



NADIENE APARECIDA DO VALE SANTOS

**PIRÓLISE RÁPIDA DE COPRODUTOS DO
PROCESSO PRODUTIVO DO BIODIESEL:
EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE E
CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS**

LAVRAS - MG

2013

NADIENE APARECIDA DO VALE SANTOS

**PIRÓLISE RÁPIDA DE COPRODUTOS DO PROCESSO PRODUTIVO
DO BIODIESEL: EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE E
CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

Coorientadora

Dra. Adelir Aparecida Saczk

LAVRAS – MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Santos, Nadiene Aparecida do Vale.

Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel: efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos / Nadiene Aparecida do Vale Santos. – Lavras: UFLA, 2013.

160 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

1. Biocombustível. 2. Processos termoquímicos. 3. Potencial energético. 4. Biomassa. 5. Cinética. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 543.086

NADIENE APARECIDA DO VALE SANTOS

**PIRÓLISE RÁPIDA DE COPRODUTOS DO PROCESSO PRODUTIVO
DO BIODIESEL: EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE E
CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 26 de fevereiro de 2013.

Dr. Matheus Puggina de Freitas UFLA

Dr. Paulo Fernando Trugilho UFLA

Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

Dra. Adelir Aparecida Saczk
Coorientadora

LAVRAS – MG
2013

A minha mãe Sirlene, pelo amor incondicional e por me mostrar a importância de nunca desistir de um sonho, sendo a responsável por mais essa vitória em minha vida, tendo sempre acreditado e confiado em mim. Você é tudo pra mim!

Ao meu namorado Rodrigo pelo apoio, carinho, confiança e por estar ao meu lado durante todos os momentos. Você é meu porto seguro e é muito bom saber que está sempre por perto. Amo você!

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me guiado e abençoado durante todo esse caminho, sem o Qual nada seria possível e a Nossa Senhora pela sua constante proteção.

À professora Zuy Maria Magriotis, pelo exemplo profissional, pela confiança, pelo carinho, pelos ensinamentos e principalmente pela amizade e atenção. Agradeço-lhe ainda pela orientação profissional e mais ainda por ter me preparado para a vida. Foi muito bom ter conhecido você.

À professora Adelir Aparecida Saczk, pela coorientação e pelas valiosas contribuições para o meu crescimento profissional e pessoal, além da amizade e carinho.

A todos os professores do Departamento de Química, que dedicaram seu tempo e sua sabedoria para que minha formação se tornasse um aprendizado de vida.

Aos professores, alunos e técnicos do Departamento de Engenharia Florestal que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

As colegas de república pela paciência, amizade e compreensão.

Aos colegas e amigos do Programa de pós-graduação em Agroquímica, pela amizade e incentivo, sobretudo aos amigos do Laboratório de Catálise e Biocombustíveis onde passei bons momentos durante esses anos e onde recebi muitas ajudas, pois de uma maneira ou de outra, todos colaboraram com a realização desta dissertação.

Aos meus grandes amigos Sara, Sabrina e Guilherme que fizeram com que fosse possível a realização deste sonho. A ajuda de vocês foi muito importante.

Aos professores Matheus Puggina e Paulo Fernando Trugilho, por terem aceitado o convite para participarem da banca examinadora.

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Química pela oportunidade e a CAPES pela concessão da bolsa.

A todos os amigos e familiares que torceram para que eu estivesse aqui hoje realizando um sonho. Muito obrigada!

“Que eu jamais me esqueça que Deus me ama infinitamente,
que um pequeno grão de alegria e esperança dentro de cada um
é capaz de mudar e transformar qualquer coisa, pois...
a vida é construída de sonhos
e concretizada no amor!”

Chico Xavier

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a conversão térmica das tortas de tucumã (TU), murumuru (MU) e mamona (MA), como alternativa de aproveitamento dos resíduos sólidos provenientes do processo produtivo do biodiesel. As biomassas foram caracterizadas por diferentes metodologias, para a adequação de suas características no processo de conversão. A cinética de decomposição térmica das tortas foi estudada a partir de ensaios dinâmicos e os parâmetros cinéticos foram calculados utilizando os modelos chamados de métodos *model-free*. No método de *Kissinger*, os parâmetros cinéticos foram os mesmos durante todo o processo, enquanto que os métodos de FWO e KAS apresentaram diferentes valores para a E_a e para o A a cada conversão e mostraram um complexo mecanismo de reações que ocorrem durante o processo de pirólise. A conversão térmica foi conduzida em reator de leito fluidizado em regime de pirólise rápida. Foram estudados os efeitos da temperatura, tamanho de partículas e fluxo de N_2 . Nas melhores condições de processamento dos materiais: temperatura de 400°C para TU e MU e 500°C para MA, tamanho de partículas entre 0,36 a 0,43mm para TU e 0,25 a 0,36mm para MU e MA e fluxo de N_2 de 500 cm^3min^{-1} para TU e MA e 1000 cm^3min^{-1} para MU, a maior quantidade de produtos líquidos obtidos foi de 41,96% para TU, 62,09% para MU e 45,48% para a MA. Já o rendimento de sólidos e gases foram respectivamente 32,76% e 25,27% para TU, 26,06% e 11,85% para MU e 37,43% e 17,09% para a MA. Os produtos líquidos e os resíduos sólidos foram submetidos a diversos testes de caracterização e evidenciaram ser futuras fontes de matérias-primas e insumos químicos.

Palavras-chave: Pirólise rápida. Coprodutos. Potencial energético.

ABSTRACT

In this work we studied the thermal conversion of the tucumã (TU), murumuru (MU) and castor bean (MA) cakes as a use alternative for the solid residues from the biodiesel production process. The biomasses were characterized by different methodologies, to the adequacy of its characteristics in the conversion process. The thermal decomposition kinetics of the cakes was studied from dynamic assays and the kinetic parameters were calculated using the models called model-free methods. In the method of Kissinger, kinetic parameters were the same during the whole process, whereas the methods of FWO and KAS presented different values for the E_a and A of each conversion and showed a complex mechanism for reactions that occur during pyrolysis. The thermal conversion was conducted in a fluidized bed reactor in a fast pyrolysis regime. The temperature, particle size and N_2 flow effects were studied. Under the best processing conditions of the materials: temperature 400°C for TU, 400°C for MU and 500°C for MA, particle size between 0.36 and 0.43mm for TU, 0.25 and 0.36 mm for MU and 0.25 and 0.36mm for MA and N_2 flows of 500, 1000 and 500cm³min⁻¹ for TU, MU and MA respectively, the highest amount of liquid products obtained was from 41.96% for TU, 62.09% for MU and 45.48% for the MA. However, the solid and gas yields were 32.76% and 25.27% respectively for TU, 26.06% and 11.85% for MU and 37.43% and 17.09% for MA. The liquid and solid wastes were subjected to various characterization tests and evidenced to be future sources of raw materials and chemical inputs.

Keywords: Fast pyrolysis. Coproducts. Energy potential.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Polímero de celulose (STURCOVA et al., 2004).....	22
Figura 2	Polímero de hemicelulose glucomanana (KLOCK, et al., 2005)	23
Figura 3	Macromolécula de lignina (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006)	25
Figura 4	Processos de conversão da biomassa, produtos e aplicações Adaptado de Bridgwater (2006).....	30
Figura 5	Mecanismo das reações envolvidas na pirólise da celulose	45
Figura 6	Mecanismo da pirólise de biomassa proposto por Soltes e Elder (1983), adaptada por Rocha; Pérez; Cortez, (2004)	49
Figura 7	Mecanismo de pirólise proposto por Di Blasi (1992)	50
Figura 8	Mecanismo de pirólise proposto por Álvares e Figueredo (1988) ..	51
Figura 9	Aspecto das biomassas nas diferentes frações obtidas: A) MU B) TU e C) MA	67
Figura 10	Diagrama esquemático do reator de pirólise rápida	75
Figura 11	Diagrama de <i>van Krevelen</i> para diferentes combustíveis sólidos ...	89
Figura 12	Diagrama razão H/C x razão O/C para vários precursores de bio-óleo e de carvão.....	143

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Espectros de FTIR das tortas de murumuru, mamona e tucumã	93
Gráfico 2	Perfil da perda de massa (ATG) das tortas (Mamona (A) Tucumã (B) e Murumuru (C)) em função da temperatura sob fluxo de nitrogênio nas diferentes razões de aquecimento	95
Gráfico 3	Curvas de DTG das tortas (Mamona (A), Tucumã (B) e Murumuru (C)) sob fluxo de nitrogênio em quatro diferentes razões de aquecimento.....	99
Gráfico 4	Curvas de DTA das torta (Mamona (A), Tucumã (B) e Murumuru (C)) sob fluxo de nitrogênio nas diferentes razões de Aquecimento.....	102
Gráfico 5	Curvas de conversão para o processo de desvolatilização das tortas (Mamona (A), Tucumã (B) e Murumuru (C)) em diferentes razões de aquecimento.....	104
Gráfico 6	Método de FWO para a pirólise das tortas (Mamona (A) e Murumuru (B)) em diferentes valores de conversão	105
Gráfico 7	Método de KAS para a pirólise das tortas (Mamona (A) e Murumuru (B)) em diferentes valores de conversão	108
Gráfico 8	Método de <i>Kissinger</i> para a pirólise das tortas (MA (A), MU (B) e TU (C)) em diferentes valores de conversão	112
Gráfico 9	Energia de ativação como função da conversão das tortas (Mamona (A) e Murumuru (B))	113
Gráfico 10	Efeito da temperatura de reação no rendimento dos produtos de pirólise das tortas (Tucumã (A), Murumuru (B) e Mamona (C)).	117
Gráfico 11	Efeito do tamanho de partículas no rendimento dos produtos de pirólise das tortas (Tucumã (A), Murumuru (B) e Mamona (C)).	121
Gráfico 12	Efeito do fluxo de nitrogênio no rendimento dos produtos de pirólise das tortas (Tucumã (A), Murumuru (B) e Mamona (C)).	124
Gráfico 13	Rendimento dos produtos de pirólise das tortas de tucumã, mamona e murumuru nas melhores condições.....	126
Gráfico 14	Espectros de FTIR dos bio-óleos obtidos por pirólise das tortas de murumuru, mamona e tucumã	139
Gráfico 15	Espectros de FTIR dos carvões obtidos por pirólise das tortas de murumuru, mamona e tucumã	0

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comparação entre os processos de liquefação e pirólise (DERMIBAS, 2001).....	34
Tabela 2	Rendimentos típicos obtidos para os diversos tipos de pirólise (BRIDGWATER, 2003).....	37
Tabela 3	Composição química imediata das tortas.....	84
Tabela 4	Teor de extrativos, lignina, celulose e hemiceluloses nas tortas.....	86
Tabela 5	Composição elementar, razão molar e fórmula empírica das tortas	88
Tabela 6	Comparativo do poder calorífico superior e inferior entre biomassas.....	90
Tabela 7	Densidade aparente ou a granel das tortas	91
Tabela 8	Valores das E_a e A de diferentes graus de conversão para as tortas de mamona e murumuru pelo método de FWO.....	106
Tabela 9	Valores das E_a e A de diferentes graus de conversão para as tortas de mamona e murumuru pelo método de KAS.....	109
Tabela 10	Distribuição dos produtos líquidos da pirólise das tortas de tucumã e mamona em função da temperatura.....	117
Tabela 11	Distribuição dos produtos líquidos da pirólise de tucumã e mamona em função dos diferentes tamanhos de partículas	121
Tabela 12	Distribuição dos produtos líquidos da pirólise das tortas de tucumã e mamona em função de diferentes fluxos de nitrogênio.	124
Tabela 13	Comparação entre o teor de umidade nas fases aquosas das tortas e os resultados da literatura.....	128
Tabela 14	Composição elementar, razão molar e fórmula empírica das fases aquosas obtida por pirólise	129
Tabela 15	Solubilidade em diferentes solventes dos bio-óleos, obtidos por pirólise das tortas de tucumã, murumuru e mamona.	130
Tabela 16	Quantidade de água nas amostras de bio-óleo	132
Tabela 17	Composição elementar, razão molar e fórmula empírica dos óleos obtidos por pirólise das tortas de tucumã, murumuru e mamona.....	133
Tabela 18	Comparativo entre os poderes caloríficos de bio-óleos e combustíveis líquidos de origem fóssil.....	136
Tabela 19	Índice de saponificação dos bio-óleos obtidos no processo de pirólise rápida de coprodutos do biodiesel	138
Tabela 20	Análise imediata dos carvões de pirólise das tortas de tucumã, murumuru e mamona	141
Tabela 21	Análise elementar, razão molar e fórmula empírica dos carvões de pirólise em leite fluidizado das tortas de biodiesel	142

Tabela 22	Comparativo do poder calorífico entre os carvões	144
Tabela 23	Possíveis grupos funcionais encontrados nos carvões de pirólise das tortas	146

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1	Biomassa	20
2.2	Componentes químicos majoritários da biomassa vegetal	21
2.2.1	Celulose	21
2.2.2	Hemiceluloses	23
2.2.3	Lignina	24
2.3	Fontes de biomassa	25
2.4	Processos de conversão da biomassa	28
2.4.1	Combustão	30
2.4.2	Gaseificação	31
2.4.3	Liquefação	33
2.4.4	Pirólise	35
2.4.4.1	Pirólise rápida	38
2.5	Parâmetros de controle do processo de pirólise	39
2.5.1	Temperatura de permanência	40
2.5.2	Taxa de aquecimento	40
2.5.3	Tamanho das partículas	41
2.5.4	Tempo de residência	41
2.5.5	Vazão do gás de arraste	42
2.6	Mecanismos de pirólise	42
2.6.1	Mecanismo de pirólise proposto por Dermibas	44
2.6.1.1	Mecanismo proposto para a pirólise da celulose	45
2.6.1.2	Mecanismo proposto para a pirólise das hemiceluloses	46
2.6.1.3	Mecanismo proposto para a pirólise da lignina	46
2.6.2	Mecanismo de pirólise proposto por Soltes	48
2.6.3	Mecanismo de pirólise proposto por Di Blasi	50
2.6.4	Mecanismo de pirólise proposto por Álvares e Figueredo	51
2.7	Parâmetros cinéticos	51
2.8	Cinética de decomposição térmica a partir de ensaios dinâmicos	54
2.8.1	Método <i>model-free</i>	57
2.8.1.1	Método de <i>Flynn-Wall-Ozawa</i> (FWO)	58
2.8.1.2	Método <i>Kissinger-Akahira-Sunose</i> (KAS)	58
2.8.1.3	Método <i>Kissinger</i>	59
2.9	Produtos da pirólise de biomassa	59
2.9.1	Fração aquosa	60
2.9.2	Fração orgânica	60
2.9.3	Fração gasosa	62

2.9.4	Fração sólida	62
2.10	Aplicações dos produtos de pirólise	62
3	MATERIAL E MÉTODOS	66
3.1	Acondicionamento das biomassas	66
3.1.1	Classificação granulométrica	66
3.1.2	Secagem das amostras	67
3.2	Caracterização das biomassas	67
3.2.1	Análise imediata	68
3.2.2	Análise química	69
3.2.2.1	Extrativos	69
3.2.2.2	Lignina	69
3.2.2.3	Holocelulose	70
3.2.2.4	Celulose	70
3.2.2.5	Hemiceluloses	71
3.2.3	Análise elementar	71
3.2.4	Poder calorífico	72
3.2.5	Densidade aparente	73
3.2.6	Espectroscopia no infravermelho	73
3.2.7	Análise termogravimétrica/ Análise termogravimétrica derivada e Análise térmica diferencial	73
3.2.8	Cinética de decomposição térmica	74
3.3	Processo de pirólise	74
3.3.1	Sistema de pirólise em leito fluidizado	74
3.3.2	Influência das variáveis de operação na distribuição dos produtos de pirólise	76
3.3.3	Separação das frações pirolíticas	77
3.3.4	Balanco de massa	77
3.4	Identificação e caracterização dos produtos de pirólise	78
3.4.1	Teste de solubilidade dos bio-óleos	78
3.4.2	Teor de umidade dos bio-óleos e dos líquidos aquosos	79
3.4.3	Análise imediata dos resíduos sólidos	79
3.4.4	Análise elementar dos líquidos aquosos, dos bio-óleos e dos resíduos carbonosos	80
3.4.5	Poder calorífico dos bio-óleos e dos resíduos sólidos	80
3.4.6	Índice de saponificação dos bio-óleos	81
3.4.7	Análise por espectroscopia de infravermelho dos bio-óleos e dos resíduos sólidos	82
3.4.8	Análise estatística	83
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	84
4.1	Caracterização das biomassas	84
4.1.1	Análise imediata	84
4.1.2	Análise química	86

4.1.3	Análise elementar	88
4.1.4	Poder calorífico	90
4.1.5	Densidade aparente	91
4.1.6	Espectroscopia no infravermelho	92
4.1.7	Análise termogravimétrica / Análise termogravimétrica derivada e Análise térmica diferencial	94
4.1.8	Cinética de decomposição térmica	103
4.2	Influência das variáveis de operação na distribuição dos produtos de pirólise	114
4.2.1	Temperatura final de pirólise	114
4.2.2	Tamanho das partículas	119
4.2.3	Vazão do gás de arraste	122
4.3	Identificação e caracterização dos produtos de pirólise	125
4.3.1	Caracterização das frações aquosas	127
4.3.1.1	Teor de umidade	128
4.3.1.2	Análise elementar	128
4.3.2	Caracterização dos bio-óleos	130
4.3.2.1	Teste de solubilidade	130
4.3.2.2	Teor de umidade	131
4.3.2.3	Análise elementar	132
4.3.2.4	Poder calorífico	136
4.3.2.5	Índice de saponificação	137
4.3.2.6	Espectroscopia no infravermelho	138
4.3.3	Caracterização das frações sólidas	141
4.3.3.1	Análise imediata	141
4.3.3.2	Análise elementar	142
4.3.3.3	Poder calorífico	144
4.3.3.4	Espectroscopia no infravermelho	145
5	CONCLUSÕES	147
	REFERÊNCIAS	150

1 INTRODUÇÃO

No século passado, os combustíveis derivados do petróleo foram as principais fontes de energia no mundo. Porém, nos últimos anos, com o aumento da demanda de petróleo emergindo economias e questões políticas ligadas à dependência da importação de petróleo e segurança energética, geraram preocupações econômicas, políticas e ambientais sobre o uso desse combustível fóssil, o que levou à necessidade de desenvolver um processo econômico e energético para produção sustentável de combustível e produtos químicos (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

Um dos recursos renováveis, que tem suscitado grande interesse da comunidade científica, é a biomassa, que se define como toda a matéria orgânica susceptível de ser transformada em energia. A biomassa se constitui em uma alternativa importante como fonte de carbono renovável no Brasil, uma vez que a imensa superfície do país aliada ao clima favorável oferece excelentes condições para a produção e uso energético desse insumo em larga escala.

Além disso, a energia proveniente da biomassa é considerada durável, uma vez que se pode garantir seu ciclo, e também renovável no sentido de que toda energia obtida da biomassa vem de processos biológicos que utilizam energia solar. Assim, esse recurso deve se inserir cada vez mais de maneira sustentável e ambientalmente saudável no processo produtivo (DERMIBAS, 2001). Com o uso da biomassa como fonte potencial de combustíveis automotivos, de produtos químicos e de materiais teve-se um novo impulso a prática da pirólise nas últimas décadas (FAAIJ et al., 2005).

A pirólise é um processo que consiste na reação de degradação térmica da biomassa na ausência, ou com mínimo de oxigênio, de forma a agregar valor a produtos potencialmente poluidores. Nesse processo de conversão da biomassa em energia, são formadas as seguintes frações de produtos: resíduo sólido rico

em carbono (carvão) e cinzas (originado da matéria-prima que não se volatiliza), uma fração volátil composta de gases, e ainda vapores orgânicos condensáveis que originam um líquido pirolenhoso, chamado bio-óleo e uma fração aquosa (MICHELAZZO; BRAUNBECK, 2008). A pirólise rápida prioriza a produção de líquidos e é uma das mais recentes e promissoras tecnologias em conversão termoquímica de biomassa, sendo um processo avançado com parâmetros cuidadosamente controlados para dar altos rendimentos de líquido (BRIDGWATER, 2004).

Na pirólise de biomassa, ocorre a geração de um elevado número de compostos químicos que podem ser usados e transformados em diversas fontes de energia, atuando como insumos para a indústria química ou servindo como substitutos para os derivados do petróleo. A simplicidade do processo também é vantajosa podendo ser conduzido autotermicamente, uma vez que os gases gerados no próprio processo podem ser utilizados para o aquecimento do sistema, que apresenta balanço energético positivo, produzindo mais energia do que consome o que desperta grande interesse e o faz tão fascinante do ponto de vista científico e prático (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

Dentre as tecnologias denominadas limpas derivadas da biomassa destaca-se ainda a produção do biodiesel, que é uma alternativa viável, em termos de combustível renovável. O biodiesel é constituído por ésteres alquílicos obtidos principalmente a partir da transesterificação dos triglicerídeos e/ou esterificação de ácidos graxos, presentes em óleos vegetais ou gordura animal. Dentre as matérias-primas utilizadas na produção desse biocombustível pode-se citar o girassol, a soja, o algodão, o murumuru, a palma, o tucumã, a mamona, dentre outras. Seu processo de produção é responsável também pela formação de glicerina (produto valorizado no mercado de sabões); além de coprodutos como as tortas.

De maneira geral, esses coprodutos possuem um valor econômico muito baixo e são considerados um custo adicional dentro do processo produtivo devido à necessidade de sua disposição final, pois apesar de sua possível utilização como adubo orgânico e ração animal, a biomassa se acumula gradativamente em quantidades consideráveis devido, entre outras razões, ao caráter intensivo de sua produção e a que o processo natural de degradação biológica é lento nas situações em que os resíduos são produzidos e acumulados, representando um perigo para o equilíbrio ecológico e por isso, faz-se necessário a busca de novas formas para racionalizar a utilização desses resíduos.

Assim, o processo de pirólise rápida que tem como uma de suas principais aplicações o tratamento e destinação finais de resíduos orgânicos surge como uma fonte alternativa para o aproveitamento desses coprodutos por meio de conversão térmica, minimizando o impacto ambiental que seria causado pelo descarte desses resíduos, podendo ser, portanto, outra grande fonte geradora de energia e de produtos de considerável valor econômico, já que o controle de alguns parâmetros da pirólise resulta em diferentes produtos, que podem ter variadas aplicações (FAAIJ et al., 2005).

Diante do exposto, este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar o processo pirolítico de conversão das tortas de tucumã, murumuru e mamona, residuais do processo produtivo do biodiesel em reator de leito fluidizado, para a obtenção de produtos, com maior valor agregado comercial e energético, contribuindo para a redução da dependência de derivados fósseis e reduzindo consequentemente o impacto ambiental.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biomassa

O mundo se encontra diante de uma grave situação para seu suprimento sustentável de energia, uma vez que a produção mundial de combustíveis de origem fóssil tem contribuído significativamente para o aumento dos problemas ambientais, além de ser uma fonte limitada e com perspectivas de esgotamentos futuros, o que demanda uma concentração de esforços de imediato para que se possa dispor da maior flexibilidade possível de opções no campo energético (JIMENEZ-MORALES et al., 2010). Para tal é fundamental inverter o atual quadro de consumo, dependente de poucas fontes energéticas, para uma estrutura de consumo, na qual seja utilizado um maior número de alternativas, e dentre essas, principalmente os países em desenvolvimento como o Brasil, é que surge a biomassa, que por ser renovável constitui a mais promissora fonte alternativa para uma situação de suprimento energético que só tende a se agravar.

O termo biomassa engloba toda a matéria vegetal gerada por meio da fotossíntese e seus derivados, como resíduos florestais, agrícolas, animais e a matéria orgânica contida em resíduos industriais, domésticos, municipais entre outros. Em suma consiste de toda a matéria orgânica que pode ser utilizada na produção de energia. A energia química desse insumo tem sua origem nas transformações energéticas a partir da radiação solar, e essa energia intrínseca pode ser liberada diretamente por meio da combustão ou processadas gerando outras fontes de energia por meio de processos tecnológicos distintos (SENSOZ; ANGIN, 2008).

Ao contrário da energia dos combustíveis fósseis, a biomassa, considerada a maior fonte renovável de energia, pode ser usada de forma

ambientalmente sustentável (FAAIJ et al., 2005). Além disso, não contribui para o acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera terrestre, ou seja, todo o CO₂ liberado durante o uso da biomassa é absorvido novamente no processo de fotossíntese para a sua formação (DARMSTADT et al., 2004; LÉDÉ, 1999). Essa energia se não aproveitada pelos humanos acaba retornando ao ambiente por meio da digestão e putrefação das plantas.

De todas as formas de energia renovável, a biomassa é a única que efetivamente armazena a energia solar. Além disso, é a única fonte renovável de carbono e pode ser empregada na produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos.

2.2 Componentes químicos majoritários da biomassa vegetal

A biomassa possui uma composição química heterogênea, constituindo-se principalmente de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como a celulose, hemiceluloses e lignina. A degradação térmica desses polímeros compõe os produtos encontrados nas frações gasosas, líquidas e sólidas, sendo, portanto, imprescindível para a compreensão do processo pirolítico, o conhecimento dos constituintes majoritários da biomassa e das suas propriedades intrínsecas, uma vez que a biomassa vegetal varia quanto ao seu teor de celulose, hemicelulose e lignina (LÉDÉ, 1999).

2.2.1 Celulose

A celulose, o principal componente presente na biomassa lignocelulósica (40-50%), é um homopolissacarídeo linear de alta massa molecular (10⁶ ou mais) constituído por unidades de D-glicopiranosas unidas por ligações glicosídicas do tipo β,1-4, constituição química que permite estabilizar

uma sucessão de conformações, resultando em um polímero de máxima extensão (Figura 1), cuja fórmula empírica é $(C_6H_{10}O_5)_n$. (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; KLOCK et al., 2005; MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STELLE, 2006).

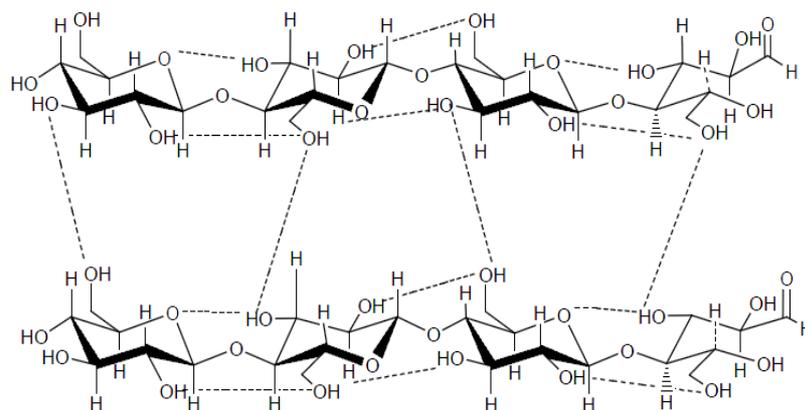


Figura 1 Polímero de celulose (STURCOVA et al., 2004)

As cadeias de celulose agregam-se formando fibrilas e apresentam ligações de hidrogênio entre os agrupamentos hidroxila intra e intermoleculares, o que resulta na cristalinidade da celulose, sendo essa insolúvel em água. Essas regiões cristalinas, nas quais as cadeias estão ordenadas paralelamente, são separadas por regiões menos ordenadas, conhecidas como amorfas (GALDEANO, 2001). As regiões amorfas presentes na celulose contêm água de hidratação, e água livre que rompe a estrutura com o vapor formado mediante seu aquecimento.

2.2.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são o segundo grupo componente em maior quantidade (25-35%) e compreende os polissacarídeos não celulósicos presentes na biomassa (MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STEELE, 2006). Consiste de cadeias ramificadas de açúcares cujas unidades incluem principalmente aldopentoses (D-xilose e L-arabinose) e aldohexoses (D-glicose, D-manose e D-galactose). Contêm ainda acetatos e substituintes como L-arabinofuranosila, ácido D-glicurônico, ácido D-galactourônico e ácido α -D-4-O-metilglicurônico, na cadeia principal ou nas ramificações. Os componentes primários das hemiceluloses são as galactoglicomanas (glicomanas) e arabinoglicoronoxilanas (xilanas). A variedade de ligações e de ramificações, assim como a presença de diferentes unidades monoméricas, contribui para a complexidade da estrutura hemicelulósica e suas diferentes conformações (ZANZI, 2001).

Diferentemente da celulose, as hemiceluloses apresentam baixa massa molecular (100-200 unidades glicosídicas) e não contêm regiões cristalinas. A junção das hemiceluloses mais celulose é denominada holocelulose (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; KLOCK et al., 2005).

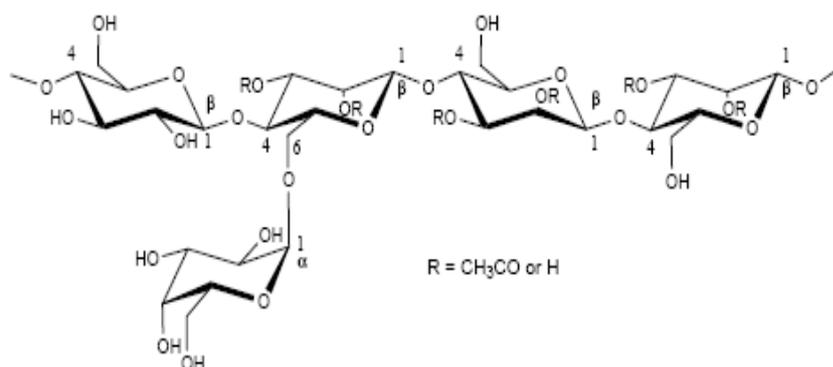


Figura 2 Polímero de hemicelulose glucomanana (KLOCK, et al., 2005)

2.2.3 Lignina

A lignina, o terceiro componente em maior proporção (16-33%), é uma resina reticulada amorfa, sem estrutura exata funcionando como um ligante para aglomeração da celulose e hemicelulose e, também, como agente protetor contra a ação destrutiva dos micróbios e microrganismos sobre as fibras (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STEELE, 2006). Trata-se de uma macromolécula de alto peso molecular formado por ligações inter cruzadas de unidades fenilpropanoides substituídas com hidroxilas ou radicais metoxi, repetidas de forma irregular que tem sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico, sinapílico e p-cumarílico (MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STEELE, 2006; SHARMA et al., 2004).

A biossíntese da lignina é conduzida pela rota do ácido chiquímico, que é convertido a ácido prefênico e, a seguir, transformado nos aminoácidos tiroxina e fenilalalina. Esses aminoácidos são precursores da síntese dos alcoóis p-cumarílico, coniferílico e sinapílico que formam a estrutura da macromolécula (Figura 3). A lignina é dividida em três categorias, sendo a lignina p-hidrofênica derivada do álcool p-cumarílico; a guaiacila, derivada do álcool coniferílico; e a siringila derivada do álcool sinapílico (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; KLOCK et al., 2005; MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STEELE, 2006). A sua estrutura é constituída por ligações de diferentes tipos, principalmente éter (C-O-C) e/ou carbono-carbono, sendo sua estrutura aromática o que lhe fornece maior estabilidade química.

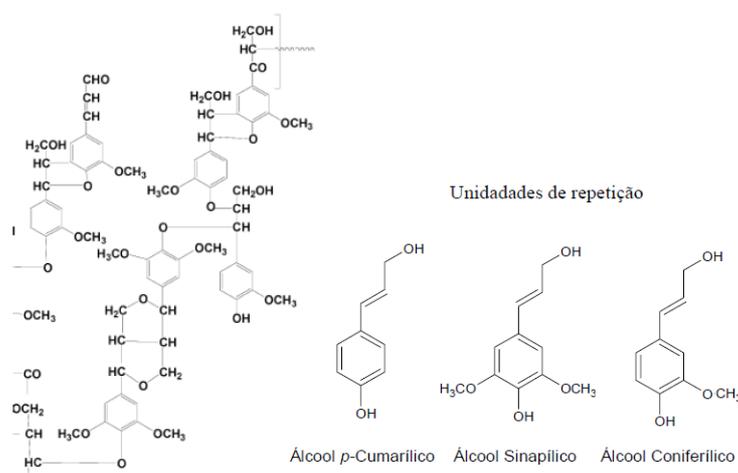


Figura 3 Macromolécula de lignina (MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STEELE, 2006)

A constituição da biomassa lignocelulósica inclui, ainda, os extrativos como os terpenos, gorduras, ceras, compostos fenólicos, proteínas, alcaloides, glicosídeos, amidos e óleos essenciais, que podem ser extraídos pelo uso de solventes polares (água, álcoois) ou apolares (tolueno, hexano), além de compostos inorgânicos que aparecem na forma de cinzas após a pirólise (MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STEELE, 2006). Os principais elementos encontrados nas cinzas são: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg (ROCHA, 1997).

2.3 Fontes de biomassa

As oleaginosas já estão sendo inseridas na matriz energética global como fontes de matéria-prima alternativa ao combustível tradicional derivado do petróleo, ou como componentes de produtos biodegradáveis, protegendo o meio ambiente e diminuindo a dependência dos derivados fósseis. As biomassas utilizadas neste trabalho foram as tortas de tucumã, murumuru e mamona,

coprodutos atualmente gerados na extração de óleo em plantas oleaginosas para a produção do biodiesel.

O Tucumã (*Astrocaryum aculearum*) é uma palmeira monocaule da família *Arecaceae* com ocorrência no Acre, Amazonas, Rondônia, Pará, Mato Grosso e Roraima. A espécie é encontrada dispersa em pequenas densidades no interior da floresta, mas com grande abundância em áreas desmatadas, com ocorrência espontânea, formando densas manchas em roçados, pastagens, capoeiras e margens de estradas, sendo assim é uma espécie excepcionalmente tolerante a solos pobres e degradados, onde pode chegar a uma densidade de 50 indivíduos/hectare (LORENZI et al., 2004). Os frutos são produzidos durante todo o ano, porém a maior produção ocorre nos meses de junho a janeiro, sendo que uma palmeira típica produz cerca de 50Kg frutos/ano, mesmo em solos pobres. Em geral, as árvores produzem de 2 a 3 cachos por ano, podendo chegar a produzir mais de cinco, cada cacho pesa em torno de 10 a 30 Kg, contendo de 200 a 400 frutos (ZANINETTI, 2009).

O murumuru (*Astrocaryum murumuru*) também da família *Arecaceae* é uma palmeira típica de áreas florestais primárias, tanto de terra firme quanto periodicamente alagadas, podendo ser ainda encontrada em áreas secundárias (capoeiras) e pastagens cultivadas (NASCIMENTO et al., 2007). Está distribuída em todos os Estados amazônicos e apesar do seu potencial econômico, a espécie é pouco explorada, comercialmente, devido principalmente, a dificuldade de seu manuseio, uma vez que possui inúmeros espinhos. A frutificação da espécie ocorre entre os meses de dezembro a abril, sendo que possui frutos drupa, globosa ou elipsoide, verde, amarelo ou avermelhado quando maduro e recoberto de finos acúleos (MIRANDA et al., 2001).

A mamona (*Ricinus communis L.*), pertence à família *Euphorbiaceae*, sendo considerada uma planta tolerante à seca, provavelmente devido ao seu

sistema radicalar bem desenvolvido, chegando a alcançar até seis metros de profundidade. Os frutos são cápsulas tricoca com coloração variando do verde ao roxo. Cada fruto é composto de três sementes com variações nos tamanhos, formatos e coloração (TÁVORA, 1982). Sua produtividade está relacionada entre outros fatores ao seu plantio em época adequada, cujo melhor período está situado entre os meses de outubro e novembro, permitindo bom suprimento e uniformidade nas precipitações pluviais, com temperaturas médias acima de 20°C (SAVY FILHO, 2005). As condições ideais de produção proporcionam rendimentos da cultura superiores a 1.500 Kg ha⁻¹.

A escolha das tortas de tucumã e murumuru obtida dos frutos da Amazônia devem-se ao fato de que a região, apesar de compreender mais de cinquenta por cento do território brasileiro, possui problemas quase sempre dissociados da realidade do Centro-Sul do Brasil. A falta de disponibilidade de energia elétrica é um dos principais motivos pelo baixo Índice de Desenvolvimento Humano das comunidades isoladas localizadas na Amazônia. Dessa forma, a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais extraídos de espécies oleaginosas nativas de forma sustentável é uma das melhores alternativas energéticas para a região, e o aproveitamento dos resíduos gerados no processo podem constituir outras fontes de renda importantes para o local.

Já a torta de mamona é atrativa para o processo, uma vez que apesar de ser o mais tradicional e importante subproduto da cadeia produtiva da mamona, seu uso é restrito devido à presença de elementos tóxicos e alergênicos em sua composição e também à inexistência de tecnologia viável em nível industrial para o seu processamento.

Além disso, esses materiais podem ser obtidos a custos relativamente baixos e não competem com a produção de alimentos.

2.4 Processos de conversão da biomassa

Segundo Medcalf (1998), as principais opções de gerenciamento de resíduos são a disposição em aterros, a minimização e o tratamento. No entanto, a disposição em aterros não é uma opção barata e ambientalmente saudável, além disso, a disponibilidade de locais adequados para aterramento rapidamente alcançam suas capacidades totais e a autorização de novos locais torna-se abstruso. A minimização é uma opção considerável, mas não resolve o problema num todo, sendo necessário o uso de tecnologias de remediação. Já o tratamento elimina os constituintes indesejáveis e pode ser responsável pela conversão desses resíduos em produtos reaproveitáveis.

As principais tecnologias de conversão que permitem o aproveitamento energético da biomassa podem ser classificadas em processos termoquímicos, bioquímicos e mecânicos. Na Figura 4 são demonstrados os processos de conversão e seus possíveis produtos. Combustão, gaseificação, liquefação e pirólise são exemplos de processos termoquímicos, que se caracterizam pelo fornecimento de calor à biomassa, na presença ou não de algum agente oxidante, sendo que o diferencial entre esses processos é a quantidade de agente oxidante fornecido ao sistema. No caso da pirólise e da liquefação, o aquecimento é realizado na ausência de agente oxidante. Para o caso da gaseificação, há presença de agente oxidante em quantidade inferior a quantidade estequiométrica (necessária para oxidar todo o carbono do combustível). Na combustão, o processo se realiza em quantidades de agente oxidante maior ou igual à estequiométrica (RODRIGUES, 2008). Cada um desses processos conduz a um conjunto de produtos e utilizam diferentes configurações de equipamentos, operando de modo particular.

Dentre os processos bioquímicos podem ser citadas a fermentação alcoólica, que consiste num processo biológico anaeróbico para a conversão de açúcar em etanol (álcool combustível) e metanol em menor proporção, por meio da ação de microrganismos, que normalmente são as leveduras e a digestão anaeróbica para a produção de biogás, processo que ocorre na ausência de ar e a decomposição da biomassa é realizada por meio da ação de bactérias. O biogás possui como característica de sua composição um conteúdo composto essencialmente de metano (50% a 70%) e dióxido de carbono. O efluente gerado nesse processo pode ser utilizado como fertilizante (DERMIBAS; BALAT, 2006).

Os processos mecânicos são aqueles em que não há produção de energia e sua transformação se dá com o objetivo de aperfeiçoar o aproveitamento do recurso. Não são exatamente considerados como processos de conversão, uma vez que esses não alteram o estado físico da biomassa. São exemplos de processos mecânicos a compactação de resíduos na forma de *pelletes*, moagem ou picagem de palha e extração mecânica do óleo em filtro prensa (BRIDGWATER, 2006). O aspecto relevante desses processos é que eles têm relação direta com o custo da biomassa e esses custos influenciam a viabilidade dos empreendimentos que usarão esse insumo.

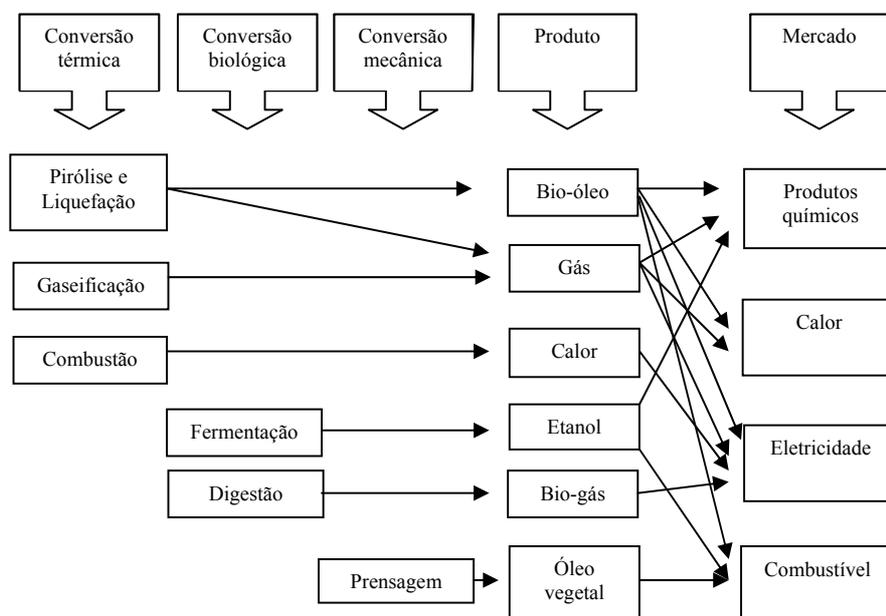


Figura 4 Processos de conversão da biomassa, produtos e aplicações Adaptado de Bridgwater (2006)

Nesta revisão, será dada ênfase aos processos termoquímicos, uma vez que esses quando utilizados como uma alternativa para o reaproveitamento de resíduos, como a biomassa, tornam-se bastante atrativos à medida que a busca por fontes de energias alternativas e renováveis torna-se crescente.

2.4.1 Combustão

Entre os processos termoquímicos, a combustão corresponde à queima da biomassa para a conversão da energia química estocada nesse insumo em calor. Esse processo envolve temperaturas elevadas em torno de 800°C a 1000°C e opera com um excesso de oxigênio (BRIDGWATER, 2003). Os combustores mais populares para aplicações com 100% de biomassa são as

caldeiras tipo “*stoker*” e de leito fluidizado, embora a opção de coqueima de pequenas proporções de biomassa com carvão em grandes fornos de combustão tem atraído grande interesse (BRIDGWATER; TOFT; BRAMMER, 2002). Dependendo da composição dos combustíveis, do projeto do combustor e das condições de operação, a combustão da biomassa pode levar a emissões de CO, HC (hidrocarbonetos), PAH (hidrocarbonetos poliaromáticos), piche, fuligem, material particulado (partículas não queimadas e cinzas), NO_x, N₂O, HCl, SO₂, sais, dioxinas e metais pesados (HUSTAD; SKREIBERG; SONJU, 1995).

Os poluentes não queimados têm origem na combustão incompleta e podem ser efetivamente reduzidos se o ar de combustão é misturado de maneira homogênea a uma razão ótima de combustível/ar e se a queima ocorrer a uma temperatura de combustão alta com tempo de residência suficiente (HUSTAD; SKREIBERG; SONJU, 1995). Já as cinzas consistem na fração não combustível da biomassa.

A combustão da biomassa está estabelecida e é grandemente empregada para produzir calor responsável pelo aquecimento de ambientes, gerar vapor em caldeiras e movimentar turbinas geradoras de eletricidade (SANTOS; GULYTLU; CABRITA, 2010). No entanto, os produtos desse processo são de difícil estoque sendo necessária sua utilização imediata, além disso, as emissões de monóxido de carbono, devido à queima incompleta de particulados e o manuseio das cinzas, ainda são problemas técnicos decorrentes no processo a serem melhorados (BRIDGWATER, 2003).

2.4.2 Gaseificação

A gaseificação é um processo de conversão termoquímico para se produzir a partir de combustíveis carbonosos, um produto gasoso com um valor calórico útil, que pode ser empregado como gás combustível ou gás de síntese

para posterior utilização (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2003). Esse processo é realizado em elevadas temperaturas, tipicamente na faixa de 800-900°C, com oxidação parcial da matéria-prima, visando otimizar a produção de gás (BRIDGWATER, 2003). Essa conversão é realizada em vários tipos de reatores denominados gaseificadores.

O gás resultante é uma mistura de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e dependendo das condições metano, nitrogênio, hidrocarbonetos leves e vapor d'água. As proporções variam de acordo com as condições do processo, entre elas o agente de gaseificação, o método, a matéria-prima e as condições de operação (DERMIBAS, 2001; MCKENDRY, 2002a).

O processo de gaseificação da biomassa compreende as seguintes etapas: secagem para a evaporação da umidade; pirólise para a obtenção de gases, vapores do alcatrão e carvão; e gaseificação ou oxidação parcial do carvão e gases gerados na pirólise (BRIGWATER, 2003). Nesse processo, podem ser utilizados diferentes tipos de agentes de gaseificação, entre eles o ar, oxigênio e vapor d'água (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2003). No caso do uso do oxigênio, o gás produzido apresenta maior poder calorífico, pois são reduzidas as perdas de energia associadas à presença de gases inertes que diluem os gases produzidos, como é o caso do nitrogênio, que constitui cerca de aproximadamente 80% do volume do ar atmosférico. No entanto, os fatores econômicos relacionados ao alto custo do oxigênio é uma limitação a essa alternativa (CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA, 2002).

A gaseificação de biomassa é responsável pela conversão do material alimentado em produtos intermediários mais valiosos, menos poluentes com melhores condições de transporte, eficiência de combustão e que também possa servir como matéria-prima para outros processos. Os gases produzidos têm o uso mais fácil e mais versátil do que a biomassa original, isto é, podem ser

queimados para produzir calor e vapor, em turbinas a gás para produzir eletricidade, ou como matéria-prima para a obtenção de combustíveis líquidos, via Síntese de *Fischer-Tropsch* (BRIDGWATER, 2003; MCKENDRY, 2002b).

Enfim, as tecnologias de gaseificação de biomassa têm sido demonstradas com sucesso nas escalas protótipos e industrial, porém existem ainda algumas desvantagens, incluindo-se alto custo de investimento em reatores, transporte e armazenagem dos produtos, quando comparado às energias produzidas a partir dos combustíveis fósseis (BRIDGWATER, 2003).

2.4.3 Liquefação

A liquefação é um processo termoquímico de transformação da biomassa em produtos líquidos por meio de um processo de altas pressões e baixas temperaturas na presença de um catalisador (DERMIBAS, 2000; HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). Nesse processo, a carga é uma suspensão de biomassa em um solvente e a reação é conduzida sob atmosfera redutora de hidrogênio e/ou monóxido de carbono. Normalmente, é utilizada a água como solvente, mas também são empregados outros solventes orgânicos, como fenóis, álcoois, óleo creosoto e etileno glicol (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). Sais alcalinos agem como catalisadores, provocando a hidrólise das macromoléculas constituintes da biomassa formando fragmentos menores, principalmente de grupos cetônicos que constituem o óleo requerido como produto final (CARDOSO, 2004).

A liquefação e a pirólise são processos termoquímicos diferenciados que ocorrem na ausência de oxigênio. No entanto, ambos decompõem termicamente os compostos orgânicos da biomassa em produtos líquidos (BRIDGWATER, 2006; DERMIBAS, 2000). No caso da liquefação, como dito anteriormente, as macromoléculas são decompostas em fragmentos de moléculas leves na

presença de um catalisador apropriado. Ao mesmo tempo, esses fragmentos, que são instáveis e reativos, repolimerizam em um composto oleoso. Na pirólise, os fragmentos leves de compostos são convertidos em um composto oleoso, por meio de reações na fase gasosa (PEREIRA, 2006). As diferenças de condições de processo para a liquefação e a pirólise são demonstradas na Tabela 1.

Tabela 1 Comparação entre os processos de liquefação e pirólise (DERMIBAS, 2001)

Processo	Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Secagem
Liquefação	525 - 600	5 – 20	Desnecessária
Pirólise	650 - 800	0,1 - 0,5	Necessária

O líquido obtido por liquefação apresenta uma melhor qualidade quando comparado ao derivado da pirólise, uma vez que possui menor teor de oxigênio e, conseqüentemente, seu poder calorífico é substancialmente maior, porém possui uma maior viscosidade (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

No entanto, o interesse pela liquefação é baixo porque seu desenvolvimento requer reatores e sistemas de alimentação de combustíveis complexos e mais caros do que os que são utilizados nos processos de pirólise, tornando-a de alto custo comparativamente aos demais processos. Já a pirólise é um processo atrativo, pois a biomassa e os resíduos sólidos, que são difíceis e caros de administrar podem ser convertidos em produtos líquidos que apresentam muitas vantagens no transporte, armazenamento, manipulação, combustão e flexibilidade na produção e na comercialização (MCKENDRY, 2002a).

2.4.4 Pirólise

Pirólise é a degradação térmica de materiais macromoleculares na presença de quantidades significativamente inferiores, ou mesmo na ausência de oxigênio, que ocorre pelo aquecimento da biomassa em temperaturas que podem variar de 400°C e 1000°C, tendo como objetivo a obtenção de produtos com maior potencial energético e propriedades de uso melhores que aquelas da biomassa inicial (FAAIJ et al., 2005; MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STEELE, 2006; SANTOS; GULYTLU; CABRITA, 2010). Esse processo implica na ruptura de ligações C-C e na formação de ligações C-O. É um processo de oxidação-redução no qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto a outra parte é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Posteriormente, esses produtos primários combinam-se entre si para formar moléculas mais complexas tais como ésteres, produtos poliméricos, entre outros (ROCHA; PÉREZ; CORTEZ, 2004).

Os fenômenos que se desencadeiam na pirólise quando uma partícula sólida é aquecida em uma atmosfera inerte é destacada pelas seguintes etapas: primeiramente, o calor é transferido para a partícula por (a) condução no interior da partícula sólida, (b) convecção no interior dos poros da partícula e (c) convecção e irradiação da superfície da partícula; na segunda etapa, a temperatura interna da partícula aumenta, causando (a) remoção da umidade presente na partícula de biomassa e (b) ocorrência da pré-pirólise e reações principais, que resulta na liberação dos voláteis e formação do resíduo sólido devido ao aumento da temperatura; na terceira etapa ocorre a transferência de calor entre os voláteis quentes, ainda não pirolisados, que depois de resfriados dão origem à fase aquosa; no quarto momento, alguns voláteis fluem através dos poros da partícula e se condensados originam o bio-óleo, e o resíduo sólido dá

origem ao resíduo carbonoso; e na última etapa, devido às interações autocatalíticas, ocorrem reações secundárias e as reações de pirólise prosseguem a uma taxa dependente da temperatura local (BABU; CHAURASIA, 2004).

Durante a pirólise ocorrem sucessivas reações de craqueamento, isomerização, desidratação, polimerização, aromatização e coqueificação, com a formação de produtos líquidos, sólidos e gasosos. O gás é composto de monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e quantidades menores de hidrogênio e hidrocarbonetos leves (BRIDGWATER, 2003); o líquido pirolítico consiste de duas fases, uma fase aquosa contendo uma grande variedade de compostos organo-oxigenados de baixo peso molecular, e uma fase contendo orgânicos insolúveis de alto peso molecular denominada bio-óleo (DERMIBAS, 2001; MCKENDRY, 2002b) e o sólido produzido é carbono vegetal residual (carvão), que apresenta uma maior densidade energética por m^3 do que o combustível original e que, ao ser queimado, não libera fumaça, sendo tradicionalmente utilizado para uso doméstico (PEREIRA, 2006).

A quantidade obtida desses três produtos principais depende da composição química da biomassa e das condições de operação do processo. No processo em que são empregadas baixas temperaturas em longos tempos de residência um máximo de sólido é obtido com quantias moderadas de subprodutos líquidos, enquanto temperaturas moderadas e curtos tempos de residência favorecem grandes rendimentos de líquidos. Já, altas temperaturas e longos tempos de residência levam a formação de gases (BRIDGWATER, 2003). Esses processos diferem em termos de química, rendimentos globais e qualidade de produtos (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004). Na Tabela 2, são demonstrados alguns exemplos do perfil de rendimentos dos produtos para as diferentes condições de processo de pirólise (BRIDGWATER, 2003).

Tabela 2 Rendimentos típicos obtidos para os diversos tipos de pirólise (BRIDGWATER, 2003)

Processo	Condições operacionais	Líquido (%p/p)	Sólido (%p/p)	Gás (%p/p)
Pirólise lenta (Carbonização)	Temperatura baixa Tempo de residência acentuadamente longo	30	35	35
Pirólise rápida	Temperatura moderada Tempo de residência dos vapores baixo	75	12	13
Pirólise tipo Gaseificação	Temperatura elevada Tempo de residência dos vapores longo	5	10	85

A pirólise lenta, também denominada carbonização, tem como produto principal o carvão e ocorre à aproximadamente 400°C, com taxas de aquecimento lentas e tempos de residência de vapor que chegam há horas e até mesmo há dias. Esse vapor, que permanece em contato com a matriz leva a reações secundárias priorizando a produção de carvão. Já a pirólise rápida, ocorre a temperaturas próximas de 500°C, com rápidas taxas de aquecimento e tempos de residência inferiores a 2 segundos (MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STEELE, 2006).

Atualmente, o maior interesse em relação à pirólise está diretamente voltado para a obtenção de produtos líquidos, devido à sua elevada densidade energética e potencial para substituir combustíveis líquidos derivados do petróleo, além de poder ser transportado, estocado e manuseado com maior facilidade e menor custo que a biomassa sólida (ALMEIDA, 2008). Diversas pesquisas têm demonstrado que as quantidades máximas de líquido pirolítico são obtidas nas condições que satisfazem o processo de pirólise rápida.

2.4.4.1 Pirólise rápida

No processo denominado pirólise rápida, o principal objetivo é a obtenção de altos rendimentos em líquido (50 a 75% em massa de biomassa original em base seca), sendo o processo de pirólise mais utilizado atualmente.

Esse processo compreende uma etapa de secagem da biomassa, tipicamente para menos de 10% de umidade, para minimizar a quantidade de água no produto líquido, moagem da biomassa para obter tamanho de partículas suficientemente pequeno, em torno de 2 mm para leito fluidizado, reação de pirólise, separação do carvão dos gases e vapores e condensação rápida dos vapores e coleta do bio-óleo (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999). Normalmente, é realizada a elevadas taxas de aquecimento e transferência de calor na interface de reação, que geralmente requerem uma alimentação de biomassa finamente moída, com temperaturas de reação (cerca de 500°C) e da fase vapor (400 – 450°C) controladas e curtos tempos de residência do vapor (normalmente menor que 2 segundos). Durante o processo são produzidos, principalmente, vapores e aerossóis, além de certa quantidade de carvão vegetal (BRIDGWATER, 2004).

Na pirólise rápida, são utilizados vários sistemas, diferenciados pelas formas de transferência de calor, método de aquecimento, coleta de produtos, sistema de resfriamento e configuração de reatores. Os principais sistemas empregados em pirólise rápida subdividem-se em: sistema ablativo, sistema a vácuo e sistema de leito fluidizado (BRIDGWATER, 2003; ZANZI; SJÖSTRÖM; BJÖRNBOM, 2002). No entanto, esse processo é mais bem sucedido em reatores de leito fluidizado, uma vez que esses oferecem altas taxas de aquecimento, rápida desvolatilização, fácil controle e coleta dos produtos, além de serem de fácil acesso e construção (LOU et al., 2004).

Quimicamente, o líquido, principal produto da pirólise rápida, é uma mistura de multicomponentes, compostos de moléculas de diferentes tamanhos (hidrocarbonetos oxigenados) derivadas da despolimerização e fragmentação dos três principais blocos constituintes da biomassa: celulose, hemiceluloses e lignina (BRIDGWATER, 2004). Esses líquidos possuem partes solúveis e insolúveis em água. A fração aquosa contém produtos químicos de grande interesse industrial como álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos dentre outros. Os líquidos insolúveis são uma complexa mistura de vários compostos, derivados em especial da lignina, constituída de substâncias mono e polinucleares de caráter ácido e fenólico, sendo possível a sua utilização como substituinte dos combustíveis fósseis para a geração de calor, energia elétrica e diferentes produtos químicos (MARTINS et al., 2007).

Estudos visando o aperfeiçoamento da pirólise rápida para produção de líquidos vêm sendo desenvolvidos, apontando diversas metas. O objetivo principal, no entanto, tem sido a extensa produção de hidrocarbonetos que possam servir como matéria-prima para indústria e como substitutos dos combustíveis derivados do petróleo.

2.5 Parâmetros de controle do processo de pirólise

O processo de pirólise da biomassa apresenta algumas variáveis que exercem influência sobre os rendimentos das frações sólidas, líquidas e gasosas produzidas. Dentre essas variáveis, estão a temperatura de permanência, taxa de aquecimento, tamanho da partícula, tempo de residência e vazão do gás de arraste, as quais podem ser adequadas de acordo com os objetivos preestabelecidos, gerando produtos diferenciados.

2.5.1 Temperatura de permanência

A temperatura de permanência é um fator de influência que deve ser investigado inicialmente, já que alguns estudos comprovam que, à medida que a temperatura de permanência aumenta, a porcentagem quantitativa de resíduo sólido diminui, enquanto os percentuais de fração líquida e gasosa aumentam (WILLIAMS; BESLER, 1996). Porém, temperaturas muito elevadas se associam às reações secundárias de craqueamento do bio-óleo e gaseificação do resíduo sólido carbonoso, maximizando a formação de gases e diminuindo a quantidade de líquido. A fração líquida aumenta até aproximadamente 450°C, quando então passa a diminuir (DINIZ, 2005).

2.5.2 Taxa de aquecimento

A variação da taxa de aquecimento não exerce influência considerável nas quantidades das frações pirolíticas obtidas (SENSÖZ; ANGIN, 2008). Embora alguns pesquisadores afirmem que um aumento da taxa de aquecimento diminui o rendimento do sólido e aumenta o rendimento de líquidos e gases, uma vez que o aquecimento rápido ocasiona uma rápida despolimerização do material sólido a voláteis primários, enquanto em um aquecimento mais lento, a desidratação da anidrocélulose é limitada e muito mais lenta (SENSÖZ, 2003), alguns estudos comprovaram que experimentos realizados sob diferentes taxas de aquecimento não apresentaram efeito significativo sobre a porcentagem de bio-óleo produzida (ENCINAR; GONZALES; GONZALES, 2000; LI; ZHANG, 2005). Por essa razão, neste trabalho não será estudada a influência da taxa de aquecimento sobre o rendimento da fração líquida.

2.5.3 Tamanho das partículas

A dimensão das partículas exerce grande influência sobre as frações dos produtos obtidos. Um aumento no tamanho das partículas gera o aumento do gradiente de temperatura dentro da partícula (ENCINAR et al., 1996; ENCINAR; GONZALES; GONZALES, 2000). Assim, considera-se que a temperatura no interior da partícula é inferior à da superfície, possibilitando o aumento do rendimento em carvão e minimizando as quantidades de líquidos e gases (LI; ZHANG, 2005). Dessa forma, durante o transporte através dos poros da partícula, o alcatrão pirolítico é quebrado, formando metano e monóxido de carbono, ou seja, quanto maior a partícula, maior deve ser a taxa de transferência de calor para que as reações de degradação sucedam (MARTINI, 2009). Já em partículas menores, a transferência de calor é uniforme e o tempo de residência do alcatrão no leito é mais curto, sendo então arrastado do leito pelo gás de arraste. Assim, o tempo para formação de reações secundárias se torna curto, maximizando a formação dos condensáveis (PÜTÜN; APAYDM; PÜTÜN, 2004).

2.5.4 Tempo de residência

O tempo de residência também é um parâmetro avaliado no processo de pirólise. Um aumento no tempo de residência propicia uma maior despolimerização da estrutura da biomassa e do resíduo carbonoso já formado, aumentando a volatilização de gases primários (gases de menor peso molecular) e, conseqüentemente, aumentando o rendimento da fração gasosa e diminuindo a proporção da fração sólida, não se verificando influência significativa sobre o rendimento de líquidos (FAGBEMI; KHEZAMI; GAPART, 2001). Neste

trabalho, esse parâmetro será mantido constante, uma vez que, o principal objetivo é a obtenção de um maior rendimento de líquidos.

2.5.5 Vazão do gás de arraste

No processo de pirólise da biomassa, o nitrogênio e o argônio são os gases mais utilizados na inertização da atmosfera, objetivando evitar qualquer combustão da biomassa. Esses gases também possuem como função remover os produtos da zona quente de reação, minimizando as possíveis reações secundárias de craqueamento térmico, recondensação e repolimerização, maximizando assim, a produção de líquidos (ZAROR et al., 1985). O efeito da vazão de gás de arraste diminui os tempos de residência dos vapores no reator, podendo atingir máxima produção de bio-óleo. Entretanto, uma rápida difusão dos vapores pelo fluxo de gás inerte interrompe as reações químicas que convertem a biomassa em produtos gasosos condensáveis (UZUN; PÜTÜN; PÜTÜN, 2005).

2.6 Mecanismos de pirólise

A pirólise da biomassa caracteriza-se por um processo complexo composto de reações independentes, que resultam na degradação das estruturas naturais que constituem os materiais lignocelulósicos. Sob aquecimento em atmosfera inerte, a absorção da energia térmica causa excitação das ligações vibracionais resultando inicialmente no rompimento das ligações mais fracas seguidos da despolimerização das estruturas químicas (CARDOSO, 2004).

Esse conjunto de reações sequenciais que formam o processo pirolítico é responsável pela geração de quatro diferentes frações, sendo elas: a fração aquosa (água ácida, correspondente ao vapor d'água condensável), a fração

orgânica (voláteis que quando condensados originam o bio-óleo), a fração sólida (resíduo carbonoso, resultante da matéria-prima que não se volatiliza) e a fração gasosa (produtos de baixo peso molecular, os quais têm uma pressão de vapor moderada à temperatura ambiente).

Os constituintes da biomassa sofrem reações primárias que geram os primeiros produtos gasosos, líquidos e sólidos. Posteriormente, com a permanência desses produtos em temperaturas elevadas, ocorrem novas reações secundárias que acontecem entre os produtos intermediários formados nas reações primárias, originando gases leves e outros compostos de baixo peso molecular (CARDOSO, 2004).

Segundo alguns autores, as reações primárias da pirólise de materiais lignocelulósicos, são correspondentes à pirólise de seus componentes individuais, os quais vão reagir de modo independente, sendo que a distribuição final dos produtos é determinada, na maior parte, pelas reações secundárias entre os produtos que se desprendem da matriz sólida e os que ocorrem tanto dentro da matriz quanto na fase gasosa (GÓMES, 2002).

Essas reações também influenciam o rendimento dos produtos, na conversão térmica em atmosfera inerte, tendo relação com a variação dos parâmetros que influenciam o processo. O número de reações que ocorrem durante o processo de pirólise mais simples é tão grande que é praticamente impossível desenvolver um modelo cinético que considere todas essas reações. Por isso, a pirólise é usualmente estudada em termos de pseudomecanismos (ROCHA; PEREZ; CORTEZ, 2004).

A pirólise de materiais lignocelulósicos em particular é um processo complexo do ponto de vista cinético, no qual influem tanto as condições de reação como a natureza do substrato. Essa complexidade é condicionada pelo fato de que os materiais lignocelulósicos são uma mistura de diversos compostos; cada componente é uma macromolécula ou um conjunto de

moléculas que se degradam de maneira muito complexa; os produtos são o resultado de múltiplas reações paralelas, consecutivas e competitivas; e os produtos da degradação reagem entre si por meio de reações secundárias. Por isso, é um processo com reações cujos mecanismos não têm sido totalmente esclarecidos. Como uma característica mais geral pode-se dizer que se trata de reações de ordem não elementar e irreversível onde se tem a participação de várias fases (fases múltiplas) (GÓMES, 2002).

Sabe-se que nas reações múltiplas uma mesma conversão do material de partida pode levar a proporções diferentes nos produtos da reação, segundo o tipo de reator e as condições de trabalho nas quais essas ocorrem, elementos que devem ser pré-estabelecidos visando-se obter os produtos desejados, diminuindo a produção dos indesejáveis (CARDOSO, 2004).

Durante a pirólise da celulose, hemiceluloses e lignina, ocorrem algumas reações em série e outras em paralelo (GÓMES, 2002). Existem muitos mecanismos de reações propostos que são derivados de diferentes estudos, mas a maioria coincide em propor mecanismos de reações múltiplas mistas, onde o modelo cinético requer várias equações de velocidade.

2.6.1 Mecanismo de pirólise proposto por Dermibas

Segundo Dermibas (2000), durante o mecanismo de pirólise originam-se fragmentos resultantes das reações de desidrogenação, desidratação, desoxigenação e descarboxilação, que são denominadas reações primárias. Esses fragmentos, após serem gerados, rearranjam-se em novos compostos por meio de reações de condensação, ciclização e polimerização.

2.6.1.1 Mecanismo proposto para a pirólise da celulose

A degradação térmica da celulose ocorre mediante dois tipos de reações: no primeiro, ocorre a degradação gradual, decomposição e carbonização provocada pelo aquecimento lento em baixas temperaturas, enquanto no segundo, ocorre a rápida desvolatilização, seguida da formação das levoglucosanas por meio do rápido aquecimento em temperaturas de pirólise elevadas.

Inicialmente, as cadeias de β -D-glicose da celulose são quebradas em glicose e dessa, em um segundo passo, ocorre a formação da levoglucosana pela eliminação de uma molécula de água. A degradação inicial inclui reações de despolimerização, hidrólise, oxidação, desidratação e descarboxilação.

A fração líquida proveniente da pirólise da celulose é constituída basicamente de água com pequenas quantidades de acetaldeído, aldeído propiônico, butiraldeído, acroleína, crotonaldeído, furano, acetona, butanodiona e butanol. O alcatrão constitui-se principalmente de levoglucosana, que é responsável pela geração de outros compostos que são listados a seguir:

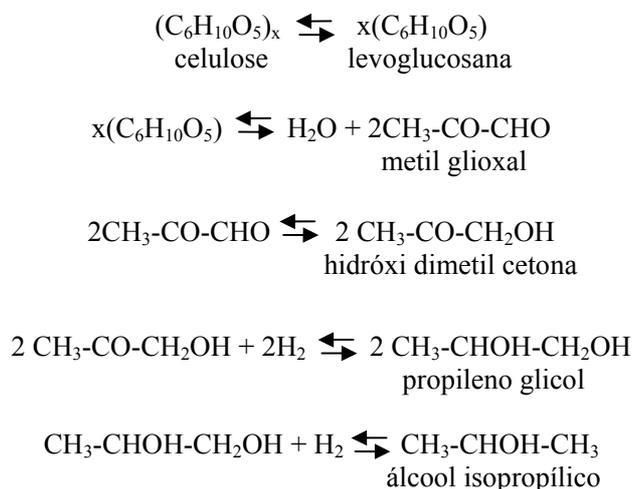


Figura 5 Mecanismo das reações envolvidas na pirólise da celulose

Temperaturas elevadas bloqueiam a reação de despolimerização da celulose, reduzindo a geração de produtos gasosos e aumentando o rendimento de alcatrão e carvão.

Em suma, pode-se dizer que a fragmentação da celulose origina a glicose, que por sua vez, em uma reação secundária, origina a levoglucosana que, posteriormente, origina moléculas menores dando continuidade aos estágios da pirólise (DERMIBAS, 2000).

2.6.1.2 Mecanismo proposto para a pirólise das hemiceluloses

As hemiceluloses são constituídas basicamente por pentoses e hexoses que se decompõem termicamente muito facilmente, fazendo das hemiceluloses o componente menos estável dos materiais lignocelulósicos. Entre os produtos de sua decomposição térmica espera-se encontrar derivados de furano.

As hemiceluloses reagem mais facilmente que a celulose e, sua decomposição térmica começa por volta de 100°C. Quando submetida a elevadas temperaturas ocorre sua rápida despolimerização. Abaixo de 200°C ocorre a quebra de ligações, no entanto, sua perda de massa sofre um decréscimo significativo somente em 220°C, quando ocorre a perda de grupos metoxil.

As hemiceluloses contêm mais umidade do que a celulose e, menor ponto de fusão do que lignina, o que a leva a se decompor em temperatura inferior à da lignina (DERMIBAS, 2000).

2.6.1.3 Mecanismo proposto para a pirólise da lignina

O termo lignina é usado para indicar complexos fenólicos, polímeros de fenil propanol ou protolignina. Sua natureza aromática origina produtos como guaiacol, sendo esse o principal produto obtido na pirólise da lignina. Os compostos fenólicos derivam do craqueamento das unidades de fenil propano

presentes na estrutura macromolecular da lignina que também é portadora de éteres, álcool benzílico, siringil e guaiacil.

A decomposição da lignina ocorre em dois estágios, sendo um endotérmico entre 100 e 180°C e o outro exotérmico que ocorre acima de 400°C. A degradação da lignina ocorre por extensa clivagem das ligações β -aril éter, principal ligação da macromolécula, durante aquecimento a temperaturas em torno de 215°C.

Sugere-se que fenóis, bem como outros compostos aromáticos, também possam ser formados por reações de recombinação e ciclização via condensação aldólica de fragmentos de C_2 , C_3 e C_4 gerados na degradação inicial. Posteriormente, são formados furanos, aldeídos e cetonas.

Radicais arila podem reagir com anéis aromáticos por meio de reações de substituição, originando compostos bifenílicos, sendo que o primeiro passo da polimerização envolve a etapa de ataque ao anel e em seguida ocorre a dimerização, conforme as seguintes reações:



Dimerização também ocorre com radicais fenolato, ArO^* :



Posteriormente, ocorrem reações de polimerização a partir de radicais livres ($2R^*$) que se formam da biomassa. Esses radicais retiram hidrogênios de doadores (DH_2) ou de compostos com maior massa molecular (M), alcançando assim, sua estabilização. Tem-se assim:





Após o rompimento de ligações C-O da lignina, ocorre polimerizações e condensações originando componentes da fração líquida oleosa (DERMIBAS, 2000). Óxidos de carbono presentes na fase gasosa podem ser originados pela quebra de moléculas de guaiacol. A formação de carvão decorre do rompimento de ligações relativamente fracas, que ocorrem em éteres que possuem grupos alquila e arila, dando origem a estruturas mais condensadas e resistentes (DERMIBAS, 2000).

2.6.2 Mecanismo de pirólise proposto por Soltes

Segundo Soltes e Elder (1983), as principais reações de decomposição na pirólise são associadas à liberação de gases não condensáveis, e um destilado líquido, em duas fases, uma solúvel e outra insolúvel em água. O resíduo sólido é o carvão vegetal.

As reações secundárias que ocorrem entre os voláteis que se desprendem da matriz sólida, as quais transcorrem tanto dentro da matriz quanto na fase gasosa, são significativamente importantes para determinar a distribuição física dos produtos do processo de pirólise. Os radicais livres e hidrocarbonetos saturados e não saturados de menor massa molecular, que são produzidos primariamente durante a decomposição da biomassa, reagem entre si por meio de reações de sínteses (associação, polimerização, etc.) e dissociação (despolimerização, craqueamento, etc.).

Segundo esse mecanismo (Figura 6), por meio das reações de polimerização são formados os seguintes componentes: o alcatrão primário, derivado de líquidos de baixa massa molecular; o carvão vegetal, derivado do alcatrão primário; e o alcatrão secundário e piche a partir do alcatrão primário.

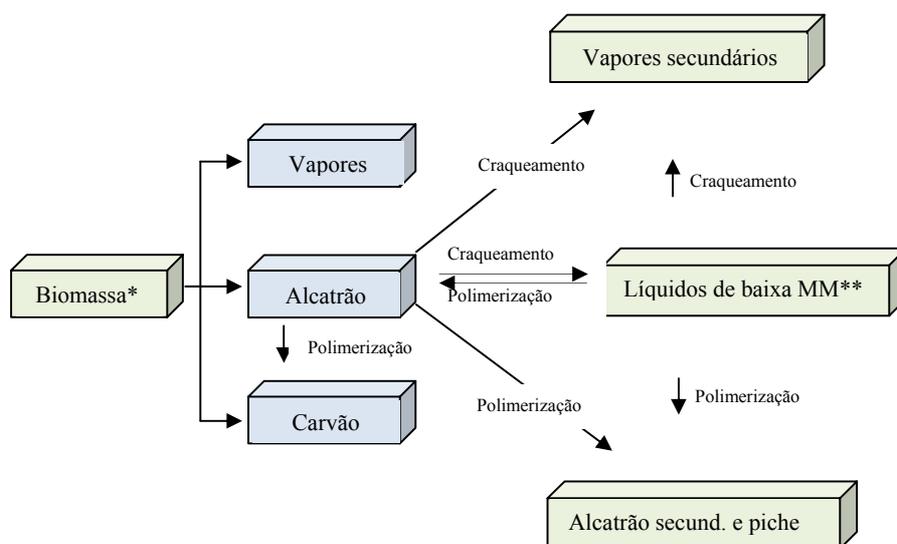


Figura 6 Mecanismo da pirólise de biomassa proposto por Soltes e Elder (1983), adaptada por Rocha; Pérez; Cortez, (2004)

*madeira; **MM, massa molecular

Durante a polimerização, ocorrem ainda, combinações de um grande número de moléculas de monômeros, produzindo assim, moléculas maiores. Os compostos propensos ao processo de polimerização são os não saturados, sendo as reações exotérmicas. Outro tipo de reação envolvida é o craqueamento; processo responsável pela formação de gases e líquidos de baixa massa molecular devido à transformação destrutiva de determinados compostos que aparecem nas primeiras fases da pirólise.

2.6.3 Mecanismo de pirólise proposto por Di Blasi

De acordo com Di Blasi (1992), a biomassa adquire um estado ativado antes de ser convertida em produtos, sendo que as moléculas se excitam durante suas interações ao serem submetidas ao aquecimento. Nesse estado, a biomassa é degradada, dando origem a uma mistura de gases com componentes orgânicos e um carvão vegetal reativo (Figura 7).

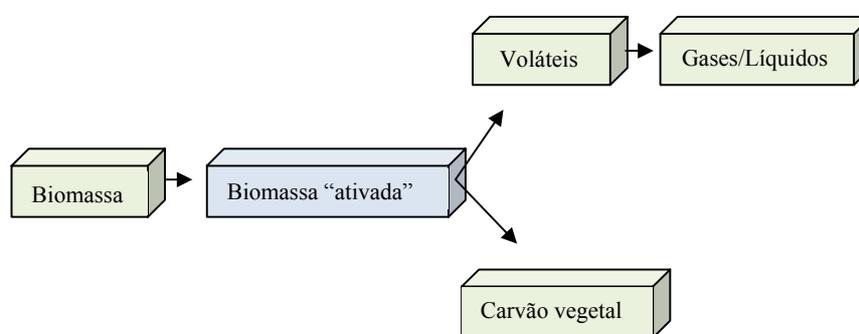


Figura 7 Mecanismo de pirólise proposto por Di Blasi (1992)

Os produtos voláteis da degradação primária são transportados até a superfície quente do sólido, sofrendo posteriormente, reações secundárias, que ocorrem na fase gasosa e sobre a superfície do carvão. Forma-se, ainda, o alcatrão, o qual dependendo das condições de operação do reator, pode se transformar em produtos gasosos. No entanto, quando a pirólise é desenvolvida com rápida eliminação dos produtos gasosos e do alcatrão da zona de reação, a transformação de alcatrão em gás pode ser ignorada.

2.6.4 Mecanismo de pirólise proposto por Álvares e Figueredo

Álvares e Figueredo (1988) consideram que a biomassa se decompõe por meio de três reações paralelas (reações 1, 2 e 3) produzindo gases, alcatrão e carvão residual. Posteriormente, o alcatrão se decompõe em gás e carvão vegetal por meio das reações paralelas consecutivas 4 e 5, no entanto, essas reações podem ser desconsideradas no processo de pirólise rápida uma vez que o alcatrão não permanece dentro do reator, sendo arrastado pelos gases que são continuamente retirados da zona de reação.

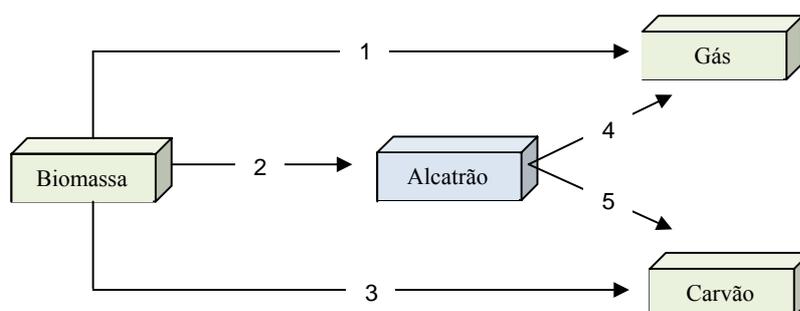


Figura 8 Mecanismo de pirólise proposto por Álvares e Figueredo (1988)

2.7 Parâmetros cinéticos

O estudo da cinética de degradação térmica da biomassa é essencial para a compreensão da dinâmica do processo, visando explicar os fenômenos envolvidos durante a degradação térmica, os quais podem levar ao melhoramento das atuais práticas de conversão da biomassa.

É amplamente conhecida a utilização de técnicas termoanalíticas, para a determinação das etapas e os correspondentes valores dos parâmetros cinéticos, que caracterizam os processos que regem à decomposição térmica dos materiais lignocelulósicos por meio da pirólise. Dentre as técnicas de análise térmica, a

análise termogravimétrica (TGA), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são largamente utilizadas.

Esse tipo de análise somente proporciona informações a respeito da perda de massa global da amostra em relação à temperatura, sem levar em conta as complexas reações químicas que ocorrem durante a degradação térmica da biomassa. No entanto, os resultados obtidos por meio desse tipo de análise permitem estabelecer comparações entre análises realizadas para vários níveis de temperatura e taxas de aquecimento, parâmetros que afetam significativamente as reações de termoconversão (GÓMES, 2002).

Existem duas abordagens básicas de estudos cinético-químicos aplicando técnicas de análise térmica, os isotérmicos e os não isotérmicos ou dinâmicos, em que na primeira as amostras são aquecidas à temperatura de reação e são, posteriormente, mantidas nessa temperatura por um tempo predeterminado e na segunda, as amostras são submetidas a um programa controlado de temperatura, usualmente a taxa constante (ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001). Existe uma considerável literatura argumentando em favor de cada um dos procedimentos tendo em vista diferentes processos reativos de diferentes materiais.

Os ensaios isotérmicos são desejáveis uma vez que em muitos reatores a matéria-prima é rapidamente aquecida e o processo reativo ocorre em sua maior parte em condições aproximadamente isotérmicas. Contudo, um aspecto dos ensaios isotérmicos, quando aplicados a materiais complexos, que prejudica a validade dos resultados ou mesmo invalida-os, é o fato de que em muitos casos, durante a fase de aquecimento da amostra até que o desejado patamar isotérmico seja alcançado, desenvolvem-se processos reativos descaracterizando o material inicial (DRAPER apud PRASAD; KANUNGO; RAY, 1992).

Embora os ensaios isotérmicos pareçam representativos em condições de rápido aquecimento da matéria-prima, é fato que em qualquer sistema a matéria-

prima desenvolve uma história de aquecimento sob reação desde sua temperatura inicial até a temperatura do processo, o que se apresenta mais compatível com estudos não isotérmicos (LEIVA, 2005).

Existem muitos métodos para a análise não isotérmica no estado sólido por TGA e esses métodos podem ser divididos em dois tipos: método *model-fitting* e método *model-free* (isoconversional) (SBIRRAZZUOLI et al., 2009).

Os métodos *model-fitting* consistem em ajustar modelos diferentes aos dados, de forma que um modelo é escolhido quando ele fornece o melhor ajuste estatístico, a partir do qual os parâmetros cinéticos são calculados. O segundo método, isoconversional, requer curvas cinéticas para executar a análise, sendo que cálculos a partir de várias curvas a diferentes taxas de aquecimento são realizados sobre o mesmo valor de conversão, o que permite calcular a energia de ativação para cada ponto de conversão (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012).

Historicamente, o método *model-fitting* foi amplamente utilizado para as reações no estado sólido devido à sua capacidade de determinar diretamente os parâmetros cinéticos por meio de uma única medição de TGA. No entanto esses métodos apresentam vários problemas, dentre os quais, está a sua incapacidade de determinar o modelo de reação (KHAWAM; FLANAGAN, 2005), sendo que a escolha de um modelo incorreto pode proporcionar valores grosseiros para os parâmetros cinéticos desde que a temperatura e fração de conversão estejam mudando simultaneamente em experimentos não isotérmicos. Esse método foi declinado em favor dos métodos isoconversionais, os quais têm sido extensivamente usados para calcular os parâmetros cinéticos de reações complexas proveniente de experimentos termoanalíticos em uma razão de aquecimento constante (FLYNN, 1983).

A vantagem da análise do *model-free* se deve à sua simplicidade e principalmente à potencialidade de fornecer energias de ativação independentemente do modelo cinético, ou seja, esse método possui uma

prevenção contra erros associados com a escolha de uma expressão que descreva a reação (FLYNN, 1983; OPFERMANN; KAISERSBERGER; FLAMMERSHEIM, 2002). Esse método permite que a energia de ativação (E_a) seja estimada como sendo uma função do grau de decomposição (α), para um modelo independente. A hipótese básica deste modelo é que a razão reacional para uma constante de conversão, α , depende somente da temperatura (RAMAJO-ESCALERA et al., 2006). Por essa razão, valores constantes de E_a devem ser esperados no caso de um único estado de decomposição, enquanto em um processo de múltiplas etapas a E_a varia com α devido à variação na contribuição relativa da etapa única em toda razão reacional. O pressuposto subjacente é que o modelo de reação $f(\alpha)$ é idêntico a uma dada α , para uma dada reação sob diferentes condições (ZHOU et al., 2003).

A desvantagem desse método é a necessidade de uma série de experimentos que devem ser conduzidos a diferentes razões de aquecimento sendo medidas para a mesma massa de amostra e o mesmo volume do fluxo de gás (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012).

2.8 Cinética de decomposição térmica a partir de ensaios dinâmicos

Nos métodos dinâmicos, a obtenção da energia de ativação de uma reação se baseia na premissa de que o deslocamento da temperatura é função da energia de ativação do processo, comparando-se duas ou mais curvas em um ponto de igual conversão.

A taxa correspondente à decomposição térmica do sólido que leva a formação de produtos gasosos pode ser descrita em termos do produto entre duas funções, uma dependente da temperatura, $k(T)$ e, outra, dependente da conversão, $f(\alpha)$ (equação 1).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Em que: α representa o grau de conversão do processo (adimensional), t o tempo, T a temperatura, $k(T)$ a constante de velocidade de conversão (s^{-1}), dependente da temperatura, $f(\alpha)$ função que representa o modelo da reação e $d\alpha/dt$ é a velocidade da reação (s^{-1}), ou seja, a taxa isotérmica da mudança do grau de transformação (conversão) com o tempo.

Conversão, α , é a forma normalizada dos dados de perda de massa da amostra decomposta (fração pirolisada) e é definida como se segue:

$$\alpha = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad (2)$$

Em que: m_i é a massa inicial da amostra (mg), m_a é a massa atual da amostra no tempo t (mg) e m_f é a massa da amostra após a pirólise (mg).

A dependência da constante de velocidade de conversão com a temperatura pode ser descrita pela equação de *Arrhenius*:

$$k(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3)$$

Em que: E_a é a energia de ativação (kJ mol^{-1}), T a temperatura (K), R a constante dos gases ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e A é o fator pré-exponencial (s^{-1}).

A combinação das duas equações (1) e (3) fornece a expressão fundamental (4) de métodos analíticos para calcular os parâmetros cinéticos com base nos resultados de TGA.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A f(\alpha) e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

A expressão da função $f(\alpha)$ e sua derivada $f'(\alpha) = -1$ são usadas para descrever o estado sólido na reação de primeira ordem, assim muitos autores restringem a função matemática $f(\alpha)$ como a seguinte expressão:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

Em que: n é a ordem de reação. Substituindo a expressão 5 na equação 4, obtém-se a expressão da taxa de reação na forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A (1 - \alpha)^n e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6)$$

A variação do grau de conversão de um sólido pode ser analisada como uma função da temperatura. Em condições não isotérmicas de TGA, na qual a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento constante $\beta = dT/dt$ tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (7)$$

Combinado as equações 6 e 7, obtém-se a equação 8:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (8)$$

Em que: β é a razão de aquecimento.

Essa equação expressa a fração de material consumida com o tempo. Integrando a equação 8, a partir da temperatura inicial T_0 , correspondente à conversão α_0 , até a temperatura de inflexão, $T_{\text{máx.}}$, sendo $\alpha = \alpha_{\text{máx.}}$, resulta na equação 9.

$$g(x) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_{\text{máx.}}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_{\text{máx.}}} \frac{E_a}{e^{BT}} dT \quad (9)$$

A expressão $g(x)$ representa o mecanismo reacional em que, em função da complexidade da reação de pirólise, a forma da função $f(\alpha)$ pode ser bastante complexa. A integral não apresenta solução analítica, mas pode ser resolvida por meio de uma expressão algébrica, sendo que muitas dessas expressões exibem resultados grosseiros e até mesmo imprecisos, não podendo ser utilizados indiscriminadamente. No entanto, algumas aproximações têm sido propostas para a resolução dessa integral, utilizando-se, para isso, diferentes modelos cinéticos para a determinação dos parâmetros cinéticos por meio da análise térmica. Neste trabalho, os parâmetros cinéticos foram determinados a partir de análise de TGA não isotérmico. Os modelos utilizados para calcular esses parâmetros são chamados de métodos *model-free* e exigem um conjunto de testes experimentais e diferentes taxas de aquecimento.

2.8.1 Método *model-free*

Existem diversos métodos dinâmicos para o estudo da cinética no estado sólido. Alguns deles estão apresentados abaixo:

2.8.1.1 Método de *Flynn-Wall-Ozawa* (FWO)

Esse método assume que a função de conversão $f(\alpha)$ não muda com a alteração da razão de aquecimento para todos os valores de α . Isso envolve a medida de temperaturas correspondentes a valores fixos de α a partir de experimentos que apresentam diferentes razões de aquecimento.

O método FWO (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965) permite a obtenção da E_a aparente de um gráfico do logaritmo natural das taxas de aquecimento $\ln\beta$ versus $1000/T_\alpha$ que representa a relação linear com um dado valor de conversão das diferentes taxas de aquecimento (equação 10).

$$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha i}} \quad (10)$$

Em que, $g(\alpha)$ é a constante a um dado valor de conversão. Os subíndices i e α indicam um dado valor da taxa de aquecimento e um dado valor de conversão, respectivamente. A energia de ativação, E_a , é calculada a partir da inclinação $-1,052 E_a/R$.

2.8.1.2 Método *Kissinger-Akahira-Sunose* (KAS)

O método KAS (KISSINGER, 1956; AKAHIRA; SUNOSE, 1971) é baseado na equação 11:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha i}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)}\right) - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha i}} \quad (11)$$

A energia de ativação aparente pode ser obtida pelo gráfico de $\ln(\beta_i/T_{\alpha i}^2)$ versus $1000/T_{\alpha i}$ para um dado valor de conversão, α , em que a inclinação é igual a $-E_a/R$.

2.8.1.3 Método *Kissinger*

Esse método permite a obtenção de parâmetros cinéticos de uma reação em estado sólido sem conhecer o mecanismo de reação. Kissinger (1956) desenvolveu um método isotérmico *model-free* em que não é necessário calcular a E_a para cada valor de conversão, a fim de avaliar os parâmetros cinéticos, ou seja, nem todos os métodos *model-free* são isoconversionais. Esse método permite a obtenção do valor da E_a a partir do gráfico de $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1000/T_m$ para uma série de experimentos com diferentes taxas de aquecimento (β), onde T_m é a temperatura do pico da curva de DTG. O método usa a equação 12:

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT_m} \quad (12)$$

A E_a pode ser calculada a partir da inclinação do gráfico que é igual a $-E_a/R$

2.9 Produtos da pirólise de biomassa

A biomassa constitui-se de fragmentos instáveis e reativos que reagem entre si formando diversos compostos químicos (DERMIBAS, 2000). No entanto, vale ressaltar que os componentes e o rendimento de cada fração dependem não só da tecnologia utilizada, mas também da composição da biomassa (SHARMA et al., 2004).

A formação de água e ácidos é atribuída à presença de componentes celulósicos da biomassa (MOHAN; PITTMAN JÚNIOR; STEELE, 2006). A

pirólise da lignina, no entanto, leva à formação de produtos voláteis e também contribui com a formação da maior parte do resíduo sólido carbonoso. Os gases não combustíveis originam-se principalmente da hemicelulose (SHARMA et al., 2004).

2.9.1 Fração aquosa

A fração aquosa ou água ácida corresponde ao vapor d'água condensável originado pela desidratação intramolecular dos carboidratos celulósicos. A cisão da cadeia de celulose é seguida da abertura da piranose. Essa é responsável pela geração da fase aquosa do processo de pirólise, que consiste de um líquido marrom, contendo em média 84% de água e 16% de compostos orgânicos (EVANS; MILNE; SOLTYS, 1986).

Essa fração é rica em ácidos e compostos orgânicos oxigenados de baixa massa molecular como álcoois, cetonas, aldeídos, éteres, entre outros, sendo que esses também podem ser encontrados na fase oleosa (BOUCHER; CHAALA; ROY, 2000).

Mais especificamente, a fase aquosa é formada de ácidos (fórmicos, acético e butanoico), cetonas (ciclopent-2-en-1-ona, ciclopentanodi-2-ona, 3-etil-2-hidroxi, ciclopentanotri-1,2,4-ona); açúcares (6-hidro-alfa-D-glicopirranose); e fenóis (2-metil fenol). Esses compostos são voláteis e condensam juntamente com a água formada (DAS; SREELATHA; GANESH, 2004).

2.9.2 Fração orgânica

O bio-óleo é um líquido de característica polar, coloração marrom escura, quase negra e odor característico de fumaça, sendo constituído por uma

mistura complexa de moléculas de diferentes tamanhos, possuindo uma composição elementar semelhante à da biomassa que o originou (BRIDGWATER, 2003).

O bio-óleo contém elevado teor de água variando de 15 a 30% em massa, originado da umidade da biomassa e do produto de desidratação dos constituintes do óleo durante as reações, podendo ainda conter pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos oriundos das cinzas (QI et al., 2007). O teor de oxigênio no bio-óleo varia de 35 a 40% em massa, distribuídos em mais de 300 compostos identificados no óleo (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004). Esse apresenta ainda, uma significativa quantidade de ácidos carboxílicos como ácido acético e fórmico, que levam a valores de pH entre 2 e 3 (QI et al., 2007).

Outra característica do bio-óleo é sua baixa estabilidade térmica, que é causada pela reatividade de muitos compostos presentes no óleo (GARCIA-PÈREZ et al., 2006), que durante a estocagem (envelhecimento) podem reagir entre si produzindo moléculas maiores e, conseqüentemente, provocar mudanças nas propriedades físico-químicas do óleo, como por exemplo o aumento da viscosidade. Um fator que também pode contribuir com as reações responsáveis pelo processo de envelhecimento do bio-óleo é sua elevada acidez, que o torna extremamente instável (QI et al., 2007).

O bio-óleo contém um número elevado de compostos, incluindo ácidos, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos, guaiacóis, seringóis. Os oxigenados mistos, açúcares e furanos são produtos primários da pirólise da holocelulose, enquanto que os guaiacóis e seringóis são produtos da fragmentação da lignina. Os ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres são, provavelmente, originados da decomposição dos produtos primários da celulose e hemiceluloses (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

2.9.3 Fração gasosa

A pirólise de materiais lignocelulósicos também é responsável pela produção de uma complexa mistura gasosa composta, principalmente, por CO, CO₂ e CH₄ e pequenas quantidades de alguns hidrocarbonetos leves, como etano e etileno (ENCINAR et al., 1996). Outros componentes que podem ser encontrados são: o hidrogênio, propano, propileno, butano e buteno (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008).

Dentre os produtos gasosos obtidos, o monóxido de carbono é o de maior importância na conversão térmica da biomassa, uma vez que é o principal produto das reações de decomposição secundárias, servindo como indicador da extensão das reações de decomposição que ocorrem durante o processo (MORF; HASLER; NUSSBAUMER, 2002).

2.9.4 Fração sólida

O resíduo sólido carbonoso resultante da pirólise de biomassa, é composto de carbono elementar, podendo ter algum hidrogênio ligado. Além disso, o carvão pode conter vários compostos inorgânicos (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008). O teor de carbono presente no resíduo sólido depende dos parâmetros utilizados durante a pirólise (LOHMANN, 2001).

2.10 Aplicações dos produtos de pirólise

Os produtos obtidos por pirólise possuem uma série de aplicações que podem substituir ou complementar o uso das atuais fontes tradicionais de combustíveis e derivados químicos.

O mercado para o bio-óleo obtido pelo processo de pirólise rápida é bastante promissor diante de suas várias aplicabilidades. Além de apresentar características únicas que o torna extremamente competitivo do ponto de vista renovável, ele possui várias substâncias de grupamentos químicos diferentes podendo ser utilizado como substituto do óleo combustível, aditivo para diesel e fonte de insumos químicos. No entanto, os problemas mais significativos do uso do bio-óleo como combustível é a sua baixa volatilidade, alta viscosidade, difícil ignição, coqueificação e corrosividade, características que conferem aplicações limitadas ao produto (CZERNICK; BRIDGWATER, 2004). Por isso, o bio-óleo deve ser melhorado para ser utilizado como substituto direto dos combustíveis derivados do petróleo como o diesel e a gasolina (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

Dentre os processos de melhoramento (“*upgrading*”) do bio-óleo já conhecidos estão a hidredesoxigenação, o craqueamento com zeólitas, a mistura com o diesel formando uma emulsão e a reforma a vapor para produzir hidrogênio ou gás de síntese. No entanto, esses processos apresentam custos elevados quando comparados com o processamento de derivados do petróleo, sendo necessário atualizar as avaliações econômicas, por isso a combustão direta do bio-óleo em caldeiras, fornos, máquinas e turbinas é ainda um processo atrativo e de grande sucesso (CZERNICK; BRIDGWATER, 2004; BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

O bio-óleo revela-se ainda como uma potencial fonte de insumos químicos com altos valores agregados, em particular como substituto do fenol petroquímico na formulação de resinas fenólicas em até 50% em massa, incluindo ainda, flavorizantes, hidroxí-acetaldeído, agroquímicos e fertilizantes (ROCHA; PEREZ; CORTEZ, 2004). Outros produtos também podem ser obtidos a partir do bio-óleo e suas aplicações podem atingir diferentes áreas como produção de solventes, adesivos, fibras sintéticas, fármacos, cosméticos,

entre outras (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008). Existem também experiências relevantes no uso de bio-óleo para geração de eletricidade que foram relatadas por Chiaramonti, Oasmaa e Solantausta (2007).

Já a fração aquosa contém uma grande quantidade de água, ácido acético, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e outros compostos orgânicos polares de cadeia curta (HERNÁNDEZ; MORLÁ, 2003), de onde variados compostos podem ser extraídos e destinados de diversas maneiras, conforme o produto de interesse. Dentre suas aplicações pode-se citar sua eficiência na agricultura como controlador de pragas e como adubo orgânico. Outra vantagem do produto é que, por apresentar baixo pH atua como catalisador dos defensivos químicos ácidos quando misturados a eles, podendo reduzir em até 50% o volume desses produtos sem prejuízo na sua eficiência. Por outro lado, “quando usada como adubo aumenta o vigor e melhora o enraizamento, a produtividade e a resistência das plantas” (GLOBO RURAL apud CARDOSO, 2004, p. 50).

Os gases pirolíticos também apresentam poder energético, podendo ser reinjetados e utilizados no próprio processo para secagem da biomassa e na geração de energia para abastecer o sistema, o que torna o processo autossustentável (BRIDGWATER, 2003). Além disso, esses gases contêm uma mistura de médio poder calorífico podendo ser usados como combustível industrial. Outra possibilidade é a aplicação como gás de síntese, importante insumo para a síntese de combustíveis em geral (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008).

Já o resíduo sólido carbonoso, pode ser utilizado em vários processos industriais, devido às suas propriedades adsorventes. Essas propriedades podem ser melhoradas com o aumento da temperatura e do tempo de permanência que são responsáveis pelas reações secundárias que aumentam a porosidade do carvão, uma vez que mesmo submetido a temperaturas elevadas, parte do carvão

mantém a estrutura do precursor (LOHMANN, 2001). A fração sólida demonstra ainda apreciável desempenho para emprego na indústria química e alimentícia, podendo ser utilizada ainda como combustível sólido limpo. Em adição ao uso de carbono de biomassa em indústrias metalúrgicas pode reduzir a emissão de gases poluentes e oportunizar novos empregos desenvolvendo agronegócios.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Acondicionamento das biomassas

A torta de mamona utilizada no presente trabalho foi fornecida pelo grupo G-ÓLEO da Universidade Federal de Lavras, e as tortas de tucumã e murumuru foram doadas pela Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista. As tortas foram obtidas após prensagem do material e com umidade natural.

Os resíduos de tucumã e murumuru foram utilizados sem nenhum tratamento adicional, já a torta de mamona só é considerada de boa qualidade quando é obtida pelo processo de extração dupla, isto é, a torta obtida por prensagem é posteriormente submetida a um tratamento por solventes, o que possibilita que a torta apresente um baixo teor de óleo residual (1,5%). Por isso, o resíduo da mamona foi submetido a uma extração por solventes (hexano/metanol 2:1), para posterior utilização no processo de pirólise.

3.1.1 Classificação granulométrica

As biomassas foram moídas em moinho tipo martelo e a análise granulométrica das amostras de partículas sólidas foi obtida classicamente por meio de um conjunto de peneiras padronizadas com diâmetros de abertura das malhas nos intervalos de (0,15 – 0,25 mm), (0,25 – 0,36 mm), (0,36 – 0,43 mm) e (> 0,43 mm). Na Figura 9, podem-se observar os aspectos das tortas nas diferentes frações obtidas.

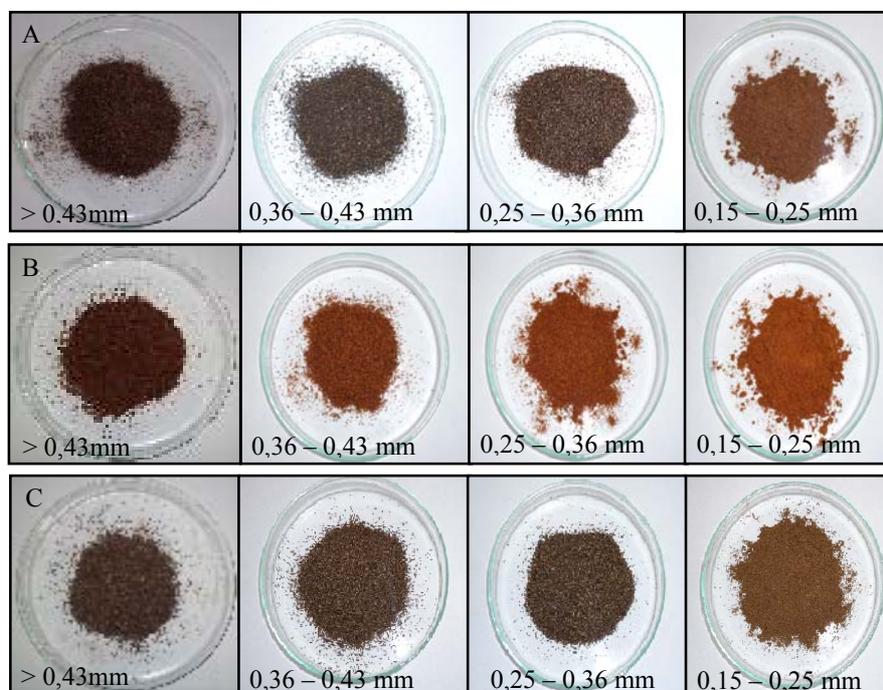


Figura 9 Aspecto das biomassas nas diferentes frações obtidas: A) MU B) TU e C) MA

3.1.2 Secagem das amostras

A secagem prévia das amostras de biomassa é necessária para retirar a umidade natural. As tortas após serem moídas e classificadas foram secas em estufa até massa constante (1h a $105 \pm 5^\circ\text{C}$). Essas foram pesadas em balança analítica, para então serem pirolisadas.

3.2 Caracterização das biomassas

Para a caracterização dos materiais foram utilizadas diferentes metodologias e técnicas analíticas. As análises foram realizadas no Laboratório

de Biomateriais do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Lavras.

3.2.1 Análise imediata

A determinação da composição química imediata foi avaliada pelo conteúdo em porcentagem de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas, conforme a norma NBR 8112 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983).

Para a determinação do teor de umidade, cerca de 1 g (com precisão de 0,1 mg) da biomassa foi colocada em um cadinho previamente tarado e levado a uma estufa, a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até massa constante.

Essas amostras foram guardadas em dessecador para posterior determinação do teor de voláteis, onde foi utilizada uma mufla à temperatura de $950 \pm 10^\circ\text{C}$. As amostras foram colocadas sobre a porta da mufla previamente aquecida durante 2 minutos em cadinhos tampados. Posteriormente, os cadinhos foram colocados no meio da mufla onde permaneceram por mais 6 minutos com a porta fechada. Em seguida, eles foram transferidos para um dessecador, onde ficaram por 1 hora. Passado esse tempo, os cadinhos foram pesados e a diferença obtida na massa corresponde aos voláteis, que evoluíram na mufla.

Os cadinhos destampados foram transferidos para a mufla fria (temperatura menor que 300°C) e foram aquecidos lentamente até 750°C , mantendo essa temperatura por duas horas. Eles foram tampados e transferidos para um dessecador, onde permaneceram por 1 hora. Após, foram pesados e o teor de carbono fixo foi determinado por diferença.

As cinzas foram consideradas o resíduo no interior do cadinho.

3.2.2 Análise química

Nas análises químicas foi utilizado o material que passou pela peneira de 40 *mesh* e ficou retido na peneira de 60 *mesh* (granulometria entre 0,25 – 0,36 mm).

3.2.2.1 Extrativos

O teor de extrativos foi determinado conforme a Norma M 3/89 da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel - ABTCP (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL, 1974). Cerca de 2 g de amostra sem umidade, pesados com 0,1mg de precisão em um cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado, foram extraídos durante, aproximadamente, 8 horas em um *Soxhlet*, utilizando uma solução de tolueno/etanol 2:1 (v/v). Após esse período, a solução foi trocada por etanol e a extração mantida por mais 8 horas. O resíduo sólido foi lavado com água fervente até que o filtrado ficasse incolor. O material foi seco em estufa, a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, por 8 horas, para a determinação da porcentagem de extraíveis, por diferença. A partir dos materiais sem extrativos, foram realizadas as demais análises.

3.2.2.2 Lignina

Para a determinação do teor de lignina 1g de amostra seca foi pesada com precisão de 0,1 mg e colocada em um *erlenmeyer* de 50mL com 15 mL de H_2SO_4 72% de 10-12°C. Esse sistema foi colocado em um banho de água a 18-20°C, sob agitação periódica, durante 2h, com o bastão de vidro, o qual foi mantido dentro do *erlenmeyer*. Posteriormente, a amostra foi transferida para um

erlenmeyer de 1L, acrescentando 560 mL de água destilada. O sistema foi fervido durante 4h, mantendo o nível do *erlenmeyer* constante por adição periódica de água à amostra. Depois, a amostra foi deixada em repouso para decantar e o conteúdo foi filtrado em cadinho de vidro com placa porosa forrada com fibra de óxido de alumínio, previamente tarado. A fração obtida foi lavada exaustivamente com água fervente. Depois de filtrada a amostra, o cadinho com o precipitado (lignina) foi seco em estufa e pesado.

3.2.2.3 Holocelulose

O teor de holocelulose foi obtido seguindo-se o procedimento descrito por Browning (1963), no qual 2g (com precisão de 0,1 mg) do material previamente seco a 105°C foi colocado em um *erlenmeyer* de 125 mL, juntamente com 55 mL de água, 2 mL de uma solução de clorito de sódio 30% (m/v) e 2 mL de uma solução de ácido acético (1:5, v/v). O *erlenmeyer* foi tampado com outro de 25 mL invertido e o conjunto foi colocado em um banho termostatizado, a $70 \pm 5^\circ\text{C}$. Foi repetida a adição de solução de ácido acético e clorito de sódio após 60 e 120 minutos. Ao final de 3 horas a mistura foi resfriada lentamente até 5°C e filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. A holocelulose (resíduo sólido) resultante foi lavada exaustivamente com água fria e com três porções de metanol, e posteriormente, foi seca em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, até massa constante.

3.2.2.4 Celulose

O teor de celulose foi determinado seguindo-se procedimento descrito por Kennedy, Phillips e Willians (1987). Em um recipiente de plástico, foram adicionados cerca de 1 g de holocelulose seca (pesada com precisão de 0,1mg)

obtida no item 3.2.2.3 e 15 mL de solução de KOH 24% (m/v). A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 15 horas e, em seguida, filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. O resíduo sólido (celulose) resultante foi lavado com água destilada até a neutralidade do filtrado, com duas porções de ácido acético 1% e, por último, com etanol. A celulose foi então seca em estufa, a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, até massa constante.

3.2.2.5 Hemiceluloses

As hemiceluloses foram determinadas por diferença, isto é, considerando a soma da celulose mais hemiceluloses igual a quantidade de holocelulose.

3.2.3 Análise elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados utilizando um equipamento *Elementar Vario Micro Cube*. Para essa análise, foi utilizado o método de combustão para converter os elementos da amostra em gases simples como CO_2 , H_2O e N_2 , em que a amostra foi oxidada em uma atmosfera de oxigênio puro.

Os gases produzidos foram homogeneizados e arrastados por He para uma coluna de combustão, que possui reagentes que auxiliam a oxidação dos gases de combustão e removem gases corrosivos. Em seguida, esses gases atravessaram uma coluna de redução, que possui reagentes que reduzem o NO_2 à N_2 , a forma de nitrogênio a ser medida, além de reter halogênios. Os gases foram então separados, detectados em função de sua condutividade térmica e convertidos em porcentagem de C, H e N na amostra. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

3.2.4 Poder calorífico

A seleção de um material como fonte de energia deve se basear, dentre outros, no poder calorífico do mesmo. O poder calorífico de um combustível é a quantidade de energia (calor) liberada na combustão completa de uma unidade de massa ou de volume de qualquer material combustível. A variação desse valor está relacionada com a umidade presente no material combustível a ser utilizado em determinado processo e, no caso de materiais lignocelulósicos, está intimamente relacionado à sua composição elementar (DINIZ et al., 2004; VALE et al., 2000) e aos teores de seus principais componentes químicos (lignina, holocelulose e minerais) (VALE et al., 2000).

O poder calorífico superior (PCS) considera o estado físico dos produtos na mesma temperatura inicial do ensaio, ou seja, a água produzida na combustão é obtida na forma líquida. Já o poder calorífico inferior (PCI) considera que o estado final dos produtos é em forma de vapor. Portanto, é o poder calorífico superior menos o calor de vaporização da água.

Neste trabalho, o poder calorífico superior das biomassas foi determinado em calorímetro da marca *Parr*, conforme a norma NBR 8633 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983).

O poder calorífico inferior foi determinado conforme a equação 13:

$$PCI = PCS - 5,72 \times (9H + U) \quad (13)$$

Em que:

PCS = Poder calorífico superior (cal g⁻¹);

H = Hidrogênio (%);

U = Umidade (%).

3.2.5 Densidade aparente

A densidade aparente ou a granel é definida como a massa da amostra em gramas / volume da amostra em centímetros cúbicos, que foi determinada por meio da pesagem de 1 g da biomassa em uma proveta de 10 mL, sendo o sistema agitado por alguns segundos. Após essa operação, o volume ocupado foi lido e a relação entre a massa e o volume foi determinada.

3.2.6 Espectroscopia no infravermelho

As biomassas foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho *Bruker Vertex 70V* com faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros de absorção de IV foram obtidos com pastilhas de KBr, em que foram pesados aproximadamente 2 mg da amostra em 200 mg de KBr. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos da Universidade Federal de Lavras.

3.2.7 Análise termogravimétrica / Análise termogravimétrica derivada e Análise térmica diferencial

As técnicas de TGA/DTG e DTA foram utilizadas com a finalidade de avaliação da estabilidade e decomposição térmica dos diferentes materiais lignocelulósicos em função da perda de massa, sendo os mesmos submetidos a uma variação de temperatura.

Para tanto, foi utilizado um analisador *Shimadzu DTG-60H*. Os ensaios foram realizados a partir da temperatura ambiente (25°C) até 800°C ao empregarem taxas de aquecimento de 2, 5, 10 e 15°C min^{-1} , sob fluxo contínuo

de nitrogênio à taxa de 50 mL min^{-1} e massa inicial de aproximadamente 4 mg com granulometria entre 0,15-0,25mm. As amostras foram analisadas sem secagem prévia.

O processo foi realizado a baixas taxas de aquecimento, de maneira a definir bem as etapas por meio das quais transcorre o processo. Além disso, com baixas taxas de aquecimento, minimiza-se a diferença entre a temperatura do sólido e a temperatura medida pelo sistema termogravimétrico, garantindo uma maior homogeneidade entre a temperatura da amostra e a temperatura no ambiente da termobalança.

3.2.8 Cinética de decomposição térmica

A investigação cinética é, atualmente, uma das mais importantes aplicações da análise térmica. Neste trabalho, os procedimentos matemáticos utilizados para analisar os dados termogravimétricos e determinar os parâmetros cinéticos, como a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A), seguem os modelos de isoconversões de *Flynn-Wall-Ozawa*, *Kissinger-Akahira-Sunose* e *Kissinger*.

3.3 Processo de pirólise

Após a caracterização dos materiais foi dado início ao processo de pirólise rápida.

3.3.1 Sistema de pirólise em leito fluidizado

A conversão termoquímica das biomassas foi realizada por um reator de leito fluidizado em regime de pirólise rápida, desenvolvido e fabricado pela

Termolab Equipamentos Ltda. A Figura 10 ilustra um diagrama esquemático do reator que foi utilizado.

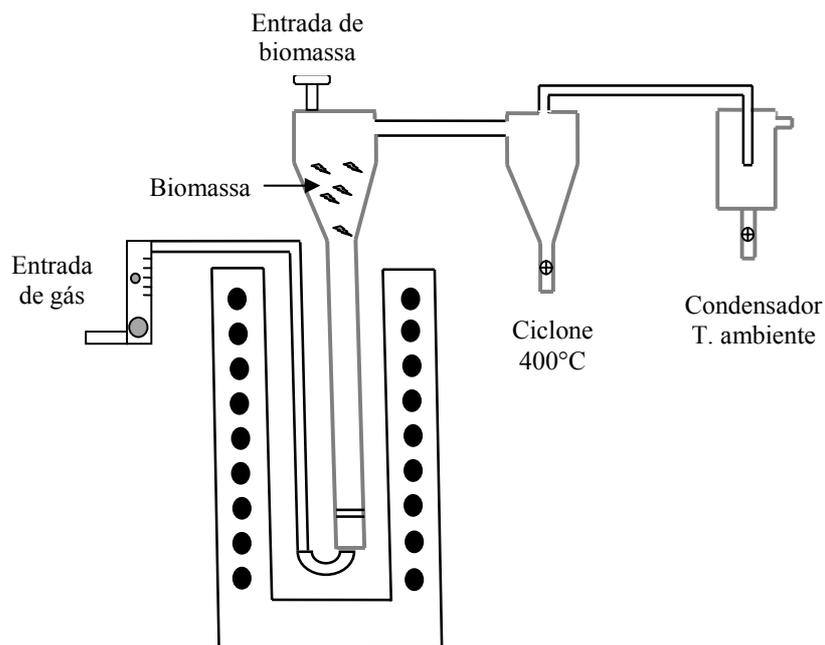


Figura 10 Diagrama esquemático do reator de pirólise rápida

A alimentação da biomassa seca e finamente moída foi realizada de forma contínua e uniforme ao reator a uma taxa de $0,09 \text{ kg h}^{-1}$. A planta operou estavelmente por um período de 1 hora para cada amostragem.

O reator foi aquecido por um forno elétrico e mantido com baixo teor de oxigênio devido ao emprego de atmosfera inerte (fluxo de nitrogênio). O nitrogênio era aquecido antes de entrar no reator para evitar resfriamento do sistema.

A separação das frações foi realizada por meio de um ciclone a 400°C - para evitar a condensação dos vapores - onde ficou retida a maioria do carvão e cinzas. A fração dos vapores condensáveis foi coletada usando um condensador à temperatura ambiente. Para facilitar a condensação de vapores e impedir o prosseguimento das reações de craqueamento e a perda de rendimento, a saída do condensador foi resfriada com a água gelada. Os vapores não condensáveis não foram analisados.

3.3.2 Influência das variáveis de operação na distribuição dos produtos de pirólise

O processo de conversão da biomassa por meio da pirólise é caracterizado pela ocorrência de diversos fenômenos físicos e químicos, sendo considerável o número de fatores que podem influenciar no desenvolvimento do mesmo.

Inicialmente, foram analisados os intervalos de temperatura, a fim de otimizar a obtenção das frações líquidas. Para isso, foram utilizadas partículas com diâmetros na faixa de 0,25 – 0,36 mm, sob vazão constante de 1000 cm³min⁻¹ de nitrogênio com temperaturas que variaram em torno de 300, 400, 500 e 600°C.

Após a determinação da melhor temperatura, verificou-se a influência do tamanho das partículas de biomassa no processo de pirólise. Para tanto, foi utilizada a melhor temperatura, vazão de nitrogênio de 1000 cm³min⁻¹ e tamanhos de partículas que variaram entre 0,15-0,25mm, 0,25-0,36mm, 0,36-0,43mm e > 0,43mm.

Como última variação, foi verificada a influência do fluxo de gás. Como gás de arraste, foi utilizado o nitrogênio e foram testadas as vazões de 500, 1000, 1500 e 2000 cm³min⁻¹ com a melhor temperatura (400°C para as tortas de

tucumã e murumuru e 500°C para a torta de mamona) e um tamanho de partícula de 0,25 – 0,36 mm para as tortas de murumuru e mamona e 0,36 – 0,43 para a torta de tucumã.

As melhores condições foram realizadas em duplicata, visando garantir a reprodutibilidade dos resultados. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise e Biocombustíveis do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

3.3.3 Separação das frações pirolíticas

A separação das frações líquidas obtidas no processo de pirólise foi realizada por decantação dos produtos. Para isso, os materiais foram mantidos por um período de 24 horas em geladeira.

3.3.4 Balanço de massa

Para o balanço de massa, as porcentagens foram calculadas em relação à massa. A massa inicial de biomassa seca foi considerada 100%, e foi obtida após a biomassa permanecer durante 1 hora a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ em estufa.

$$\text{Rendimento de líquido: } R_L (\%) = m_{L(g)} / m_{B(g)} \quad (14)$$

$$\text{Rendimento de sólido: } R_S (\%) = m_{S(g)} / m_{B(g)} \quad (15)$$

$$\text{Rendimento de gás: } R_G (\%) = m_{G^*(g)} / m_{B(g)} \quad (16)$$

$$*m_{G(g)} = m_{B(g)} - m_{L(g)} - m_{S(g)} \quad (17)$$

$$\text{Rendimento de Bio-óleo: } R_{\text{BO}} = m_{\text{BO(g)}} / m_{\text{L}} \quad (18)$$

$$\text{Rendimento da fase aquosa: } R_{\text{FA}} = m_{\text{FA(g)}} / m_{\text{L(g)}} \quad (19)$$

Em que: m_{B} é a massa da biomassa, m_{L} é a massa de líquido, m_{S} a massa de sólido, m_{G} a massa de gás, m_{BO} a massa de bio-óleo e m_{FA} a massa da fase aquosa.

3.4 Identificação e caracterização dos produtos de pirólise

A caracterização química desses produtos é fundamental para determinar as possibilidades de utilização de seus componentes como substitutos dos derivados petroquímicos (não renováveis), de forma a minimizar a médio ou longo prazo, o impacto ambiental causado pelos combustíveis fósseis. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise e Biocombustíveis do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

3.4.1 Teste de solubilidade dos bio-óleos

O teste de solubilidade foi realizado com o objetivo de identificar a presença de substâncias polares, pouco polares ou apolares nos bio-óleos.

A solubilidade foi avaliada utilizando solventes polares (água, solução 1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio e solução 1 mol L⁻¹ de ácido clorídrico), pouco polares (etanol, acetona e clorofórmio) e apolares (hexano, éter de petróleo e gasolina).

Foram adicionados 10 mL de cada solvente em um béquer de 25 mL juntamente com uma gota de amostra. O conjunto foi agitado com um bastão de vidro por 10 minutos e observou-se visualmente a solubilidade dos bio-óleos.

3.4.2 Teor de umidade dos bio-óleos e dos líquidos aquosos

A determinação do teor de umidade das amostras de bio-óleos e líquidos aquosos foi realizada segundo o método de secagem direta em estufa com circulação e renovação de ar a $103 \pm 2^\circ\text{C}$. Para isso, foram pesados 5g das amostras de óleos e das fases aquosas em uma cápsula de vidro, previamente tarada. Posteriormente, as amostras foram aquecidas em estufa por 24 horas e, depois, resfriadas em dessecador até a temperatura ambiente. Pesou-se novamente. O procedimento de aquecimento e resfriamento foi repetido até massa constante das amostras. A umidade foi determinada pela equação 20:

$$U = \frac{100 \times N}{P} \quad (20)$$

Em que:

U - Umidade ou substâncias voláteis a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ (%);

N - Diferença entre a massa inicial e final da amostra (g);

P - Massa da amostra (g).

3.4.3 Análise imediata dos resíduos sólidos

A análise química imediata compreende as análises de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas dos resíduos sólidos. A composição química imediata dos carvões também foi determinada conforme a norma NBR 8112 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983).

3.4.4 Análise elementar dos líquidos aquosos, dos bio-óleos e dos resíduos carbonosos

A análise elementar foi realizada a fim de determinar a presença qualitativa e quantitativa de diferentes elementos nos bio-óleos, nos líquidos aquosos e nos carvões e assim poder comparar suas composições com a de outros produtos obtidos de diferentes matérias-primas.

Determinou-se a concentração de C, N, H e S dos materiais em um equipamento Elementar Vario Micro Cube. O teor de oxigênio foi determinado por diferença. A partir dos resultados de análise elementar, determinou-se a razão molar e a fórmula empírica dos produtos. As análises foram realizadas no Laboratório de Biomateriais do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Lavras.

3.4.5 Poder calorífico dos bio-óleos e dos resíduos sólidos

Foi determinado o poder calorífico dos bio-óleos e dos resíduos sólidos a fim de verificar suas potencialidades como combustíveis, uma vez que a composição calórica do material é que vai determinar se ele está sendo utilizado com sua máxima capacidade.

O poder calorífico superior (PCS) dos carvões também foi determinado em calorímetro, conforme a norma NBR 8633 da ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983), enquanto, o poder calorífico inferior (PCI) foi determinado segundo a equação citada no item 3.2.4. Já, o PCS dos bio-óleos foi determinado por meio de equações empíricas a partir da composição elementar dos mesmos devido à pequena quantidade dos materiais. Neste trabalho, o PCS foi calculado com base na equação de *Dulong*, a seguir:

$$PCS (MJkg^{-1}) = \frac{338,2 \times C + 1442,8 \left(H - \frac{8}{O} \right)}{1000} \quad (21)$$

Em que: C, H e O representam as porcentagens em massa de carbono, hidrogênio e oxigênio contidos nas amostras.

Também foi calculado o PCI dos bio-óleos a partir do PCS e do teor de hidrogênio segundo a equação 22, de Oasmaa e Peacocke (2001):

$$PCI (MJ kg^{-1}) = PCS - (0,218 \times H) \quad (22)$$

Em que: H é a porcentagem em massa do hidrogênio.

Essas equações mostram que poder calorífico depende da composição química elementar, em uma relação direta com o teor de carbono e de hidrogênio e inversa com o teor de oxigênio.

3.4.6 Índice de saponificação dos bio-óleos

O índice de saponificação (SN) mede a quantidade, em mg, de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os hidrogênios ácidos, resultantes da hidrólise completa de 1,0g da substância.

Para isso, foram pesados 2,0 g de cada fração oleosa em balões, onde foram adicionados em cada um 25 mL de solução alcoólica (4%) de hidróxido de potássio. Os balões contendo as amostras foram conectados a um condensador de refluxo e aquecidos em banho-maria sob ebulição branda durante 30 minutos. Depois das amostras já resfriadas, o excesso de álcali foi determinado por titulação potenciométrica com uma solução de ácido clorídrico

0,5 mol L⁻¹. Para a determinação do branco, repetiu-se todo o procedimento sem adicionar as amostras e titulou-se com ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹. O índice de saponificação foi determinado pela equação 23:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{(V_b - V_a) \times F \times 28}{P} \quad (23)$$

Em que: V_b é a quantidade em mL de ácido clorídrico gasto sem amostra, V_a é a quantidade em mL de ácido clorídrico gasto com a amostra, F é o fator de padronização do ácido clorídrico, 28 é o equivalente-grama do KOH e P é a quantidade em gramas da amostra.

3.4.7 Análise por espectroscopia de infravermelho dos bio-óleos e dos resíduos sólidos

A análise dos grupos funcionais dos bio-óleos foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um aparelho *Bruker Vertex 70V* com faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹. Para tal, foi utilizada a técnica de reflectância total atenuada (ATR), na qual se empregou um cristal de seleneto de zinco de múltiplas reflexões. Os espectros de referência (*background*) foram adquiridos diretamente da cela vazia e limpa sendo que um novo espectro de referência foi coletado a cada amostra, para garantir a qualidade do espectro em relação à variação de CO₂, vapores de água presentes no ambiente de análise e possível variação na linha de base. Cada espectro foi obtido com resolução de 4 cm⁻¹, através de 32 varreduras.

As amostras de resíduos sólidos também foram analisadas em um aparelho *Bruker Vertex 70V* com faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. No entanto, os espectros de absorção de IV foram obtidos com

pastilhas de KBr, sendo pesados 2mg de amostra para 200mg de KBr. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos da Universidade Federal de Lavras.

3.4.8 Análise estatística

Foram realizadas análises de variância para verificar a associação entre as características das biomassas e dos produtos obtidos por pirólise, sendo realizado um teste de médias (*Scott-Knott*) a 5% de significância para comparação entre as médias, utilizando o programa *Sisvar* (FERREIRA, 1999).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização das biomassas

A utilização de qualquer material para fins energéticos requer o pleno conhecimento das suas propriedades físico-químicas, o que é de imprescindível importância para a adequação de suas características no processo de conversão termoquímica. Por isso, as biomassas foram inicialmente caracterizadas para posterior utilização no processo de pirólise.

4.1.1 Análise imediata

Foram determinados parâmetros de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo das biomassas em estudo. Os valores médios e o teste de comparação múltipla realizado são demonstrados na Tabela 3.

Tabela 3 Composição química imediata das tortas

Parâmetros	Tucumã	Murumuru	Mamona
Umidade (%)	7,19 b	5,15 a	7,24 b
Voláteis (%)	69,59 b	73,91 c	65,21 a
Carbono fixo (%)	19,73a	19,31a	23,33 b
Cinzas (%)	3,49 b	1,63 a	4,22 c

As médias seguidas da mesma letra nas linhas não diferem entre si pelo teste de *Scott Knott* a 5%

O teor de umidade dos materiais lignocelulósicos apresenta um importante papel no desenvolvimento da pirólise, o que pode ser confirmado pelo fato de que a pirólise é menos efetiva quando o processo se realiza com matéria seca. Nesse caso, os produtos da pirólise apresentam componentes

levemente decompostos, especialmente os compostos oxigenados (GÓMES, 2002). A umidade das tortas foi de aproximadamente 7,19% para TU, 5,15% para MU e 7,24% para MA, o que segundo a literatura são valores adequados (< 10%) para a transformação da biomassa por processos termoquímicos, como a pirólise.

Os materiais voláteis presentes na composição da biomassa também são de fundamental importância para o processo de pirólise nas etapas iniciais da termoconversão da biomassa, uma vez que materiais com maior teor de voláteis alcançam a máxima taxa de volatilização em temperaturas mais baixas (GÓMES, 2002). Essa importância pode ser observada no conteúdo de materiais voláteis presente na biomassa que pode atingir valores de 65 a 74%, como observado nas biomassas em estudo.

O teor de carbono fixo foi de 19,73% para TU, 19,31% para a MU e 23,33% para MA, valores que se encontram dentro da faixa publicada (14,1 – 26,12%) (PATTIYA, 2011; XU et al., 2009).

As cinzas presentes nos materiais lignocelulósicos são constituídas por óxidos de cálcio, potássio, sódio, magnésio, silício, ferro e fósforo e seu conteúdo é bastante pequeno na maioria desses materiais (ROCHA, 1997; GÓMES, 2002) como demonstrado na Tabela 3, onde as porcentagens foram de 3,49%, 1,63% e 4,22% para TU, MU e MA respectivamente. Esse baixo teor de cinzas é fundamental para um processo eficiente de pirólise, uma vez que estudos relacionados com a influência dos componentes da biomassa no processo pirolítico, evidenciam que as cinzas afetam o mecanismo de decomposição da biomassa, ou seja, elas podem inibir a formação de determinados compostos durante a decomposição térmica do material. Ainda, materiais com um maior teor de cinzas em sua composição química alcançam o máximo de desprendimento de voláteis somente em temperaturas elevadas devido ao fato de que uma maior quantidade de matéria inorgânica possibilita

dispersão do material orgânico no material inorgânico, provocando, assim, um retardamento de transferência de calor no interior das partículas e conseqüentemente a difusão dos voláteis para o exterior do material (GÓMES, 2002).

4.1.2 Análise química

A composição química da biomassa apresenta um papel muito importante na distribuição dos produtos de pirólise, uma vez que, cada material exibe uma característica particular quando é decomposto devido à proporção dos componentes que os constituem. Na Tabela 4, são demonstrados os resultados médios da análise da composição química das tortas de tucumã, murumuru e mamona e o teste de comparação múltipla realizado.

Tabela 4 Teor de extrativos, lignina, celulose e hemiceluloses nas tortas

Composição	Tucumã	Murumuru	Mamona
Extrativos (%)	44,22 b	16,94 a	16,07 a
Lignina (%)	9,87 a	17,20 b	32,31 c
Holocelulose (%)	45,91 a	65,86 b	51,62 a
Celulose (%)	45,70 b	29,30 a	46,95 b
Hemiceluloses (%)	0,21 a	36,56 c	4,67 b

As médias seguidas da mesma letra nas linhas não diferem entre si pelo teste de *Scott Knott* a 5%

Pode-se observar, pela Tabela 4, que os valores (%) de extrativos, lignina, celulose e hemiceluloses diferem bastante entre as biomassas em estudo, o que, conseqüentemente, levará a diferentes produtos e rendimentos no processo de pirólise.

Os produtos da pirólise da celulose são obtidos pela fragmentação do polímero, que produz principalmente anidrocélulose e levoglucosana (DUMAN et al., 2011). A pirólise da celulose em condições brandas de temperatura, aproximadamente de 350 a 370°, é responsável pela geração de 62-72% de líquidos, 10 a 18% de sólidos e o restante corresponde aos gases. A fração líquida constitui-se basicamente de água; aldeídos acético, propiônico, acrílico e butírico; furano; dimetil cetona; butanodiona e metanol. Forma-se ainda uma quantidade de alcatrão contendo principalmente levoglucosana (MARTINI, 2009).

Os produtos da pirólise da lignina refletem a complexidade de sua macromolécula, na qual diferentes unidades monoméricas estão unidas entre si por vários tipos de ligações etéreas e C-C. Isso explica porque a pirólise da lignina não origina um produto principal, comparável com o levoglucosano obtido da pirólise da celulose. Além disso, a lignina obtida a partir de diferentes fontes pode apresentar diferenças importantes na proporção dos três monômeros fenólicos que formam o polímero. O principal produto obtido a partir da pirólise da lignina é o carvão vegetal (85% de rendimento), e 20% de destilado aquoso contendo fundamentalmente água, metanol, acetona e ácido acético. Os produtos restantes são alcatrão e gases, constituídos majoritariamente por compostos fenólicos (GÓMES, 2002).

Já o processo de pirólise das hemiceluloses acontece por meio de reações intermediárias que envolvem a formação de anidroaçúcares, tais como acontece na celulose (SHAFIZADEH; CHIN, 1977). Segundo Bergstrom (1985), a composição química dos produtos de pirólise das hemiceluloses a partir da pirólise da madeira, por exemplo, constitui-se de aproximadamente 32,7% de carvão, 33,6% de destilado aquoso, 11,1% de alcatrão e 18,1% de gases, sendo o destilado aquoso composto de 29% de ácido acético, 0,7% de ácido fórmico e 9% de furfural, aproximadamente.

Em suma, os principais produtos formados a partir da holocelulose (celulose + hemiceluloses) têm uma característica solúvel em água (DUMAN et al., 2011), por isso, espera-se segundo os resultados apresentados anteriormente que a torta de murumuru (65,86% de holocelulose) apresente um rendimento maior em líquidos nas melhores condições de pirólise quando comparada às demais tortas (45,91% para TU e 51,62% para MA de holocelulose).

4.1.3 Análise elementar

Os resultados médios obtidos acerca da composição química elementar das tortas, a qual nos informa sobre o teor de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) dos materiais estão representados na Tabela 5, juntamente com a razão molar, a fórmula empírica dos mesmos e o teste de comparação múltipla realizado.

Tabela 5 Composição elementar, razão molar e fórmula empírica das tortas

Composição			
Elementar (%)	Tucumã	Murumuru	Mamona
Carbono (C)	46,52 a	46,09 a	48,96 b
Oxigênio* (O)	45,37 a	46,46 a	42,61 a
Hidrogênio (H)	5,83 b	5,92 b	5,52 a
Nitrogênio (N)	2,10 a	1,42 a	2,79 a
Enxofre (S)	0,18 c	0,11 a	0,12 b
Razão Molar			
H/C: C/H	1,49; 0,67	1,53; 0,65	1,34; 0,74
N/C: C/N	0,04; 25,84	0,03; 37,84	0,05; 20,46
O/C: C/O	0,73; 1,37	0,76; 1,32	0,65; 1,53
Formula Empírica	$CH_{1,49}O_{0,73}N_{0,04}$	$CH_{1,53}O_{0,76}N_{0,03}$	$CH_{1,34}O_{0,65}N_{0,05}$

* O teor de oxigênio foi obtido por diferença

As médias seguidas da mesma letra nas linhas não diferem entre si pelo teste de *Scott Knott* a 5%

A composição elementar das tortas de tucumã, murumuru e mamona mostrou valores dentro da faixa publicada de outras biomassas: teor de carbono de 46,52, 46,09 e 48,96% respectivamente (faixa publicada 42,28 – 52,48%), teor de oxigênio de 45,37, 46,46 e 42,61% (34,00 – 46,49%), teor de hidrogênio 5,83, 5,92 e 5,52 % (5,00 – 7,70%), teor de nitrogênio de 2,10, 1,42 e 2,79% (0,30 – 8,20%). O teor de enxofre é baixo (0,18% para TU, 0,11% para MU e 0,12% para MA) quando comparado a materiais de origem fóssil como o carvão mineral (1-12%) e comparável com outras biomassas (0,10 – 0,29%). O baixo conteúdo de nitrogênio e enxofre deve ser destacado como um ponto positivo devido à conversão em precursores de NO_x e SO_x durante o processo de pirólise.

A razão molar e a fórmula empírica das tortas também se encontram semelhantes com resultados encontrados na literatura de outras biomassas em estudo.

O diagrama de *van Krevelen* mostra no eixo das ordenadas a razão molar H/C e no eixo das abscissas a razão O/C (Figura 11).

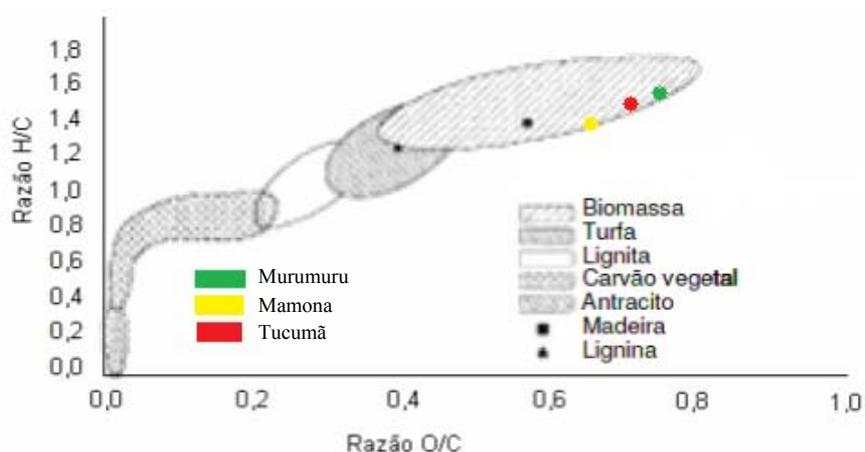


Figura 11 Diagrama de *van Krevelen* para diferentes combustíveis sólidos

Quanto menor a razão molar O/C, melhores são as propriedades térmicas dos combustíveis. Por isso, segundo o diagrama, pode-se dizer que é menos viável o uso da torta de murumuru como combustível, quando comparada com as demais biomassas em estudo.

4.1.4 Poder calorífico

Foi determinado e comparado o poder calorífico superior e inferior das diferentes biomassas a fim de verificar se as mesmas podem ser utilizadas como combustíveis. Na Tabela 6 estão representados os valores médios de PCS e PCI dos materiais lignocelulósicos.

Tabela 6 Comparativo do poder calorífico superior e inferior entre biomassas

Amostra de biomassa	PCS MJ kg⁻¹	PCI MJ kg⁻¹	Referência
Tucumã	22,62	20,89	Este trabalho
Murumuru	20,05	19,68	Este trabalho
Mamona	22,75	21,35	Este trabalho
Rizoma de mandioca	23,70	18,50	PATTIYA, 2011
Bagaço de uva	22,06		DEMIRAL; AYAN, 2011
Palha da cana-de-açúcar	17,7	16,5	ALMEIDA, 2008
Madeira de pinho	19,8		AMUTIO et al., 2012

O poder calorífico superior das tortas de tucumã (22,62 MJ kg⁻¹), de murumuru (20,05 MJ kg⁻¹) e de mamona (22,75 kJ Kg⁻¹) é comparável com outras biomassas de composição elementar similar, como pode ser observado na Tabela 6. Os resultados mostram que a quantidade de calor liberado na pirólise da MU é um pouco menor quando comparado às demais tortas. Isso ocorre devido à existência natural de vários fatores que podem influenciar o poder

calorífico das biomassas, como por exemplo, a umidade e a composição química elementar (% de C, O, H, N e S) dos materiais (GEORGES, 2011).

Neste trabalho, os resultados obtidos para o PCI das tortas indicam que é perfeitamente viável a utilização dos coprodutos do biodiesel para a produção de energia, pois além de apresentarem considerável poder calorífico *in natura*, podem ser submetidos à conversão térmica para a obtenção de subprodutos que podem ser utilizados como fontes secundárias de energia.

4.1.5 Densidade aparente

A densidade aparente ou a granel das biomassas é uma das propriedades físicas importantes em estudos fluidodinâmicos de processos de termoconversão de materiais lignocelulósicos. A Tabela 7 representa os resultados médios das densidades dos materiais em estudo.

Tabela 7 Densidade aparente ou a granel das tortas

Amostras	Densidade (g cm⁻³)
Tucumã	1,08
Murumuru	2,15
Mamona	1,50

Pode-se observar pela Tabela 7 que a torta de murumuru apresentou a maior densidade aparente (2,15 g cm⁻³), seguida das tortas de mamona e tucumã, que apresentaram densidades de 1,50 e 1,08 g cm⁻³, respectivamente.

Estudos realizados por Di Blasi (1992) utilizando “*pellets*” de diferentes densidades, concluíram que à medida que a densidade da biomassa a ser pirolisada aumenta, o rendimento de alcatrão primário diminui, enquanto o rendimento de sólidos e gases aumenta. Isso é consequência das baixas

temperaturas e altos tempos de residência, o qual favorece o regime de degradação primária e as reações de carbonização.

No entanto, quando a atividade das reações secundárias é significativa, os rendimentos de alcatrão permanecem aproximadamente constantes para baixas densidades de biomassa ($< 200\text{kg m}^{-3}$). Isso pode ser justificado pelo fato que o perfil de velocidade do gás encontra-se afetado pelas mudanças na densidade. O regime de degradação primária do sólido (liberação de voláteis) depende exponencialmente da temperatura e linearmente da densidade do sólido (GÓMES, 2002).

4.1.6 Espectroscopia no infravermelho

O Gráfico 1 demonstra os espectros vibracionais de FTIR das tortas de murumuru, mamona e tucumã.

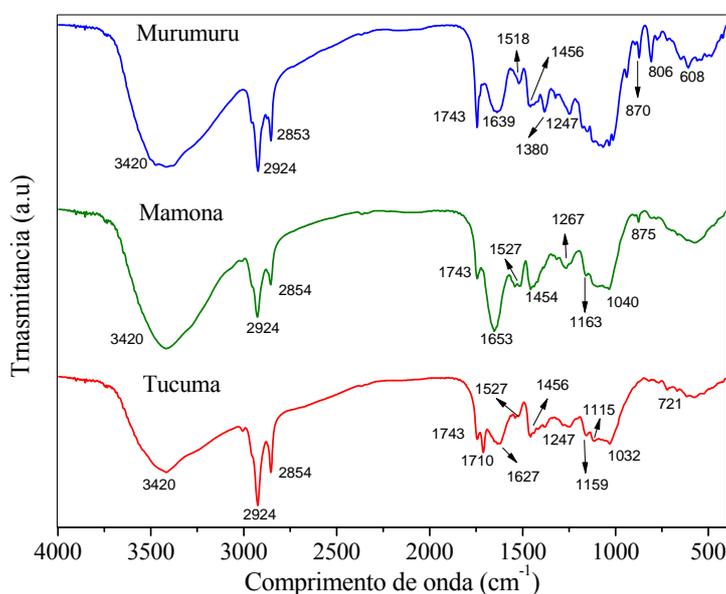


Gráfico 1 Espectros de FTIR das tortas de murumuru, mamona e tucumã

Observa-se que as amostras apresentaram espectros semelhantes. A banda de absorção com um máximo próximo a 3420 cm^{-1} é associada ao estiramento de grupos O-H presentes tanto na celulose, quanto na lignina (SILVERSTEIN; WERBSTER; KIEMLE, 2006). A banda em 2924 cm^{-1} é decorrente de estiramentos $-\text{CH}_2-$ ligados a grupos metilenos e a banda fraca em 2854 cm^{-1} é característica de estiramentos $-\text{CH}-$ de grupos metilas (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996).

A banda observada em 1743 cm^{-1} é referente ao estiramento de grupos carboxílicos presente na estrutura da lignina. A banda que aparece em torno de 1650 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} é devido a um estiramento vibracional do grupo C=O de ácidos carboxílicos existentes em ligações de hidrogênio intramoleculares (SILVERSTEIN; WERBSTER; KIEMLE, 2006).

O pico próximo a 1520 cm^{-1} se relaciona a estiramentos de grupos C=C pertencentes aos anéis aromáticos. A banda em torno de 1456 cm^{-1} confirma a presença de grupos C=C de anéis aromáticos (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996). As bandas que aparecem entre 1380 e 600 cm^{-1} estão associadas as ligações C-O características da presença de diferentes grupos fenólicos e álcoois (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

Esses resultados comprovam a composição lignocelulósica dos materiais em estudo.

4.1.7 Análise termogravimétrica / Análise termogravimétrica derivada e Análise térmica diferencial

A Termogravimetria ou análise termogravimétrica fornece informações acerca da composição e estabilidade térmica. É uma técnica de análise térmica basicamente quantitativa, utilizada para medir variações de massa sofridas pela amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação), em função da temperatura ou do tempo. Curvas típicas de Análise Termogravimétrica (TGA) da pirólise das tortas de mamona, tucumã e murumuru, obtidas a várias razões de aquecimento estão demonstradas no Gráfico 2.

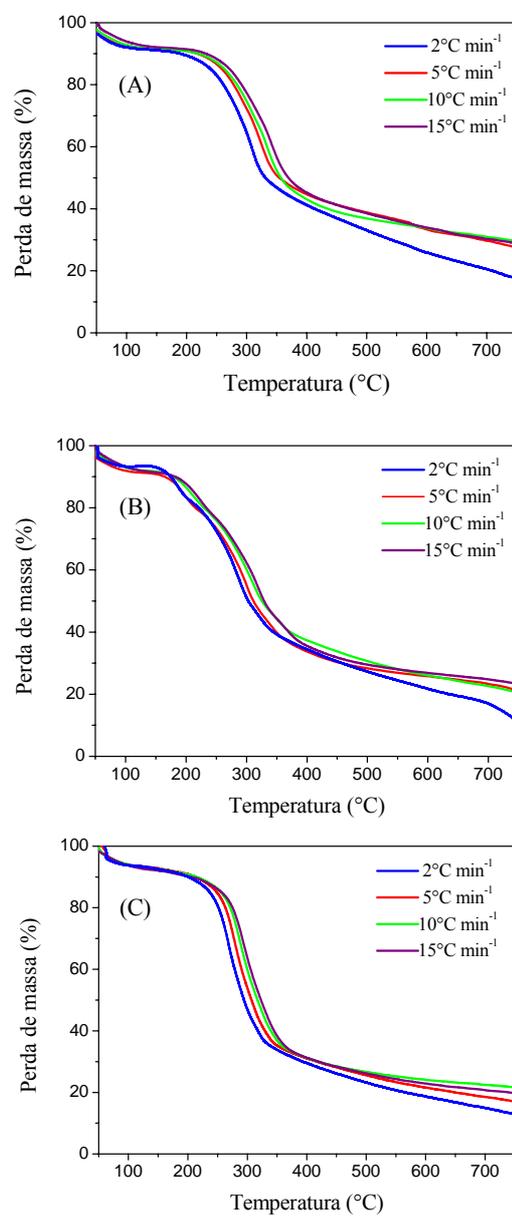


Gráfico 2 Perfil da perda de massa (ATG) das tortas (Mamona (A) Tucumã (B) e Murumuru (C)) em função da temperatura sob fluxo de nitrogênio nas diferentes razões de aquecimento

Observa-se no Gráfico 2A um comportamento análogo em todas as razões de aquecimento. A perda de massa (pouco menos de 10%) a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 120°C foi devido preferencialmente à perda de umidade do material. Esse resultado é consistente com o obtido pela análise química imediata em que a umidade ficou em torno de 7,24%. A segunda faixa de perda de massa é a mais acentuada, tem início em torno de 220°C e prossegue rapidamente com o aumento da temperatura até aproximadamente 380°C. Isso ocorre pelo crescimento acelerado da destruição das ligações estáveis da celulose e hemiceluloses, produzindo-se a saída fundamental dos voláteis, correspondendo a uma perda de massa de 45%. Percebe-se que esse valor não corresponde aos 65,21% obtidos para os voláteis na análise imediata, o que significa que nem todos os voláteis são liberados na degradação da celulose e hemiceluloses. A partir dos 380°C a perda de massa diminui lentamente até a temperatura final, região de degradação da lignina, onde também é liberada uma fração de voláteis, além de existir a formação de carbono fixo. O rendimento do resíduo sólido foi cerca de 18% para a torta de mamona.

Observa-se também, no Gráfico 2A, que nesse caso existe pouca diferença entre as curvas em função da razão de aquecimento, pois os resultados foram bastante similares. Somente entre as taxas de 2°C min⁻¹ e 15°C min⁻¹ observa-se uma diferença ligeiramente maior, com a amostra de 2°C min⁻¹ perdendo massa a temperaturas mais baixas do que a amostra de 15°C min⁻¹. No entanto, essas pequenas diferenças parecem não ser causadas pelas diferenças nas razões de aquecimento, mas pela dificuldade de repetibilidade dos experimentos causada pela falta de uniformidade das amostras. De fato espera-se uma relação entre a perda de massa e a razão de aquecimento, mas os resultados experimentais mostram que nas faixas de razões de aquecimento utilizadas na Análise Termogravimétrica para esse material, esses efeitos não são claramente perceptíveis.

O Gráfico 2B demonstra os resultados de TGA obtidos para a torta de tucumã. Nesse caso, as curvas de TGA, apresentaram três estágios de decomposição. O primeiro estágio de decomposição também ocorreu em temperatura próxima de 120°C, estando relacionado à evaporação de água. O segundo estágio de decomposição que ocorreu entre 150°C e 230°C está relacionado aos extrativos orgânicos presente na biomassa. Já o terceiro estágio de decomposição ocorreu entre 230°C e 370°C, sendo atribuído à decomposição dos componentes orgânicos (celulose, hemicelulose) com uma perda de massa de aproximadamente 42%. Posteriormente, também ocorreu uma lenta perda de peso até 800°C, que é referente à decomposição da lignina e formação do resíduo carbonáceo que pode ser considerado um carvão, porém sem ativação. O rendimento do resíduo sólido nesse caso ficou em torno de 15%.

Analisando as curvas obtidas no Gráfico 2B, pode-se observar que o início da decomposição da biomassa (segundo estágio) deslocou-se cerca de 20°C comparando-se as curvas de 2°C min⁻¹ e 15°C min⁻¹ correspondendo a 150°C e 170°C respectivamente. A última etapa desse processo também sofreu um deslocamento de 30°C, quando se compara novamente as curvas de 2°C min⁻¹ e 15°C min⁻¹.

O Gráfico 2C demonstra os resultados de TGA obtidos para a torta de murumuru. Pode-se observar que a torta de murumuru apresentou comportamento semelhante à torta de mamona, apresentando apenas algumas variações na umidade que não decresceu com o aumento da razão de aquecimento e na extensão das etapas. Esse material lignocelulósico apresentou um rendimento de sólido de 13%.

Uma estimativa da perda de massa das amostras entre 120°C, o fim da evaporação da umidade, e 450°C, temperatura indicada na literatura como ideal para a produção de carvão vegetal (pirólise lenta), indica uma perda de mais de 67% para MU, 63% para TU e somente 54% para MA. Isso demonstra a

potencialidade da MA de oferecer maior quantidade de resíduo sólido (carbono fixo + cinzas).

A Termogravimetria Derivada (DTG) fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura. Os picos mostrados nas curvas de DTG indicam a temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima. O Gráfico 3 demonstra a análise termogravimétrica derivada referente às tortas de mamona, tucumã e murumuru nas diferentes razões de aquecimento.

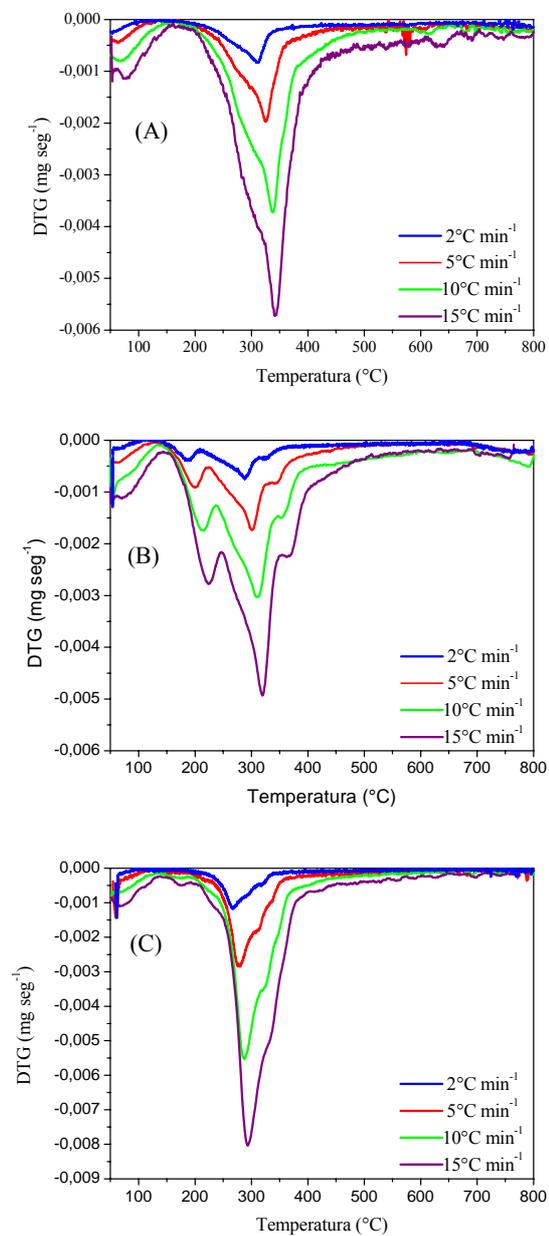


Gráfico 3 Curvas de DTG das tortas (Mamona (A), Tucumã (B) e Murumuru (C)) sob fluxo de nitrogênio em quatro diferentes razões de aquecimento

A Termogravimetria Derivada revelou a presença de duas regiões de decomposição para a torta de mamona (Gráfico 3A). A primeira região de decomposição é referente à perda de água e ocorreu em torno de 75°C. Já a segunda região de decomposição relacionada à decomposição da lignina, celulose e hemiceluloses presentes no resíduo lignocelulósico, apresentou velocidade máxima de decomposição em torno de 340°C.

O Gráfico 3B demonstra as derivadas das curvas termogravimétricas representadas no Gráfico 2B referente à torta de tucumã. Nesse caso, as curvas DTG apresentaram quatro regiões de decomposição. A primeira região de decomposição ocorreu por volta de 70°C e está associada à eliminação de umidade, como já citado anteriormente. A segunda região de decomposição ocorreu em torno de 220°C e está relacionada à presença de diferentes extrativos orgânicos, tais como proteínas, amido, gomas, ceras, graxas e corantes. A terceira região de decomposição, que ocorreu em torno de 320°C, está associada à decomposição térmica de hemiceluloses e celulose, que ocorre de maneira conjunta. A quarta região de decomposição refere-se à decomposição da lignina presente na amostra apresentando velocidade máxima de decomposição em torno de 360°C.

As curvas de DTG para a torta de murumuru (Gráfico 3C) apresentaram características semelhantes à torta de mamona, apresentando apenas duas regiões de decomposição.

O efeito da taxa de aquecimento é demonstrado nos Gráficos 2 e 3. Pode-se perceber que a razão de aquecimento afeta as posições da curva de TGA, a taxa de decomposição máxima, bem como a localização e a área do pico máximo. Analisando as curvas de DTG das amostras, pode-se observar que com o aumento da razão de aquecimento, houve um aumento da temperatura inicial e final da região de pirólise.

Além disso, as curvas dos pontos máximos de TGA e pontos mínimos de DTG são deslocados para uma maior temperatura, o que pode ser explicado com base na limitação da transferência de calor. Durante a análise, a uma baixa taxa de aquecimento, uma maior energia térmica instantânea é fornecida para o sistema e um longo tempo pode ser necessário para o gás de arraste atingir o equilíbrio com a temperatura do forno da amostra. No entanto, no mesmo tempo e na mesma região de temperatura, um aumento da taxa de aquecimento tem um curto tempo de reação e, por conseguinte, a temperatura necessária para a amostra se decompor também é maior. Isso causa um deslocamento da curva de taxa máxima para a direita (QUAN; LI; GAO, 2009).

A Análise Térmica Diferencial registra os efeitos das transformações com ou sem variação de massa, pela diferença de temperatura entre a amostra que está sendo analisada e a amostra de referência, quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento. As mudanças na temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições térmicas, reações exotérmicas ou endotérmicas provocadas por mudanças de fase, fusão, sublimação, vaporização, reações de decomposição, oxidação, dentre outros fatores. O registro é a curva térmica diferencial ou DTA.

O Gráfico 4 demonstra as curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA) para as amostras das tortas de mamona, tucumã e murumuru.

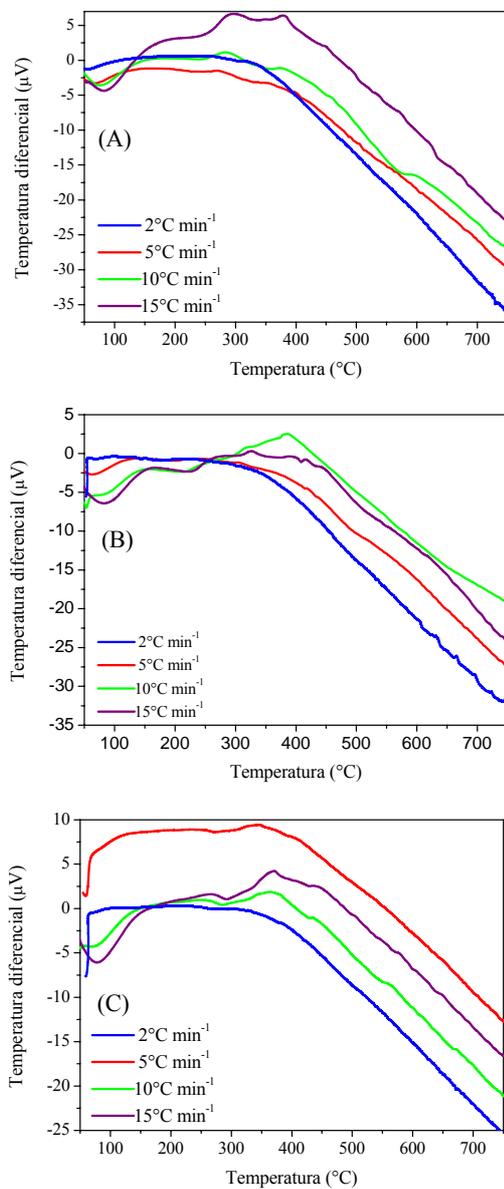


Gráfico 4 Curvas de DTA das torta (Mamona (A), Tucumã (B) e Murumuru (C)) sob fluxo de nitrogênio nas diferentes razões de Aquecimento

Pode-se observar que as curvas de DTA associadas às tortas de mamona e tucumã apresentaram características semelhantes, com dois suaves eventos endotérmicos nas temperaturas próximas de 82°C e 230°C que são referentes à evaporação de água e decomposição da celulose e hemiceluloses e um evento exotérmico próximo a 315°C referente à decomposição térmica da lignina presente nos materiais. Já a torta de murumuru apresentou somente dois eventos endotérmicos, nas temperaturas de 78°C e 290°C relacionados respectivamente à evaporação de água e decomposição térmica da celulose e hemiceluloses.

4.1.8 Cinética de decomposição térmica

Para que a biomassa seja mais bem aproveitada é de extrema importância o conhecimento do comportamento térmico e dos parâmetros cinéticos da mesma durante o processo de termoconversão, uma vez que o conhecimento de tais processos é fundamental para o monitoramento das condições de processamento desses materiais.

Para isso, os resultados obtidos a partir das análises térmicas foram elaborados de acordo com o método *model-free* para calcular os parâmetros cinéticos. A energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A) foram obtidos usando os métodos *Flynn-Wall-Ozawa* (FWO), *Kissinger-Akahira-Sunose* (KAS) e *Kissinger*.

Os parâmetros cinéticos obtidos por FWO e KAS foram calculados de acordo com as equações 10 e 11, respectivamente, para um dado valor de conversão α . O grau de conversão ou simplesmente conversão é definida em termos da mudança de massa da amostra. Os valores de conversão são determinados a partir da diferença entre a massa inicial e final da amostra (curvas TGA) e foram obtidos com base na equação 2. O gráfico 5 demonstra a variação da conversão com a temperatura das tortas de mamona, tucumã e murumuru, em qualquer momento a diferentes razões de aquecimento.

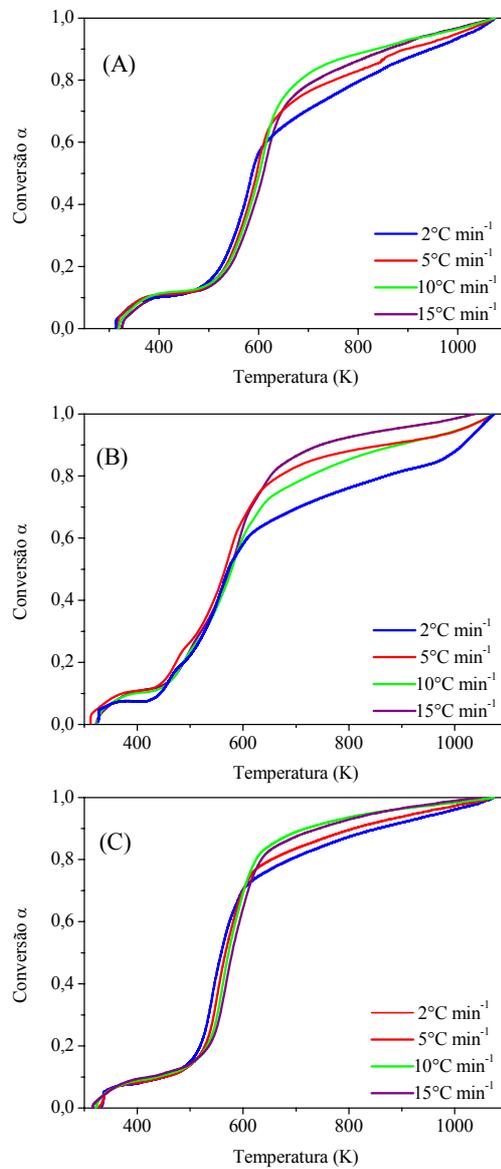


Gráfico 5 Curvas de conversão para o processo de desvolatilização das tortas (Mamona (A), Tucumã (B) e Murumuru (C) em diferentes razões de aquecimento

Para determinar os parâmetros cinéticos, foi escolhido um valor de α variando de 0,15 a 0,60 para todas as curvas com diferentes razões de aquecimento e foi encontrada a temperatura correspondente.

Os gráficos de FWO de $\ln(\beta_i)$ versus $1000/T_{ai}$ (K^{-1}) para os diferentes valores de conversão da tortas de mamona e murumuru são demonstrados no Gráfico 6.

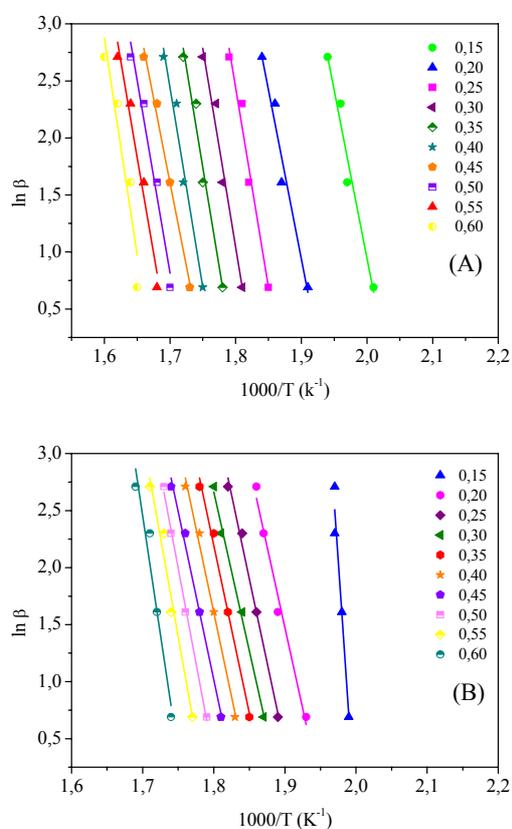


Gráfico 6 Método de FWO para a pirólise das tortas (Mamona (A) e Murumuru (B)) em diferentes valores de conversão

Pode-se observar no Gráfico 6A, que as retas referentes às isoconversões apresentam um maior paralelismo na faixa de 260°C a 320°C, onde são encontrados picos referentes à decomposição térmica dos componentes orgânicos presentes na torta de mamona.

As E_a aparentes foram obtidas a partir da inclinação e o A pela interseção das linhas de regressão e estão representados na Tabela 8.

Tabela 8 Valores das E_a e A de diferentes graus de conversão para as tortas de mamona e murumuru pelo método de FWO

α	FWO			
	MAMONA		MURUMURU	
	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$	$A(\text{min}^{-1})$	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$	$A(\text{min}^{-1})$
0,15	233,20	$5,77 \times 10^{20}$	---	---
0,20	233,20	$4,02 \times 10^{19}$	223,03	$7,63 \times 10^{18}$
0,25	275,42	$1,48 \times 10^{23}$	233,09	$2,93 \times 10^{19}$
0,30	275,42	$4,42 \times 10^{22}$	220,29	$9,88 \times 10^{17}$
0,35	275,42	$1,81 \times 10^{22}$	233,09	$1,26 \times 10^{19}$
0,40	275,42	$7,29 \times 10^{21}$	233,09	$7,98 \times 10^{18}$
0,45	233,09	$4,71 \times 10^{17}$	233,09	$4,98 \times 10^{18}$
0,50	266,80	$2,53 \times 10^{17}$	263,69	$2,60 \times 10^{21}$
0,55	266,64	$1,55 \times 10^{17}$	275,42	$2,01 \times 10^{22}$
0,60	300,80	$8,10 \times 10^{22}$	328,06	$7,68 \times 10^{26}$
Média	263,54	$2,99 \times 10^{22}$	249,21	$8,53 \times 10^{25}$

Observa-se na Tabela 8 que os graus de conversão de 0,15 e 0,20 para a torta de mamona apresentaram valores baixos para a energia de ativação (E_a) quando comparado aos valores compreendidos na faixa de 0,25 a 0,40. Isso indica que a barreira a ser vencida para que o processo de pirólise se inicie ainda não foi transposta, apresentando baixas velocidades de colisões entre moléculas presentes na torta de mamona, indicando a eliminação total de água e

decomposição dos extrativos orgânicos. Entretanto, na faixa de 0,25 a 0,40, tem-se um discreto aumento no valor do fator pré-exponencial (A), o que pode revelar pequenos choques entre as moléculas relativas aos componentes da torta de mamona. Nessa faixa também é observado um aumento na E_a , indicando o início do processo de pirólise da torta de mamona associado predominantemente à decomposição das hemiceluloses e celulose. Na faixa de 0,45 a 0,60 observa-se que a energia de ativação decresce e logo em seguida cresce com o aumento do grau de conversão e conseqüentemente o mesmo comportamento é esperado para o A. Isso sugere que possam ter ocorrido problemas experimentais como heterogeneidade da amostra utilizada e/ou variações de massa da biomassa a cada corrida, no entanto o aumento final nos valores dos parâmetros cinéticos (E_a e A) quando comparados aos da faixa anterior, pode está relacionado à degradação térmica da lignina.

A análise de *Flynn-Wall-Ozawa* para a torta de murumuru apresentou valores de energia de ativação mais baixos, quando comparados à torta de mamona, o que pode ser justificado pela análise química das tortas. A torta de mamona apresentou uma maior quantidade de lignina o que conseqüentemente a torna mais difícil de ser degradada uma vez que ela apresenta um maior teor do componente termicamente mais estável. Isso induz a esperar um maior rendimento de líquidos para a torta de mamona em uma temperatura superior à da torta de murumuru, uma vez que, um maior aquecimento acelera os processos que levam à ruptura das membranas celulares e à decomposição dos polissacarídeos e da lignina.

Os gráficos de KAS de $\ln(\beta_i/T_{ai}^2)$ versus $1000/T_{ai}$ (K^{-1}) para os diferentes valores de conversão das tortas de mamona e murumuru estão demonstrados no Gráfico 7.

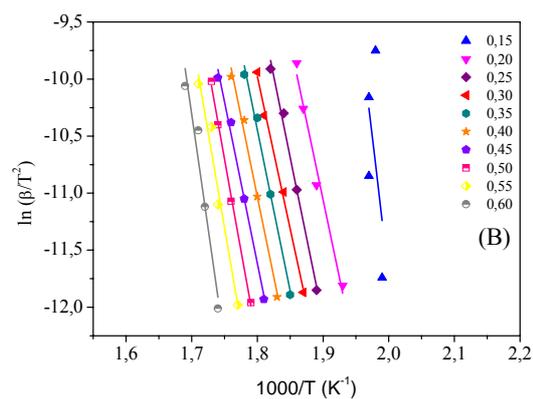
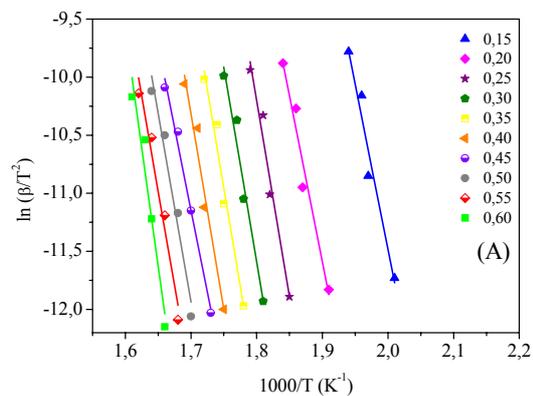


Gráfico 7 Método de KAS para a pirólise das tortas (Mamona (A) e Murumuru (B)) em diferentes valores de conversão

Nesse caso, as E_a aparentes também foram obtidas a partir da inclinação e o A pela intercessão das linhas de regressão. Os resultados estão representados na Tabela 9.

Tabela 9 Valores das E_a e A de diferentes graus de conversão para as tortas de mamona e murumuru pelo método de KAS

α	KAS			
	MAMONA		MURUMURU	
	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$	$A(\text{min}^{-1})$	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$	$A(\text{min}^{-1})$
0,15	237,28	$2,70 \times 10^{23}$	---	---
0,20	236,96	$1,74 \times 10^{22}$	227,17	$3,02 \times 10^{21}$
0,25	279,92	$6,49 \times 10^{25}$	235,68	$9,63 \times 10^{21}$
0,30	278,70	$1,49 \times 10^{25}$	222,01	$2,77 \times 10^{20}$
0,35	279,92	$7,94 \times 10^{24}$	234,67	$3,32 \times 10^{21}$
0,40	278,70	$2,48 \times 10^{24}$	234,67	$2,12 \times 10^{21}$
0,45	236,07	$1,69 \times 10^{20}$	235,68	$1,66 \times 10^{21}$
0,50	269,80	$9,64 \times 10^{22}$	267,05	$9,31 \times 10^{23}$
0,55	271,05	$2,81 \times 10^{25}$	278,70	$6,79 \times 10^{24}$
0,60	338,34	$3,13 \times 10^{28}$	333,22	$3,11 \times 10^{29}$
Média	270,67	$3,13 \times 10^{27}$	252,09	$3,45 \times 10^{28}$

Como se pode observar os resultados encontrados na análise de KAS concordam com os encontrados para a análise de FWO, o que mostra uma uniformidade em relação aos valores das energias de ativação para ambos os modelos de isoconversões.

Os parâmetros cinéticos obtidos por FWO e KAS da torta de tucumã não foram mostrados neste trabalho uma vez que não apresentaram valores adequados para os coeficientes de determinação.

No método de *Kissinger* a E_a e o A foram calculados de acordo com a equação 12, em que T_m é a temperatura correspondente à máxima taxa de perda de massa, relativa ao evento principal de desvolatilização para cada razão de aquecimento. Essa temperatura foi calculada a partir da primeira derivada (DTG) das curvas demonstradas no Gráfico 2 para MA, MU e TU e foram obtidas a partir do Gráfico 3.

Os gráficos de *Kissinger* de $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1000/T$ (K^{-1}) do processo de decomposição das tortas estão demonstrados no Gráfico 8, onde também encontram-se as equações de regressão e o coeficiente de determinação (R^2). Nesse caso, a E_a e o A também foram derivados a partir da inclinação e intercessão da linha de regressão plotada, respectivamente.

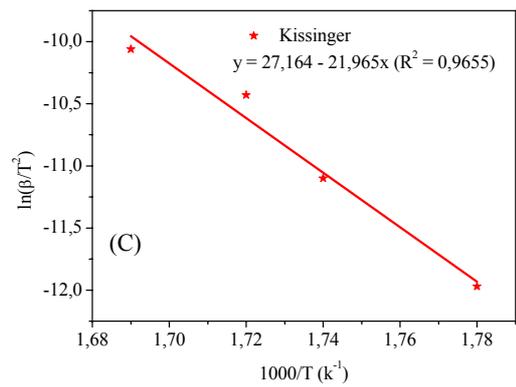
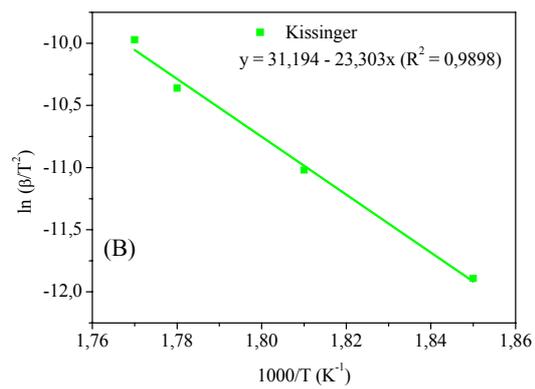
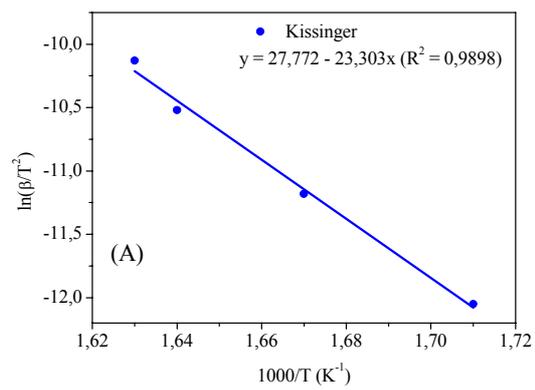


Gráfico 8 Método de *Kissinger* para a pirólise das tortas (MA (A), MU (B) e TU (C)) em diferentes valores de conversão

Os resultados obtidos pelo método *Kissinger* para E_a e para o A respectivamente, foram de $193,75 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $2,68 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$ para MA, $182,63 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $1,38 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$ para TU e $193,75 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $8,22 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$ para MU.

O Gráfico 9 demonstra a comparação dos valores encontrados para a análise de FWO, KAS e *Kissinger* para as tortas de murumuru e mamona. Por meio desses resultados, foi possível estabelecer uma correlação entre esses três métodos.

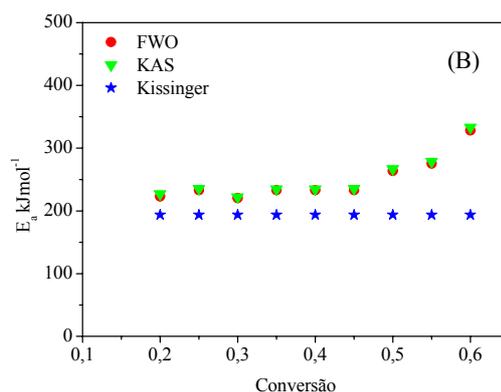
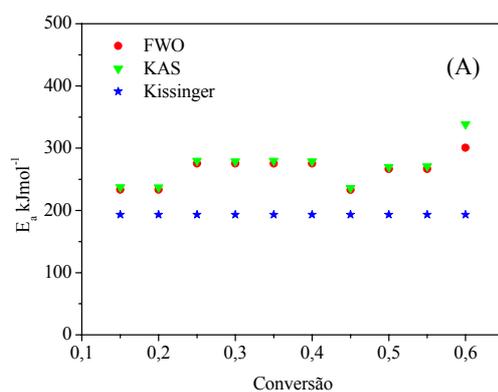


Gráfico 9 Energia de ativação como função da conversão das tortas (Mamona (A) e Murumuru (B))

Observa-se que o valor de E_a obtido a partir do método de *Kissinger* não é consistente com a gama de valores obtidos pelos métodos de FWO e KAS, revelando que os métodos de FWO e KAS são mais adequados para explicar o processo de pirólise das tortas.

O valor da E_a é cerca de 233,20 – 300,80 kJmol⁻¹ e 237,28 – 338,34 kJmol⁻¹ para MA nos métodos de FWO e KAS, respectivamente, e 223,03 – 328,06 kJ mol⁻¹ e 227,17 – 333,22 kJ mol⁻¹ para MU nos mesmos métodos. Isso significa que o mecanismo de reação não é o mesmo em todo o processo de decomposição e que a E_a é dependente da conversão.

A análise termogravimétrica é uma técnica comum usada para avaliar a decomposição térmica da biomassa. Além disso, os métodos isoconversionais, como FWO, KAS e *Kissinger*, são amplamente utilizados para determinar os parâmetros cinéticos.

Darmatzis et al. (2011) avaliaram a degradação térmica de caules de cardo (*Cynara carduculus*) em um analisador termogravimétrico no intervalo de 25-850°C, sob atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de 60 mL min⁻¹ em várias taxas de aquecimento linear de 5, 10, 20 e 30°C min⁻¹ e tamanho de partículas de 250µm. Os parâmetros cinéticos do processo foram avaliados com diferentes modelos cinéticos isoconversionais, apresentando uma E_a média de 229,50 kJ mol⁻¹ para o método de KAS e 241,50 kJ mol⁻¹ para o método de FWO.

Os parâmetros de *Arrhenius* para a madeira de álamo foram calculados por Slopiecka, Bartocci e Fantozzi (2012) a partir dos diferentes métodos de KAS, FWO e *Kissinger*. Para isso foi utilizado um analisador termogravimétrico com temperatura inicial de aproximadamente 100°C até 700°C, utilizando nitrogênio como gás carreador em um fluxo de 3,5 Lmin⁻¹, com quatro taxas de

aquecimento que variaram em 2, 5, 10 e 15°C e um tamanho de partículas de 0,20mm. As E_a médias obtidas foram de 158,58kJ mol⁻¹ para o método de FWO, 157,27kJ mol⁻¹ para o método de KAS e 153,92kJ mol⁻¹ para o método de *Kissinger*, já o A foi de 7,96x10¹³, 1,69x10¹³ e 2,14x10¹² min⁻¹ para os métodos de FWO, KAS e *Kissinger*, respectivamente.

Shuping et al. (2010) aplicaram o método tradicional isoconversional para a pirólise de microalgas marinhas em uma analisador termogravimétrico na temperatura ambiente até 900°C, em atmosfera de nitrogênio altamente purificada em quatro taxas de aquecimento 5, 10, 20 e 40°Cmin⁻¹. A E_a obtida foi de 145,713 kJ mol⁻¹ utilizando o método de *Kissinger* e 146,421 kJmol⁻¹ utilizando o método de FWO.

4.2 Influência das variáveis de operação na distribuição dos produtos de pirólise

O rendimento dos produtos da reação de pirólise pode ser influenciado pela temperatura, taxa de aquecimento, tempo de permanência, tamanho das partículas, vazão do gás de arraste e composição da biomassa. Esses parâmetros, com exceção da taxa de aquecimento e do tempo de permanência que foram mantidos constantes foram avaliados objetivando-se adequar o máximo de rendimento em líquidos, devido ao seu maior valor químico agregado na indústria.

4.2.1 Temperatura final de pirólise

Foram realizados vários ensaios com o objetivo de escolher a temperatura ideal de pirólise a ser utilizada no processo. O efeito da temperatura

de pirólise sobre o rendimento dos produtos nas diferentes biomassas foi avaliado nas temperaturas em torno de 300, 400, 500 e 600°C.

Temperaturas inferiores não foram avaliadas porque em temperaturas muito baixas a transferência de calor pode não ser suficiente para atingir a fração interna das biomassas. Além disso, a maioria das hemiceluloses e celulosas possuem início de sua decomposição próximo a 300°C, segundo os experimentos de TGA. Temperaturas superiores a 600°C também não foram avaliadas, pois além de causar desperdício de energia, favorecem a formação de gases. O rendimento das frações de pirólise, em leito fluidizado, nas diferentes temperaturas, é demonstrado no Gráfico 10.

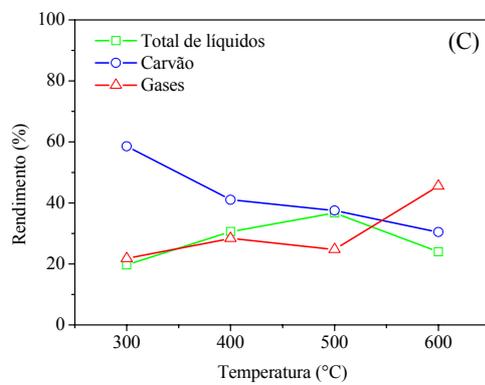
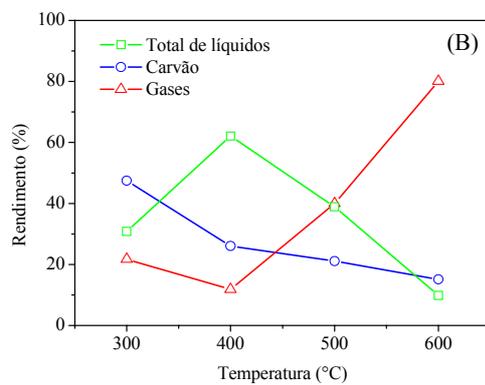
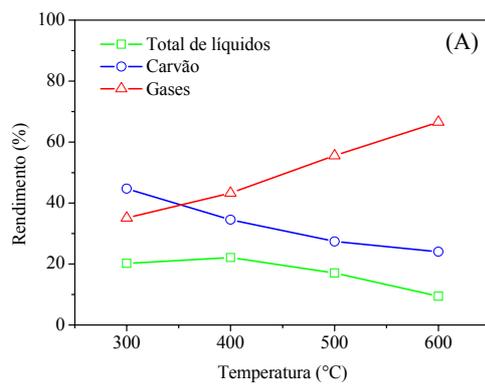


Gráfico 10 Efeito da temperatura de reação no rendimento dos produtos de pirólise das tortas (Tucumã (A), Murumuru (B) e Mamona (C))

Após a obtenção dos produtos da pirólise, foi feita a separação das frações líquidas (que contêm a fração aquosa e o bio-óleo) obtidas no processo por decantação. Os resultados estão demonstrados na Tabela 10. Vale ressaltar que para a torta de murumuru não foi possível a realização da separação das fases, uma vez que o produto líquido obtido foi homogêneo num todo.

Tabela 10 Distribuição dos produtos líquidos da pirólise das tortas de tucumã e mamona em função da temperatura

Temperatura (°C)	Líquidos (%)			
	Tucumã		Mamona	
	Fase aquosa	Bio-óleo	Fase aquosa	Bio-óleo
300	14,70	5,50	12,64	7,00
400	14,24	7,90	14,62	16,00
500	10,77	6,29	22,15	14,59
600	9,45	0,00	17,45	6,53

A partir dos resultados do Gráfico 10, pode-se concluir que a decomposição das tortas de tucumã e murumuru conduzindo à formação de gases, líquidos e sólidos foi praticamente concluída a 400°C, com um rendimento máximo de líquidos de 22,14 e 62,09%, respectivamente. Na pirólise rápida da torta de mamona, no entanto, o rendimento máximo de líquido (36,74%) foi obtido em aproximadamente 500°C, o que pode ser entendido a partir do efeito do maior teor de lignina em comparação com as demais tortas (HEO et al., 2010b). Esses resultados podem ser compreendidos a partir dos resultados de análise térmica demonstrados no Gráfico 2, em que as frações de

hemiceluloses e celulose terminaram a decomposição térmica a cerca de 380°C. As temperaturas mais elevadas conduzem ainda mais à pirólise de lignina que, aos poucos, se decompõe durante um maior intervalo de temperatura (160 – 900°C) produzindo na maior parte carvão (YANG et al., 2007).

O aumento da temperatura de pirólise tem sido associado com reações secundárias de craqueamento dos gases de pirólise, para produzir rendimentos de gases crescentes e reduzir a produção de líquidos (ZANZI; STOSTROM; BJORNBOM, 2002). Por isso, na temperatura de 600°C foram obtidos menores rendimentos de produtos líquidos 9,45%, 9,82% e 23,99% para TU, MU e MA, respectivamente.

O rendimento de bio-óleo, de forma particular foi maximizado para 16,00% e 7,90% para MA e TU, respectivamente, a 400°C e diminui em temperaturas elevadas. Isso se deve às reações secundárias dos compostos de alto peso molecular dos vapores de pirólise, que são conhecidas por se tornarem ativas acima de 500°C (EVANS; MILNE, 1987). Além disso, os rendimentos das frações aquosas da reação foram diminuídos com o aumento da temperatura para 600°C, indicando que as reações de desidratação que ocorrem durante a pirólise rápida foram maiores a uma baixa temperatura (HEO et al., 2010a; PATTIYA, 2011), onde os rendimentos alcançados ficaram em torno de 22,14% a 500°C para MA e 14,70% a 300°C para TU.

Em 300°C, o rendimento máximo de carvão foi obtido para todas as tortas (44,70% para TU, 47,44% para MU e 58,54% para MA) principalmente devido à decomposição incompleta do material de alimentação (KIM; JUNG; KIM, 2010). Esse rendimento, no entanto, diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise, o que pode ser devido à maior decomposição primária da biomassa em elevadas temperaturas e/ou por meio da decomposição térmica secundária do resíduo de carvão formado antes de ser arrastado para fora da

zona de reação (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; LEE et al., 2005; SENSÖZ; DEMIRAL; GERCEL, 2006).

Já o rendimento do produto gasoso aumentou com o aumento da temperatura de pirólise, sendo que a 600°C foi obtido um rendimento de 66,54% para TU, 80,07% para MU e 45,56% para MA. Esse aumento ocorreu predominantemente devido ao craqueamento secundário dos vapores de pirólise em temperaturas elevadas. No entanto, a decomposição secundária do carvão em altas temperaturas pode também dar produtos gasosos não condensáveis (SENSÖZ; DEMIRAL; GERCEL, 2006; SENSÖZ; ANGIN, 2008).

Em suma, se a temperatura é mais elevada do que a que resulta num máximo de rendimento de líquidos, as reações secundárias na fase gasosa são muito rápidas, levando a um maior craqueamento dos produtos formados, reduzindo o rendimento em líquidos. Por outro lado, temperaturas mais baixas impedem a decomposição completa da biomassa. Além disso, o rendimento sólido de carvão sempre diminui com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto que a produção de gases não condensáveis sempre aumenta.

4.2.2 Tamanho das partículas

Após a determinação da melhor temperatura (400°C para as tortas de tucumã e murumuru e 500°C para a torta de mamona), avaliou-se a influência do tamanho das partículas no processo de pirólise. Para tanto foram utilizadas partículas com diâmetros que variam de 0,15-0,25mm, 0,25-0,36mm, 0,36-0,43mm e > 0,43mm. O efeito do tamanho das partículas está relacionado com a baixa condutividade térmica da biomassa. Assim, quanto maior a partícula, maior deve ser a taxa de transferência de calor para que ocorram as reações de degradação, por isso, partículas maiores não foram avaliadas. No entanto, se a partícula for suficientemente pequena, a transferência de calor é uniforme,

obtendo-se conseqüentemente maior rendimento em líquidos, o que justifica a escolha do tamanho de partículas tão pequeno. O Gráfico 11 demonstra a avaliação do melhor tamanho das partículas de biomassa no rendimento dos produtos líquidos, sólidos e gasosos.

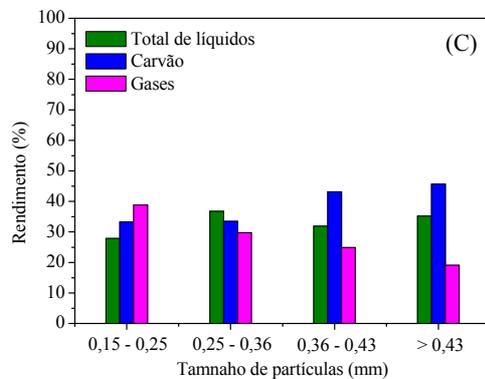
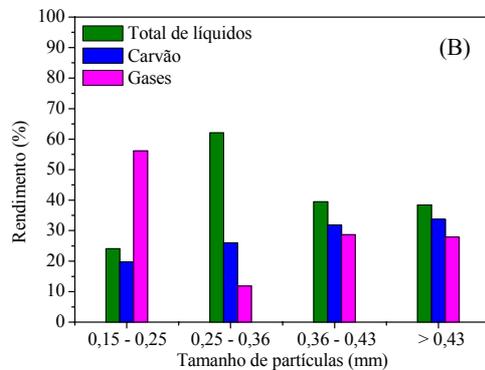
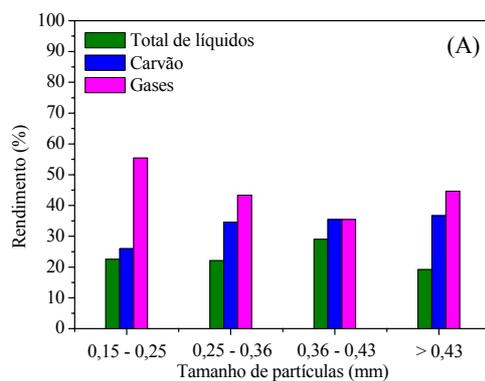


Gráfico 11 Efeito do tamanho de partículas no rendimento dos produtos de pirólise das tortas (Tucumã (A), Murumuru (B) e Mamona (C))

A Tabela 11 representa o percentual das frações aquosas e dos bio-óleos obtidos por decantação dos produtos líquidos da pirólise das tortas de tucumã e mamona.

Tabela 11 Distribuição dos produtos líquidos da pirólise de tucumã e mamona em função dos diferentes tamanhos de partículas

Tamanho de partícula (mm)	Líquidos (%)			
	Tucumã		Mamona	
	Fase aquosa	Bio-óleo	Fase aquosa	Bio-óleo
0,15-0,25	15,99	6,56	18,37	9,51
0,25-0,36	14,24	7,90	22,14	14,59
0,36-0,43	20,92	8,09	21,84	10,08
>0,43	13,19	6,02	25,31	9,90

O processo de pirólise também pode ser acompanhado pelo controle da transferência de calor, observado em um gradiente espacial ao longo da partícula. Sendo assim, a dimensão das partículas tem grande influência sobre as frações dos produtos (ENCINAR; GONZALES; GONZALES, 2000; ENCINAR et al., 1996). Um menor tamanho de partícula (0,25-0,36 mm) conduziu a um maior rendimento de líquidos nas tortas de murumuru (62,09%) e mamona (36,74%), o que é resultado da boa transferência de calor para o lado interno da partícula, já que partículas maiores requerem mais tempo para aquecer por condução intrapartícula. No entanto, a torta de tucumã apresentou rendimento

máximo na partícula com tamanho entre 0,36-0,43mm, o que pode estar relacionado com a sua permeabilidade ao fluxo de gás e/ou também à sua capacidade calorífica.

Neste trabalho o menor tamanho de partículas 0,15-0,25 mm apresentou o menor rendimento de líquidos, podendo ser explicado pelo fato de que em partículas muito pequenas, possivelmente as reações secundárias que ocorrem entre os voláteis que se desprendem da matriz sólida, as quais transcorrem dentro da própria matriz sejam minimizadas, o que pode influir na distribuição dos produtos líquidos obtidos na pirólise, ou seja, uma partícula diminuta equivale à pequena massa de matéria-prima resultando por sua vez em menor rendimento para os produtos líquidos (CARDOSO, 2004).

O rendimento de sólidos é maior em partículas maiores, uma vez que a temperatura no interior dessas partículas é menor que a da superfície, impedindo as reações de pirólise (LI; ZHANG, 2005). Isso ocorre devido à baixa condutividade térmica da biomassa, exigindo nesse caso, uma maior taxa de transferência de calor para que ocorram as reações de degradação (BRIDGWATER, 2003). Por isso, partículas de tamanho $> 0,43$ mm apresentaram maiores porcentagens de resíduo sólido em todas as tortas sendo de 36,69% para TU, 33,72% para MU e 45,68% para MA.

Já o rendimento de gases diminui com o aumento do tamanho de partículas reduzindo de 55,46% em partículas de 0,15-0,25mm para 44,62% em partículas $> 0,43$ mm na TU, de 56,17% para 27,86% nos mesmos tamanhos de partículas para MU e de 33,84% para 19,10% para a MA. No entanto, o rendimento de gases nos tamanhos ideais de partículas foi menor, indicando a maior formação de gases condensáveis.

4.2.3 Vazão do gás de arraste

A influência da vazão de gás de arraste no rendimento dos produtos de pirólise em leito fluidizado foi estudada nas vazões de 500, 1000, 1500 e 2000 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Os rendimentos médios das frações de pirólise com diferentes vazões de gás de arraste estão demonstrados no Gráfico 12.

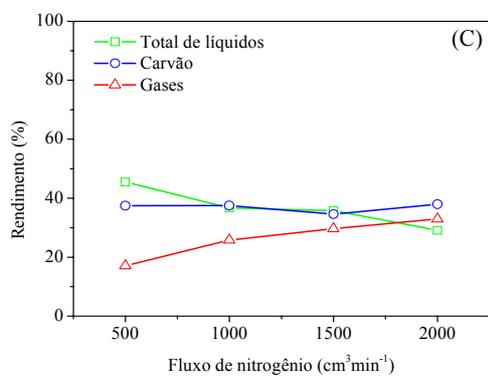
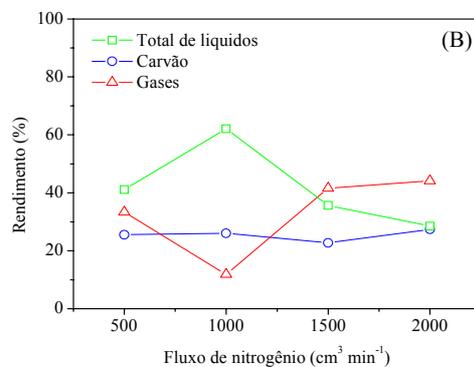
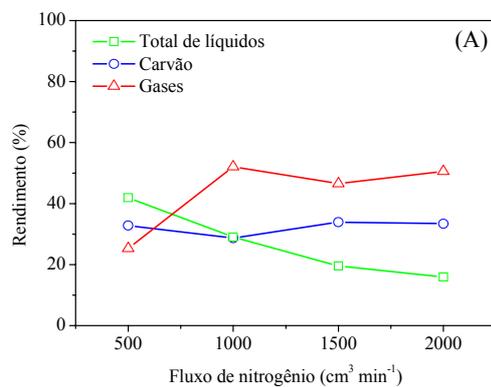


Gráfico 12 Efeito do fluxo de nitrogênio no rendimento dos produtos de pirólise das tortas (Tucumã (A), Murumuru (B) e Mamona (C))

O rendimento das frações aquosas e dos bio-óleos das tortas de tucumã e mamona está representado na Tabela 12.

Tabela 12 Distribuição dos produtos líquidos da pirólise das tortas de tucumã e mamona em função de diferentes fluxos de nitrogênio

Fluxo de nitrogênio ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)	Líquidos (%)			
	Tucumã		Mamona	
	Fase aquosa	Bio-óleo	Fase aquosa	Bio-óleo
500	18,53	23,44	23,43	22,05
1000	20,92	8,09	22,15	14,59
1500	13,85	5,71	20,12	15,66
2000	9,47	13,85	18,24	10,85

Como observado no Gráfico 12, o rendimento em líquidos, que é a fase condensável dos vapores de pirólise foi maximizado para 41,96% e 45,48% sob fluxo de nitrogênio a $500 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ para as tortas de tucumã e mamona, respectivamente. Já a torta de murumuru apresentou um rendimento ótimo de líquidos (62,09%) num fluxo de $1000 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$, o que pode estar relacionado com a sua maior densidade, sendo por isso necessário um maior fluxo de nitrogênio para manter a fluidização.

Essa mudança no comportamento dos rendimentos se deve ao fato de que o fluxo de nitrogênio influencia o tempo de residência da fase vapor, produzida por pirólise e, por isso, um fluxo ideal serve para remover o produto rapidamente da zona quente para a zona fria, minimizando as reações

secundárias tais como, craqueamento térmico, oxidação parcial, repolimerização e recondensação, maximizando o rendimento de líquidos (ÖZÇIMEN; ERSOY-MERİÇBOYU, 2008).

Baixos fluxos de nitrogênio, no entanto, conduzem a um maior craqueamento dos vapores condensáveis, gerando assim mais gases não condensáveis (XU et al., 2009). Em contrapartida, fluxos de N₂ elevados podem causar a rápida difusão dos vapores interrompendo as reações químicas que convertem a biomassa em produtos gasosos condensáveis (MARTINI, 2009), diminuindo o rendimento de líquidos como é o caso do fluxo de 2000 cm³min⁻¹, que rendeu somente 15,96%, 28,50% e 29,09% de líquidos para TU, MU e MA, respectivamente. Vale ressaltar ainda que quanto maior o fluxo, mais líquidos serão arrastados e depositados nas mangueiras de escape dos vapores e gases, não possibilitando uma condensação eficiente do material condensável, ocorrendo perda do produto líquido.

O rendimento de gases aumentou com o aumento da taxa de fluxo de nitrogênio sendo que sob o fluxo de 2000 cm³min⁻¹ a porcentagem de gases ficou em torno de 50,61% para TU, 44,11% para MU e 32,96% para MA, enquanto que, o rendimento de carvão permaneceu quase constante, porque os voláteis não condensáveis são removidos da zona de reação pela corrente de nitrogênio (ENCINAR; GONZALES; GONZALES, 2000).

4.3 Identificação e caracterização dos produtos de pirólise

Os principais produtos de pirólise são a fração líquida que contém o bio-óleo e a fase aquosa com várias aplicações, o resíduo carbonoso e os gases que embora possam ser usados para fornecer energia ao próprio processo, neste trabalho foram considerados como subprodutos.

Foram obtidos durante este experimento gases não condensáveis,

vapores condensáveis (líquidos) e resíduo sólido carbonoso. Os vapores condensáveis originaram o líquido pirolenhoso, constituído por uma mistura de fração aquosa e bio-óleo. O rendimento dos produtos obtidos nas melhores condições está demonstrado no Gráfico 13.

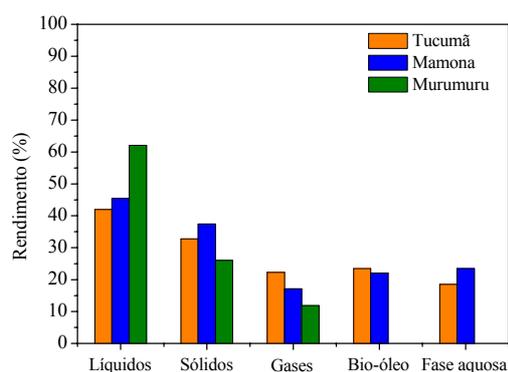


Gráfico 13 Rendimento dos produtos de pirólise das tortas de tucumã, mamona e murumuru nas melhores condições

Os parâmetros utilizados no planejamento experimental foram testados com o objetivo de obter o maior rendimento do produto líquido. Por isso, as melhores condições de pirólise rápida foram determinadas em relação à fração líquida.

O maior rendimento em líquidos (41,96%, sendo 23,44% de bio-óleo e 18,53% de fase aquosa) para a torta de tucumã foi encontrado no experimento cujos valores das variáveis foram: temperatura de 400°C, granulometria de partículas entre 0,36 e 0,43mm e fluxo de nitrogênio fixado em 500 cm³min⁻¹. Para a torta de murumuru as variáveis que renderam a maior quantidade de líquidos (62,09%) foram fixadas em: temperatura de 400°C, tamanho de partículas de 0,25 a 0,36 mm e fluxo de nitrogênio de 1000 cm³min⁻¹. A torta de mamona apresentou melhores rendimentos líquidos (45,48%, sendo desse total

22,05% de bio-óleo e 23,43% de fase aquosa) em: temperatura de pirólise de 500°C, partículas de 0,25 a 0,36 mm e fluxo de nitrogênio de 500 cm³min⁻¹.

Como pode ser visto a torta de murumuru produziu um maior rendimento em líquidos quando comparada às tortas de tucumã e mamona. Isso pode estar relacionado com o teor de cinzas das tortas (análise imediata), já que é conhecido que, durante a pirólise os compostos orgânicos presentes na biomassa, sob forma de cinzas, pode catalisar a decomposição da biomassa e reações de formação de carvão, resultando na redução dos rendimentos líquidos e na formação de carvão e gases não condensáveis (FAHMI et al., 2007; LEE et al., 2005). Além disso, seu rendimento em líquidos é aumentado devido à maior quantidade de holocelulose (celulose + hemiceluloses), da qual se obtém a maior parte dos produtos solúveis em água (DUMAN et al., 2011).

Em relação aos demais produtos da pirólise, nessas condições, foram encontrados rendimentos em torno de 32,76% e 25,27% para sólidos e gases, respectivamente, para a TU, 26,06% e 11,85% para MU e 37,43% e 17,09% para a MA.

O produto líquido obtido pelo processo de pirólise rápida da torta de murumuru foi caracterizado considerando-o como bio-óleo, devido ao fato de as características físicas do mesmo se aproximar mais das características dos produtos oleosos das demais tortas.

4.3.1 Caracterização das frações aquosas

As frações aquosas selecionadas para a caracterização foram obtidas nas condições de pirólise que renderam o máximo de rendimento em líquidos para todas as tortas.

4.3.1.1 Teor de umidade

Foi avaliado o teor de água existente nas frações aquosas obtidas no processo de pirólise rápida das tortas residuais do processo de produção do biodiesel. Os resultados foram obtidos em duplicata (Tabela 13).

Tabela 13 Comparação entre o teor de umidade nas fases aquosas das tortas e os resultados da literatura

Amostras de biomassa	Fase aquosa Umidade (%)
Tucumã	92,72
Mamona	96,40
Cascas de uva ^a	87,23
Sementes de cereja ^b	75,06

(^a XU et al., 2009; ^b DUMAN et al., 2011)

A quantidade de água na fração aquosa da pirólise dos coprodutos do biodiesel em leito fluidizado corresponde a 92,72% para TU e 96,40% para MA, resultados próximos aos indicados na literatura para outras biomassas, uma vez que as variações obtidas nos valores de umidade se devem às características da biomassa e ao processo utilizado.

Percebe-se pelos resultados que a fase aquosa obtida por pirólise rápida é constituída essencialmente de água e conseqüentemente apresentará um baixo poder calorífico. No entanto, pode ser considerada como uma matéria-prima para produtos químicos valiosos.

4.3.1.2 Análise elementar

A Tabela 14 representa os dados médios obtidos da análise elementar, razão molar e fórmula empírica das fases aquosas obtidas por pirólise dos

diferentes materiais. Nessa Tabela também é representado o teste de comparação múltipla realizado.

Tabela 14 Composição elementar, razão molar e fórmula empírica das fases aquosas obtida por pirólise

Composição Elementar (%)	Tucumã	Mamona
Carbono (C)	9,64 a	4,63 a
Oxigênio* (O)	86,16 a	91,94 a
Hidrogênio (H)	2,05 a	1,38 a
Nitrogênio (N)	2,12 a	2,00 a
Enxofre (S)	0,03 a	0,04 a
Razão Molar		
H/C: C/H	2,53; 0,39	3,55; 0,28
N/C: C/N	0,19; 5,30	0,37; 2,70
O/C: C/O	8,94; 0,15	14,91; 0,07
Formula Empírica	$\text{CH}_{2,53}\text{O}_{8,94}\text{N}_{0,19}$	$\text{CH}_{3,55}\text{O}_{14,91}\text{N}_{0,37}$

As médias seguidas da mesma letra nas linhas não diferem entre si pelo teste de *Scott Knott* a 5%

De acordo com os dados representados na Tabela 14 observa-se que tanto a fase aquosa da torta de tucumã quanto a de mamona possuem um alto teor de oxigênio (86,17% e 91,94%, respectivamente) em sua composição e um baixo teor de enxofre (0,03% para TU e 0,04% para MA). Além disso, os resultados obtidos comprovaram a ocorrência de variadas reações sofridas pelas macromoléculas presentes nas biomassas, uma vez que tanto a razão H/C como O/C diferem da matéria-prima original.

4.3.2 Caracterização dos bio-óleos

Os bio-óleos selecionados para a caracterização também foram aqueles obtidos nas condições de pirólise que renderam o máximo de rendimento em líquidos para todas as matérias-primas. No entanto, vale ressaltar que a caracterização química completa do óleo é quase impossível, mas compreender suas propriedades básicas pode ser benéfico para a identificação das suas apropriadas aplicações, bem como para seu “*upgrading*” melhoramento.

4.3.2.1 Teste de solubilidade

Os produtos das frações oleosas foram submetidos a testes de solubilidade em fase de vários solventes polares, pouco polares e apolares. Os resultados encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 Solubilidade em diferentes solventes dos bio-óleos, obtidos por pirólise das tortas de tucumã, murumuru e mamona

Solventes		Bio-óleo		
		Tucumã	Mamona	Murumuru
Polar	H ₂ O	I	I	I
	NaOH (1molL ⁻¹)	I	S	S
	HCl (1molL ⁻¹)	I	I	I
Fracamente Polar	Etanol	S	S	S
	Acetona	S	S	S
	Clorofórmio	S	S	S
Apolar	Hexano	I	I	I
	Éter de petróleo	I	I	I
	Gasolina	I	I	I

(I = insolúvel e S = solúvel)

Sabe-se que não só o tipo de solvente/soluto gera influências no processo de solubilização, outras variáveis inerentes à estrutura do soluto, por exemplo, também contribuem significativamente na solubilidade do mesmo. Compostos com elevadas massas moleculares podem ter efeito negativo na solubilidade, por isso, a utilização de um mesmo solvente para dissolver compostos que pertençam à mesma função química à medida que a massa molecular aumenta, tem-se uma diminuição na solubilidade (DINIZ, 2005).

Para dissolver polímeros presentes no bio-óleo é necessário que as interações entre os segmentos da cadeia polimérica e o solvente sejam maiores do que as interações solvente-solvente e soluto-soluto. Quando uma substância se dissolve em outra, à medida que ocorre a dissolução, as forças de atração soluto-soluto e solvente-solvente são substituídas pelas forças de atração solvente-soluto. Em termos quantitativos, a dissolução ocorre pela diminuição da energia livre do sistema (DINIZ, 2005).

Por meio do teste de solubilidade, pode-se concluir que, na fração oleosa, tem-se a predominância de compostos polares e apolares, razão pela qual é solúvel em solventes orgânicos, fracamente polares como, etanol, acetona e clorofórmio.

O bio-óleo apresenta facilidade de polimerização e isso dificulta sua solubilidade. Além disso, o baixo teor de água no bio-óleo e sua polimerização diminuem sua viscosidade o que também diminui sua solubilidade (DINIZ, 2005).

4.3.2.2 Teor de umidade

Foi determinado o teor de umidade nos bio-óleos obtidos por pirólise rápida das tortas de tucumã, murumuru e mamona. Os resultados foram obtidos em duplicata (Tabela 16).

Tabela 16 Quantidade de água nas amostras de bio-óleo

Biomassas	Bio-óleo
	Umidade (%)
Tucumã	37,60
Murumuru	65,30
Mamona	36,17
Cascas de dendê ^a	30,00
Sementes de cereja ^b	34,19
Serragem ^c	31,60
Talo de mandioca ^d	33,03

(^a KIM; JUNG; KIM, 2010; ^b DUMAN et al., 2011, ^c HEO et al., 2010a; ^d PATTIYA, 2011)

A água presente no bio-óleo resulta da umidade original da biomassa e como um produto das reações de desidratação ocorridas durante a pirólise, sendo essa, um dos fatores que afetam sua qualidade e uso (PATTIYA, 2011; DUMAN et al., 2011). A presença de água nos bio-óleos pode ser vantajosa no sentido de que ela melhora as características de fluxo do óleo, reduzindo sua viscosidade. Além disso, a água também conduz a um perfil de temperatura mais uniforme no cilindro de um motor a diesel, bem como reduz as emissões de NO_x, e desvantajosa uma vez que reduz o poder calorífico, especialmente o PCI e a temperatura de chama (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004). Por isso, os bio-óleos que não contêm água fornecem vantagens no uso como combustível.

Pode-se observar, pela Tabela 16, que a quantidade de água presente nos bio-óleos das tortas de tucumã (37,60%) e mamona (36,17%), são semelhantes aos indicados na literatura para outras biomassas. Entretanto, o bio-óleo da torta de murumuru, apresentou o maior teor de umidade (65,30%), o que é decorrente da não separação do líquido obtido em duas fases (aquosa e orgânica).

4.3.2.3 Análise elementar

A composição elementar do óleo de pirólise é muito dependente das condições do processo em que são produzidos, podendo variar consideravelmente, de acordo com a matéria-prima e com os parâmetros de pirólise. Na Tabela 17 encontram-se os resultados médios da composição elementar, a razão molar e a fórmula empírica dos bio-óleos, juntamente com o teste de comparação múltipla realizado.

Tabela 17 Composição elementar, razão molar e fórmula empírica dos óleos obtidos por pirólise das tortas de tucumã, murumuru e mamona

Composição Elementar (%)	Bio-óleo		
	Tucumã	Murumuru	Mamona
Carbono (C)	66,07 c	54,56 b	39,49 a
Oxigênio* (O)	22,56 a	37,16 b	52,01 c
Hidrogênio (H)	8,95 b	6,86 a	5,98 a
Nitrogênio (N)	2,34 b	1,38 a	2,44 b
Enxofre (S)	0,08 b	0,04 a	0,08 b
Razão Molar			
H/C: C/H	1,61; 0,62	1,50; 0,67	1,80; 0,55
N/C: C/N	0,03; 32,35	0,02; 46,11	0,05; 18,87
O/C: C/O	0,26; 3,90	0,51; 1,96	0,99; 1,01
Fórmula Empírica	CH _{1,61} O _{0,26} N _{0,03}	CH _{1,50} O _{0,51} N _{0,02}	CH _{1,80} O _{0,99} N _{0,05}

As médias seguidas da mesma letra nas linhas não diferem entre si pelo teste de *Scott Knott* a 5%

O oxigênio do bio-óleo derivado de materiais lignocelulósicos existe em uma grande variedade de grupos funcionais reativos, tais como carboxila, carbonila, hidroxila e grupos oxí que são fragmentos de polímeros de celulose, hemiceluloses e lignina (DUMAN et al., 2011).

O bio-óleo obtido por pirólise das tortas de tucumã e murumuru contém menor quantidade de oxigênio (22,56 e 37,16%, respectivamente) do que a matéria-prima original, que foi de 45,37% para TU e 46,46% para MU. A diminuição do teor de oxigênio no óleo em comparação com a matéria-prima

original implica que a desoxigenação procedeu significativamente durante a pirólise (CAO et al., 2011), o que é importante no sentido de que o elevado teor de oxigênio não é atraente para a produção de combustíveis de transporte (DEMIRAL; AYAN, 2011).

O óleo da torta de mamona, no entanto apresentou um elevado teor de oxigênio (52,01%) que é indicativo de muitos grupos altamente polares que conduzem a elevadas viscosidades e altos pontos de ebulição bem como, a baixa estabilidade química. No entanto, o elevado teor de oxigênio no bio-óleo sugere que ele possa ser uma matéria-prima adequada para a reforma a vapor catalítica de H₂ e CO₂, utilizando uma conversão estratégica semelhante à reforma a vapor catalítica de álcoois e aromáticos oxigenados (WANG et al., 1997). Os bio-óleos podem ter suas propriedades melhoradas (*upgrading*) por desoxigenação catalítica a fim de melhorar seu poder calorífico e sua estabilidade.

Com relação aos teores de nitrogênio, os bio-óleos das tortas de tucumã e mamona apresentaram maior proporção (2,34 e 2,44%, respectivamente) que o bio-óleo da torta de murumuru (1,38%), porém todas as tortas apresentaram teores maiores de nitrogênio quando comparado ao bio-óleo de madeira (0,2%) (CARDOSO, 2004). O maior teor de nitrogênio nos bio-óleos das tortas pode ser devido a uma maior quantidade de proteína na biomassa original (PATTIYA, 2011).

A presença de compostos nitrogenados pode ser um inconveniente na combustão dos óleos devido ao alto potencial de emissões de NO_x (PATTIYA, 2011). Esse problema pode ser evitado pelo pré-tratamento da biomassa anterior ao processo de pirólise, que pode ser por lavagem com água destilada ou com solução de ácido diluído (LEE et al., 2005; PATTIYA, 2011). O pré-tratamento também remove alguns metais alcalinos tais como sódio e potássio, que são conhecidos por terem efeitos catalíticos negativos durante as reações no processo de pirólise rápida (PATTIYA, 2011).

Destaca-se também na Tabela 17 os baixos valores para o enxofre, teor que justifica a utilização de bio-óleo derivado de biomassa para a obtenção de energia por significarem menor emissão de SO₂ à atmosfera.

A maior razão H/C do bio-óleo de mamona pode corresponder à maior quantidade de espécies alifáticas no produto (CAO et al., 2011).

4.3.2.4 Poder calorífico

Foi determinado o poder calorífico superior e inferior dos óleos de pirólise obtidos em leito fluidizado, com base na composição elementar dos mesmos. Na Tabela 18, verificam-se os conteúdos enérgicos para as diferentes matérias-primas.

Tabela 18 Comparativo entre os poderes caloríficos de bio-óleos e combustíveis líquidos de origem fóssil

 Materiais	 PCS MJ kg⁻¹	 PCI MJ kg⁻¹	 Referência
Tucumã	31,19	29,24	Este trabalho
Murumuru	21,65	20,15	Este trabalho
Mamona	12,60	11,30	Este trabalho
Cascas de arroz	13,36	-	XIUJUAN et al., 2011
Madeira de pinho	18,60	-	THANGALAZHY- GOPAKUMAR et al., 2010
Palha cana-de-açúcar	23,50	22,00	ALMEIDA, 2008
Óleo Diesel	43,00	-	SENSÖZ; ANGIN; YORGUN, 2000
Gasolina	47,00	-	SENSÖZ; ANGIN; YORGUN, 2000

Comparando-se os bio-óleos das tortas de murumuru e mamona com bio-óleos de outras biomassas, obtidos pelo mesmo processo (Tabela 18), percebe-se que os conteúdos energéticos são semelhantes, porém o óleo da torta de mamona apresenta um menor valor de PCS, quando comparado à torta de murumuru, o que é justificado pela sua composição química elementar, que apresentou baixo teor de carbono (39,49%) e elevado teor de oxigênio (52,01%). Já o bio-óleo obtido por pirólise da torta de tucumã, apresentou um poder calorífico superior maior que os relatados na literatura, 13-24 MJ kg⁻¹ devido ao

alto teor de carbono elementar (66,07%), o qual foi maior que os reportados para bio-óleos obtidos por outras tecnologias (32-52%).

De forma geral, observa-se que os bio-óleos das tortas de tucumã e murumuru possuem uma densidade energética (quantidade de energia por massa de bio-óleo) maior que as matérias-primas originais. Isso prova as vantagens de converter a biomassa bruta em bio-óleo líquido, levando a um produto que é mais energético e mais fácil de transportar. O bio-óleo da torta de mamona, entretanto, apresentou um PCS inferior a da sua matéria-prima original, o que também pode ser justificado pelo seu alto teor de umidade, uma vez que esta reduz a quantidade de energia global produzida durante a combustão, uma vez que são necessários 580 cal para evaporar 1 grama de água (DINIZ, 2005).

Eventualmente, os bio-óleos derivados de biomassa possuem um terço do poder calorífico superior de combustíveis líquidos de origem fóssil como a gasolina e o óleo diesel. No entanto, neste trabalho, a torta de tucumã apresentou um valor de PCS mais próximo do PCS dos combustíveis derivados do petróleo, se destacando frente as demais biomassas. Assim, considerando a maioria dos PCS, o bio-óleo não pode substituir completamente o óleo diesel, mas pode servir como aditivo para o mesmo (DINIZ, 2005; MARTINI, 2009).

4.3.2.5 Índice de saponificação

Com base no índice de saponificação (SN) é possível identificar a presença de hidrogênios ácidos nos produtos em estudo; quanto maior o número de hidrogênios ácidos, maior é o valor correspondente ao SN. Valores elevados de SN tornam o material inadequado para ser utilizado como combustível, uma vez que ácidos presentes no líquido podem aumentar a sua capacidade corrosiva. Na Tabela 19 estão representados os valores aproximados de SN para a fração em estudo.

Tabela 19 Índice de saponificação dos bio-óleos obtidos no processo de pirólise rápida de coprodutos do biodiesel

Biomassa	Índice de saponificação
Tucumã	199,37
Murumuru	179,40
Mamona	220,17
Óleo de girassol^a	165,8

^a DINIZ, 2005

O SN é um indicativo da quantidade relativa de ácidos graxos de baixos e altos pesos moleculares, entretanto, no caso do bio-óleo, hidrogênios ácidos também podem pertencer a fenóis. Para massas iguais de amostras, baixo peso molecular requer mais álcali para a saponificação, portanto o SN é inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos presentes (DINIZ, 2005).

Percebe-se pelos resultados obtidos que o SN dos bio-óleos foi alto, o que pode estar relacionado com o teor de umidade dos óleos que contribui para a diluição (ionização) de ácidos e/ou com a presença de substâncias portadoras de hidrogênios ácidos.

4.3.2.6 Espectroscopia no infravermelho

Como o bio-óleo é produto da pirólise de biomassa, ele consiste em diversos e numerosos componentes, o que torna muito complexa a tarefa de qualificar e quantificar sua composição. Neste trabalho, foi utilizada a espectroscopia de absorção no infravermelho para a identificação de grupos funcionais e/ou ligações presentes nos constituintes do bio-óleo (Gráfico 14).

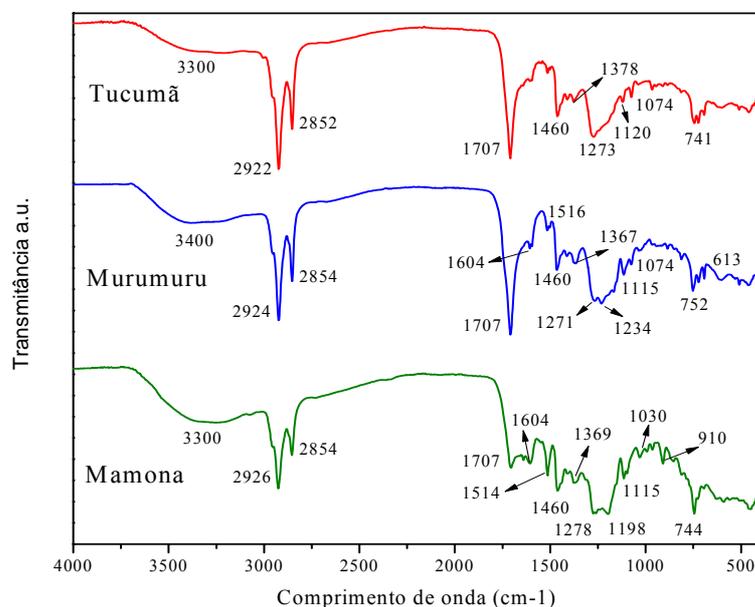


Gráfico 14 Espectros de FTIR dos bio-óleos obtidos por pirólise das tortas de murumuru, mamona e tucumã

O estiramento vibracional O-H entre 3400 e 3300 cm^{-1} dos bio-óleos indica a presença de fenóis, alcoóis e água (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006). Os baixos valores de frequência para essas bandas sugerem que os grupos hidroxila estão envolvidos em ligações de hidrogênio.

A presença de cadeias alifáticas é verificada pelos estiramentos assimétricos e simétricos de C-H alifático de grupos CH_3 e CH_2 entre 2926 e 2852 cm^{-1} e pela deformação C-H entre 1460 e 1370 cm^{-1} . Uma vez que estiramentos de anéis aromáticos também produzem absorção entre 1520 e 1450 cm^{-1} a ocorrência de bandas sobrepostas parece bem provável. Além disso, a deformação de grupos CH_3 é localizada próxima a 1380 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006). Essa banda é extremamente valiosa para a detecção de grupos metila em um determinado composto. Para compostos

orgânicos, a banda em 1460 cm^{-1} é muitas vezes mais forte que a banda em 1380 cm^{-1} . Outros modos de vibração para os grupos CH_2 dão origem a bandas de frequências mais baixas. Essas bandas são geralmente fracas e, portanto de pouca utilidade prática. A presença desses picos juntamente com a presença de estiramentos vibracionais $\text{C}=\text{O}$ em 1707 cm^{-1} é um indicativo da presença de cetonas, ácidos carboxílicos ou aldeídos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

Grupos aromáticos são indicados por picos de absorção entre 1604 e 1460 cm^{-1} e 910 e 613 cm^{-1} . Possivelmente, as bandas entre 1271 e 910 cm^{-1} são decorrentes da presença de alcoóis primários, secundários e terciários, ésteres, ácidos carboxílicos e éteres. A banda em 1278 cm^{-1} pode ser atribuída a $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ (por exemplo, éteres) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

Muitos grupos funcionais presentes nos bio-óleos das diferentes biomassas, constituem-se os mesmos, no entanto a intensidade varia. Percebe-se que as bandas entre 2926 e 2854 cm^{-1} indicativas de alcanos alifáticos são mais intensas nos bio-óleos de murumuru e tucumã, já a banda em 1707 cm^{-1} é mais intensa no bio-óleo da torta de murumuru seguidos das tortas de tucumã e mamona.

Uma comparação entre os espectros de FTIR das tortas e de seus bio-óleos resultantes revela diferenças significativas no conteúdo dos grupos contendo oxigênio. As absorbâncias de estiramentos $\text{O}-\text{H}$ em 3300 cm^{-1} das tortas de murumuru, mamona e tucumã são muito mais fortes do que as dos seus óleos correspondentes, ao passo que as absorbâncias do estiramento $\text{C}=\text{O}$ a cerca de 1743 cm^{-1} das tortas são significativamente mais fracas que aquelas a partir dos bio-óleos.

4.3.3 Caracterização das frações sólidas

As frações sólidas caracterizadas também foram às obtidas nas condições de pirólise que renderam as maiores quantidades de produtos líquidos.

4.3.3.1 Análise imediata

Os valores médios da análise imediata dos resíduos sólidos do processo de pirólise e o teste de comparação múltipla realizado encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 Análise imediata dos carvões de pirólise das tortas de tucumã, murumuru e mamona

Parâmetros	Carvão		
	Tucumã	Murumuru	Mamona
Umidade (%)	1,07 a	3,46 c	1,76 b
Voláteis (%)	26,30 a	29,57 b	24,91 a
Carbono fixo (%)	60,19 a	60,18 a	67,40 b
Cinzas (%)	12,44 b	6,88 a	6,21 a

As médias seguidas da mesma letra nas linhas não diferem entre si pelo teste de *Scott Knott* a 5%

Os carvões obtidos como subprodutos do processo de pirólise rápida das tortas de tucumã, murumuru e mamona apresentaram menor umidade quando comparados ao carvão mineral (7,95%) e valores semelhantes à umidade do carvão vegetal obtido mediante processo convencional de carbonização da madeira (3,30%) (BUSTAMANTE-GARCÍA et al., 2013; DAÍ et al., 2012).

Um alto teor de cinzas no resíduo sólido carbonoso está relacionado à possível adubação do solo, onde estão presentes potássio, cálcio, fósforo, sódio, magnésio, entre outros que aumentam o teor de minerais.

O valor de matéria volátil de aproximadamente 30% em todas as tortas confere aos resíduos carbonosos características de um combustível de baixa qualidade (MARTINI, 2009). No entanto, esses carvões podem ser utilizados com grande eficiência em processos de adsorção.

Os valores obtidos para carbono fixo dos carvões pirolíticos ficaram em torno de 60,19% para TU, 60,18% para MU e 67,40% para MA.

4.3.3.2 Análise elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio (obtido por diferença), a razão molar e a fórmula empírica dos carvões obtidos por pirólise, em leito fluidizado, encontram-se na Tabela 21, juntamente com o teste de comparação múltipla realizado.

Tabela 21 Análise elementar, razão molar e fórmula empírica dos carvões de pirólise em leito fluidizado das tortas de biodiesel

Composição Elementar (%)	Carvão		
	Tucumã	Murumuru	Mamona
Carbono (C)	65,50 a	67,68 a	68,49 a
Oxigênio* (O)	29,00 b	26,08 a	26,18 a
Hidrogênio (H)	2,78 a	3,41 a	3,08 a
Nitrogênio (N)	2,44 a	2,65 a	2,22 a
Enxofre (S)	0,28 a	0,18 a	0,03 a
Razão Molar			
H/C; C/H	0,51; 1,98	0,60; 1,67	0,54; 1,87
N/C; C/N	0,03; 31,31	0,03; 29,78	0,03; 35,98
O/C; C/O	0,33; 3,01	0,29; 3,46	0,29; 3,48
Fórmula Empírica	$CH_{0,51}O_{0,33}N_{0,03}$	$CH_{0,60}O_{0,29}N_{0,03}$	$CH_{0,54}O_{0,29}N_{0,03}$

As médias seguidas da mesma letra nas linhas não diferem entre si pelo teste de *Scott Knott* a 5%

Pode-se observar, na Tabela 21, que a análise elementar dos carvões da pirólise rápida das tortas comprova a sua natureza carbonácea, apresentando altos teores de carbono em suas composições, sendo 65,50% para TU, 67,68% para MU e 68,49% para MA.

Observa-se ainda que os carvões vegetais apresentaram menor teor de enxofre (0,28% TU, 0,18% MU e 0,03% MA) quando comparado com os teores de carvão mineral, que superam os 2%, fazendo deles materiais apropriados para a produção de briquete doméstico (DUMAN et al., 2011).

O diagrama H/C x O/C compara os carvões da pirólise das tortas em estudo e vários outros combustíveis sólidos, como demonstrado na Figura 12.

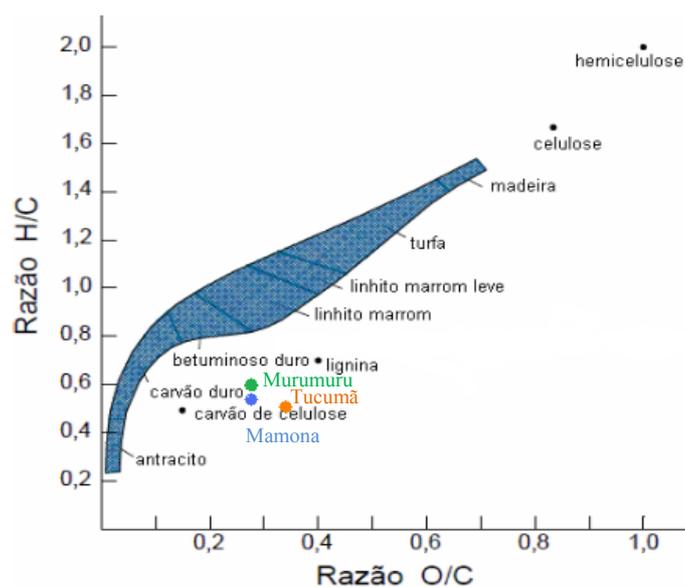


Figura 12 Diagrama razão H/C x razão O/C para vários precursores de bio-óleo e de carvão

Conforme o diagrama H/C x O/C, o carvão obtido por pirólise rápida das tortas de tucumã, murumuru e mamona aproxima-se muito da relação H/C x O/C da lignina e do carvão de celulose. Além disso, os resultados obtidos

comprovam a ocorrência das diversas reações sofridas pelas macromoléculas presentes nas biomassas uma vez que tanto a razão H/C como O/C diferem do carvão obtido das tortas quando comparados com a celulose e a hemiceluloses (DINIZ, 2005).

4.3.3.3 Poder calorífico

Na Tabela 22 estão representados os valores de PCS e PCI dos resíduos carbonosos, obtidos por pirólise em leito fluidizado, das tortas de tucumã, murumuru e mamona.

Tabela 22 Comparativo do poder calorífico entre os carvões

Amostras	PCS MJ kg⁻¹	PCI MJ kg⁻¹	
Tucumã	25,09	24,97	Este trabalho
Murumuru	27,28	26,99	Este trabalho
Mamona	29,40	28,69	Este trabalho
Madeira de pinho	24,39	-	THANGALAZHY- GOPAKUMAR et al., 2010
Palha de milho	21,60	-	SHAH et al., 2012
Caule de mandioca	24,66	-	PATTIYA e SUTTIBAK, 2012
Carvão mineral	32-37	-	SENSÖZ; ANGIN; YORGUN, 2000

Comparando os carvões das tortas, com carvões pirolíticos de outras biomassas, verifica-se que os conteúdos energéticos são semelhantes. No entanto, o poder calorífico superior foi menor para todas as tortas quando comparado ao carvão mineral, o que pode ser resultado do alto teor de cinzas e oxigênio e do baixo teor de carbono no carvão das biomassas.

4.3.3.4 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de infravermelho dos carvões de pirólise das tortas de tucumã e murumuru a 400°C e da torta de mamona a 500°C (Gráfico 15) mostram bandas de transmitância características de ligações (C-O e C=C).

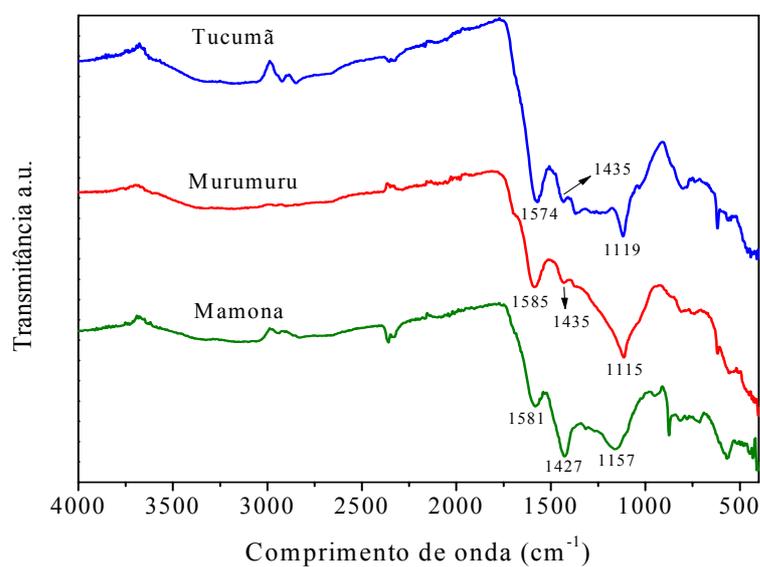


Gráfico 15 Espectros de FTIR dos carvões obtidos por pirólise das tortas de murumuru, mamona e tucumã

As principais bandas referentes às vibrações dos grupos funcionais contidas no espectro de FTIR dos carvões estão indicadas na Tabela 23.

Tabela 23 Possíveis grupos funcionais encontrados nos carvões de pirólise das tortas

Função química	Numero de onda (cm⁻¹)^a	Grupo funcional
Alcenos/Aromático	1585-1565	C=C
Alcoóis, fenóis	1160-1110	C-O

^a SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006

Em contraste com a biomassa bruta, os espectros no infravermelho dos resíduos de pirólise das tortas, apresentaram menos bandas significativas, mostrando que a pirólise provocou a remoção e/ou conversão dos grupos funcionais orgânicos de maior importância, mostrando como resultado, majoritariamente carbono residual.

5 CONCLUSÕES

O processo de pirólise rápida de materiais lignocelulósicos mostra-se muito eficiente no que diz respeito à obtenção de produtos renováveis, uma vez que o balanço energético e ecológico é muito positivo. Essa alternativa é viável, devido aos valores agregados aos produtos e coprodutos formados durante o processo.

As biomassas escolhidas para este trabalho (tortas provenientes do processo produtivo do biodiesel) mostraram-se matérias-primas viáveis para a técnica de pirólise, podendo assim reduzir o impacto ambiental causado pela disposição inadequada desses materiais lignocelulósicos.

As análises iniciais das matérias-primas foram de grande importância para definir alguns parâmetros da pirólise e prever a possível composição esperada para os produtos obtidos. Além disso, confirmaram o potencial energético, as características físico-químicas existentes nas biomassas bem como comprovaram a natureza lignocelulósica desses materiais.

Os parâmetros cinéticos calculados pelos métodos de FWO e KAS variaram de acordo com a conversão e revelaram um complexo mecanismo de reações que ocorrem durante o processo, enquanto que no método de *Kissinger*, a E_a e o A foram os mesmos para todo o processo de pirólise.

Os parâmetros da pirólise rápida foram otimizados visando à obtenção de melhores rendimentos em líquidos. Esses rendimentos foram alcançados nos seguintes parâmetros: temperatura de 400°C, granulometria de partículas entre 0,36 e 0,43mm e fluxo de nitrogênio de 500 cm³min⁻¹ para TU, temperatura de 400°C, tamanho de partículas de 0,25 a 0,36 mm e fluxo de nitrogênio de 1000 cm³min⁻¹ para MU, e temperatura de pirólise de 500°C, partículas de 0,25 a 0,36 mm e fluxo de nitrogênio de 500 cm³min⁻¹ para MA.

Foram caracterizadas as frações sólidas e líquidas (bio-óleo e fase aquosa) obtidas durante o processo de pirólise nas melhores condições para a obtenção de produtos líquidos. A fração aquosa produzida é composta por uma grande quantidade de água, apresentando conseqüentemente insignificante conteúdo de energia, no entanto, pode ser utilizada na produção de insumos químicos de grande interesse industrial. A análise elementar dessa fração comprovou a ocorrência de variadas reações sofridas pelas macromoléculas presentes nas biomassas, uma vez que os resultados diferem da matéria original.

Testes de solubilidade da fração oleosa (bio-óleo) indicaram a presença de substâncias polares e apolares, constituindo-se de uma mistura altamente complexa pela quantidade de compostos presentes. O teor de umidade dessa fração pode mascarar a identificação dos seus grupos funcionais e diminuir seu valor tecnológico, sendo por isso importante conhecer o conteúdo de água e retirá-la antes da utilização do óleo. Os resultados da análise elementar mostraram uma variação no teor de carbono e oxigênio em relação às matérias-primas originais, fazendo dos produtos ainda mais atraentes para a produção de combustíveis. Os bio-óleos produzidos apresentaram apreciável poder calorífico, podendo, portanto, serem empregados como possíveis combustíveis limpos ou aditivos de combustíveis líquidos. No entanto, encontrou-se para os óleos elevados índices de saponificação, o que demonstra a presença de alto teor de hidrogênios ácidos. Os espectros no FTIR indicaram a presença de uma variedade de grupos funcionais como fenóis, alcoóis, ácidos, hidrocarbonetos, cetonas, aldeídos, ésteres, éteres e aromáticos.

O poder calorífico superior de resíduos sólidos carbonosos (carvão), assim como nas biomassas indicaram que os resíduos sólidos podem ser utilizados como combustível sólido. Os espectros no infravermelho mostraram que os vários grupos funcionais presentes na biomassa inicial foram mascarados

por meio da queima, mostrando um perfil de material inorgânico e carbono residual como componentes majoritários.

Em suma, o processo de conversão termoquímico dos resíduos de biomassa é responsável pela geração de frações líquidas e sólidas de grande interesse industrial. Esses produtos podem ser considerados importantes fontes renováveis de energia e produtos químicos.

REFERÊNCIAS

AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Joint convention of four electrical institutes: research report (Chiba Institute of Technology). **Science and Technology**, New York, v. 16, p. 22-31, 1971.

ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gásóleo em craqueamento catalítico**. 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ÁLVARES, S. S.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials by multistage isothermal thermogravimetry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, London, v. 13, n. 1-2, p. 123-134, Jan. 1988.

AMUTIO, M. et al. Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis. **Fuel**, London, v. 95, n. 3, p. 305-311, May 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro: ABNT, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: carvão vegetal: determinação do poder calorífico: método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **Normas técnicas**. São Paulo: ABCP, 1974.

BABU, B. V.; CHAURASIA, A. S. Pyrolysis of biomass: improved models for simultaneous Kinetics and transport of heat, mass and momentum. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 45, n. 9, p. 1297-1327, June 2004.

BERGSTROM, A. R. The estimation of parameters in nonstationary higher order continuous-time dynamic models. **Econometric Theory**, Cambridge, v. 1, n. 3, p. 369-385, Dec. 1985.

BOUCHER, M. E.; CHAALA, A.; ROY, C. Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines: part I: properties of bio-oil and its blends with methanol and pyrolytic aqueous phase. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 19, n. 5, p. 337-350, Nov. 2000.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemical by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, Mar. 2003.

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 30, n. 12, p. 1479-1493, Dec. 1999.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis process for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 4, n. 1, p. 1-73, Mar. 2000.

BRIDGWATER, A. V.; TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 6, n. 3, p. 181-248, Sept. 2002.

BRIDGWATER, A.V. Biomass fast pyrolysis. **Thermal Science**, Belgrade, v. 8, n. 2, p. 21-50, Apr. 2004.

BRIDGWATER, T. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 86, n. 12, p. 1755-1768, Sept. 2006.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York : Interscience, 1963.

BUSTAMANTE-GARCÍA, V. et al. Evaluation of a charcoal production process from forest residues of *Quercus sideroxyla* Humb., & Bonpl. in a Brazilian beehive kiln. **Industrial Crops and Products**, Washington, v. 42, p. 169-174, Mar. 2013.

CAO, J. et al. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 2, p. 2009-2015, Jan. 2011.

CARDOSO, A. L. **Pirólise lenta de serragem de eucalipto para a obtenção de bioóleo e carvão**. 2004. 139 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA. **GASEIFAMAZ**: comparação entre as tecnologias de gaseificação de biomassa existentes no Brasil e no exterior e formação de recursos humanos na região norte. São Paulo:

FINEP/CTENERG, 2002. (Projetos CENBIO). Disponível em:

<<http://www.cenbio.org.br/pt/documentos.html>>. Acesso em: 15 fev. 2012.

CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 11, n. 6, p. 1056-1086, Aug. 2007.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & Fuels**, Washington, v. 18, n. 2, p. 590-598, Mar. 2004.

DAÍ, S. et al. Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, China: further evidence for the existence of an Al (Ga and REE) ore deposit in the Jungar Coalfield. **International Journal of Coal Geology**, Amsterdam, v. 98, p. 10-40, Aug. 2012.

DARMATZIS, T. et al. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 10, p. 6230–6238, May 2011.

DARMSTADT, H. et al. Corrosion of metals by bio-oil obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark residues. An X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy study. **Energy & Fuel**, Essex, v. 18, n. 5, p. 1291-1301, Sept. 2004.

DAS, P.; SREELATHA, A.; GANESH, A. Bio oil from pyrolysis of cashew nut Shell-characterisation and related properties **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 27, n. 3, p. 265-275, Sept. 2004.

DEMIRAL, I.; AYAN, E. A. Pyrolysis of grape bagasse: effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 4, p. 3946-3951, Feb. 2011.

DERMIBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion & Management**, Oxford, v. 42, n. 11, p. 1357-1378, July 2001.

DERMIBAS, A. Mechanism of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 41, n. 6, p. 633-646, Apr. 2000.

DERMIBAS, M. F.; BALAT, M. Recent advances on the production and utilization trends of bio-fuels: a global perspective. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 47, n. 15-16, p. 2371-2381, Sept. 2006.

DI BLASI, C. Analysis of convection and secondary reaction effects within porous solid fuels undergoing pyrolysis. **Combustion Science and Technology**, New York, v. 90, n. 5-6, p. 315-340, 1992.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção e bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. 2005. 185 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

DINIZ, J. et al. Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêsego, serragem de eucalipto e de seus produtos de pirólise. **Ciência e Natura**, Santa Maria, v. 26, n. 2, p. 25-32, mar./abr. 2004.

DRAPER, A. L. Processing. In: TORONTO SYMPOSIUM ON THERMAL ANALYSIS, 3. 1970, Canada. **Symposium...** Canada: Chemical Institute of Canada, 1970. p. 63.

DUMAN, G. et al. The slow and fast pyrolysis of cherry seed. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 2, p. 1869-1878, Jan. 2011.

ENCINAR, J. M. et al. Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse influence of particle size and temperature. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 11, n. 5, p. 397- 409, Nov. 1996.

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; GONZALEZ, J. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. product yields and compositions. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 68, n. 3, p. 209-222, Dec. 2000.

EVANS, R. J.; MILNE, T. A. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals. **Energy & Fuels**, Washington, v. 1, n. 2, p. 123-137, Mar. 1987.

EVANS, R. J.; MILNE, T. A.; SOLTYS, M. N. Direct mass-spectrometric studies of the pyrolysis of carbonaceous fuels: III. Primary pyrolysis of lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, London, v. 9, n. 3, p. 207-236, Mar. 1986.

FAAIJ, A. et al. Novas tecnologias para os vetores modernos de energia de biomassa. In: ROSILLE-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da**

biomassa para produção de energia na indústria brasileira. Campinas: Editora da UNICAMP, 2005. p. 339-411.

FAGBEMI, L.; KHEZAMI.; CAPART, R. Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. **Applied Energy**, London, v. 69, n. 4, p. 293-306, Aug. 2001.

FAHMI, R. et al. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of *Lolium* and *Festuca* grasses, switchgrass and willow. **Fuel**, London, v. 86, n. 10-11, p. 1560-1569, July/Aug. 2007.

FLYNN, J. H. The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates. **Journal of Thermal Analysis**, London, v. 27, n. 1, p. 95-102, May/June 1983.

FLYNN, J. H; WALL, L. A. A quick direct method for the determination of activation energy from termogravimetric data. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, New York, v. 4, n. 5, p.323-328, May 1966.

GALDEANO, M. C. **Caracterização e aplicação de casca de aveia modificada por tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino associado à extrusão.** 2001. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

GARCIA-PÈREZ, M. et al. Evaluation of the influence of stainless steel and cooper on the aging process of biooil. **Energy & Fuels**, Washington, v. 20, n. 2, p. 786-795, Mar. 2006.

GEORGES, F. **Caracterização da palha de cana-de-açúcar do Rio Grande do sul e de seus produtos de pirólise.** 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GÓMES, E. O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão.** 2002. 412 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemicals conversion of renewable resources: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 12, n.2, p. 504-517, Feb. 2008.

HEO, H. S. et al. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 1, p. 91-96, Jan. 2010a.

HEO, H. S. et al. Influence of operation variables on fast pyrolysis of *Miscanthus sinensis* var. purpurascens. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 10, p. 3672-3677, 2010b.

HERNÁNDEZ, J. F.; MORLÁ, J. C. Fuel emulsions using biomass pyrolysis products as an emulsifier agent. **Energy & Fuels**, Washington, v. 17, n. 2, p. 302-307, Mar. 2003.

HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. **Gaseification**. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2003.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, Washington, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, Sept. 2006.

HUSTAD, J. E.; SKREIBERG, O.; SONJU, O. K. Biomass combustion research and Utilization in IEA countries. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 9, n. 1-5, p. 235-255, Mar. 1995.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 11, n. 9, p. 1996-2005, Dec. 2007.

JIMENEZ-MORALES, I. et al. Zirconium doped MCM-41 supported WO₃ solid acid catalysts for the esterification of oleic acid with methanol. **Applied Catalysis A. General**, Amsterdam, v. 379, n. 1-2, p. 61-68, May 2010.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Wood and cellulose: industrial utilization, biotechnology, structure and properties**. Chichester: Ellis Horwood, 1987.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Complementary use of model-free and modelistic methods in the analysis of solid-state kinetics. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 109, n. 20, p. 10073-10080, May 2005.

KIM, S.; JUNG, S.; KIM, J. Fast pyrolysis of palm kernel shells: influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic

compounds . **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 23, p. 9294-9300, Dec. 2010.

KISSINGER, H. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, Washington, v. 57, n. 4, p. 217-221, Oct. 1956.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. 3. ed. rev. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.

LÉDÉ, J. Solar thermochemical conversion of biomass. **Solar Energy**, Kidlington, v. 65, n. 1, p. 3-13, Jan. 1999.

LEE, K. H. et al. Influence of reaction temperature, pretreatment, and a char removal system on the production of bio-oil from rice straw by fast pyrolysis, using a fluidized bed. **Energy & Fuels**, Washington, v.19, n. 5, p. 2179-2184, Sept. 2005.

LEIVA, C. R. M. **O emprego da termogravimetria na determinação da energia de ativação no processo de combustão de óleos combustíveis**. 2005. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade de São Paulo, São Carlos.

LI, L.; ZHANG, H. Production and characterization of pyrolysis oil from Herbacious biomass (*Achnatherum Splendens*). **Energy Sources**, New York, v. 27, n. 4, p. 319-326, 2005.

LOHMANN, T. W. **Modeling of reactions in coal pyrolysis**. 2001. 420 f. Thesis (Ph.D. Mathematics and Statistics) - Munich University of Technology, Germany.

LORENZI, H. et al. **Palmeiras brasileiras e exóticas cultivadas**. Nova Odessa: Plantarum, 2004.

LOU, Z. et al. Resource on biomass fast pyrolysis for liquid fuels. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 26, n.5, p. 455-462, May 2004.

MARTINI, P. R. R. **Conversão pirrolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos**. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

- MARTINS, A. F. et al. Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, n. 5, p. 1095-1100, Mar. 2007.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, Essex, v. 83, n. 1, p. 47-54, May 2002a.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. **Bioresource Technology**, Bethesda v. 83, n.1, p. 55-63, May 2002b.
- MEDCALF, B. D. **The ChemChar gaseification process: theory, experiment, end desing developments**. 1998. 165 f. Tese (Doutorado) – University of Missouri, Columbia, 1998.
- MICHELAZZO, M. B.; BRAUNBECK, O. A. Análise de seis sistemas de recolhimento do palhico na colheita mecânica da cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 12, n.5, p. 546-552, set./out. 2008.
- MIRANDA, I. P. A. et al. **Frutos de palmeiras da Amazônia**. Manaus: MCT/INPA, 2001.
- MOHAN, D.; PITTMAN JÚNIOR, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**, Washington, v. 20, n. 3, p.848-889, May 2006.
- MORF, P.; HASLER, P.; NUSSBAUMER, T. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. **Fuel**, London, v. 81, n. 7, p. 843-853, May 2002.
- NASCIMENTO, J. F. et al. Potencial da palmeira de murumuru nativa do Acre. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 5, n. 1, p. 90-92, jul. 2007.
- OASMAA, A.; PEACOCKE, C. **A guide to physical property characterization of biomss-derived fast pyrolysis liquids**. Espoo: Technical Research Centre of Filand, 2001.
- OPFERMANN J. R.; KAISERSBERGER, E.; FLAMMERSHEIM, H. J. Model-free analysis of thermoanalytical data-advantages and limitations. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v.391, n. 1-2, p.119-127, Aug. 2002.

ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 380, n. 1, p.67-78, Nov. 2001.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, Feb. 1965.

ÖZÇIMEN, D.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. A study on the carbonization of grapeseed and chestnut shell. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 89, n. 11, p. 1041-1046, Nov. 2008.

PATTIYA, A. Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 2, p. 1959-1967, Jan. 2011.

PATTIYA, A.; SUTTIBAK, S. Production of bio-oil via fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidised-bed reactor with a hot vapour filtration unit. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, London, v. 95, n. 5, p. 227-235, May 2012.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectors copy**, 2. ed. New York: Saunders Golden Sunburst Series, 1996.

PEREIRA, M. L. G. **Conversão em baixa temperatura de resíduos sólidos contaminados da Refinaria de Biomassa e avaliação dos carvões obtidos como imobilizadores dos metais potencialmente tóxicos contidos na matéria prima**. 2006. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, Lorena.

PRASAD, T. P.; KANUNGO, S. B.; RAY, H. S. Non-isothermal kinetics: some merits and limitations. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 203, n. p. 503-514, July, 1992.

PÜTÜN, A. E.; APAYDM, E.; PÜTÜN, E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. **Energy**, Stanford, v. 29, n. 12-15, p. 2171-2180, Oct./Dec. 2004.

QI, Z. et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy conversion and Management**, Oxford, v. 48, n. 1, p. 87-92, Jan. 2007.

QUAN, C., LI, A., GAO, N. Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes. **Waste Management**, Oxford, v. 29, n. 8, p. 2353-2360, Aug. 2009.

RAMAJO-ESCALERA, B. et al. Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 448, n. 2, p. 111-116, Sept. 2006.

ROCHA, J. D. **Bio-óleo por hidropirólise de biomassa como precursor de materiais carbonosos**. 1997. 154 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M.; CORTEZ, L. A. B. **Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa**. Campinas: Unicampi, 2004.

RODRIGUES, R. **Modelagem e simulação em um gaseificador em leito fixo para o tratamento térmico de resíduos sólidos da indústria calçadista**. 2008. 171 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SANTOS, D.; GULYTLU, I.; CABRITA, I. Materiais e energia: conversão termoquímica de combustíveis. **Corrosão e Proteção de Materiais**, Lisboa, v. 29, n. 3, p. 78-79, July 2010.

SAVY FILHO, A. **Mamona: tecnologia agrícola**. Campinas: Emopi, 2005.

SBIRRAZZUOLI, N. et al. Integral, differential and advanced isoconversional methods Complex mechanisms and isothermal predicted conversion–time curves. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Amsterdam, v. 96, n. 2, p. 219-226, Apr. 2009.

SENSÖZ, S. Slow pyrolysis of wood barks from pinus brutia ten. and products compositions. **Bioresource Technology**, Essex, v. 89, n. 3, p. 307-311, Sept. 2003.

SENSOZ, S.; ANGIN, D. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake: part 1: the effects of pyrolysis parameters on the product yields. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 13, p. 5492-5497, Sept. 2008.

SENSÖZ, S.; ANGIN, D.; YORGUN, Y. Influence of particule size on the pyrolysis rapessed (*brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 19, n. 4, p. 271-279, Oct. 2000.

SENSÖZ, S.; DEMIRAL, I.; GERCEL, H. F. Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, n. 3, p. 429-436, Feb. 2006.

SHAFIZADEH, F.; CHIN, P. S. Thermal deterioration of wood. **Wood Technology: Chemical Aspects**. Washington: Acs Press, 1977.

SHAH, A. et al. Physicochemical properties of bio-oil and biochar produced by fast pyrolysis of stored single-pass corn stover and cobs. **Bioresource Technology**, Essex, v. 125, n. 13, p. 348-352, Dec. 2012.

SHARMA, R. K. et al. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, London, v. 83, n. 11-12, p. 1469-1482, Aug. 2004.

SHUPING, Z. et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 1, p. 359-365, Jan. 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F., Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, London, v. 97, p. 491-497, Sept. 2012.

SOLTES, E. J.; ELDER, T. J. **Pyrolysis, organic from biomass**. Boca Ratón: C.R.C. Press, 1983.

STURCOVA, A. et al. Structural details of crystalline cellulose forms from higher plants. **Biomacromolecules**, Washington, v. 5, n. 4, p. 1333-1339, June 2004.

TÁVORA, F. J. A. F. **A cultura da mamona**. Fortaleza: Empresa de Pesquisa Agropecuária do Ceará, 1982.

THANGALAZHY-GOPACUMAR, S. et al. Physicochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine Wood using an auger reactor. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 21, p. 8389-8395, Nov. 2010.

UZUN, B. B.; PÜTUN, A. E.; PÜTUN, E. Fast pyrolysis of soybean cake: product and composition. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, n. 4, p. 569-576, Mar. 2005.

VALE, A. T. et al. Produção de energia do fuste de *Eucalyptus grandis* Hill Ex-maiden e *Acácia mangium* Willd em diferentes níveis de adubação. **Cerne**, Lavras, v. 6, n. 1, p. 83-88, jun. 2000.

WANG, D. et al. Biomass to hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming of the pyrolysis oil or its fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 36, n. 5, p. 1507-1518, May 1997.

WILLIAMS P. T.; BESLER, S. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. **Renewable Energy**, Oxford, v. 7, n. 3, p. 233-250, Mar. 1996.

XIUJUAN, G. et al. Properties of bio-oil from fast pyrolysis of rice husk. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, China, v. 19, n. 1, p. 116-121, Feb. 2011.

XU, R. et al. Flash pyrolysis of grape residues into biofuel in a bubbling fluid bed. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, London, v. 86, n. 1, p. 58-65, Sept. 2009.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, London, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, Aug. 2007.

ZANINETTI, R. A. **Caracterização do óleo de frutos de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) para a produção de biodiesel**. 2009. 59 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Ciência do Solo) - Universidade Estadual Paulista, São Paulo.

ZANZI, R. V. **Fast pyrolysis at height temperature**. 2001. 129 f. Thesis (Ph.D.) - Royal Institute of technology, Stockholm.

ZANZI, R.; SJÖSTRÖM, K.; BJÖRNBOM, E. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 23, n. 5, p. 357-366, Nov. 2002.

ZAROR, C. A. et al. Secondary char formation in catalytic pyrolysis of biomass. **Fuel**, London, v. 64, n. 7, p. 990-994, July 1985.

ZHOU, D. et al. Crystallization kinetics of amorphous nifedipine studied by model-fitting and model-free approaches. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Washington, v. 92, n. 9, p. 1779-1792, Sept. 2003.