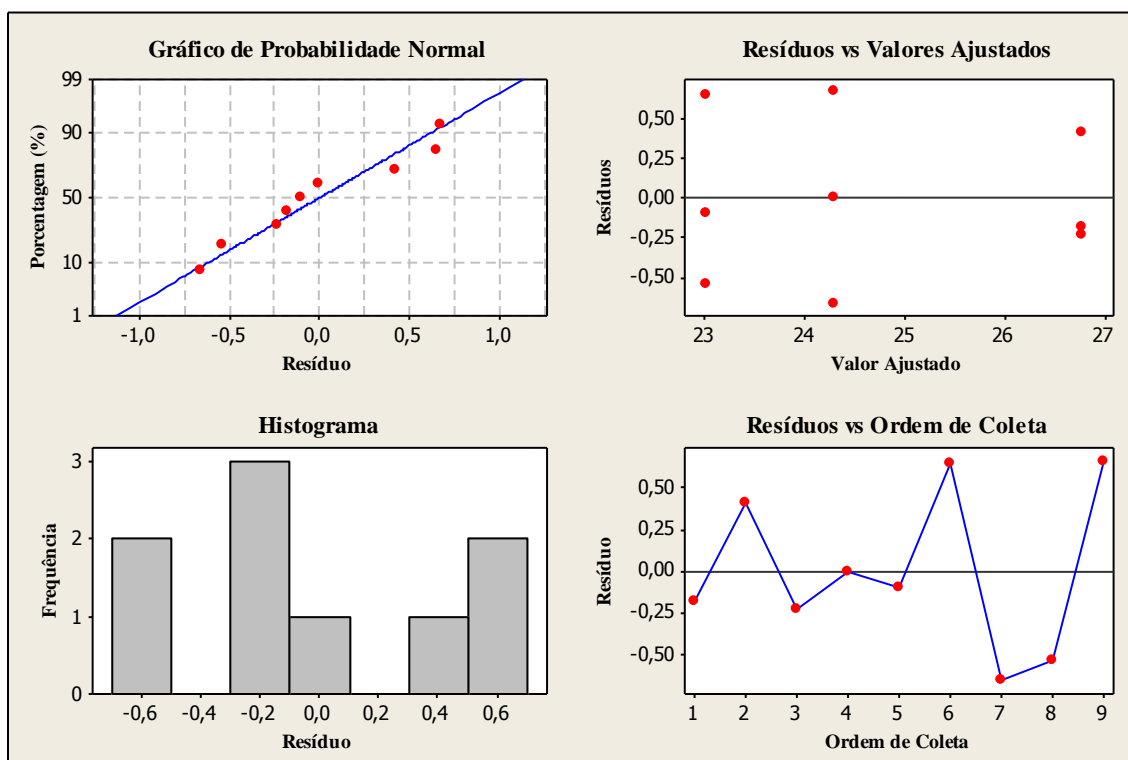


Figura 101: Comportamento dos Resíduos para o rendimento do carvão em função do fator vazão de nitrogênio.

Tabela 50: Testes de igualdade de variância para o rendimento em carvão em função da vazão de N₂ com nível de significância de 0,05.

Teste		GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Desvio Absoluto de Levene	Modelo	2	0,05215	0,02608	0,31980	0,73795	Variância Homogênea
	Erro	6	0,48924	0,08154			
Desvio Quadrado de Levene	Modelo	2	0,07028	0,03514	0,92144	0,44774	Variância Homogênea
	Erro	6	0,22881	0,03813			
Brown-Forsythe	Modelo	2	0,08594	0,04297	0,32449	0,73483	Variância Homogênea
	Erro	6	0,79456	0,13243			

Contudo, os pressupostos para a validação da utilização do modelo estatístico de efeitos (ANOVA) foram positivos para a aceitação deste teste como exato para avaliar a diferença entre as médias dos resultados dos rendimentos mássicos de carvão em função da vazão de N₂.

APÊNDICE B - 11: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Vazão de Nitrogênio no Rendimento Mássico do Bio-óleo.

Antes da realização da ANOVA as pressuposições do modelo de análise foram avaliadas e a partir da Figura 102 (construída por meio dos resultados expressos na tabela do APÊNDICE A - 3) pode-se concluir que:

- A observação do Gráfico de Resíduos vs Ordem de Coleta e considerando que os experimentos são balanceados, é suficiente para a afirmação de que os erros são independentes e estão dispostos de forma aleatorizada;
- A média zero dos erros pode ser notada a partir do Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados.
- Embora a estrutura apresentada no Histograma não revele a normalidade dos resíduos, o Gráfico de Probabilidade Normal revela;
- Os testes de Levene (Desvio Absoluto e Desvio Quadrado) e de Brown-Forsythe (Tabela 51) mostraram que há homogeneidade da variância para todos os patamares de vazão de N_2 a um nível de significância de 0,05.

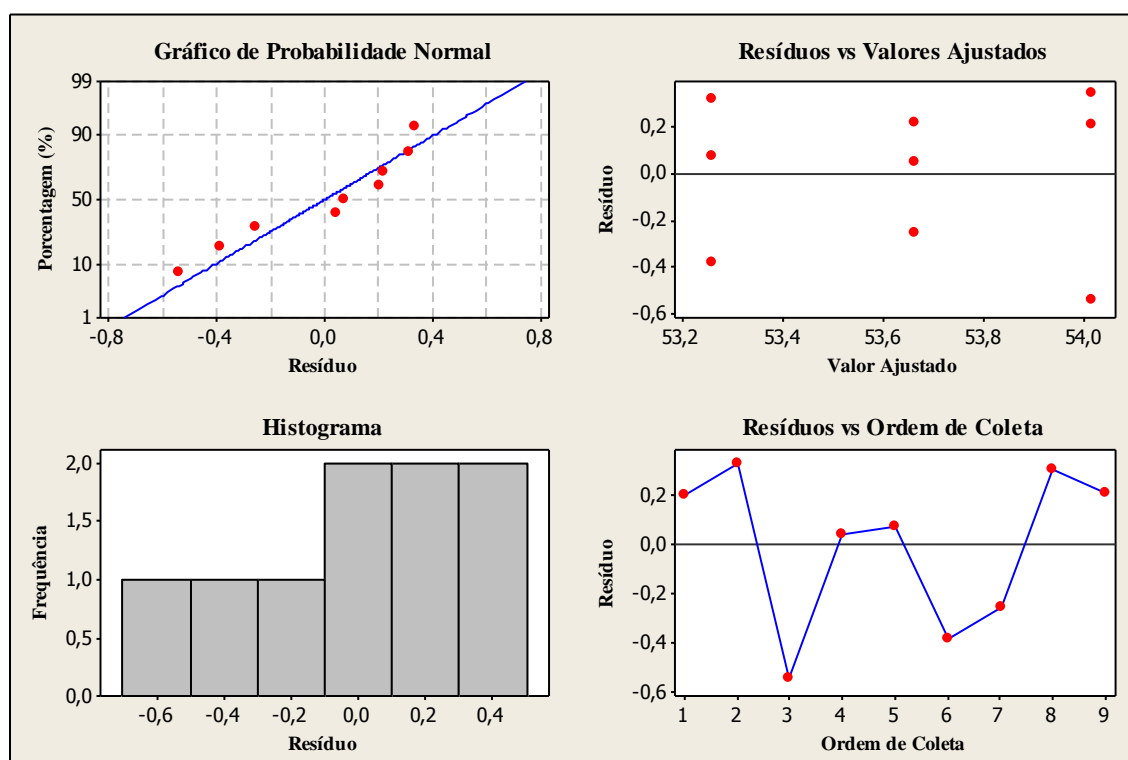


Figura 102: Comportamento dos Resíduos para o rendimento em bio-óleo em função do fator vazão de nitrogênio.

Tabela 51: Testes de igualdade de variância para o rendimento em bio-óleo em função da vazão de N₂ com nível de significância de 0,05.

Teste		GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Desvio Absoluto de Levene	Modelo	2	0,05389	0,02694	1,18173	0,36923	Variância Homogênea
	Erro	6	0,13680	0,02280			
Desvio Quadrado de Levene	Modelo	2	0,01881	0,00941	1,22682	0,35754	Variância Homogênea
	Erro	6	0,04600	0,00767			
Brown-Forsythe	Modelo	2	0,02734	0,01367	0,17635	0,84252	Variância Homogênea
	Erro	6	0,46518	0,07753			

Contudo, os pressupostos para a validação da utilização do modelo estatístico de efeitos (ANOVA) foram positivos para a aceitação deste teste como exato para avaliar a diferença entre as médias dos resultados dos rendimentos mássicos de bio-óleo em função da vazão de N₂.

APÊNDICE B - 12: Resultados dos Pressupostos de Adequação da ANOVA para avaliar os efeitos da Vazão de Nitrogênio no Rendimento Mássico dos Gases.

Antes da realização da ANOVA as pressuposições do modelo de análise foram avaliadas e a partir da Figura 103 (construída por meio dos resultados expressos na tabela do APÊNDICE A - 3) pode-se concluir que:

- A observação do Gráfico de Resíduos vs Ordem de Coleta juntamente com a consideração de que os experimentos são balanceados, é suficiente para a afirmação de que os erros são independentes e estão dispostos de forma aleatorizada;
- A média zero dos erros pode ser notada a partir do Gráfico de Resíduos vs Valores Ajustados.
- A estrutura apresentada no Histograma indica a normalidade dos resíduos, o que é confirmado pelo Gráfico de Probabilidade Normal;
- Os testes de Levene (Desvio Absoluto e Desvio Quadrado) e de Brown-Forsythe (Tabela 52) mostraram que há homogeneidade da variância para todos os patamares de vazão de N_2 a um nível de significância de 0,05.

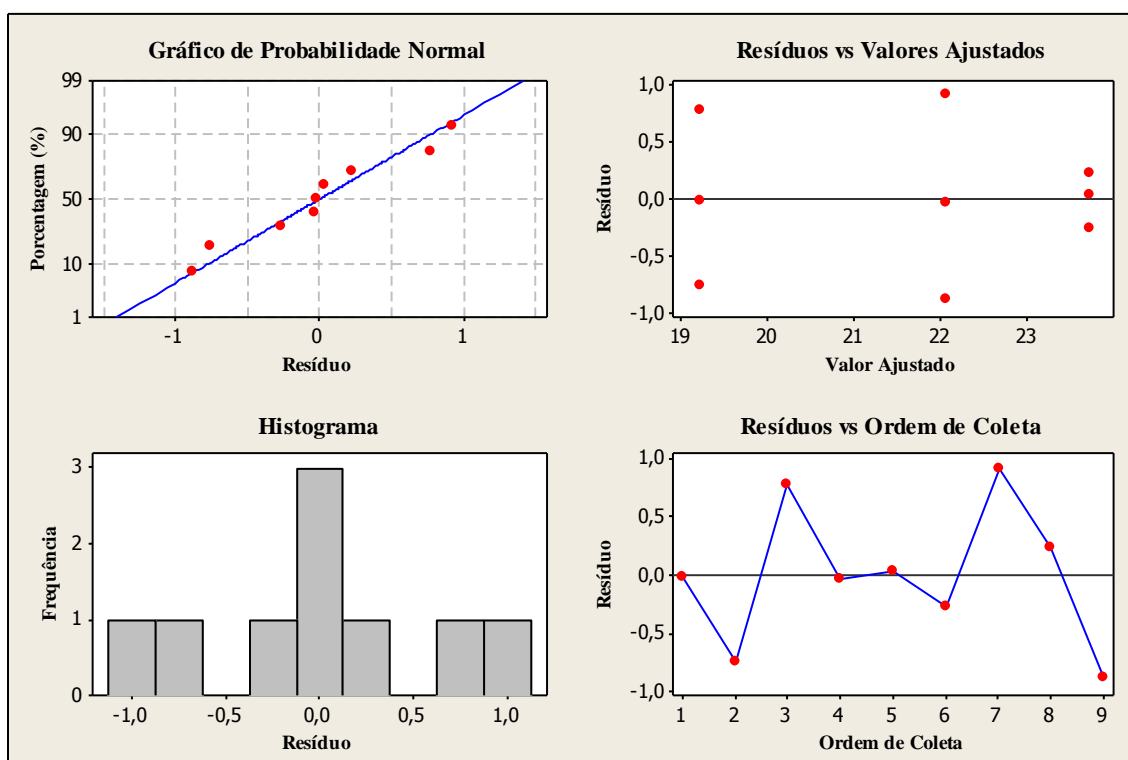


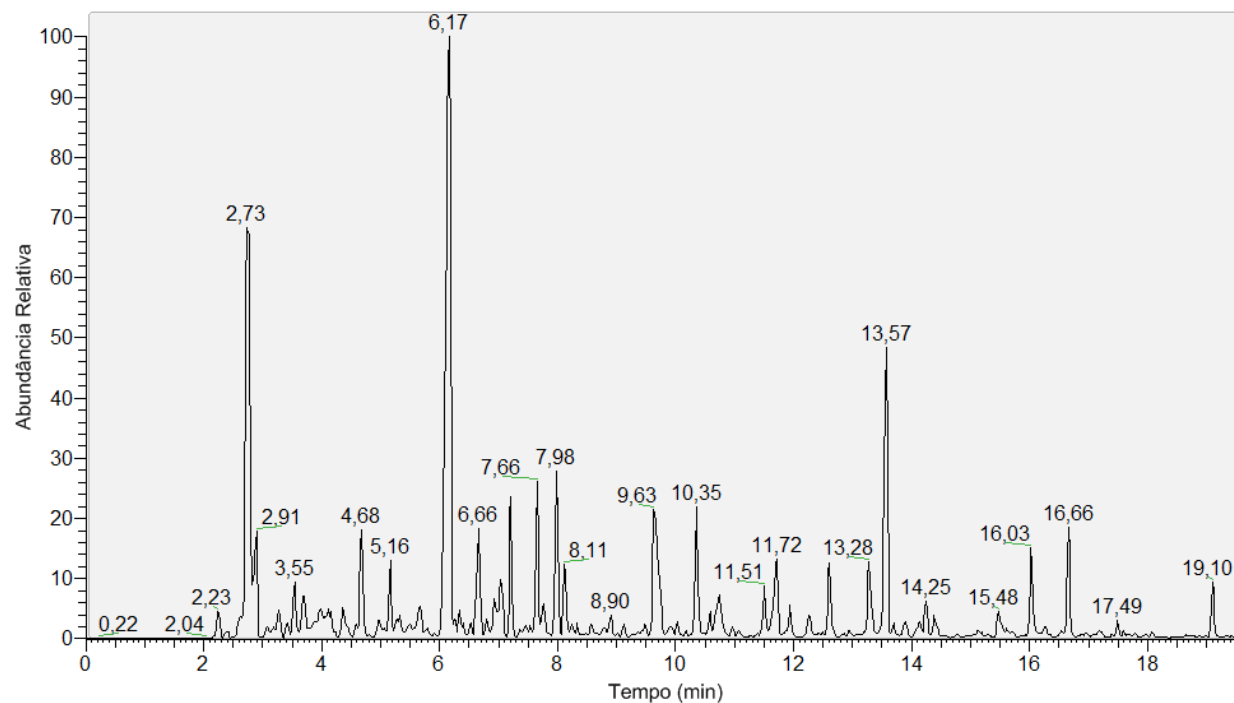
Figura 103: Comportamento dos Resíduos para o rendimento em gases em função do fator vazão de nitrogênio.

Tabela 52: Testes de igualdade de variância para o rendimento em gases em função da vazão de N₂ com nível de significância de 0,05.

Teste		GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p	Resultado
Desvio Absoluto de Levene	Modelo	2	0,31916	0,15958	1,07223	0,39982	Variância Homogênea
	Erro	6	0,89297	0,14883			
Desvio Quadrado de Levene	Modelo	2	0,39724	0,19862	1,76873	0,24897	Variância Homogênea
	Erro	6	0,67377	0,11229			
Brown-Forsythe	Modelo	2	0,31756	0,15878	0,96444	0,43333	Variância Homogênea
	Erro	6	0,98781	0,16464			

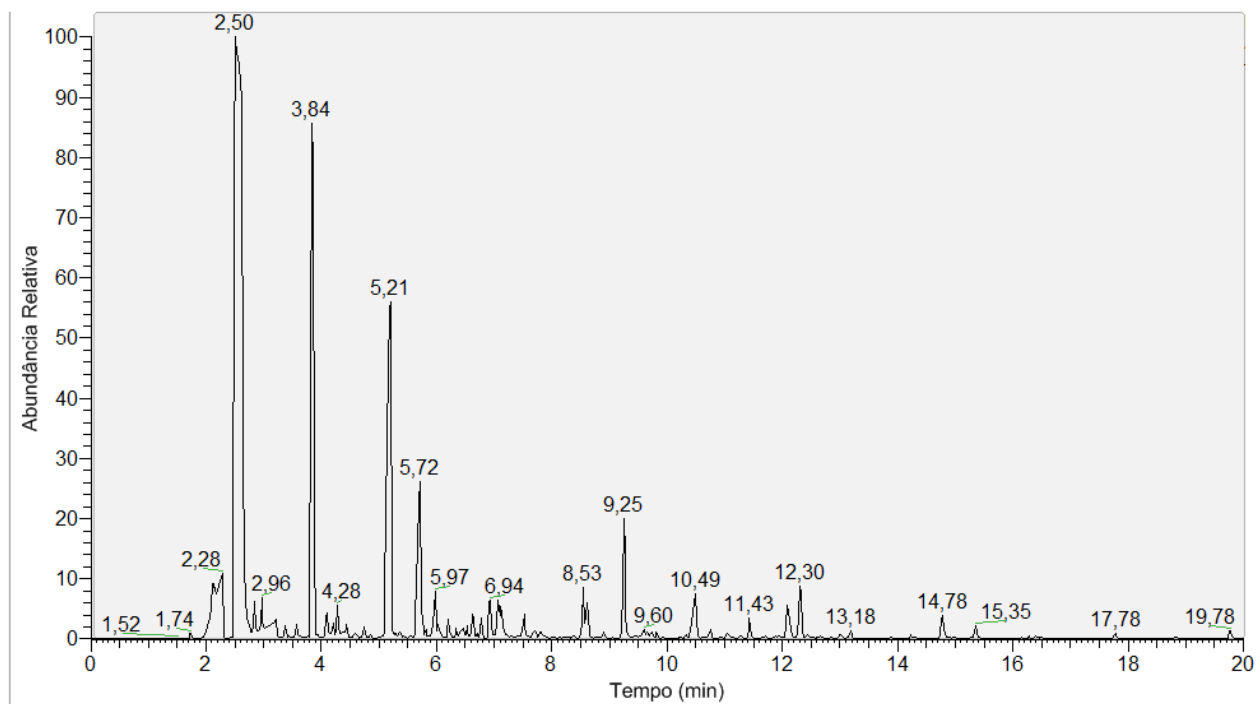
Contudo, os pressupostos para a validação da utilização do modelo estatístico de efeitos (ANOVA) foram positivos para a aceitação deste teste como exato para avaliar a diferença entre as médias dos resultados dos rendimentos mássicos dos gases em função da vazão de N₂.

APÊNDICE C - 1: Cromatograma da Fração de Bio-óleo Solúvel em Pentano.



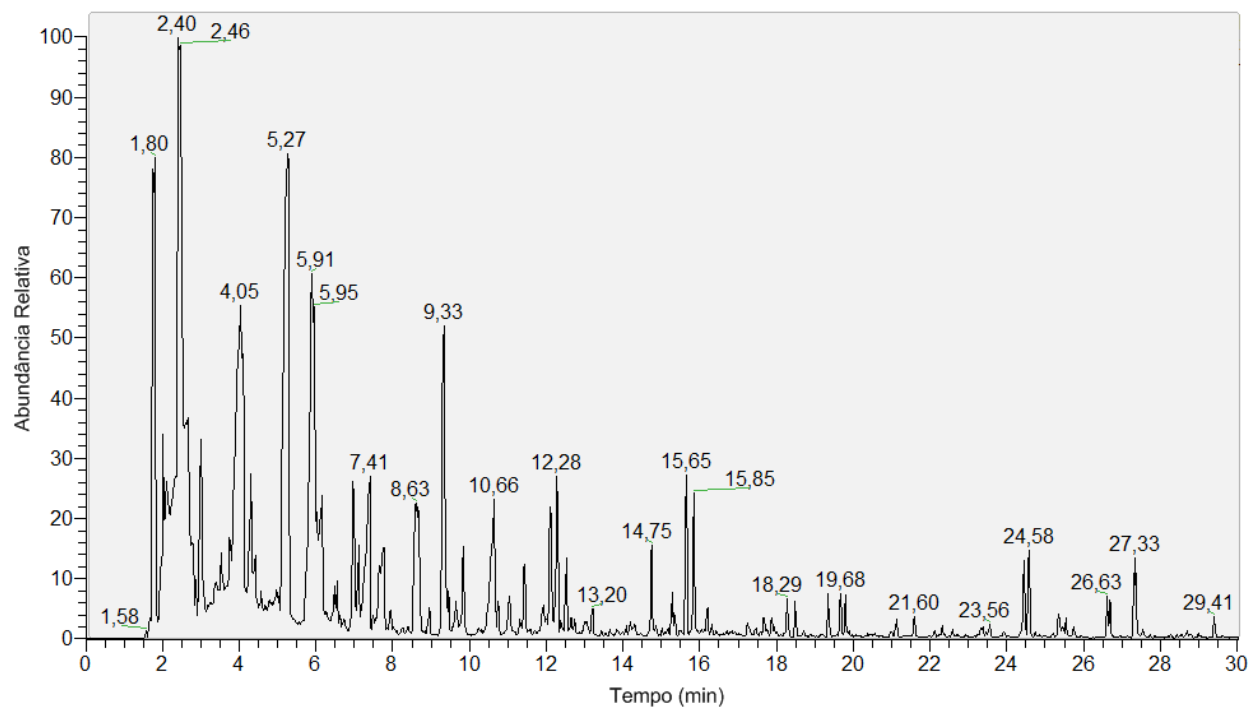
Composto	Tempo (min)
2-etilciclobutanol	2,23
Acetato de etila	2,73
Formiato de metila	2,91
3,3-dimetil-2-butanona	3,55
Éter etil-1-propenil	3,70
Éster 1,1-dimetil-etil do ácido benzenoacético	4,68
Ciclopentanona	5,16
Furano-2-carboxaldeído	5,66
3-furanocarboxaldeído	6,17
2-furanometanol	6,66
1,3-dimetilbenzeno	7,04
Tetrahydro-2,5-dimetoxi-furano	7,21
2-etil-5-metil-1,4-dioxana	7,66
2-metil-2-ciclopenten-1-ona	7,98
1-(2-furani)-etanona	8,11
3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	8,90
Tiocarbonato de o-(terc-butil) S-fenil	9,63
Fenol	10,35
4-metil-3-fenil-3-oxaspiro[5,5]undecano-1,5-diona	10,74
1-metoxi-4-metil-benzeno	11,51
3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-metanoindeno	11,72
2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	11,94
3-metilfenol	12,61
4-metilfenol	13,28
2-metoxi-fenol	13,57
2-metilbenzofurano	14,25
3,4-dimetilfenol	15,48
4-etilfenol	16,03
2-metoxi-4-metil-fenol	16,66
4-etil-2-metoxi-fenol	19,10

APÊNDICE C - 2: Cromatograma da Fração de Bio-óleo Solúvel em Benzeno.



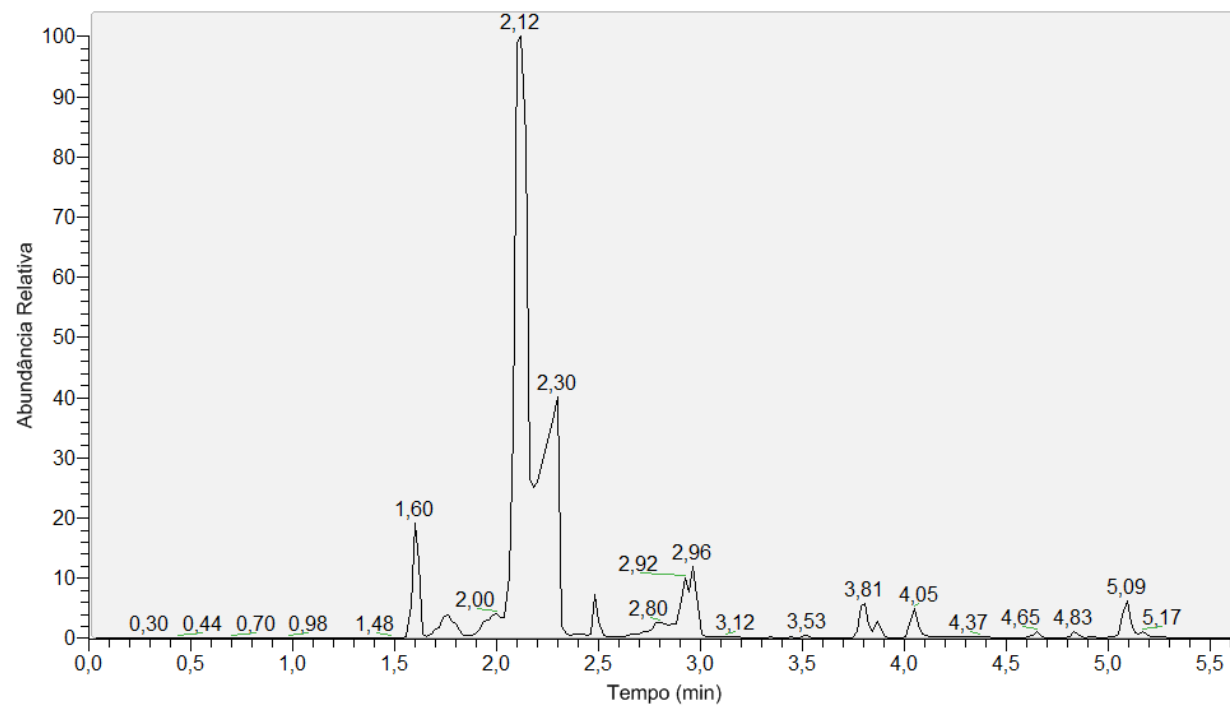
Composto	Tempo (min)
Ácido Acético	2,28
Benzeno	2,50
Éter etil-1-propenil	2,96
Metil benzeno	3,84
Ciclopentanona	4,28
3-furanocarboxaldeido	5,21
2-furanometanol	5,72
Acetato de 1-hidroxi-2-propanona	5,97
2-metil-2-ciclopenten-1-ona	6,94
2(5h)-furanona	7,12
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	7,50
5-metil-2-furancarboxaldeido	8,53
Fenol	9,25
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	10,49
4-metil fenol	12,08
2-metoxi fenol	12,30
4-etil fenol	14,78
3-metilfenol	11,41
4-metilfenol	12,08
2-metoxi-fenol	12,30
4-etilfenol	14,78
2-metoxi-4-metil-fenol	15,35

APÊNDICE C - 3: Cromatograma da Fração de Bio-óleo Solúvel em Diclorometano.



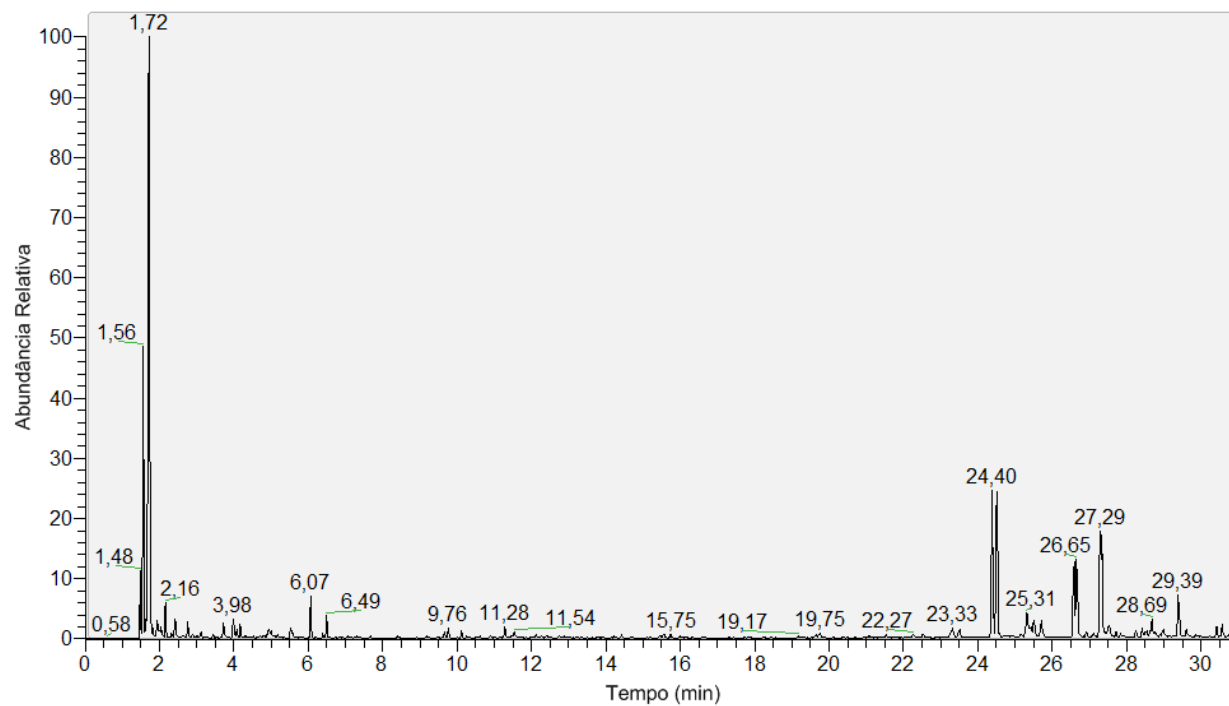
Composto	Tempo (min)
Diclorometano	1,80
3-pentanona	2,02
Benzeno	2,40
Fornilhidrazina	2,66
Éster metílico do ácido glicólico	2,99
Ácido 4-metilhexanóico	3,53
2,2-dimetil-1-propanol	4,05
Butanodial	4,31
2,5-dimetil furano	5,27
3-furanometanol	5,91
Acetato de 1-hidroxi-2-propanona	6,17
Ciclopropanocarboxilato de ciclohexilmetil	6,97
2(5h)-furanona	7,41
2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	7,77
2-cloro-4-metil-3-pentanol	8,63
Fenol	9,33
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	10,66
3-metilfenol	11,44
4-metilfenol	12,10
2-metoxi-fenol	12,28
2-metiltetrahydro-2-furanol	12,52
4-etilfenol	14,75
2-metoxi-4-metil-fenol	15,28
1-[(isopentiloxi)metoxi]-3-metilbutano	15,65
2,6-dimetoxi-fenol	19,68
5-butil-5-nonanol	24,44
3-metoximetoxi-2,2-dimetil oct-4-eno	26,63
Octanoato de furfural	29,41

APÊNDICE C - 4: Cromatograma da Fração de Bio-óleo Solúvel em Acetato de Etila.



Composto	Tempo (min)
Ácido Acético	1,60
2-[(2-aminoetil)amino]-etanol	1,76
Acetato de Etila	2,12
Ácido metoxiacético	2,30
3,5-dimetil-2,6-dioxo-3,5-diazepentano	2,48
Eter etil-1-propenil	2,92
Acetato de n-propil	2,96
Propionato de 2-nitroetil	3,81
Oxido de trimetileno	4,05
3-furanocarboxaldeído	5,09

APÊNDICE C - 5: Cromatograma da Fração de Bio-óleo Solúvel em Metanol.



Composto	Tempo (min)
Ácido metoxi-acético	1,56
Metoxiacetato de metila	1,72
Propionato de metila	2,16
Butanodial	3,98
Dimetoxi-metano	4,16
Tetrahydro-2,5-dimetoxi-furano	6,07
5-butil-5-nonanol	24,4
Éster 1-etil do ácido 2-etil-3-hidroxi-2-metil-succinico	25,31
3-metoximetoxi-2,2-dimetil oct-4-eno	26,65
Éster 1-ciclopenten-3-on-1-il do ácido 2,4-pentadienóico	27,29
Acido 2-metoxidecanóico	28,69
Octanoato de furfúil	29,39
2-furanometanol	30,57

APÊNDICE D - 3: VAZÕES (mL/min) DOS GASES (1º ENSAIO).

Composto	Temperatura (°C)										
	200	250	300	350	400	450	500	550	600	600	600
H₂	0,32	4,01	11,60	25,10	23,12	40,85	22,32	36,80	81,96	20,23	8,66
N₂	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00
CH₄	0,00	0,00	18,54	19,35	21,81	24,27	17,16	14,16	20,47	4,92	1,92
CO	1,10	38,31	98,27	55,17	50,52	46,76	33,29	17,07	22,86	7,17	2,78
CO₂	6,38	96,68	157,04	64,78	47,48	55,33	22,54	14,24	16,97	7,76	3,25
C₂H₄	0,00	0,03	1,08	1,07	1,02	0,94	0,48	0,28	0,14	0,13	0,00
C₂H₆	0,00	0,09	1,44	1,69	1,75	1,78	0,91	0,45	0,51	0,23	0,04
Total	207,79	339,11	487,97	367,17	345,70	369,92	296,70	283,01	342,91	240,44	216,65

APÊNDICE D - 4: VAZÕES (mL/min) DOS GASES (2º ENSAIO).

Composto	Temperatura (°C)										
	200	250	300	350	400	450	500	550	600	600	600
H₂	0,21	4,40	11,52	14,67	24,38	29,93	41,56	25,62	75,40	24,68	9,68
N₂	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00
CH₄	0,00	0,86	13,74	19,48	26,34	23,13	23,06	14,29	21,82	2,82	0,99
CO	0,17	48,96	91,09	65,88	58,15	40,51	35,62	18,86	27,60	5,87	2,42
CO₂	3,95	107,37	146,35	83,65	67,18	38,48	31,10	18,29	22,66	4,81	2,62
C₂H₄	0,00	0,03	1,04	1,38	1,35	0,84	0,63	0,36	0,09	0,09	0,01
C₂H₆	0,00	0,00	1,40	2,07	2,42	1,70	1,16	0,56	0,39	0,04	0,03
Total	204,33	361,63	465,15	387,13	379,81	334,60	333,13	277,98	347,96	238,31	215,75