



PRODUÇÃO E TRATAMENTO CATALÍTICO DE BIO-ÓLEO PRODUZIDO A
PARTIR DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Marta Albuquerque Machado

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-
graduação em Engenharia Química, COPPE, da
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte dos requisitos necessários à obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira
da Silva

Rio de Janeiro
Abril de 2013

PRODUÇÃO E TRATAMENTO CATALÍTICO DE BIO-ÓLEO PRODUZIDO A
PARTIR DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Marta Albuquerque Machado

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Dr. Fábio Bellot Noronha, D.Sc.

Prof^a. Grace Ferreira Ghesti, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2013

Machado, Marta Albuquerque

Produção e Tratamento Catalítico de Bio-Óleo
Produzido a partir da Pirólise do Bagaço de Cana-de-
Açúcar/ Marta Albuquerque Machado. – Rio de Janeiro:
UFRJ/COPPE, 2013.

XVII, 125 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 110-119.

1. Pirólise. 2. Bio-óleo. 3. Beneficiamento catalítico. I.
Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da. II. Universidade
Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de
Engenharia Química. III. Título.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PRODUÇÃO E TRATAMENTO CATALÍTICO DE BIO-ÓLEO PRODUZIDO A PARTIR DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Marta Albuquerque Machado

Abril/2013

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

A pirólise do bagaço de cana-de-açúcar foi conduzida em um reator de leito fixo com o objetivo de avaliar os efeitos do tamanho de partícula da biomassa (32, 60, 115 e 200 mesh Tyler), vazão de gás de arraste (N_2) (75, 100, 150 e 200 mL min^{-1}) e temperatura de pirólise (400, 450, 500 e 550 °C) sobre os rendimentos de bio-óleo, bio-gás e bio-carvão. O maior rendimento em bio-óleo (54,2 %) foi obtido a partir da biomassa com 60 mesh Tyler, vazão de 75 mL min^{-1} e temperatura de 500 °C. Observou-se que os principais grupos de compostos formados foram ácidos, furanos, cetonas e fenóis. Nesta condição, foi realizado o beneficiamento catalítico do bio-óleo empregando os catalisadores 20 % Mo_2C/Al_2O_3 e Al_2O_3 , onde os vapores gerados na pirólise permearam o leito catalítico. Os resultados mostraram que houve uma redução no rendimento de bio-óleo devido a uma maior formação de H_2O e gases. Entretanto, observou-se a formação de hidrocarbonetos aromáticos, indicando que a desoxigenação do bio-óleo foi possível. Além disso, de modo a se tentar produzir frações líquidas ricas em determinados grupos de compostos, fez-se uma série de experimentos denominados de “pirólise fracionada” que consistiu na decomposição térmica sequencial do bagaço em diferentes temperaturas. Observou-se nestes experimentos, que as quantidades de ácidos e furanos diminuíram com o aumento da temperatura, enquanto que os fenóis apresentaram comportamento contrário. Os principais gases formados no bio-gás foram CO , CO_2 , CH_4 e H_2 .

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRODUCTION AND CATALYTIC TREATMENT OF BIO-OIL PRODUCED FROM SUGARCANE BAGASSE PYROLYSIS

Marta Albuquerque Machado

April/2013

Advisor: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

Sugarcane bagasse pyrolysis was carried out in a fixed bed reactor in order to evaluate the effects of particle size of biomass (32, 60, 115 e 200 mesh Tyler), flow of sweeping gas (75, 100, 150 e 200 mL min⁻¹) and pyrolysis temperature on the yields of bio-oil, bio-gas and bio-char. The highest yield in bio-oil (54,2 %) was obtained from 60 mesh Tyler, 75 mL min⁻¹ e 500 °C. The main groups of compounds formed were acids, furans, ketones and phenols. In this condition, the catalytic upgrading of bio-oil was carried out using the catalysts 20 % Mo₂C/Al₂O₃ and Al₂O₃, where pyrolysis vapors permeated the catalytic bed. The results showed a reduction on bio-oil yield due to increased formation of H₂O and gases. However, the formation of aromatic hydrocarbons was observed, indicating that the bio-oil deoxygenation was possible. Moreover, attempting to produce liquid fractions rich in certain groups of compounds, a series of experiments called “fractionated pyrolysis” was carried out, which consists in thermal decomposition of bagasse at different temperatures. It was observed in these experiments the quantities of acids and furans tended to decrease with increasing temperature, whereas the phenols had the opposite behavior. The main gases formed in bio-gas were CO, CO₂, CH₄ and H₂.

“A persistência é caminho do êxito”

(Charles Chaplin)

Agradecimentos

Aos meus pais Marília e Tarcizo por todo amor, cuidado, conselhos, paciência e total apoio e incentivo aos estudos. Obrigada pelos bons valores ensinados, limites impostos nos momentos certos e por ter despertado em mim o desejo de almejar sempre o melhor de forma digna. Graças a vocês fui capaz de concretizar mais esta etapa da minha vida.

À minha segunda mãe e madrinha, Maria Ângela, pelo imenso amor, cuidado, conselhos, apoio e por ter realizado muitos dos meus sonhos. Obrigada por ter-me aberto as portas do mundo. Minhas conquistas são também frutos do seu inestimável incentivo.

Ao meu irmão, Vinícius, pelo amor, companheirismo, cumplicidade e conhecimento transmitido através de sua maneira hipnotizante de contar história e estórias.

À minha querida avó Nana pela sabedoria compartilhada através de suas sábias palavras, de seu olhar doce e risada contagiante.

Ao meu orientador e professor, Victor Luís dos Santos Teixeira da Silva, pela orientação, amizade, conselhos, conversas esclarecedoras, conhecimentos transmitidos e palavras incentivadoras. Obrigada pela confiança depositada em mim e no meu trabalho.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT), tanto ao corpo técnico quanto aos alunos de mestrado e doutorado, pela prazerosa convivência, pelas conversas e por todo suporte oferecido. Em especial à Maria Auxiliadora (Dora) pelos conselhos e ensinamentos, ao Antônio José (Macarrão) pela prontidão e eficiência em ajudar na realização dos experimentos e ao Ayr pelo auxílio com os métodos cromatográficos.

Ao Estevão não só pelos conselhos, ensinamentos, trocas de ideias, conversas alheias e broncas, mas também pelos momentos de descontração e implicância. Obrigada pela sua amizade.

A todos os amigos da turma de mestrado de 2011 pela maravilhosa convivência. Em especial ao Anderson, Camila, Alex, Daniel e Luciana que acompanharam de perto momentos de desespero e diversão.

Aos amigos Michel, Tiago, Luiz Fernando e Marcelle pelo companheirismo, apoio, compreensão, descontração, desabafos nos momentos difíceis e encontros, mesmo que ocasionais devido à falta de tempo de todos, divertidos e marcantes.

Ao Laboratório COPPEComb pelas análises de Karl-Fisher.

Ao Fabiano Faulstich do CETEM pelas análises de Espectrometria Raman.

A todos que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

E finalmente agradeço a Ele, seja Ele o que for ou quem for, por ter tornado tudo possível.

Índice

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. Combustíveis – Cenário Atual.....	3
2.2. A Produção de Combustíveis a partir de Biomassa Residual.....	7
2.2.1. Composição Química da Biomassa.....	7
2.2.2. Rotas de Processamento da Biomassa.....	12
2.2.3. Pirólise Rápida: A Maximização do Bio-Óleo.....	15
2.2.4. Rotas de Decomposição da Biomassa para Produção de Bio-Óleo.....	23
2.3. Influência dos Parâmetros Operacionais na Produção do Bio-óleo.....	29
2.3.1. Parâmetros Operacionais da Pirólise.....	29
2.3.2. Efeito da Variação dos Parâmetros Operacionais sobre o Rendimento dos Produtos da Pirólise.....	31
2.4. Beneficiamento do Bio-óleo.....	36
2.4.1. Métodos de Beneficiamento do Bio-óleo.....	36
2.4.2. Catalisadores Usados no Beneficiamento Catalítico do Bio-óleo.....	40
3. Materiais e Métodos.....	45
3.1. Materiais Utilizados.....	45
3.1.1. Gases.....	45
3.1.2. Reagentes.....	45
3.2. Caracterizações do Bagaço de Cana-de-Açúcar.....	46
3.2.1. Teor de Umidade e de Cinzas do Bagaço de Cana-De-Açúcar.....	46
3.2.2. Análise Elementar (C, H, N).....	47
3.2.3. Análise Termogravimétrica (ATG).....	47
3.2.4. Difração de Raios X (DRX).....	47
3.2.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	47
3.3. Metodologia Experimental.....	48
3.3.1. Unidade de Pirólise.....	48
3.3.2. Procedimento Experimental.....	49
3.3.2.1. Pirólise.....	49
3.3.2.2. Determinação da Melhor Condição de Operação da Pirólise.....	51
3.3.2.3. Pirólise Empregando o 20% Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ e Al ₂ O ₃	51
3.3.2.3.1. Síntese do Precursor do Catalisador.....	52

3.3.2.3.2. Pirólise com o Catalisador.....	52
3.3.2.4. Pirólise Fracionada	54
3.3.3. Cromatografia Gasosa	55
3.4. Caracterizações dos Produtos da Pirólise	56
3.4.1. Análise Elementar (C, H, N)	56
3.4.2. Difração de Raios X (DRX)	57
3.4.3. Espectroscopia Raman.....	57
3.4.4. Quantificação do Teor de Água.....	57
4. Resultados e Discussão.....	58
4.1. Caracterização do Bagaço de Cana-de-Açúcar	58
4.1.1. Quantificação do Teor de Umidade e Cinzas	58
4.1.2. Análise Elementar.....	60
4.1.3. Análise Termogravimétrica	60
4.1.4. Difração de Raios X	64
4.1.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	65
4.2. Determinação da Melhor Condição de Pirólise.....	66
4.2.1. Melhor Condição de Pirólise	70
4.2.1.1. Caracterização do Bio-Óleo.....	70
4.2.1.2. Caracterização do Bio-Gás	79
4.2.1.3. Caracterização do Bio-Carvão.....	80
4.3. Pirólise Empregando os Catalisadores 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Al_2O_3	83
4.3.1. Caracterização do Bio-Óleo.....	84
4.3.2. Caracterização do Bio-Gás	90
4.3.3. Caracterização do Bio-Carvão.....	92
4.4. Pirólise Fracionada	92
4.4.1. Caracterização do Bio-Óleo.....	93
4.4.2. Caracterização do Bio-Gás	98
4.4.3. Caracterização do Bio-Carvão.....	101
5. Conclusões.....	106
6. Sugestões para Trabalhos Futuros	109
7. Referências Bibliográficas.....	110
APÊNDICE A	120
APÊNDICE B.....	123

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Consumo energético mundial por combustível (adaptado de AIE, 2012 b).	4
Figura 2.2 – Esquema ilustrativo da relação de aumento do valor agregado dos produtos provenientes da biorrefinaria (adaptado de STÖCKER,2008).	5
Figura 2.3 – Produção global de biocombustíveis (adaptado de AIE, 2011).	6
Figura 2.4 – Histórico anual da produção de cana-de-açúcar no Brasil (adaptado de EPE, 2012).	7
Figura 2.5 – Estrutura molecular da celulose (adaptado de KLEMM <i>et al.</i> , 2005).	8
Figura 2.6 – Principais unidades monoméricas de açúcar que compõem a hemicelulose (adaptado de STÖCKER, 2008).	9
Figura 2.7 – Estrutura química da lignina (adaptado de STÖCKER, 2008).	9
Figura 2.8 – Rotas de processamento térmico da biomassa e seus produtos (adaptado de BRIDGWATER E PEACOCKE, 2000).	12
Figura 2.9 – Modelo de Broido-Shafizadeh (adaptado de MOK E ANTAL, 1983).	25
Figura 2.10 – Esquema de decomposição da celulose proposto por MOK E ANTAL (1983).	26
Figura 2.11 – Rota reacional para a decomposição direta da celulose proposta por SHEN E GU (2009).	27
Figura 2.12 – Rota reacional para a decomposição secundária de anidro-açúcares, especialmente a levoglucosana, proposta por SHEN E GU (2009).	27
Figura 2.13 – Produtos da decomposição pirolítica da lignina (adaptado de GREENHALF <i>et al.</i> , 2012).	28
Figura 2.14 – Distribuição dos produtos da pirólise sob diferentes temperaturas, vazão de gás de 5 L min ⁻¹ , taxa de alimentação de 2,5 g min ⁻¹ e atmosfera de nitrogênio (a); diferentes vazões de gás, temperatura de pirólise de 450 °C, taxa de alimentação de 2,5 g min ⁻¹ e atmosfera de nitrogênio (b); diferentes taxas de alimentação, temperatura de pirólise de 450 °C, vazão de gás de 5 L min ⁻¹ e atmosfera de nitrogênio (c); diferentes tipos de gás fluidizante, temperatura de pirólise de 450 °C, vazão de gás de 5 L min ⁻¹ e taxa de alimentação de 2,5 g min ⁻¹ (d) (adaptado de HEO <i>et al.</i> , 2010).	33
Figura 2.15 – Comparação entre as áreas dos picos relativos aos compostos produzidos na faixa entre 320 e 520 °C em duas taxas de aquecimento de 25 °C min ⁻¹ (a) e 1500 °C	

min ⁻¹ (b); Rendimento total dos compostos identificados (c) (adaptado de GREENHALF <i>et al.</i> , 2012)	35
Figura 3.1 – Programação de temperatura empregada na determinação do teor de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.....	46
Figura 3.2 – Diagrama esquemático da unidade de pirólise.....	48
Figura 3.3 – Diagrama esquemático do reator durante o procedimento experimental..	50
Figura 3.4 – Distribuição de tamanho de partícula e codificação.	51
Figura 3.5 – Diagrama esquemático do reator para a etapa de carburação do catalisador.	53
Figura 3.6 – Programação de temperatura empregada durante a síntese do carvão.....	53
Figura 3.7 – Diagrama esquemático do reator para as reações realizadas com o emprego do catalisador e na presença de N ₂ ou H ₂ puros.	54
Figura 3.8 – Programação de temperatura utilizada durante a análise cromatográfica dos produtos líquidos.....	56
Figura 4.1 – Teor de umidade das amostras de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes granulometrias.	58
Figura 4.2 – Teor de cinzas das amostras de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes granulometrias.	59
Figura 4.3 – Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria de 32 mesh Tyler.....	62
Figura 4.4 – Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria de 60 mesh Tyler.....	62
Figura 4.5 – Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria de 115 mesh Tyler.....	63
Figura 4.6 – Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria de 200 mesh Tyler.....	63
Figura 4.7 –Difratogramas das amostras de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria de 32 mesh (a), 60 mesh (b), 115 mesh (c), 200 mesh (d).....	64
Figura 4.8 – Espectro de FTIR da amostra de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria maior que 200 mesh Tyler. Na região em destaque tem-se as vibrações relativas à faixa de número de onda entre 500 e 2000 cm ⁻¹	65
Figura 4.9 – Rendimento dos produtos da reação de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em função da granulometria (vazão de N ₂ de 150 mL min ⁻¹ e temperatura de pirólise de 500 °C).	67

Figura 4.10 – Rendimento dos produtos de reação da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes vazões de nitrogênio (tamanho de partícula de 60 mesh Tyler e temperatura de pirólise de 500 °C).	68
Figura 4.11 –Rendimento dos produtos de reação da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes temperaturas de pirólise (tamanho de partícula de 60 mesh Tyler e vazão de N ₂ de 75 mL min ⁻¹).	69
Figura 4.12 – Bio-óleo produzido na melhor condição de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar (tamanho de partícula de 60 mesh Tyler, vazão de N ₂ de 75 mL min ⁻¹ e temperatura de pirólise de 500 °C).	70
Figura 4.13 – Rendimentos médios em bio-óleo, bio-carvão e bio-gás com seus respectivos erros experimentais na melhor condição de pirólise.	71
Figura 4.14 – Cromatograma típico do bio-óleo obtido na melhor condição de pirólise.	72
Figura 4.15 – Rendimento das classes de compostos presentes no bio-óleo produzido na melhor condição de pirólise (em base seca).	74
Figura 4.16 – Rota de formação do ácido acético (adaptado de DONG <i>et al.</i> , 2012)...	75
Figura 4.17 – Rota de formação do furfural (adaptado de DONG <i>et al.</i> , 2012).....	76
Figura 4.18 – Reações de decomposição da lignina (adaptado de DONG <i>et al.</i> , 2012).	77
Figura 4.19 – Rota de formação da levoglucosana (adaptado de GREENHALF <i>et al.</i> , 2012).	77
Figura 4.20 – Diagrama de Van Krevelen para a melhor condição de pirólise (adaptado de WAN <i>et al.</i> , 2013).	79
Figura 4.21 – Perfil de temperatura do bagaço de cana-de-açúcar durante a sua pirólise na melhor condição.....	80
Figura 4.22 – Difratograma do bio-carvão obtido na melhor condição de pirólise.	82
Figura 4.23 – Espectro Raman do bio-carvão obtido na melhor condição de pirólise..	83
Figura 4.24 – Rendimentos em bio-óleo, bio-carvão e bio-gás obtidos na pirólise catalítica.....	84
Figura 4.25 – Localização das fases líquidas produzidas na pirólise catalítica no diagrama de Van Krevelen (adaptado de WAN <i>et al.</i> , 2013).....	88
Figura 4.26 – Rendimentos das classes de compostos presentes na fase aquosa do bio-óleo obtido na pirólise catalítica.	89

Figura 4.27 – Rendimentos das classes de compostos presentes na fase orgânica do bio-óleo obtido na pirólise catalítica.	90
Figura 4.28 – Frações líquidas coletas em cada uma das temperaturas de operação empregadas na pirólise fracionada.	93
Figura 4.29 – Rendimento médio das frações líquidas coletas em cada uma das temperaturas de operação empregadas na pirólise fracionada.....	93
Figura 4.30 – Rendimentos médios em bio-óleo, bio-carvão e bio-gás obtidos na pirólise fracionada do bagaço de cana-de-açúcar.	94
Figura 4.31 – Relação entre as porcentagens de área das famílias químicas dos compostos orgânicos identificadas em cada uma das temperaturas de operação empregadas na pirólise fracionada.	95
Figura 4.32 – Localização das fases líquidas produzidas na pirólise fracionada no diagrama de Van Krevelen (adaptado de WAN <i>et al.</i> , 2013).....	98
Figura 4.33 – Difratoograma do bio-carvão obtido na pirólise fracionada.	103
Figura 4.34 – Espectro Raman do bio-carvão obtido na pirólise fracionada.	104
Figura 4.35 – Proposta de pirólise fracionada empregando reatores de leitos fluidizados operando em série.	105
Figura B.1 – Difratoogramas dos bio-carvões obtidos: na melhor condição de pirólise empregando 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sob vazão de N_2 puro (a), na melhor condição de pirólise empregando Al_2O_3 sob vazão de N_2 puro (b) e, na melhor condição de pirólise empregando 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sob vazão da mistura de N_2 e H_2 (c).....	124
Figura B.2 – Espectro Raman dos bio-carvões obtidos: na melhor condição de pirólise empregando 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sob vazão de N_2 puro (a), na melhor condição de pirólise empregando Al_2O_3 sob vazão de N_2 puro (b) e, na melhor condição de pirólise empregando 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sob vazão da mistura de N_2 e H_2 (c).....	125

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Composição química para diferentes tipos de biomassa (adaptado de VASSILEV <i>et al.</i> , 2010).	11
Tabela 2.2 – Composição química das cinzas presentes em diferentes tipos de biomassa (adaptado de VASSILEV <i>et al.</i> , 2010).	11
Tabela 2.3 – Rendimento típico dos produtos para os diferentes tipos de pirólise (adaptado de BRIDGWATER, 2012).	14
Tabela 2.4 – Comparação entre os reatores de pirólise da biomassa (adaptado de VERMA <i>et al.</i> , 2011).	17
Tabela 2.5 – Composição química do bio-óleo oriundo da pirólise do bagaço e da palha de cana-de-açúcar (adaptado de PATTIYA <i>et al.</i> , 2012).	18
Tabela 2.6 – Comparação entre as propriedades do bio-óleo e do óleo cru (adaptado de MORTENSEN <i>et al.</i> , 2011).	21
Tabela 2.7 – Características do bio-óleo (adaptado de BRIDGWATER, 2012).	21
Tabela 2.8 – Produtos da decomposição térmica da celulose, hemicelulose e lignina (adaptado de GREENHALF <i>et al.</i> , 2012).	24
Tabela 2.9 – Comparação das propriedades do bio-óleo produzido em condições operacionais de rendimento máximo e utilizando reatores distintos.	34
Tabela 2.10 – Descrição breve das principais técnicas de beneficiamento do bio-óleo (XIU E SHAHBAZI, 2012).	37
Tabela 2.11 – Visão geral dos principais catalisadores empregados no beneficiamento do bio-óleo (adaptado de MORTENSEN <i>et al.</i> , 2011).	41
Tabela 2.12 – Propriedades físicas do bio-óleo antes e após o hidrotreatamento empregando o catalisador Ru/C (WILDSCHUT <i>et al.</i> , 2009).	42
Tabela 3.1 – Condições empregadas no micro cromatógrafo para a análise dos gases da pirólise.	55
Tabela 4.1 – Composição elementar das amostras de bagaço de cana-de-açúcar em diferentes granulometrias.	60
Tabela 4.2 – Compostos identificados no bio-óleo produzido na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar . São apresentados os tempos de retenção e porcentagens de área.	72
Tabela 4.3 – Propriedades do bio-óleo produzido na melhor condição de pirólise.	78

Tabela 4.4 – Composição molar dos gases produzidos na melhor condição de pirólise.	79
Tabela 4.5 – Composição elementar do bio-carvão obtido na melhor condição de pirólise.	81
Tabela 4.6 – Propriedades do bio-óleo obtido na pirólise catalítica.....	85
Tabela 4.7 – Composição molar na pirólise catalítica empregando 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sob corrente de N_2 puro.	91
Tabela 4.8 – Composição molar na pirólise catalítica empregando Al_2O_3 sob corrente de N_2 puro.....	91
Tabela 4.9 – Rendimentos das classes químicas em cada uma das temperaturas de operação empregadas na pirólise fracionada.	96
Tabela 4.10 – Propriedades das frações de líquido produzidas em cada uma das temperaturas de operação empregadas na pirólise fracionada.....	97
Tabela 4.11 – Composição molar dos gases gerados na pirólise fracionada.....	99
Tabela 4.12 – Composição elementar e poder calorífico do bio-carvão obtido na pirólise fracionada.	102
Tabela B.1 – Composição elementar do bio-carvão obtido na pirólise catalítica.	123

Lista de Abreviações

ρ : Densidade

μ : Viscosidade

BCA115: Bagaço de cana-de-açúcar retido na peneira de 115 mesh Tyler

BCA200: Bagaço de cana-de-açúcar retido na peneira de 200 mesh Tyler

BCA32: Bagaço de cana-de-açúcar retido na peneira de 32 mesh Tyler

BCA60: Bagaço de cana-de-açúcar retido na peneira de 60 mesh Tyler

BTL: *Biomass to Liquid* (Biomassa para Líquido)

C: Carbono

CF: Carbono Fixo

Cz: Cinzas

ENDO: Reação Endotérmica

EXO: Reação Exotérmica

GDO: Grau de Desoxigenação

H: Hidrogênio

LHSV: Velocidade Espacial Horária Volumétrica

MV: Matéria Volátil

N: Nitrogênio

O: Oxigênio

P: Pressão

PCI: Poder Calorífico Inferior

PCS: Poder Calorífico Superior

$R_{\text{óleo}}$: Rendimento em Bio-Óleo

S: Enxofre

T: Temperatura

U: Umidade

WHSV: Velocidade Espacial Horária Mássica

1. Introdução

Diante das preocupações associadas não só ao aumento do consumo e dependência de derivados do petróleo, mas também aos problemas ambientais resultantes da queima de combustíveis fósseis, a busca por novas fontes de energia mais limpas e sustentáveis é uma prática que tem se intensificado a cada dia.

Neste contexto, a biomassa residual surge como uma fonte de energia alternativa bastante promissora uma vez que é renovável e abundante, além de possuir balanço neutro de carbono. A partir dela, pode-se obter biocombustíveis e produtos químicos de maior valor agregado. Neste novo cenário Brasil é bastante favorecido, devido ao seu enorme potencial agrícola, possuindo grandes quantidades de biomassa residual que podem ser utilizadas como matéria-prima para a obtenção de energia e produtos mais valorizados comercialmente.

A transformação da biomassa em energia pode ser feita através de processos térmicos e, dentre os disponíveis, o que mais se destaca é a pirólise, que consiste na decomposição térmica da matéria orgânica na ausência de oxigênio e representa uma fonte bastante promissora para a produção de combustíveis líquidos, sólidos e gasosos.

O bio-óleo é o produto líquido proveniente da pirólise da biomassa e pode ser usado como substituto do óleo combustível ou diesel em muitas aplicações, incluindo caldeiras, motores, turbinas e fornos. Além disso, é constituído por uma mistura complexa de compostos químicos que podem ser aproveitados comercialmente.

Mais de 300 componentes diferentes já foram identificados no bio-óleo, sendo que a composição específica depende da natureza da matéria-prima utilizada e das condições operacionais da pirólise tais como temperatura, tamanho de partícula da biomassa, taxa de aquecimento, vazão do gás de arraste, entre outros. A água é a principal espécie presente no bio-óleo, mas em sua constituição também há uma grande variedade de outros compostos de diferentes classes químicas tais como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, furanos, fenóis, açúcares e outros.

Devido à enorme diversidade de compostos oxigenados, o bio-óleo é caracterizado por apresentar alta viscosidade, corrosividade, instabilidade térmica e química, o que limita o seu armazenamento e processamento. Além disso, o alto teor de água reduz o seu poder calorífico que chega a ser metade do valor do óleo cru. Por este motivo, é necessário beneficiá-lo com a finalidade de melhorar a sua qualidade através

da remoção do oxigênio, obtendo um produto com especificações químicas e físicas desejáveis.

Os métodos de beneficiamento podem ser divididos em físicos, catalíticos e químicos. Os processos catalíticos são considerados os mais eficientes, promovendo desde uma simples estabilização até a produção de combustíveis de alta qualidade.

Além disso, uma nova abordagem está sendo estudada com o objetivo de obter uma separação mais eficiente dos compostos orgânicos que são produzidos durante a pirólise da biomassa, visando, assim, a maior facilidade de processamento posterior do bio-óleo. Neste trabalho, esta abordagem foi chamada de pirólise fracionada.

Assim, este trabalho teve como objetivos: i) caracterizar o bagaço de cana-de-açúcar; ii) determinar a melhor condição de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar avaliando o efeito do tamanho de partícula da biomassa, da vazão do gás de arraste e da temperatura de pirólise a fim de alcançar o maior rendimento bio-óleo; iii) realizar o beneficiamento catalítico dos vapores de pirólise empregando os catalisadores 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Al_2O_3 ; iv) realizar a pirólise fracionada.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Combustíveis – Cenário Atual

O protagonismo dos combustíveis fósseis no cenário energético global não é mais tão bem visto como nas décadas que sucederam o descobrimento do chamado “ouro negro”. As críticas associadas a sua natureza poluente tem intensificado a busca por novas fontes de energia mais limpas e sustentáveis.

A tendência de crescimento do consumo energético mundial ao longo dos anos, observado na Figura 2.1, permite ponderar sobre os agentes que causam este fenômeno, tais como o crescimento numérico da população e o consumismo atrelado à melhora do seu padrão econômico. Há de ser visto também que o petróleo ainda se destaca como a fonte mais importante da matriz energética global.

De acordo com as projeções publicadas na *BP Energy Outlook 2030* (2012 a), o crescimento populacional será de 1,4 bilhões de pessoas nos próximos 20 anos e, portanto, a demanda de energia tende a se acentuar. Dessa forma, a eficiência energética e a diversificação da matriz energética são as chaves para o equilíbrio entre a demanda e oferta de energia, assim como para a minimização dos problemas ambientais.

A queima de combustíveis fósseis tem gerado impactos ambientais devastadores na atmosfera do planeta. Segundo um estudo realizado pela Agência Internacional de Energia (AIE, 2012 a), as emissões de CO₂ aumentaram 1,3 giga toneladas entre 2009 e 2010. O aumento da concentração de gases causadores do efeito estufa na atmosfera está intimamente relacionado ao uso de fontes de energia não-renováveis, causando o acúmulo de carbono no meio-ambiente. Como consequência, o aumento da intensidade do efeito estufa tem impactado diretamente nas mudanças climáticas que têm sido observadas nos últimos anos. Esse quadro ambiental alarmante motivou a criação de diversas políticas ambientais internacionais, que estabelecem metas para a redução das emissões de CO₂.

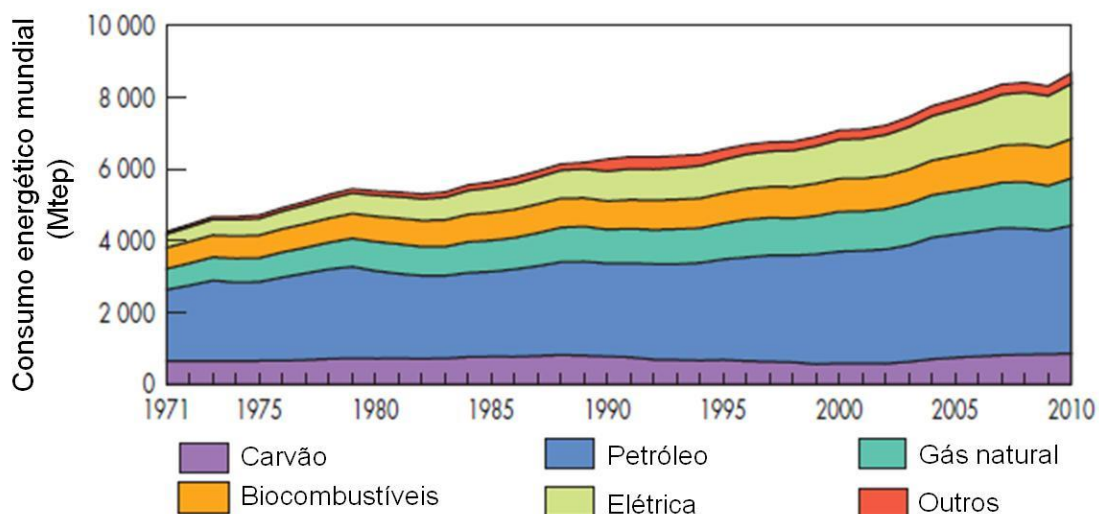


Figura 2.1 – Consumo energético mundial por combustível (adaptado de AIE, 2012 b).

Outro aspecto importante a ser mencionado é que 48,1% das reservas provadas de petróleo, segundo a *BP Statistical Review of World Energy* (2012 b), se localizam no Oriente Médio. Em razão dos conflitos geopolíticos existentes nessa região, não só o abastecimento dos países importadores de petróleo é prejudicado, mas também a sua economia é afetada pelas oscilações constantes no preço do barril.

A fim de diminuir a dependência do petróleo e mitigar os problemas relacionados às mudanças climáticas, a substituição parcial de recursos fósseis por fontes de energia mais limpas e renováveis é necessária. Diante desta situação, a biomassa residual se destaca como uma fonte alternativa promissora já que é renovável, possui balanço de carbono neutro e sua oferta é perene (BRIENS *et al.*, 2008).

A partir do processamento da biomassa residual pode-se obter biocombustíveis e produtos químicos de maior valor agregado (STÖCKER, 2008). Tanto a produção quanto o desenvolvimento desses produtos estão compreendidos no conceito de biorrefinaria, conforme apresentado na Figura 2.2.

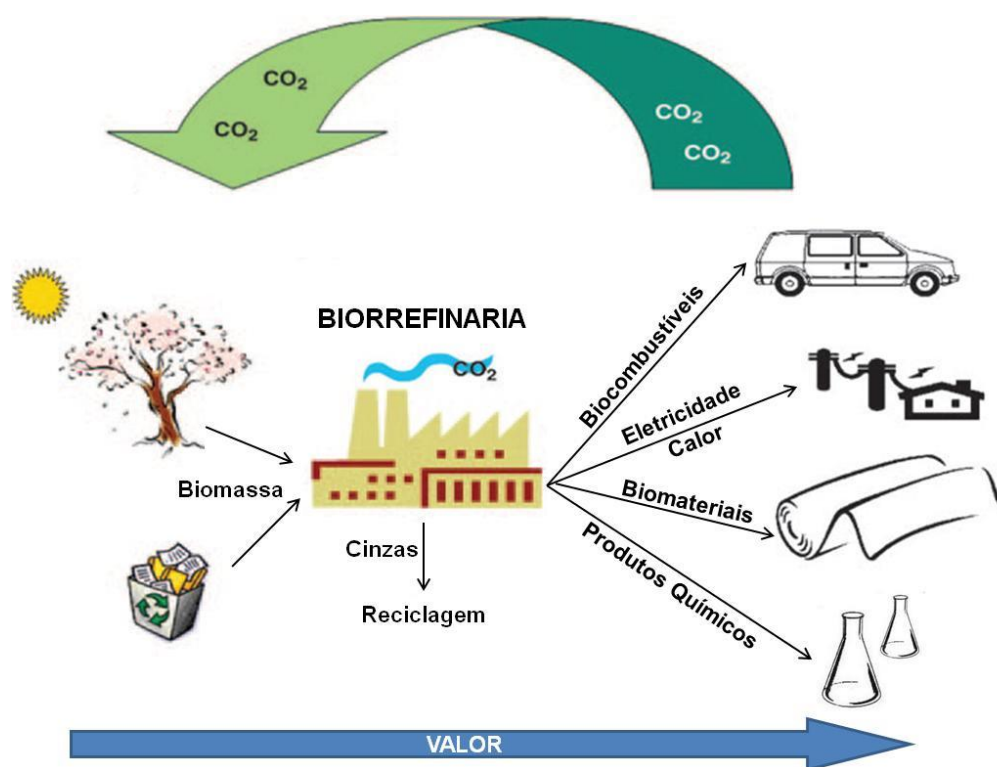


Figura 2.2 – Esquema ilustrativo da relação de aumento do valor agregado dos produtos provenientes da biorrefinaria (adaptado de STÖCKER,2008).

De acordo com OCTAVE E THOMAS (2009), a biorrefinaria baseia-se no completo aproveitamento da biomassa residual de modo a se obter moléculas de valor agregado similar às derivadas de fontes fósseis, visando menor prejuízo ao meio-ambiente. Contudo, a estratégia principal é transformar, especialmente, os resíduos e subprodutos agrícolas, visto que a produção de biocombustíveis de 1^a geração (produzidos a partir de biomassa com fins alimentares) causa preocupações associadas à competição de terra e água utilizadas para a geração de alimentos. Por esta razão, o foco de muitas pesquisas atualmente é o desenvolvimento de biocombustíveis de 2^a geração, ou seja, oriundos de biomassa sem fins alimentares, tais como palha de cereais, bagaços, resíduos florestais, dentre outros (AIE, 2008).

Um dos processos mais promissores disponíveis para a conversão de biomassa em combustíveis é conhecido por *Biomass to Liquids* (BTL). Os combustíveis provenientes da tecnologia BTL exibem qualidades superiores quando comparado aos de origem fóssil, uma vez que apresentam menor emissão de CO₂ e NO_x, teores insignificantes de enxofre e qualidade ajustada aos padrões desejados de número de

octanos e cetanos. Além disso, estes combustíveis podem ser utilizados nos motores a combustão já existentes sem que seja necessário realizar adaptações. Atualmente, os principais processos que empregam a tecnologia BTL são a pirólise, a liquefação e a gaseificação acoplada à síntese de Fischer-Tropsch (SWAIN *et al.*, 2011, TRIPPE *et al.*, 2011).

Como pode ser visto na Figura 2.3, a produção global de biocombustíveis apresentou tendência de crescimento na última década, sendo que os países que se encontram em posição de destaque nessa conjuntura são os Estados Unidos e o Brasil. Há de ser observado que o etanol é o biocombustível mais produzido no mundo, e dados de 2007 ajudam elucidar tal fato. Naquele ano, a produção global de biocombustíveis foi de 62 bilhões de litros, sendo que 80 % desse volume representou a quantidade de etanol gerada, sendo metade produzida pelos EUA e 38% pelo Brasil (VERTÈS *et al.*, 2010).

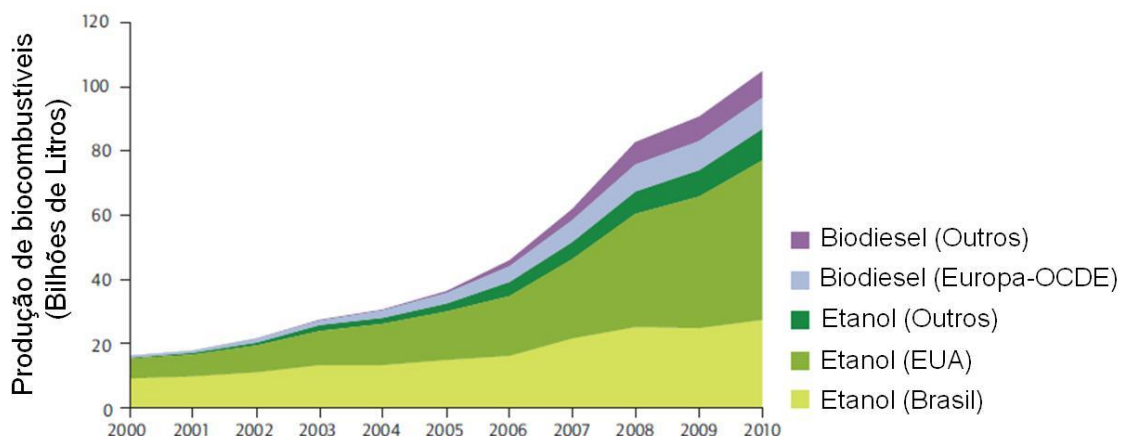


Figura 2.3 – Produção global de biocombustíveis (adaptado de AIE, 2011).

O Brasil sempre foi considerado um país de enorme potencial agrícola devido à sua grande extensão territorial e por possuir condições de clima e solo favoráveis à prática da agricultura. Historicamente, a cana-de-açúcar é uma das principais culturas da economia do país, sendo cultivada desde a época da colonização. Em função das duas crises do petróleo que eclodiram na década de 70, o governo brasileiro lançou o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) com o objetivo de reduzir a dependência do petróleo através de subsídios dados à produção de etanol (EPE, 2008). Desde então, o Brasil se insere como um dos maiores produtores mundiais de etanol combustível e se a tendência for mantida (ver Figura 2.4), a capacidade produtiva aumentará ainda mais.

A cana-de-açúcar possui potencial energético bastante elevado e cálculos mostram que 1 tonelada de cana equivale a 1,2 barril de petróleo. Entretanto, esta monocultura gera quantidades enormes de resíduos agrícolas que são mal aproveitados energeticamente (BNDES, 2011). A energia da cana pode ser dividida em três frações de importância econômica: a sacarose, o bagaço e a palha, na proporção de um terço para cada parte. A sacarose é o componente que apresenta maior aproveitamento energético, sendo utilizada na produção de etanol e açúcar. O bagaço é usado de forma pouco eficiente para a cogeração de energia térmica e elétrica e, a palha, não é aproveitada atualmente (EMBRAPA, 2011). Uma maneira inteligente de aproveitar melhor a energia presente tanto no bagaço quanto na palha seria utilizá-los como matéria-prima na produção de biocombustíveis, conferindo-lhes, assim, maior valor agregado.

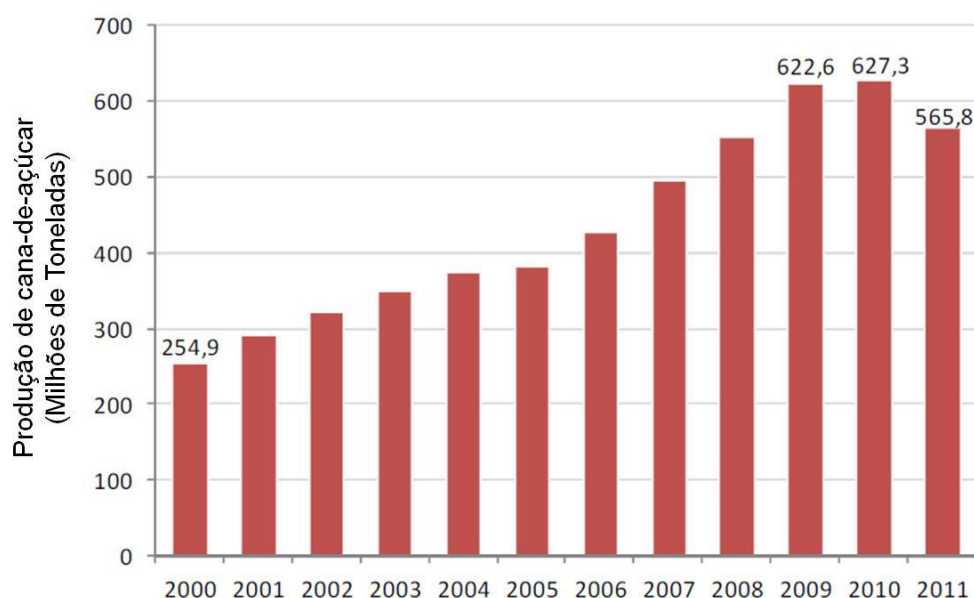


Figura 2.4 – Histórico anual da produção de cana-de-açúcar no Brasil (adaptado de EPE, 2012).

2.2. A Produção de Combustíveis a partir de Biomassa Residual

2.2.1. Composição Química da Biomassa

A caracterização química da biomassa é importante para que seu aproveitamento na produção de combustível seja feito de forma eficiente. Segundo VASSILEV *et al.* (2012), a biomassa é um complexo heterogêneo formado pela mistura de matéria

orgânica e, em menor escala, constituintes inorgânicos. A sua origem pode advir de processos naturais, tais como a fotossíntese e/ou a partir da digestão alimentar de animais e humanos (resíduos agrícolas, madeira, biomassa aquática, resíduos de animais, dentre outros) ou antropogênicos, derivados do processamento da biomassa natural (lixo municipal, lodo de esgoto, madeira de demolição, resíduos industriais, dentre outros). Contudo, nesta seção somente será abordada a composição química da biomassa ligno-celulósica e qualquer menção feita ao termo “biomassa” estará, especificamente, ligado a este grupo e, mais importante, a biomassa residual.

Fundamentalmente, pode-se dizer que a biomassa é uma fonte de armazenagem da energia solar. Durante o processo de fotossíntese, a energia solar é absorvida pelas plantas e, juntamente com o CO₂ e a água, é convertida em substâncias orgânicas essenciais ao seu crescimento e sobrevivência. Os principais componentes produzidos neste ciclo anabólico são a celulose, a hemicelulose e a lignina (AIE, 2007).

A celulose é o elemento mais abundante encontrado nas plantas. Cerca de 40-50 % da biomassa é composta por esse composto. A celulose é um polissacarídeo linear constituído, exclusivamente, de unidades de β-glicose e possui elevado grau de polimerização. Os monômeros se ligam, covalentemente, entre si através do grupo OH⁻ existente no átomo de carbono C₄ e o carbono C₁, como apresentado na Figura 2.5. Em função da alta reatividade deste grupo, a celulose apresenta cristalinidade parcial, uma vez que, formam-se inúmeras ligações de hidrogênio entre as diferentes cadeias (KLEMM *et al.*, 2005).

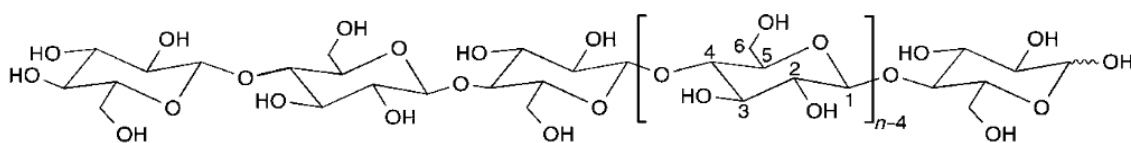


Figura 2.5 – Estrutura molecular da celulose (adaptado de KLEMM *et al.*, 2005).

O segundo componente presente em maior proporção é a hemicelulose, correspondendo a aproximadamente 25-30 % em peso do vegetal. Sua molécula é um polímero amorfo e ramificado, composto por diferentes monômeros de açúcar, tais como glicose, galactose, manose, arabinose, ácido glucorônico e xilose, sendo o último o mais predominante. A hemicelulose tem a função de envolver as fibras de celulose e ligá-las à lignina, porém, ao contrário da celulose, é facilmente hidrolisada em componentes monoméricos (CLARK E DESWARTE, 2008, KLEMM *et al.*, 2005).

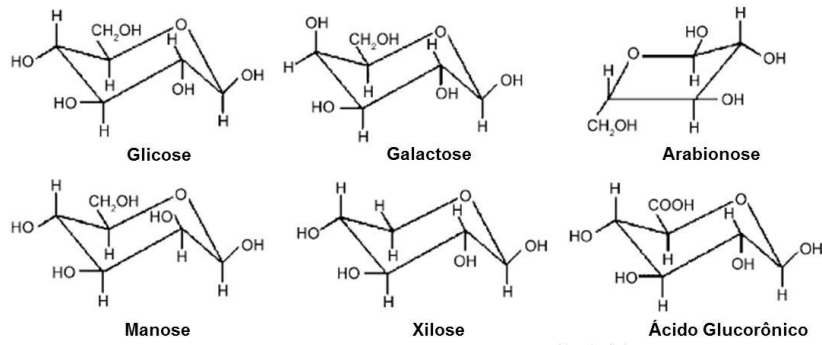


Figura 2.6 – Principais unidades monoméricas de açúcar que compõem a hemicelulose (adaptado de STÖCKER, 2008).

Por fim, a lignina é o terceiro constituinte mais farto (20-30 % em peso) e tem por finalidade conferir rigidez, impermeabilidade e proteger a parede celular da degradação enzimática e química. A lignina é o principal polímero não-carboidrato encontrado nas plantas, sendo uma molécula tridimensional, amorfa, altamente aromática, polifenólica derivada dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico, e que apresenta uma complexa estrutura de ligações cruzadas (RINALDI E SCHÜTH, 2009; CLARK E DESWARTE, 2008).

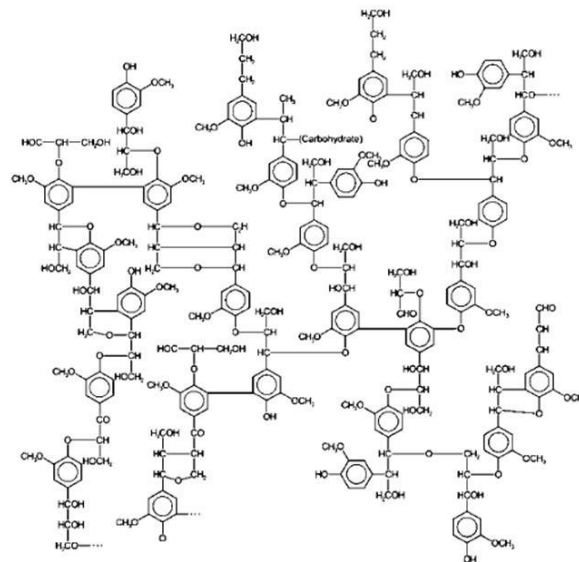


Figura 2.7 – Estrutura química da lignina (adaptado de STÖCKER, 2008).

Além da matéria orgânica, a biomassa apresenta em sua composição cinzas e umidade. As cinzas correspondem a constituintes inorgânicos que incluem, dentre outros, SiO₂, CaO, K₂O, P₂O₅, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, SO₂, Na₂O e TiO₂. Sua presença

gera impactos nos rendimentos dos processos termoquímicos de conversão da biomassa em energia, já que esses elementos funcionam como catalisadores resultando, assim, na degradação do material ligno-celulósico em carvão e gás. Por sua vez, o teor de umidade exerce grande influência nas propriedades da biomassa, principalmente no que diz respeito ao seu poder calorífico visto que este é inversamente proporcional ao conteúdo de água presente na biomassa. Além disso, a umidade torna o material mais instável e vulnerável a degradação biológica (ACHARJEE *et al.*, 2011; VASSILEV *et al.*, 2010; MCKENDRY, 2002).

A composição da biomassa pode ser analisada de diversas formas. Uma das mais utilizadas é a análise imediata, onde são quantificados os teores de umidade (U), cinzas (Cz), matéria volátil (MV) e carbono fixo (CF). A matéria volátil representa a fração volatilizada da biomassa (incluindo a umidade) durante seu aquecimento a 950 °C por 7 minutos e o carbono fixo é o que permanece após a remoção da matéria volátil e das cinzas (MCKENDRY, 2002). Ademais, outra análise importante é a elementar onde são determinados os teores totais de C, H, O, N e S. Através destes valores, é possível calcular o poder calorífico superior (PCS) da biomassa, aplicando a correlação generalizada para combustíveis sólidos, líquidos e gasosos conforme proposto por CHANNIWAKA E PARIKH (2002):

$$PCS = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211Cz \text{ (MJ/kg)}$$

onde os teores de C, H, O, N, S e cinzas são dados em % m/m em base livre de água e a correlação é válida para uma ampla faixa de composição elementar, isto é, C: 0 – 92,25 %, H: 0,43 – 25,15 %, O: 0 – 50,00 %, N: 0,00 – 5,60 %, S: 0,00 – 94,08 % e cinzas: 0,00 – 71,40 %. O poder calorífico superior é uma importante propriedade de análise do combustível e que indica o seu teor de energia, ou seja, a entalpia da combustão completa do combustível com todo o carbono e hidrogênio convertidos em CO₂ e H₂O, respectivamente, incluindo a entalpia de condensação da água formada durante a queima (FRIEDL *et al.*, 2005).

A composição da biomassa varia em função de sua natureza e origem, conforme pode ser observado nas Tabelas 2.1 e 2.2. Totalizando os componentes orgânicos e inorgânicos, os principais elementos químicos presentes, em ordem decrescente de abundância, são C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, Mn e Ti (VASSILEV *et al.*, 2010).

Tabela 2.1 – Composição química para diferentes tipos de biomassa (adaptado de VASSILEV *et al.*, 2010).

Biomassa	Análise Imediata (%)				Análise Imediata ^a (%)			Análise Elementar ^b (%)				
	MV	CF	U	Cz	MV	CF	Cz	C	O	H	N	S
Resíduos florestais	34,5	7,3	56,8	1,4	79,9	16,9	3,2	52,7	41,1	5,4	0,7	0,10
Poda de pinheiro	43,3	7,9	47,4	1,4	82,2	15,1	2,7	51,9	41,3	6,3	0,5	0,01
Palha de milho	67,7	17,8	7,4	7,1	73,1	19,2	7,7	48,7	44,1	6,4	0,7	0,08
Palha de arroz	59,4	14,4	7,6	18,6	64,3	15,6	20,1	50,1	43,0	5,7	1,0	0,16
Casca de algodão	73,0	16,9	6,9	3,2	78,4	18,2	3,4	50,4	39,8	8,4	1,4	0,01
Fibra de casca de palmeira	46,3	12,0	36,4	5,3	72,8	18,9	8,3	51,5	40,1	6,6	1,5	0,30
Casca de arroz	56,1	17,2	10,6	16,1	62,8	19,2	18,0	49,3	43,7	6,1	0,8	0,08
Bagaço de cana-de-açúcar	76,6	11,1	10,4	1,9	85,5	12,4	2,1	49,8	43,9	6,0	0,2	0,06

^a base seca

^b base seca e livre de cinzas

Tabela 2.2 – Composição química das cinzas presentes em diferentes tipos de biomassa (adaptado de VASSILEV *et al.*, 2010).

Biomassa	SiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂
Resíduos florestais	20,65	47,55	10,23	5,05	2,99	7,20	1,42	2,91	1,60	0,40
Poda de pinheiro	7,76	44,10	22,32	5,73	2,75	11,33	1,25	4,18	0,42	0,17
Palha de milho	49,95	14,73	18,53	2,42	5,06	4,49	2,53	1,84	0,16	0,29
Palha de arroz	77,20	2,46	12,59	0,98	0,55	2,71	0,50	1,18	1,79	0,04
Casca de algodão	10,93	20,95	50,20	4,05	1,32	7,59	1,92	1,72	1,31	0,01
Fibra de casca de palmeira	63,20	9,00	9,00	2,80	4,50	3,80	3,90	2,80	0,80	0,20
Casca de arroz	94,48	0,97	2,29	0,54	0,21	0,19	0,22	0,92	0,16	0,02
Bagaço de cana-de-açúcar	46,79	4,91	6,95	3,87	14,60	4,56	11,12	3,57	1,61	2,02

2.2.2. Rotas de Processamento da Biomassa

A conversão da biomassa em energia pode ser realizada através de processos biológicos e térmicos. Enquanto os processos biológicos (digestão anaeróbia e fermentação) são bastante seletivos, lentos e proporcionam rendimentos elevados para um pequeno número de produtos, os processos térmicos geram compostos orgânicos variados e complexos, em tempos de reação muito curtos. Além disso, catalisadores inorgânicos podem ser usados a fim de melhorar a qualidade dos produtos obtidos (BRIDGWATER, 2006).

Tendo em vista a vantagem dos processos térmicos produzirem hidrocarbonetos de alto peso molecular, condição importante para a geração de combustíveis líquidos pela rota BTL, nesta seção somente serão abordados as tecnologias relativas a este tipo de processamento. Dessa forma, os principais processos térmicos disponíveis para converter a biomassa em combustíveis são a combustão, a gaseificação, a liquefação e a pirólise, conforme apresentado na Figura 2.8.

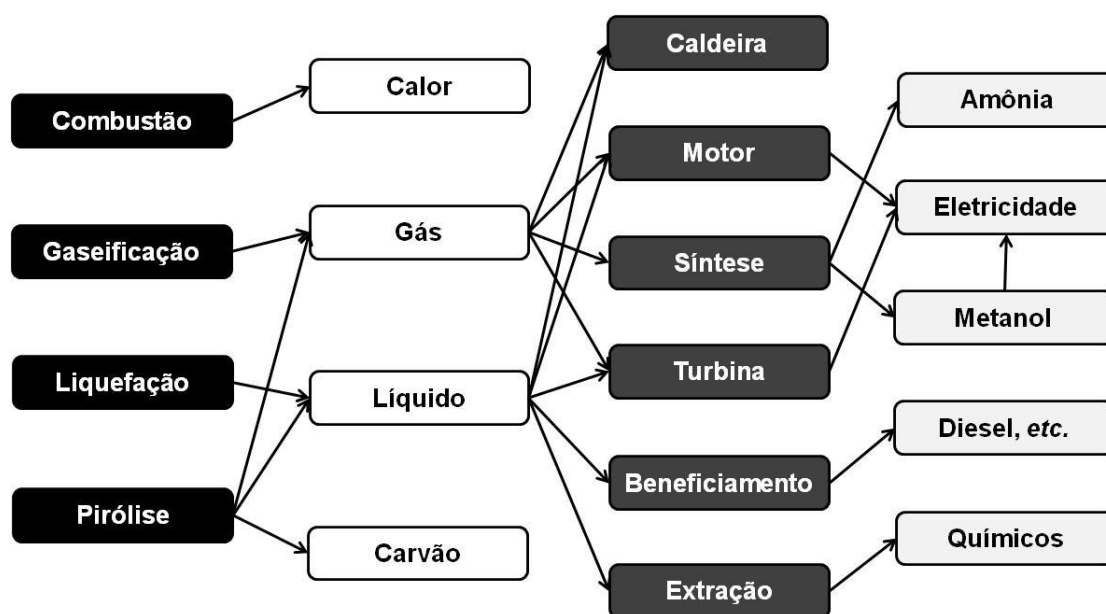


Figura 2.8 – Rotas de processamento térmico da biomassa e seus produtos (adaptado de BRIDGWATER E PEACOCKE, 2000).

A combustão é o mais antigo processo de transformação da biomassa, sendo caracterizado pela produção de calor e energia a partir da queima da matéria orgânica.

Apesar da ampla disponibilidade comercial e de ser uma tecnologia madura, que não oferece grandes riscos aos investidores, a eficiência do processo é baixa, sendo de 15 % para plantas de pequeno porte e de 30 % para plantas maiores e mais modernas. Ademais, a emissão de gases poluentes, além da geração e disposição final das cinzas permanecem como problemas técnicos a serem resolvidos (BRIDGWATER, 2003).

A gaseificação é um processo termoquímico onde a biomassa é convertida em uma mistura de gases na presença de agentes oxidantes tais como oxigênio, ar e/ou vapor. A mistura gasosa é constituída, majoritariamente, por CO, CO₂, H₂, CH₄ e N₂, e sua composição depende de diversos fatores, incluindo a composição da alimentação, teor de água, temperatura de reação e extensão da oxidação dos produtos da pirólise (BRIDGWATER, 2003).

O processo de gaseificação envolve basicamente três etapas reacionais. A primeira consiste na secagem da biomassa para eliminação de umidade. A segunda compreende a reação de pirólise, na qual são formados gás, vapores de alcatrão e óleo e resíduos de carvão. Por fim, na última etapa, ocorre a gaseificação dos produtos da pirólise (BRIDGWATER, 2006).

Em razão das limitações físicas do reator e das reações químicas envolvidas, nem todo o líquido produzido na etapa de pirólise é completamente convertido em gás, levando, assim, à formação do alcatrão que contamina o produto final. Além disso, devido às elevadas temperaturas envolvidas na gaseificação, o alcatrão tende a ser refratário e a sua remoção por processos térmicos, catalíticos ou físicos é bastante difícil. Apenas para fins comparativos, quando a gaseificação é utilizada na geração de energia, a eficiência alcançada é de até 50 % para plantas de grande porte e 35 % para as menores (BRIDGWATER, 2006).

A liquefação consiste no processo de conversão da biomassa em produtos líquidos, podendo se dar de forma direta ou indireta. O que diferencia o método indireto do direto é o fato do primeiro envolver uma etapa primária de gaseificação para a produção do gás de síntese cuja transformação em combustível líquido é realizada na sequência (WILLIAMS E LARSON, 2003). Assim sendo, a tecnologia direta se mostra mais vantajosa em termos de eficiência térmica. Este processo ocorre em faixas de temperatura e pressão de 250-350 °C e 50-200 bar, respectivamente, em presença de um catalisador alcalino. Além disso, podem ser requeridos também reagentes suplementares como CO e H₂ para gerar uma atmosfera redutora e facilitar, assim, o processamento global. A liquefação pode fornecer combustíveis líquidos semelhantes aos produtos de

origem fóssil, além de produzir compostos químicos de alto valor agregado. Entretanto, a tecnologia encontra entraves na sua comercialização devido ao seu baixo rendimento em óleo (entre 20 e 50 % m/m), qualidade inferior do produto final (alcatrão pesado presente no óleo), parâmetros operacionais rigorosos (elevada pressão e temperatura) e necessidade de catalisadores e outros reagentes (VERMA *et al.*, 2011).

A pirólise consiste na decomposição térmica da matéria orgânica na ausência de oxigênio. Os produtos provenientes deste processo são o carvão e um gás, que contém vapores condensáveis, a partir do qual um líquido, chamado bio-óleo, pode ser recuperado. As proporções dos produtos dependem do tipo de pirólise empregada que, por sua vez, se diferencia pelos parâmetros de processo empregados tais como a temperatura de reação e o tempo de residência dos vapores dentro do reator (BRIDGWATER, 2012), como pode ser observado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Rendimento típico dos produtos para os diferentes tipos de pirólise (adaptado de BRIDGWATER, 2012).

Tipo de Pirólise	Condições		Rendimentos (%)		
	Temperatura	Tempo de Residência	Líquido	Sólido	Gás
Lenta	~ 400 °C	Muito Longo (Dias)	30 %	35 %	35 %
Intermediária	~ 500 °C	Moderado (10-30 s)	50 %	25 %	25 %
Rápida	~ 500 °C	Muito Rápido (< 2 s)	75 %	12 %	13 %

Dependendo da temperatura de reação empregada, tempos longos de residência dos vapores conduzem a diferentes proporções dos produtos. Enquanto que baixas temperaturas favorecem a produção de carvão, altas temperaturas contribuem para a geração de gás. Já temperaturas moderadas e tempos de residência curtos são ideais para produção de líquidos. A pirólise rápida é particularmente interessante, pois o líquido produzido pode ser armazenado e transportado, além de ser usado como fonte de energia e de produtos químicos (BRIDGWATER, 2012).

Os produtos da pirólise podem ser usados em diversas aplicações. Os gases (normalmente CO₂, CO, CH₄ e H₂) são queimados visando à geração de energia para o

próprio processo. O carvão pode ser usado como combustível, também gerando energia para o processo ou para processos metalúrgicos onde pode substituir o coque. Além disso, o carvão também pode ser usado ou como sumidouro de carbono (capturando-o da atmosfera) ou como fertilizante, uma vez que melhora a textura do solo, retém e libera lentamente nutrientes e água para as plantas, e age como suporte para microrganismos (BRIENS *et al.*, 2008).

O bio-óleo é uma mistura multicomponente complexa e pode ser usado como substituto do óleo combustível ou do diesel em muitas aplicações incluindo caldeiras, fornos, motores e turbinas. Além disso, uma gama de produtos químicos de alto valor agregado podem ser extraídos ou derivados do bio-óleo remetendo diretamente ao conceito de biorrefinaria, onde a integração dos processos de produção de combustíveis e químicos é uma característica fundamental (BRIDGWATER, 2003).

2.2.3. Pirólise Rápida: A Maximização do Bio-Óleo

A crise do petróleo na década de 1970 estimulou o desenvolvimento de processos para a produção de combustíveis líquidos a partir de biomassa lignocelulósica. Isto conduziu ao desenvolvimento de diversas tecnologias de pirólise rápida, onde o rendimento em líquido pode alcançar até 75 % m/m. Neste processo, a biomassa é submetida a um rápido aquecimento da temperatura ambiente até 400-600 °C durante poucos segundos (0,5-3 s). O curto tempo de exposição da matéria orgânica ao calor resulta na aceleração de processos de transferência de massa e de calor, e de fenômenos de transição de fases (BRIDGWATER, 2012; VERMA *et al.*, 2011; CZERNIK E BRIDGWATER, 2004).

Na pirólise rápida, a biomassa se decompõe rapidamente para gerar vapores, aerossóis, gases não-condensáveis e carvão. Após resfriamento e condensação, um líquido homogêneo marrom escuro, denominado bio-óleo, é formado sendo que rendimentos elevados são favorecidos pelas seguintes condições de operação (BRIDGWATER, 2012):

- Elevada taxa de aquecimento e alta taxa de transferência de calor, requerendo, assim, partículas de biomassa suficientemente pequenas;

- Rígido controle de temperatura em torno de 500 °C para maximizar o rendimento de líquidos;
- Pequeno tempo de residência dos vapores quentes da pirólise, sendo tipicamente menor que 2 segundos para minimizar reações secundárias;
- Remoção rápida do carvão para reduzir o craqueamento dos vapores;
- Rápido resfriamento dos vapores da pirólise para obter o bio-óleo.

O rendimento e a composição do bio-óleo dependem da natureza da biomassa e das condições operacionais da pirólise. De acordo com AKHTAR E AMIN (2012), as variáveis operacionais que mais influenciam a produção do bio-óleo são a temperatura final da pirólise, a vazão do gás inerte, o tempo de residência, a taxa de aquecimento da biomassa, o tamanho de partícula e os teores de umidade e cinzas da biomassa. Além disso, outro aspecto que desempenha papel importante no processo de pirólise é o reator. Muitas pesquisas têm sido realizadas com o intuito de promover o desenvolvimento de diferentes configurações de reatores que satisfaçam requisitos relevantes ao processo tais como altas taxas de transferência de calor, separação dos sólidos e da fase gasosa, rápida condensação e autonomia energética. A Tabela 2.4 mostra os principais tipos de reatores empregados atualmente no processo de pirólise, sendo o leito fluidizado e o leito fluidizado circulante os mais promissores em escala comercial (VERMA *et al.*, 2011).

Tabela 2.4 – Comparação entre os reatores de pirólise da biomassa (adaptado de VERMA *et al.*, 2011).

Reator	Status (Unidades)	Rendimento bio-óleo (%)	Complexidade operacional	Tamanho de partícula	Vazão de gás inerte	Scale-up
Leito Fixo	Piloto (única) Laboratorial (múltiplas)	75	Média	Grande	Baixa	Difícil
Leito Fluidizado	Demonstração (múltiplas) Laboratorial (múltiplas)	75	Média	Pequena	Alta	Fácil
Leito Fluidizado Circulante	Piloto (múltiplas) Laboratorial (múltiplas)	75	Alta	Média	Alta	Difícil
Cone Rotativo	Demonstração (única)	70	Média	Média	Baixa	Médio
Ablativo	Piloto (única) Laboratorial (múltiplas)	75	Alta	Grande	Baixa	Difícil
Auger	Piloto (múltiplas) Laboratorial (múltiplas)	70	Baixa	Média	Baixa	Fácil
Vácuo	Piloto (única) Laboratorial (poucas)	60	Alta	Grande	Baixa	Difícil

O principal produto da pirólise rápida, o bio-óleo, é um líquido marrom escuro constituído de uma ampla variedade de compostos orgânicos derivados de reações de despolimerização e fragmentação dos três principais componentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. A sua composição específica depende da natureza da biomassa e das condições operacionais da pirólise (CZERNIK E BRIDGWATER, 2004).

O componente mais abundante no bio-óleo é a água (10-30 % em peso) e resulta da umidade original existente na biomassa e das reações de desidratação que ocorrem durante a pirólise. Sua presença contribui com efeitos positivos e negativos sobre as propriedades do bio-óleo. Se, por um lado, melhora as características de fluidez do produto, diminuindo a sua viscosidade, por outro lado, reduz o poder calorífico, ocasionando o aumento do atraso da ignição e, em alguns casos, a diminuição da taxa de combustão. Além da água, o bio-óleo contém uma vasta gama de compostos orgânicos, tais como aldeídos, cetonas, açúcares, ácidos carboxílicos, ésteres, furanos, guaiacóis, fenóis, entres outros (MORTENSEN *et al.*, 2011; CZERNIK E BRIDGWATER, 2004). A Tabela 2.5 apresenta a composição química do bio-óleo obtido por pirólise rápida do bagaço e da palha de cana-de-açúcar mostrando o quão complexa é a composição desse sistema.

Tabela 2.5 – Composição química do bio-óleo oriundo da pirólise do bagaço e da palha de cana-de-açúcar (adaptado de PATTIYA *et al.*, 2012).

Componentes	Porcentagem da Área do Pico Cromatográfico (%)	
	Bagaço de	Palha de
	Cana-de-Açúcar	Cana-de-Açúcar
2-Butanona	1,04	0,37
Ácido Fórmico	0,21	0,00
Ácido Acético	12,25	11,68
1-Hidroxi-2-Propanona	7,02	1,77
Tolueno	0,51	0,00
3-Hidroxi-2-Butanona	0,45	0,57
Ácido Propanóico	0,93	1,23

Continuação da Tabela 2.5

Ciclopentanona	0,78	0,42
1-Hidroxi-2-Butanona	1,22	1,43
3-Hidroxiopropanal	0,45	0,67
o-Xileno	0,29	0,00
3-Furaldeído	0,00	0,24
Furfural	0,21	4,73
Ciclohexanona	0,46	0,11
Estireno	0,19	0,22
3-Metil-Ciclopentanona	0,44	0,11
Ácido Butanóico	0,33	0,84
3-Metil-Furano	0,00	4,73
3-Furanometanol	1,75	1,03
1-(Acetiloxi)-2-Propanona	1,28	3,33
2-Metil-2-Ciclopenten-1-ona	2,17	0,00
1-(2-Furanil)-Etanona	0,00	0,52
Ácido Pentanóico	0,16	0,21
Benzaldeído	0,56	0,42
2,5-Hexenodiona	0,25	0,48
5-Metil-2-Furanocarboxaldeído	0,23	0,67
3-Metil-2-Ciclopenten-1-ona	2,29	2,24
Butirolactona	1,03	1,05
3-Metil-2-Hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona	3,26	6,54
2-Metil-Benzofurano	1,28	0,00
Fenol	6,47	5,66
2-Metoxi-Fenol	4,47	1,60
2-Metil-Fenol	2,61	2,12
Maltol	0,38	0,00
2,6-Dimetil-Fenol	1,31	1,66
2,5-Dimetil-Fenol	0,00	0,58
Naftaleno	0,59	0,00
5-(Hidroximetil)-2-Furanocarboxaldeído	0,00	0,00
4-Metil-Fenol	3,13	5,83

Continuação da Tabela 2.5

3-Metil-Fenol	2,41	0,00
2-Metoxi-4-Metil-Fenol	1,05	0,76

2-Etil-Fenol	2,21	0,00
2,3-Dimetil-Fenol	1,98	1,55
2,3,5-Trimetil-Fenol	0,31	0,19
3-Etil-Fenol	7,86	8,82
2,4-Dimetil-Fenol	0,62	0,48
4-Etil-2-Metoxi-Fenol	2,90	2,17
2,4,6- Trimetil-Fenol	0,35	0,35
2-Metoxi-4-Vinilfenol	4,74	4,74
1-Trideceno	0,61	0,61
Eugenol	0,69	0,69
2-Metoxi-4-Propil-Fenol	0,18	0,18
1,2-Benzenodiol	1,76	1,76
2,6-Dimetoxi-Fenol	3,16	3,16
2-Metoxi-4-(1-Propenil)-Fenol	0,46	0,46
4-Metil-1,2-Benzenodiol	0,22	0,22
4-(2-Propenil)-Fenol	0,59	0,59
(E)-2-Metoxi-4-(1-Propenil)-Fenol	1,96	1,96
Vanilina	1,14	1,14
Hidroquinona	1,52	1,52
2,6-Dimetoxi-4-(2-Propenil)-Fenol	0,81	0,81
1-(4-Hidroxi-3,5-Dimetoxifenil)-Etanona	0,18	0,18
Ácido n-Hexanóico	2,27	2,27

Em razão do alto teor de água, o bio-óleo pode ser considerado uma micro-emulsão, onde a fase contínua é uma solução aquosa dos produtos da decomposição da holocelulose (celulose e hemicelulose) que estabiliza a fase dispersa de lignina pirolisada através de mecanismos como as ligações de hidrogênio (BRIDGWATER, 2003).

Comparando o bio-óleo com o óleo cru, conforme mostrado na Tabela 2.6, é possível observar que além do elevado teor de água, o bio-óleo contém uma quantidade expressiva de oxigênio. Essas características acarretam na redução do poder calorífico do óleo de origem pirolítica. Além disso, os compostos oxigenados comprometem a homogeneidade e a viscosidade do bio-óleo, além de serem responsáveis pelo aumento da sua acidez.

Tabela 2.6 – Comparação entre as propriedades do bio-óleo e do óleo cru (adaptado de MORTENSEN *et al.*, 2011).

	Bio-Óleo	Óleo Cru
Teor de Água (%m/m)	15 – 30	0,1
pH	2,8 – 3,8	–
ρ (kg/L)	1,05 – 1,25	0,86
$\mu_{50^\circ\text{C}}$ (cP)	4 – 100	180
Poder Calorífico (MJ/kg)	16 – 19	44
C (%m/m)	55 – 65	83 – 86
O (%m/m)	28 – 40	<1
H (%m/m)	5 – 7	11 – 14
S (%m/m)	< 0,05	< 4
N (%m/m)	< 0,4	< 1
Cinzas (%m/m)	< 0,2	0,1

Outro problema do bio-óleo está relacionado à sua instabilidade química decorrente da presença de compostos orgânicos reativos e que afetam diretamente a viscosidade, poder calorífico e densidade. Uma suposição é de que as ligações duplas existentes em muitos dos compostos presentes no bio-óleo são ativas na polimerização em presença de ar. Ademais, cetonas, aldeídos e ácidos orgânicos podem reagir para formar éteres, acetáis e hemiacetáis, conduzindo a um aumento da massa molecular média, da viscosidade e do teor de água do bio-óleo. Dessa forma, a qualidade do bio-óleo pode ser prejudicada pelo tempo de armazenagem, levando a uma inevitável separação de fases (MORTENSEN *et al.*, 2011).

O bio-óleo apresenta muitas outras características particulares que necessitam ser conhecidas para algumas de suas aplicações. A Tabela 2.7 lista as principais características do bio-óleo, assim como suas causas e efeitos.

Tabela 2.7 – Características do bio-óleo (adaptado de BRIDGWATER, 2012).

CARACTERÍSTICAS	CAUSAS	EFEITOS
Acidez	Ácidos orgânicos provenientes da degradação da biomassa	Corrosão de vasos e tubulações
Envelhecimento	Continuação das reações secundárias, incluindo polimerização	Acelera o aumento da viscosidade a partir de reações secundárias, tais como

		condensação; Separação de fases potencial
Metais alcalinos	Elevado teor de cinzas na alimentação de biomassa; Separação incompleta dos sólidos	Envenenamento do catalisador; Deposição de sólidos na combustão; Erosão e corrosão; Formação de escória; Danos às turbinas
Carvão	Separação incompleta dos sólidos no processo	Envelhecimento do óleo; Sedimentação; Bloqueio de filtros e catalisadores; Obstrução da injeção de motores; Envenenamento em função dos metais alcalinos
Cloro	Contaminante da biomassa	Envenenamento dos catalisadores no beneficiamento do bio-óleo
Cor	Craqueamento da biomassa	Descoloração de alguns produtos, tais como resinas
Contaminação na alimentação	Colheita mal praticada	Contaminantes do solo atuam como catalisadores e pode aumentar o teor de particulados
Baixa razão H/C	Biomassa tem baixa razão H/C	Beneficiamento a hidrocarbonetos é mais difícil
Incompatibilidade de materiais	Compostos fenólicos e aromáticos	Destruição de vedações e gaxetas
Baixa miscibilidade com hidrocarbonetos	Natureza altamente oxigenada do bio-óleo	Não mistura com outros hidrocarbonetos, tornando a integração com a refinaria mais difícil
Nitrogênio	Contaminante da biomassa; Elevado teor de nitrogênio na alimentação de biomassa (por exemplo: nitrogênio presente nas proteínas)	Cheiro desagradável; Envenenamento dos catalisadores no beneficiamento do bio-óleo; Emissão de NOx na combustão
Alto teor de oxigenados	Composição da biomassa	Baixa estabilidade; Não é miscível em hidrocarbonetos
Odor	Aldeídos e outros orgânicos voláteis, muitos provenientes da hemicelulose	Apesar de não ser tóxico, o cheiro é desagradável

Continuação da Tabela 2.7

Separação de fases	Alto teor de água na alimentação; Alto teor de cinzas na alimentação; Má separação do carvão	Separação total e parcial de fases; Formação de camadas; Inconsistência no armazenamento, manipulação e processamento
--------------------	--	---

Sólidos	Ver também carvão; Particulados provenientes do reator, tais como areia, e de contaminação da alimentação	Sedimentação; Erosão e corrosão; Bloqueio
Estrutura	A estrutura única é causada pela rápida despolimerização e rápido resfriamento dos vapores e aerossóis	Susceptível ao envelhecimento, levando ao aumento da viscosidade e a separação de fases
Enxofre	Contaminante da biomassa	Envenenamento dos catalisadores no beneficiamento do bio-óleo;
Sensibilidade térmica	Reações incompletas	Decomposição irreversível de líquido em duas fases acima de 100 °C; Aumento irreversível da viscosidade acima de 60 °C; Separação de fases potencial acima de 60 °C
Toxicidade	Produtos da degradação da biomassa	Toxicidade humana existe, porém é pequena; Eco-toxicidade é insignificante
Viscosidade	Composição química do bio-óleo	Bastante elevado e variável com o tempo; Maior influência da temperatura do que dos hidrocarbonetos
Teor de água	Reações de pirólise; Água presente na alimentação	Efeito complexo na viscosidade e estabilidade; Aumento do teor de água diminui o poder calorífico, densidade, estabilidade e aumenta o pH;

Tendo em vista as principais características apresentadas pelo o bio-óleo, como mostrado na Tabela 2.7, é possível constatar que sua qualidade é desfavorecida pela presença dos compostos oxigenados. Por esse motivo, o beneficiamento do bio-óleo objetivando a remoção de oxigênio é importante de modo a se obter um produto líquido com especificações químicas e físicas desejáveis para uso em uma ampla variedade de aplicações.

2.2.4. Rotas de Decomposição da Biomassa para Produção de Bio-Óleo

Como mencionado na seção anterior, o bio-óleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos oxigenados provenientes das reações de decomposição dos três principais componentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. Dessa forma, a

determinação da sua composição química e das rotas reacionais de síntese são etapas essenciais requeridas para melhorar a qualidade do produto líquido final e otimizar os parâmetros operacionais da pirólise (GREENHALF *et al.*, 2012).

Celulose, hemicelulose e lignina apresentam comportamentos térmicos e rotas de decomposição bastante distintas. A hemicelulose é o componente mais reativo e de acordo com YANG *et al.* (2007), a decomposição da hemicelulose ocorre de forma mais significativa entre 220 e 315 °C. Através de estudos de TGA, observou-se que a taxa máxima de perda de massa foi de 0,95 % m/m °C⁻¹ a 268 °C, restando ainda 20 % m/m de resíduos sólidos a 900 °C. Já para a pirólise da celulose, os autores notaram que a mesma ocorre em uma faixa de temperatura mais elevada (315 – 400 °C) devido à sua estrutura parcialmente cristalina, com taxa máxima de perda de massa de 2,84 % m/m °C⁻¹ a 355 °C. Em temperaturas acima de 400 °C quase toda celulose já se encontra pirolisada, restando apenas 6,5 % m/m de resíduos sólidos. Dentre os três componentes, a lignina é o que apresenta maior dificuldade de decomposição sendo que sua degradação ocorre lentamente em uma ampla faixa de temperatura (160 – 900 °C) e com uma taxa muito baixa de perda de massa, sendo menor que 0,14 % m/m °C⁻¹. No que diz respeito aos produtos da decomposição térmica desses componentes, a Tabela 2.8 apresenta os principais grupos de compostos.

Tabela 2.8 – Produtos da decomposição térmica da celulose, hemicelulose e lignina (adaptado de GREENHALF *et al.*, 2012).

Componentes	Principais Produtos
Celulose	(1) Voláteis leves (CO, CO ₂ , metanol, acetaldeído, hidroxiacetaldeído); (2) Anidroglicopiranoose (1,6-anidro-β-D-glucopiranoose); (3) Anidroglucofuranose (1,6-anidro-β-D-glucofuranose); (4) Dianidroglucopironose (1,4:3,6-dianidro-α-D-glucopiranoose); (5) Furanos ((2H)-furan-3-ona e 5-hidroximetil-3-furaldeído); (6) Outros produtos (principalmente piranos).
Continuação da Tabela 2.8	
Hemicelulose	(1) Voláteis leves; (2) Anidroglucopiranoose; (3) Outros anidroglicoses; (4) Outros anidrohexasoses; (5) Levoglucosanona; (6) Furanos e (7) Outros.
Lignina	(1) Voláteis leves; (2) Catecóis; (3) Vanilinas; (4) Outros guaiacóis; (5)

Propil-guaiacóis; (6) Outros fenóis; (7) Hidrocarbonetos aromáticos e (8) Outros.

A compreensão da decomposição térmica da celulose é de fundamental importância uma vez que ela é o componente mais abundante na biomassa. O comportamento de pirólise deste componente foi estudado por muitos grupos de pesquisa e diversos modelos já foram desenvolvidos. O primeiro modelo relevante foi proposto em 1979 por BRADBURY *et al.* (APUD LÉDÉ, 2012) e é tradicionalmente chamado de modelo de Broido-Shafizadeh. Esse modelo propõe que a celulose é inicialmente decomposta em celulose ativa, que consiste na celulose com menor grau de polimerização sem que ocasione perda de massa. Em seguida, esta é degradada em compostos voláteis (principalmente levoglucosana) ou carvão e gases, através de duas reações competitivas de primeira ordem (Figura 2.9). MOK E ANTAL (1983) detalharam as rotas reacionais secundárias do modelo de Broido-Shafizadeh, como pode ser observado na Figura 2.10.

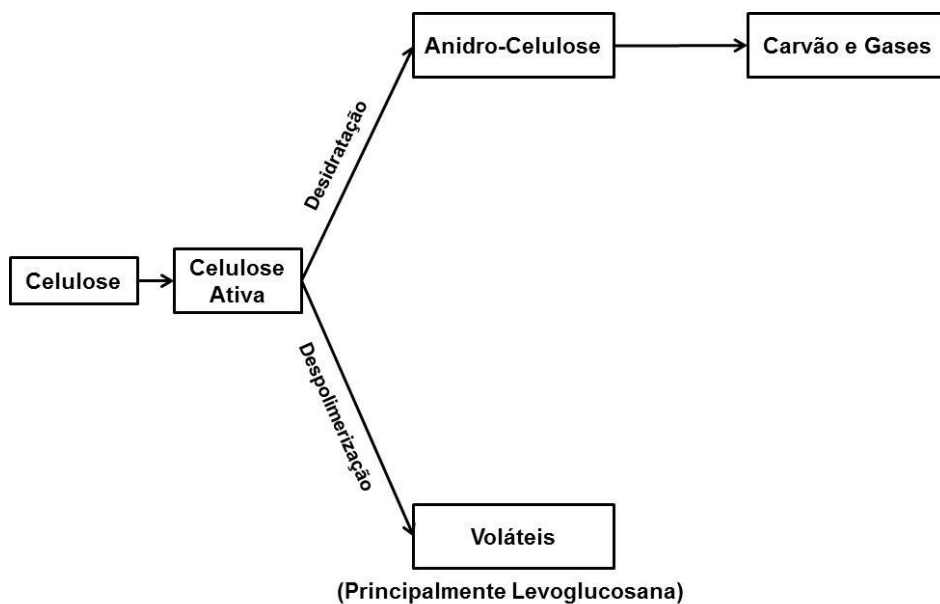


Figura 2.9 – Modelo de Broido-Shafizadeh (adaptado de MOK E ANTAL, 1983).

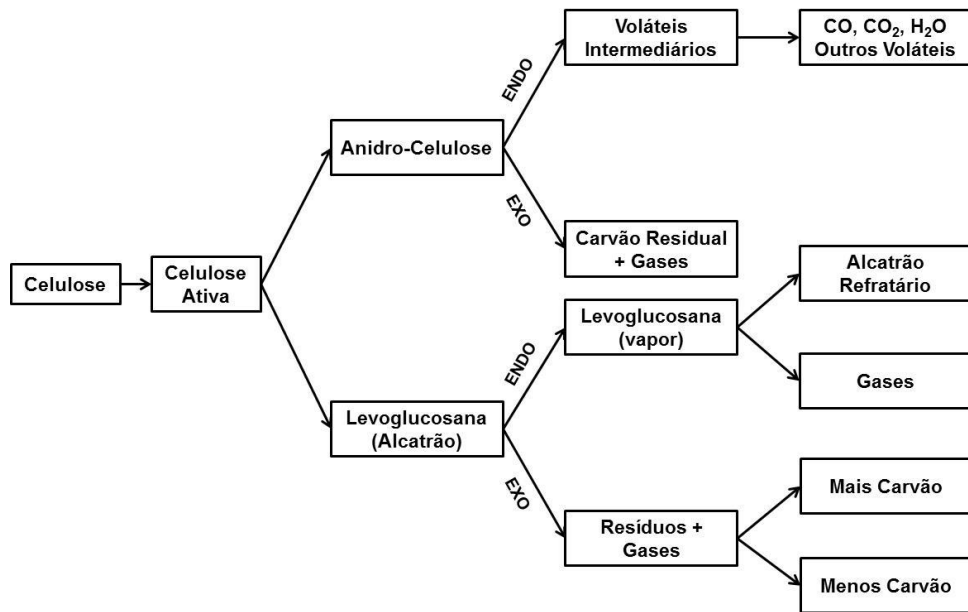


Figura 2.10 – Esquema de decomposição da celulose proposto por MOK E ANTAL (1983).

SHEN E GU (2009) propuseram que a levoglucosana e voláteis de baixo peso molecular são formados diretamente a partir da celulose (Figura 2.11). Além disso, foi sugerido que os açúcares anidros (tal como a levoglucosana) podem se decompor, através de reações secundárias, em voláteis leves, como por exemplo 5-hidroximetilfurfural, furfural, hidroxiacetaldeídos, hidroxialdeídos e outros (Figura 2.12). KOWAMOTO *et al.* (2003) concluíram que a levoglucosana é o primeiro produto formado a partir da decomposição direta da celulose e que, na sequência, pode ser degradada em voláteis de baixo peso molecular ou repolimerizada, formando carvão após a carbonização do polissacarídeo. Por outro lado, PATWARDHAN *et al.* (2009) determinaram que a levoglucosana e outros voláteis de baixo peso molecular são formados através de reações competitivas que envolvem a celulose ao invés de reações sequenciais durante a sua pirólise.

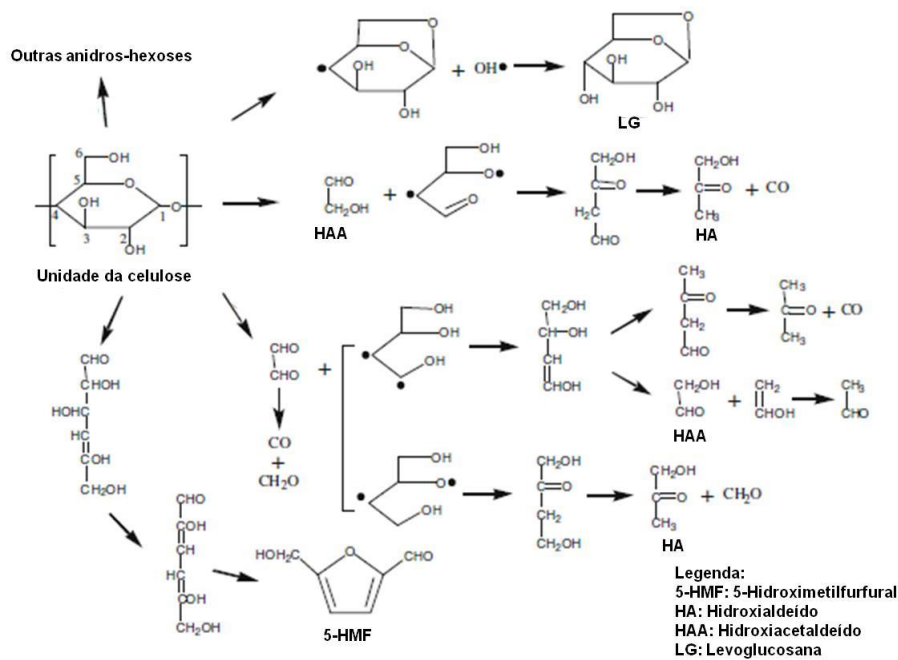


Figura 2.11 – Rota reacional para a decomposição direta da celulose proposta por SHEN E GU (2009).

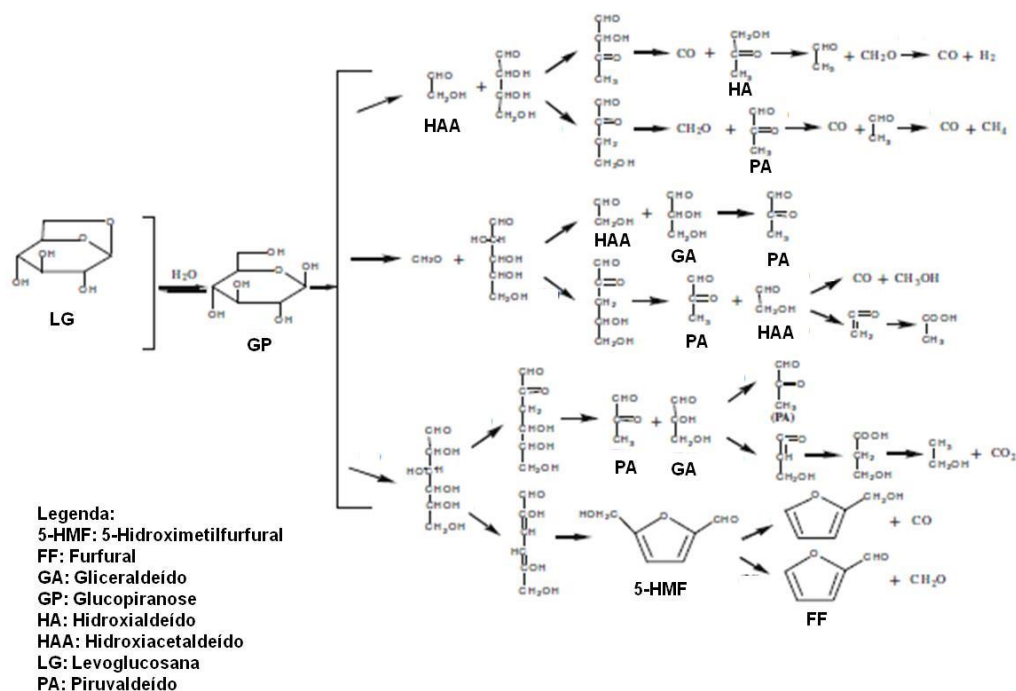


Figura 2.12 – Rota reacional para a decomposição secundária de anidro-açúcares, especialmente a levoglucosana, proposta por SHEN E GU (2009).

Como pode ser visto, muitas rotas de decomposição da celulose já foram propostas, porém é de consenso geral que a levoglucosana é o primeiro e principal composto produzido neste processo. Sua formação consiste na quebra da ligação 1-4 glicosídica do polímero de celulose seguida de um rearranjo intramolecular da unidade monomérica. A decomposição da hemicelulose durante a pirólise da biomassa ocorre de maneira análoga à da celulose.

A decomposição da lignina ocorre em temperaturas mais elevadas e produz uma gama de compostos fenólicos em razão da sua própria estrutura molecular. A Figura 2.13 mostra os produtos da degradação primária e secundária da lignina durante a pirólise. Segundo GREENHALF *et al.* (2012), o guaiacol é o intermediário chave para a produção do catecol, p-cresol e fenol e pode ser formado diretamente da decomposição da lignina ou a partir de um produto primário da degradação da mesma, como por exemplo o eugenol e o siringaldeído.

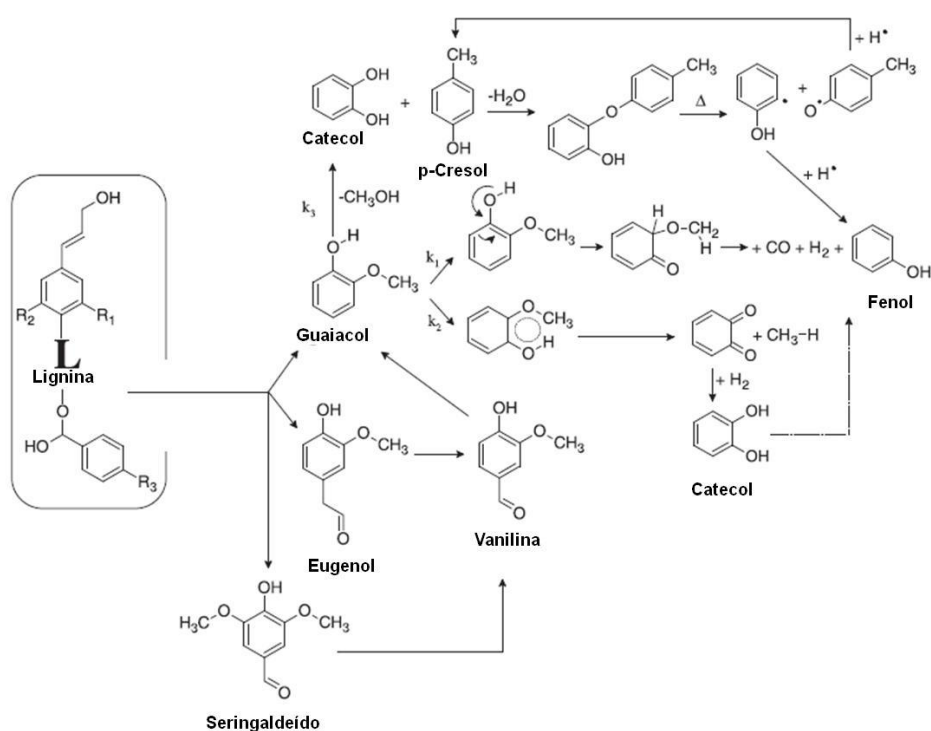


Figura 2.13 – Produtos da decomposição pirólítica da lignina (adaptado de GREENHALF *et al.*, 2012).

2.3. Influência dos Parâmetros Operacionais na Produção do Bio-óleo

2.3.1. Parâmetros Operacionais da Pirólise

Conforme foi apresentado na seção anterior, muitos fatores afetam a natureza dos produtos formados durante a pirólise. Dessa maneira, é importante investigar os efeitos das variáveis operacionais da reação nas respostas dos rendimentos visando a maximização da produção de bio-óleo. Segundo trabalho recentemente publicado por AKHTAR E AMIN (2012), os principais parâmetros de operação da pirólise são:

- **Temperatura:** A sua função fundamental é fornecer o calor necessário para decompor a estrutura química da biomassa. A baixas temperaturas, a degradação ocorre principalmente em regiões que possuem heteroátomos, resultando na produção de alcatrões pesados. Já a elevadas temperaturas ocorre uma fragmentação expressiva do material ligno-celulósico, causando uma alta desordem molecular que resulta na produção de diversos compostos. Neste caso, reações primárias e secundárias modificam a composição dos produtos, de modo que o ajuste da temperatura de reação para otimizar a decomposição secundária é essencial a fim de se obter altos rendimentos em líquido;
- **Tamanho de partícula da biomassa:** A biomassa é um mau condutor de calor e, frequentemente, apresenta dificuldades de transferi-lo durante a pirólise. Por esse motivo, a influência do tamanho de partícula é considerada relevante nos rendimentos e nas propriedades do bio-óleo produzido, assim como na minimização dos problemas de transferência de calor. Não é possível generalizar sobre um tamanho de partícula médio ideal, pois este depende do tipo de biomassa e da configuração do reator. Assim sendo, cada sistema de pirólise deve sofrer uma investigação particular sobre a melhor distribuição de tamanho de partícula, visando o equilíbrio entre a maximização da produção de bio-óleo e os custos de moagem;
- **Tempo de residência do vapor:** Nas condições de pirólise, os vapores são susceptíveis a decomposições secundárias ou a reações de repolimerização. Isto posto, o tempo de residência dos vapores desempenha papel importante não só nos

rendimentos dos produtos, mas também na composição e qualidade do bio-óleo. Tempos de residência curtos são indicados para a obtenção de altos rendimentos de bio-óleo. Contudo, nesta condição permanece a dúvida sobre a conversão completa da biomassa, já que há a dificuldade de transferência de calor;

- Taxa de aquecimento da biomassa: Este parâmetro define o tipo de decomposição dos produtos. Altas taxas de aquecimento são desejáveis, já que reduzem as limitações de transferência de massa e de calor, levando a uma rápida fragmentação da biomassa. Deste modo, a abundância em voláteis aumenta, minimizando, assim, o tempo disponível para reações secundárias como de craqueamento do alcatrão ou de repolimerização;
- Vazão do gás de arraste: A função desta variável é reduzir o tempo de residência dos vapores quentes da pirólise carregando-os para fora da zona de reação rapidamente e, conseqüentemente, evitando reações secundárias. Entretanto, vazões muito altas podem arrastar os vapores para fora do sistema sem que tenham sofrido efetiva condensação, diminuindo o rendimento em óleo e aumentando a fração gasosa;
- Natureza da biomassa: A biomassa é composta por celulose, hemicelulose, lignina e uma pequena fração de matéria inorgânica, e a razão entre esses componentes varia com o seu tipo e sua origem. A facilidade de decomposição entre os três maiores constituinte é atribuída à estabilidade térmica de cada estrutura. Logo, diante do que já foi exposto sobre esses componentes, a celulose e a hemicelulose produzem maiores rendimentos em bio-óleo do que a lignina;
- Teor de cinzas da biomassa: A composição do material mineral presente nas cinzas é um importante parâmetro para a ocorrência de reações secundárias de pirólise e influencia a reatividade do carvão. Em geral, a matéria mineral reduz o rendimento em óleo e favorece a formação de gás e carvão devido a sua atuação catalítica. Assim sendo, a remoção destes elementos por meio de um tratamento prévio da biomassa desempenha um papel estratégico visando a maximização do bio-óleo;

- Teor de umidade inicial da biomassa: A umidade inicial influencia o comportamento pirolítico da biomassa e as propriedades físico-químicas do bio-óleo (como visto na seção 2.2.3). Durante a pirólise, o calor é utilizado não só para a evaporação endotérmica da umidade, mas também para as reações de decomposição da biomassa. Portanto, a vantagem de se ter a biomassa com baixo teor de umidade está relacionada à menor quantidade de energia requerida para a evaporação e uma melhor qualidade do bio-óleo.

2.3.2. Efeito da Variação dos Parâmetros Operacionais sobre o Rendimento dos Produtos da Pirólise

Muitos estudos relativos à pirólise de biomassa foram realizados variando, principalmente, a natureza e o tamanho de partícula da biomassa, a temperatura de pirólise, a taxa de aquecimento e a vazão do gás de arraste empregado, com o objetivo de alcançar o maior rendimento em bio-óleo em um determinado sistema.

DEMIRAL e SENSÖZ (2006) empregaram um reator de leito fixo na investigação da pirólise do bagaço de avelã para determinar os efeitos de algumas variáveis operacionais sobre os rendimentos dos produtos de reação. Os parâmetros avaliados foram temperatura de pirólise, taxa de aquecimento, tamanho de partícula da biomassa e vazão do gás de arraste, sendo variados nas faixas entre 350-550 °C, 10 e 50 °C min⁻¹, 0,224-1,800 mm e 50-200 mL min⁻¹, respectivamente. Nas várias condições operacionais empregadas, os rendimentos obtidos para o carvão, líquidos e gases oscilaram entre 26 e 35 % m/m, 23 e 34,40 % m/m, e 25 e 32 % m/m, respectivamente. O rendimento máximo de bio-óleo de 34,40 %m/m foi alcançado na temperatura de 500 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, tamanho de partícula entre 0,425 e 0,600 mm e vazão do gás de arraste de 150 mL min⁻¹.

TSAI *et al.* (2007) estudaram a pirólise rápida da casca de arroz empregando um reator de leito fixo. Rendimentos de bio-óleo acima de 40 % m/m foram obtidos em experimentos conduzidos a temperaturas finais de pirólise superiores a 500 °C, taxas de aquecimento superiores a 200 °C min⁻¹ para tempos de residência maiores que 2 minutos e tamanho de partícula menor que 0,500 mm. Entretanto, os diferentes tamanhos de partícula avaliados apresentaram variações de até 10 % m/m no rendimento em óleo, sugerindo que as limitações a transferência de massa e de calor são

influenciadas por partículas maiores. A caracterização química do bio-óleo revelou que o mesmo apresentava composição variada, possuindo principalmente compostos aromáticos e oxigenados como ácidos carboxílicos, cetonas e furanos. O componente presente em maior quantidade foi o ácido acético, que apresentou 18,5 % em área do pico cromatográfico. Além disso, as famílias de furanos e aromáticos mostraram áreas próximas a 26 % e 35 % da área total respectivamente.

HEO et al. (2010), utilizaram a mesma biomassa, porém a pirólise foi realizada em um reator de leito fluidizado. Os parâmetros reacionais estudados foram temperatura final de pirólise (400, 450, 500 e 550 °C), vazão/tipo de gás fluidizante (3, 4 e 5 L min⁻¹ /nitrogênio puro e gás produzido durante a pirólise) e taxa de alimentação da biomassa (1,5 e 2,5 g min⁻¹). A temperatura ótima de pirólise para a produção de bio-óleo foi entre 400 e 450 °C. Altas vazões de gás fluidizante e de alimentação da biomassa favoreceram a formação do bio-óleo, no entanto essas variáveis não apresentaram efeitos significativos sobre o seu rendimento. O uso do gás produzido durante a pirólise como agente fluidizante foi mais efetivo do que o uso de N₂ puro na produção do óleo, conduzindo a um rendimento superior a 60 % m/m, como pode ser observado na Figura 2.14. Com exceção da temperatura de pirólise, as outras condições não afetaram significativamente as características químicas do bio-óleo. Somente a 550 °C, por exemplo, foram formados hidrocarbonetos aromáticos, sugerindo que nesta temperatura ocorrem as reações de craqueamento da lignina.

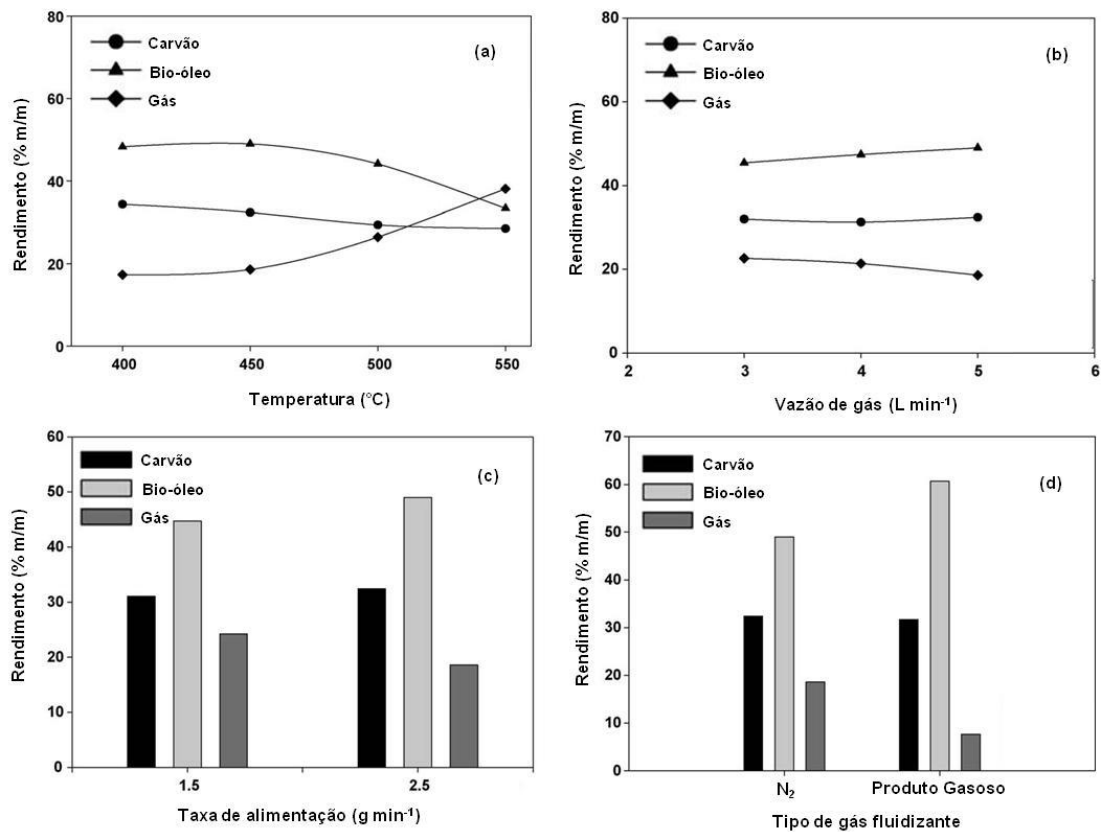


Figura 2.14 – Distribuição dos produtos da pirólise sob diferentes temperaturas, vazão de gás de 5 L min⁻¹, taxa de alimentação de 2,5 g min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio (a); diferentes vazões de gás, temperatura de pirólise de 450 °C, taxa de alimentação de 2,5 g min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio (b); diferentes taxas de alimentação, temperatura de pirólise de 450 °C, vazão de gás de 5 L min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio (c); diferentes tipos de gás fluidizante, temperatura de pirólise de 450 °C, vazão de gás de 5 L min⁻¹ e taxa de alimentação de 2,5 g min⁻¹(d) (adaptado de HEO *et al.*, 2010).

PATTIYA (2011) estudou a pirólise do talo e do rizoma de mandioca empregando um reator de leito fluidizado com o objetivo de investigar os rendimentos e as propriedades dos produtos da pirólise, assim como identificar a melhor temperatura para obter o maior conteúdo em orgânicos no bio-óleo. Os resultados mostraram que os rendimentos máximos em líquido para o talo e o rizoma de mandioca foram 62 % m/m e 65 % m/m, sendo o teor em orgânicos de 46 % m/m e 50 % m/m, respectivamente. As temperaturas de pirólise que apresentaram rendimentos mais altos na produção de bio-óleo foram entre 475-510 °C. Os principais gases formados durante a reação em ordem decrescente de volume produzido foram CO₂, CO, CH₄ e H₂. Além disso, foram gerados

alguns hidrocarbonetos em quantidades inferiores a 1,20 % (v/v), tais como etano, eteno, propano e propeno.

Em outro trabalho, PATTIYA *et al.* (2012) conduziram a pirólise do talo e do rizoma de mandioca em um reator de queda livre de modo a avaliar os efeitos da temperatura final, temperatura de condensação, vazão de gás de arraste e tempo de reação sobre o rendimento dos produtos da pirólise e assim poder determinar a condição que maximizasse o rendimento de bio-óleo. Um rendimento de, aproximadamente, 70 % m/m de bio-óleo foi alcançado para a temperatura de 450 °C. Além disso, a temperatura de condensação e a vazão mínima para se obter esse rendimento em líquido foram 10 °C e 1,5 L min⁻¹, respectivamente.

Tabela 2.9 – Comparação das propriedades do bio-óleo produzido em condições operacionais de rendimento máximo e utilizando reatores distintos.

Propriedades do bio-óleo	PATTIYA, (2011)		PATTIYA <i>et al.</i> , (2012)	
	Talo	Rizoma	Talo	Rizoma
Composição elementar				
C	51,54 ^a	53,09 ^a	47,0 ^b	59,4 ^b
H	4,62 ^a	7,27 ^a	6,2 ^b	7,7 ^b
N	0,69 ^a	0,81 ^a	1,2 ^b	2,0 ^b
O	43,05 ^a	38,59 ^a	44,7 ^b	29,8 ^b
Cinzas	0,11 ^a	0,23 ^a	0,9 ^b	1,1 ^b
Poder Calorífico (como produzido)				
PCS	12,70	15,80	19,0	26,7
PCI	11,22	13,94	15,7	21,4
pH	3,04	3,26	3,3	3,5

^a Composição elementar em base seca

^b Composição elementar como produzido

A caracterização das propriedades do bio-óleo, apresentada na Tabela 2.9, mostrou que o valor do poder calorífico, calculado a partir da composição elementar, é influenciado pelo tipo de reator empregado. O bio-óleo produzido a partir de rizoma de mandioca exibiu melhor qualidade nos dois trabalhos citados devido ao menor teor de

compostos oxigenados, possuindo valor calorífico superior, especialmente, para o bio-óleo gerado no reator de queda livre.

GREENHALF *et al.* (2012) estudaram a pirólise sequencial de casca de salgueiro de modo a poder determinar a composição dos produtos em função da temperatura. Em um experimento típico a amostra a ser pirolisada foi submetida a um aumento gradual de temperatura (320, 350, 370, 390, 405, 420, 435 e 520 °C) sendo os vapores analisados em um sistema GC/MS acoplado ao pirolisador CDS 5200. Através da variação da taxa de aquecimento (25 ou 1500 °C min⁻¹) simularam a pirólise lenta ou rápida de modo a verificar a natureza dos compostos formados e assim poder inferir a influência dessa variável sobre o bio-óleo formado.

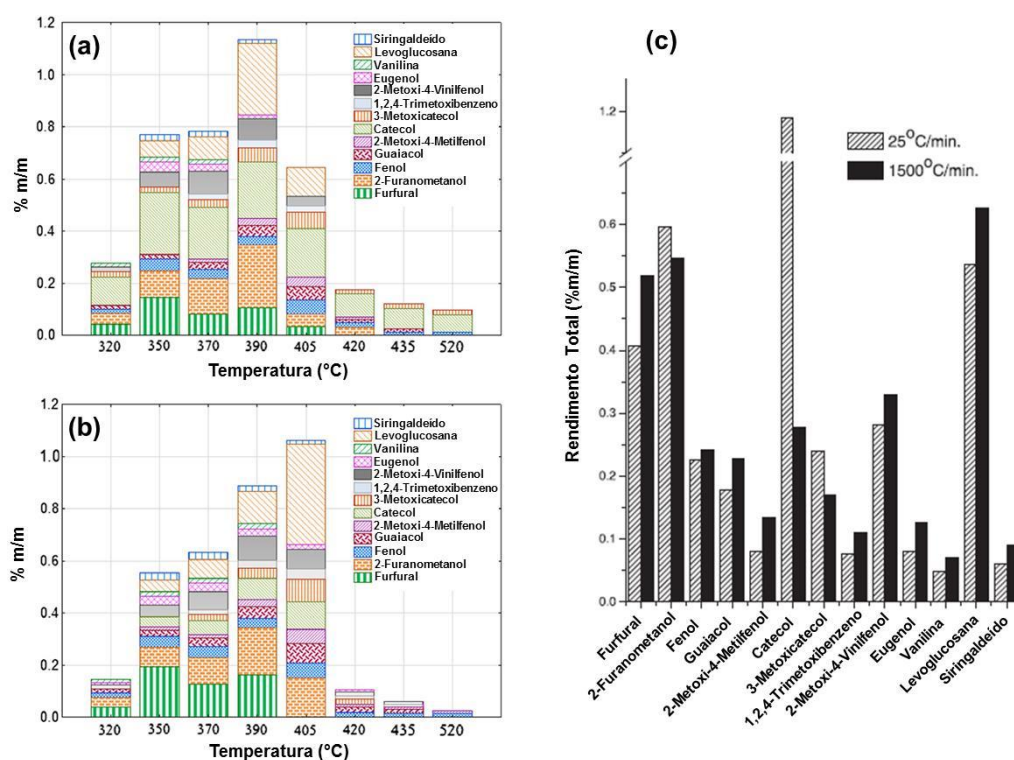


Figura 2.15 – Comparação entre as áreas dos picos relativos aos compostos produzidos na faixa entre 320 e 520 °C em duas taxas de aquecimento de 25 °C min⁻¹ (a) e 1500 °C min⁻¹ (b); Rendimento total dos compostos identificados (c) (adaptado de GREENHALF *et al.*, 2012)

A análise dos resultados da pirólise sequencial usando duas taxas de aquecimento mostrou a influência desta variável sobre a quantidade e distribuição dos principais produtos formados, como visto na Figura 2.15 (a) e (b). Observou-se que a variável taxa de aquecimento conduz a padrões diferentes de decomposição da

biomassa, resultando em distribuições distintas de produtos em cada temperatura. A mesma conclusão pode ser notada na Figura 2.15 (c) através do rendimento global de cada composto identificado. Assim, pode-se assumir que a combinação específica entre uma temperatura de pirólise e uma taxa de aquecimento aumenta a possibilidade de se obter compostos químicos de alto valor agregado.

Analisando os trabalhos citados, observa-se que a temperatura é o parâmetro que mais influencia a composição e os rendimentos da pirólise da biomassa. Temperaturas entre 450 e 550 °C maximizam a quantidade de bio-óleo produzido. Outro fator importante é o tipo de reator utilizado, uma vez que quando a pirólise de uma mesma biomassa é efetuada empregando diferentes reatores, o rendimento de bio-óleo é distinto. Além disso, a taxa de aquecimento, tamanho de partícula e vazão do gás de arraste são parâmetros igualmente estudados, porém não tem uma influência tão significativa sobre o rendimento de bio-óleo quanto a temperatura ou o tipo de reator.

2.4. Beneficiamento do Bio-óleo

Conforme apresentado na seção 2.2.3, o bio-óleo apresenta qualidade inferior aos combustíveis fósseis devido à presença de uma ampla variedade de compostos oxigenados que resultam em características indesejáveis. Por esta razão, o beneficiamento do bio-óleo torna-se necessário para que suas propriedades se adequem as especificações vigentes, podendo, dessa maneira, ser usado como combustível.

2.4.1. Métodos de Beneficiamento do Bio-óleo

Os métodos para melhorar a qualidade do bio-óleo podem ser categorizados nas seguintes rotas de beneficiamento: físico (filtração, emulsificação e adição de solvente), catalítico e químico (que engloba os processos não-físicos e não-catalíticos) (PARK *et al.*, 2011). A Tabela 2.10 apresenta uma breve descrição dos principais processos de beneficiamento do bio-óleo que têm sido estudados na literatura.

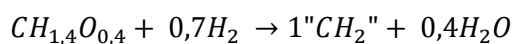
Tabela 2.10 – Descrição breve das principais técnicas de beneficiamento do bio-óleo (XIU E SHAHBAZI, 2012).

MÉTODOS DE BENEFICIAMENTO	CONDIÇÕES DE TRATAMENTO/ REQUISITOS	MECANISMOS DE REAÇÃO/ DESCRIÇÃO DO PROCESSO	PRÓS	CONTRAS
Hidrotratamento/ Hidrorrefino	Condições brandas (~500°C/baixa pressão), químicos necessários: H ₂ /CO, catalisador (ex: CoMo, NiMo)	Hidrogenação sem craqueamento simultâneo (eliminação de N, O e S como NH ₃ , H ₂ O e H ₂ S)	Rota barata e já comercializada	Elevado coqueamento e qualidade inferior dos combustíveis obtidos
Hidrocraqueamento/ Hidrogenólise/ Craqueamento catalítico	Condições Severas (>350°C, 100-2000 psi) químicos necessários: H ₂ /CO, solventes doadores, catalisador (ex: Ni/Al ₂ O ₃ -TiO ₂)	Hidrogenação de com craqueamento simultâneo Destrutiva (resulta em produtos de baixo peso molecular)	Produz grande quantidade de compostos leves	Obstrução de reatores, alto custo do processo, desativação de catalisadores, equipamentos complexos
Fluido sub-/super-crítico	Condições brandas, e uso de solventes orgânicos como álcool, acetona, acetato de etila e glicerol	Mecanismo baseado nas propriedades de transporte: difusividade semelhante à de gás e viscosidade semelhante à de líquido, por isso dissolve compostos não solúveis nas fases gasosa e líquida do solvente	Maior rendimento de óleo, melhor qualidade do combustível (menor teor de oxigênio e baixa viscosidade)	Alto custo do solvente
Adição de solvente (adição direta ou esterificação do óleo com álcool e catalisadores ácidos)	Condições brandas e uso de solventes polares como água, metanol, etanol e furfural	Reduz a viscosidade por 3 mecanismos: (1) diluição física (2) diluição molecular (3) reações químicas de esterificação e acetilação.	Técnica mais prática (simples, baixo custo de alguns solventes e garante efeitos benéficos as propriedades do bio-óleo)	Mecanismo de adição do solvente ainda não é compreendido
Emulsificação/ Emulsão	Condições intermediárias e uso de surfactantes.	Combina diretamente com o diesel através do uso de surfactantes que torna o bio-óleo miscível em diesel	Simples, baixa corrosividade	Processo requer alta energia para a produção
Reforma a vapor	Elevadas temperaturas (800-900°C) e uso de catalisadores	Reforma a vapor catalítica + reação de deslocamento gás-água	Produz H ₂ como fonte de energia limpa	Processo complicado que requer reatores estáveis, confiáveis e desenvolvidos
Extração química do bio-óleo	Condições brandas	Extração por solvente ou modificação química	Extração de químicos de alto valor agregado	Ainda é necessário o baixo custo de separação e técnicas de refino

Dentre os métodos existentes, o beneficiamento catalítico fornece melhora significativa no bio-óleo, promovendo desde a sua simples estabilização até a produção de combustíveis de alta qualidade. A eliminação do oxigênio das moléculas orgânicas de bio-óleo é um aspecto inquestionável na transformação do mesmo em combustível convencional, tornando-o comercialmente aceitável e economicamente atraente. Assim, os principais processos de desoxigenação são a hidrodessoxigenação do bio-óleo e o craqueamento catalítico dos vapores da pirólise (PARK *et al.*, 2011; FRENCH E CZERNIK, 2010).

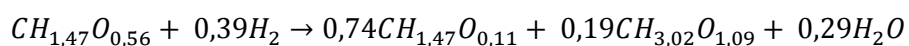
Na hidrodessoxigenação (HDO) do bio-óleo, o oxigênio é eliminado sob a forma de água através da reação com o hidrogênio. O processo envolve um conjunto de reações, incluindo decarbonilação, descarboxilação, craqueamento, hidrocraqueamento, hidrogenação e hidrodessoxigenação, sendo a última a mais relevante. O HDO emprega temperaturas moderadas, entre 250 e 450 °C, e elevadas pressões, entre 75 e 300 bar, que asseguram a solubilidade do H₂ no bio-óleo. Além disso, é necessário uma fonte externa ou suprimento *in situ* de hidrogênio molecular (BRIDGWATER, 2012; BULUSHEV E ROSS, 2011; MORTENSEN *et al.*, 2011).

A reação de hidrodessoxigenação pode ser generalizada de acordo com a seguinte equação:



onde a composição elementar do bio-óleo é fundamentada na Tabela 2.6 e normalizada para o carbono, e o termo CH₂ representa um hidrocarboneto inespecífico. Ao final da reação conceitual são formadas duas fases: uma orgânica e a outra aquosa. A hidrodessoxigenação completa, baseada na equação acima, produz hidrocarbonetos com rendimento estequiométrico máximo de 56-58% m/m de bio-óleo (MORTENSEN *et al.*, 2011).

Entretanto, a desoxigenação completa é raramente alcançada devido às inúmeras reações que ocorrem durante o processo. Assim, gera-se um produto com teor residual de oxigênio (MORTENSEN *et al.*, 2011). VENDERBOSCH *et al.* (2010) descreveram a estequiometria de um determinado experimento normalizado em relação a alimentação de carbono como:

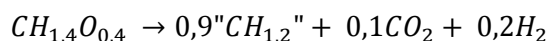


O termo $CH_{1,47}O_{0,11}$ representa a fase orgânica, enquanto que $CH_{3,02}O_{1,09}$ corresponde à fase aquosa do produto. Observa-se que um pouco de oxigênio é incorporado aos hidrocarbonetos da fase orgânica. Mas a razão O/C é expressivamente menor na fase orgânica tratada do que no bio-óleo original.

Outro método de desoxigenação bastante estudado é o craqueamento catalítico dos vapores da pirólise onde se empregam, geralmente, catalisadores ácidos, tais como zeólitas e aluminossilicatos. O oxigênio é eliminado sob a forma de água e CO_2 . Ao contrário da hidrodesoxigenação, o craqueamento é conduzido à pressão atmosférica, tornando o processo menos oneroso, e a temperatura empregada é na faixa entre 300 e 600 °C. O craqueamento fornece combustíveis de maior valor agregado quando comparado ao HDT, devido à elevada produção de aromáticos. Entretanto, os rendimentos em óleo são mais baixos e há grande formação de coque (BULUSHEV E ROSS, 2011).

A temperatura é um parâmetro que deve ser controlado rigorosamente durante a reação, pois a sua elevação resulta no aumento da taxa de craqueamento, levando à degradação do bio-óleo a gases leves e coque. Outra variável importante é o tempo de residência que deve manter o equilíbrio entre a desoxigenação e a formação de coque limitada (MORTENSEN *et al.*, 2011).

A reação conceitual de desoxigenação completa do bio-óleo através da craqueamento catalítico é dada por:



sendo baseada na composição elementar específica apresentada na Tabela 2.6 normalizada para o carbono. Dessa maneira, observa-se que no processo formam-se pelo menos três fases: oleosa, aquosa e gasosa. Esta reação prevê o rendimento máximo em óleo de 42 % m/m, que é aproximadamente 15 % menor do que o produto previsto no HDT (MORTENSEN *et al.*, 2011).

2.4.2. Catalisadores Usados no Beneficiamento Catalítico do Bio-óleo

Com a finalidade de melhorar a qualidade do bio-óleo, diferentes catalisadores já foram avaliados nos dois principais processos de beneficiamento: hidrodessulfurização e craqueamento catalítico. A Tabela 2.11 baseia-se na revisão publicada pelo grupo de MORTENSEN em 2011, tendo sido acrescentados trabalhos recentes. De maneira geral, a tabela resume os catalisadores, as condições operacionais, os parâmetros de qualidade, o rendimento em óleo ($R_{\text{óleo}}$) e o grau de desoxigenação (GDO). As duas últimas variáveis revelam a dimensão da reação, onde o rendimento descreve a seletividade ao produto e o GDO refere-se à eficácia da eliminação do oxigênio, indicando a qualidade do bio-óleo beneficiado. Observa-se, na Tabela 2.11, que o tipo de catalisador e as condições operacionais influenciam de forma significativa o processo de beneficiamento.

Estudos relacionados ao beneficiamento catalítico do bio-óleo iniciaram-se na década de 1980, onde o hidrodessulfurização era realizada em presença de catalisadores tipicamente utilizados na hidrodessulfurização (HDS) das frações de petróleo ($\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), empregando condições operacionais similares às do processo comercial de HDS. Resultados positivos de desoxigenação do bio-óleo em níveis adequados ao uso como combustíveis foram alcançados. Entretanto, uma série de problemas fundamentais surgiu, incluindo a remoção de enxofre do catalisador, o que exige constante sulfetação, e a instabilidade do suporte de alumina no ambiente de elevado teor de água do bio-óleo. A presença de H_2O favorece a formação da boemita que, por sua vez, acarreta a oxidação do níquel e desativação irreversível do catalisador (BRIDGWATER, 2012; ELLIOT, 2007; BAKER E ELLIOT, 1988).

A hidrodessulfurização catalítica seletiva também pode ser realizada empregando metais nobres, tais como Pt, Pd, Ru e Rh. Na reação de HDO, os rendimentos em óleo podem atingir valores próximos a 80 % m/m e elevadas taxas de desoxigenação são obtidas (Tabela 2.10). Contudo, metais nobres são muito caros, tornando-os pouco atrativos para uso industrial. Assim, uma alternativa economicamente viável consiste no uso de catalisadores baseados em metais não nobres como, por exemplo, Ni, Cu, Co, Fe e Mo, que são significativamente mais baratos do que os metais nobres. Apesar do rendimento em óleo ser inferior ao obtido na presença de metais nobres, o grau de desoxigenação é equivalente (Tabela 2.11).

Tabela 2.11 – Visão geral dos principais catalisadores empregados no beneficiamento do bio-óleo (adaptado de MORTENSEN *et al.*, 2011).

Catalisadores	Reator	Alimentação	Tempo (h)	P (bar)	T (°C)	GDO (%)	O/C	H/C	R _{óleo} (%m/m)	Referência
Hidrodessoxigenação										
Co-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	Batelada	Bio-óleo	4	200	350	81	0,8	1,3	26	WILDSCHUT <i>et al.</i> , 2009
Co-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	Contínuo	Bio-óleo	4	300	370	100	0,0	1,8	33	BALDAUF <i>et al.</i> , 1994
Ni-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	Batelada	Bio-óleo	4	200	350	74	0,1	1,5	28	WILDSCHUT <i>et al.</i> , 2009
Ni-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	Contínuo	Bio-óleo	0,5 ^a	85	400	28	-	-	84	SHEU <i>et al.</i> , 1988
Pd/C	Batelada	Bio-óleo	4	200	350	85	0,7	1,6	65	WILDSCHUT <i>et al.</i> , 2009
Pd/C	Contínuo	Bio-óleo	4 ^b	140	340	64	0,1	1,5	48	ELLIOT <i>et al.</i> , 2009
Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Contínuo	Bio-óleo	0,5 ^a	85	400	45	-	-	81	SHEU <i>et al.</i> , 1988
Ru/ Al ₂ O ₃	Batelada	Bio-óleo	4	200	350	78	0,4	1,2	36	WILDSCHUT <i>et al.</i> , 2009
Ru/C	Contínuo	Bio-óleo	0,2 ^a	230	350-400	73	0,1	1,5	38	VENDERBOSCH <i>et al.</i> , 2010
Ru/C	Batelada	Bio-óleo	4	200	350	86	0,8	1,5	53	WILDSCHUT <i>et al.</i> , 2009
Ru/TiO ₂	Batelada	Bio-óleo	4	200	350	77	1,0	1,7	67	WILDSCHUT <i>et al.</i> , 2009
Ni/Al ₂ O ₃	Batelada	Bio-óleo	1-3	100	150-350	70	0,1	1,1	37	ARDIYANTI <i>et al.</i> , 2012a
Ni-Cu/Al ₂ O ₃	Batelada	Bio-óleo	1-3	100	150-350	57	0,2	1,3	42	ARDIYANTI <i>et al.</i> , 2012a
Ni-Cu/TiO ₂	Batelada	Bio-óleo	1-3	200	150-350	62	0,2	1,4	46	ARDIYANTI <i>et al.</i> , 2012b
Ni-Cu/ZrO ₂	Batelada	Bio-óleo	1-3	200	150-350	60	0,2	1,3	40	ARDIYANTI <i>et al.</i> , 2012b
Cu/Al ₂ O ₃	Batelada	Bio-óleo	1-3	100	150-350	74	0,1	1,0	37	ARDIYANTI <i>et al.</i> , 2012a
Craqueamento Catalítico										
ZSM-5	Contínuo	Bio-óleo	0,91 ^a	1	500	53	0,2	1,2	12	WILLIAMS E HORNE, 1994
ZSM-5	Contínuo	Bio-óleo	0,40 ^b	1	500	18	0,3	-	25	GÜNGÖR <i>et al.</i> , 2012
ReUS-Y (FCC)	Contínuo	Bio-óleo	0,40 ^b	1	500	8	0,3	-	40	GÜNGÖR <i>et al.</i> , 2012
Al-MCM-41	Contínuo	Bio-óleo	-	1	500	-	-	-	40	BAKAR E TITIOYE, 2012
Al-MCU-F	Contínuo	Bio-óleo	-	1	500	4	-	-	40	BAKAR E TITIOYE, 2012
H-Y	Contínuo	Bio-óleo	0,56 ^a	1	330	-	-	-	17	ADJAYE E BAKHSHI, 1995
H-mordenita	Contínuo	Bio-óleo	0,28 ^a	1	330	-	-	-	28	ADJAYE E BAKHSHI, 1995
Al ₂ O ₃	Contínuo	Bio-óleo	9E-6 ^c	1	500	42	-	-	17	STEFANIDIS <i>et al.</i> , 2011
TiO ₂	Contínuo	Bio-óleo	9E-6 ^c	1	500	14	-	-	33	STEFANIDIS <i>et al.</i> , 2011

^a Inverso do WHSV

^b Inverso do LHSV

^c Tempo de residência do vapor da pirólise

Em relação ao craqueamento catalítico dos vapores da pirólise, os catalisadores mais amplamente estudados são as zeólitas. O emprego deste tipo de material tem sua origem no processo de craqueamento catalítico (FCC) das frações do petróleo para a produção de gasolina de alta qualidade. A partir da década de 1990, esforços foram concentrados na sua utilização no processo de beneficiamento do bio-óleo (PARK *et al.*, 2011).

A estrutura porosa tridimensional e as propriedades químicas da superfície das zeólitas desempenham papel fundamental nos processos de conversão. Os sítios ácidos presentes neste tipo de material são muito ativos nas reações de craqueamento, desoxigenação, aromatização, descarboxilação, decarbonilação e, sobretudo, desidratação (YU *et al.*, 2012; CORMA *et al.*, 2007) que levam ao aumento da produção de gás e diminuição de líquidos (Tabela 2.11).

Há também outras propriedades que são importantes na avaliação da qualidade do bio-óleo, incluindo a densidade, viscosidade, pH e poder calorífico. Para exemplificar, a Tabela 2.12 apresenta as propriedades físicas do bio-óleo antes e após o seu hidrotratamento, empregando o catalisador Ru/C. É possível observar que o produto beneficiado exibiu menor acidez, viscosidade e teor de água que o bio-óleo original. Além disso, o poder calorífico dobrou, alcançando valor próximo ao apresentado na Tabela 2.6 para o óleo cru. Dessa forma, este bio-óleo hidrotratado tem as condições necessárias para ser usado como combustível convencional.

Tabela 2.12 – Propriedades físicas do bio-óleo antes e após o hidrotratamento empregando o catalisador Ru/C (WILDSCHUT *et al.*, 2009).

Propriedades	Bio-óleo	Bio-óleo
	Bruto	Beneficiado
Densidade (kg/L)	1,2	0,9
Viscosidade (cP a 40 °C)	40	1
Teor de água (% m/m)	30	1,5
pH	2,5	5,8

Continuação da Tabela 2.12

Composição Elementar (% m/m – base seca)		
C	51,1	84,9
H	7,3	10,2
O	41,6	4,8
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)		
	20,3	42,6

De modo geral, diversos catalisadores já foram investigados no processo de beneficiamento do bio-óleo, onde elevados graus de desoxigenação e rendimentos em óleo foram alcançados, especialmente, quando catalisadores baseados em metais nobres foram empregados. Entretanto, em virtude do alto valor associado a esta classe de metais, o desafio é constante no sentido do desenvolvimento / aperfeiçoamento de materiais menos custosos e com performance catalítica equiparável aos metais nobres.

Nesse contexto é que os carbeto de metais de transição surgem como uma alternativa potencial em substituição aos metais nobres uma vez que apresentam menor custo e possuem bom desempenho em reações de HDT (OYAMA, 2003). A exemplo disso, PATEL *et al.* (2013) empregaram carbeto de molibdênio suportado em alumina (20% Mo₂C/Al₂O₃) na pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar tendo produzido um bio-óleo menos viscoso que o obtido sem catalisador. Nesse trabalho, os autores empregaram misturas de β – Mo₂C/Al₂O₃ e SiO₂ em um reator de leito fluidizado mostrando o potencial de uso deste catalisador no beneficiamento *in situ* dos vapores do bio-óleo já que a sua utilização conduziu a um aumento da concentração de compostos furânicos e fenólicos e uma substancial redução da levoglucosana.

O catalisador 20 % Mo₂C/Al₂O₃ foi caracterizado por SOUZA *et al.* (2012) através das técnicas de difração de raios X e quimissorção de CO. Neste trabalho, o carbeto foi formado após a carburização da amostra de 20 % de MoO₃/Al₂O₃. O difratograma desta amostra apresentou somente os picos característicos da alumina, indicando que o MoO₃ estava bem disperso no suporte. Após a carburização do 20 % MoO₃/Al₂O₃, nenhuma linha de difração do carbeto foi observada. Entretanto, julgando a partir dos perfis de TPC (carburização a temperatura programada), onde picos simultâneos de formação de CO e consumo de CH₄ foram observados, pôde-se concluir que de fato houve a formação do carbeto de molibdênio.

Os sítios ativos do carbeto de molibdênio foram quantificados através da quimissorção de CO e a partir deste resultado foi possível obter o valor de dispersão do carbeto. Os autores observaram que a dispersão do Mo_2C foi baixa. Devido ao alto teor de carbeto formado neste estudo após a etapa de carburação (17,02% m/m), seria esperado ver algumas linhas de difração de Mo_2C , porém não foi observado. Portanto, este resultado indica que a carburação não foi completa ou que o material formado foi amorfo.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais Utilizados

3.1.1. Gases

- Hélio (AGA, 99,995% de pureza);
- Hidrogênio (AGA, 99,995% de pureza);
- Metano (AGA, 99,995% de pureza);
- Nitrogênio (AGA, 99,999% de pureza).

3.1.2. Reagentes

- Bagaço de cana-de-açúcar peletizado (fornecido pelo CENPES).

3.2. Caracterizações do Bagaço de Cana-de-Açúcar

3.2.1. Teor de Umidade e de Cinzas do Bagaço de Cana-De-Açúcar

Os teores de cinzas e umidade presentes nas quatro granulometrias de bagaço de cana-de-açúcar estudadas foram determinados de acordo com a norma ASTM E-1755.

O procedimento foi realizado para cada tamanho de partícula (32, 60, 115 e 200 mesh Tyler) em triplicata. Cerca de 1g de bagaço foi colocada em uma cápsula de porcelana e posto na estufa a 100 °C por 24 horas. Em seguida, as cápsulas foram pesadas para determinar a perda de umidade da biomassa. Após o procedimento de pesagem, as cápsulas foram acomodadas na mufla e a programação do forno utilizada foi a apresentada na Figura 3.1.

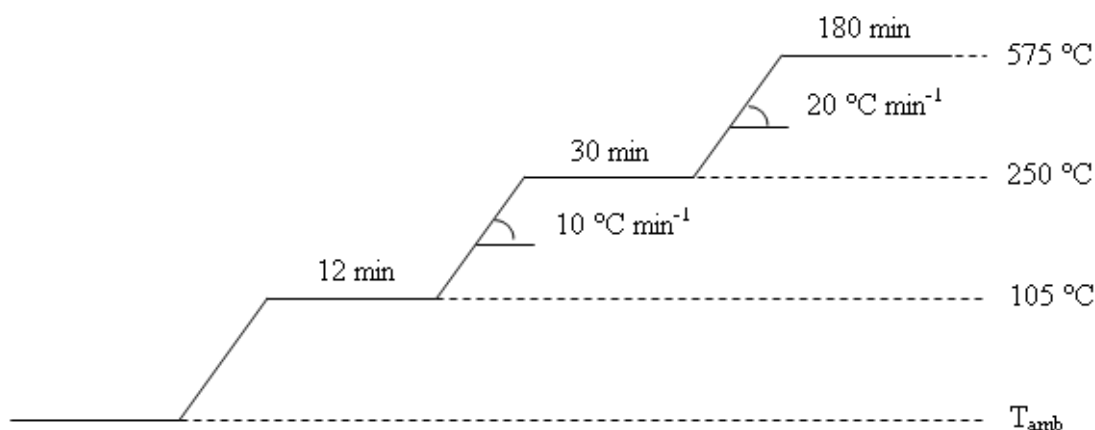


Figura 3.1 – Programação de temperatura empregada na determinação do teor de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

Ao fim da programação, as cápsulas foram resfriadas até a temperatura ambiente, sendo mantidas em um dessecador e, logo em seguida, pesadas. Este procedimento foi repetido até que não houvesse mais variação de massa.

As Equações 3.1 e 3.2 apresentam os cálculos para determinar os teores de umidade e cinzas, respectivamente.

$$Umidade = \frac{M_{Biomassa\ Inicial} - M_{Biomassa\ Seca}}{M_{Biomassa\ inicial}} \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

$$Cinzas = \frac{M_{Cinzas}}{M_{Biomassa\ inicial}} \times 100 \quad \text{Equação 3.2}$$

3.2.2. Análise Elementar (C, H, N)

Para determinar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras de bagaço de cana-de-açúcar, foi empregado um analisador elementar LECO, modelo TruSpec Micro, cuja detecção do carbono e do hidrogênio é efetuada sob a forma de CO₂ e H₂O, respectivamente, em células de infravermelho, enquanto que o nitrogênio é detectado sob a forma de N₂ por células de condutividade térmica. O teor de oxigênio é obtido por diferença. As análises foram feitas em triplicata utilizando massa de amostra de 2 mg.

3.2.3. Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi utilizada para estimar a perda de massa das amostras de bagaço de cana-de-açúcar empregando-se um equipamento Rigaku TAS-100. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ partindo da temperatura ambiente até 1000 °C sob vazão de N₂ puro. A massa de amostra empregada nas análises foi em torno de 4 – 5 mg.

3.2.4. Difração de Raios X (DRX)

Para avaliar estrutura cristalina das amostras de bagaço de cana-de-açúcar foi realizada a análise de difração de raios X, utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação CuK α . Os difratogramas foram adquiridos com variação de ângulo de Bragg (2 Θ) entre 10° e 90°, com passos de 0,05° e tempo de contagem de 2 s por passo.

3.2.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho possibilitou investigar a natureza dos grupos funcionais presentes no bagaço de cana-de-açúcar através das vibrações moleculares que decorrem da absorção da radiação eletromagnética pelas ligações químicas existentes nesse material. Para as análises foi utilizado um espectrofotômetro Perkin Elmer, System 2000 FTIR, na região de 500 a 4000 cm⁻¹ em modo de

transmissão. As amostras foram diluídas em KBr e prensadas para a obtenção de pastilhas com concentração de amostra de 1 % m/m.

3.3. Metodologia Experimental

3.3.1. Unidade de Pirólise

A reação de pirólise foi realizada na unidade representada esquematicamente na Figura 3.2.

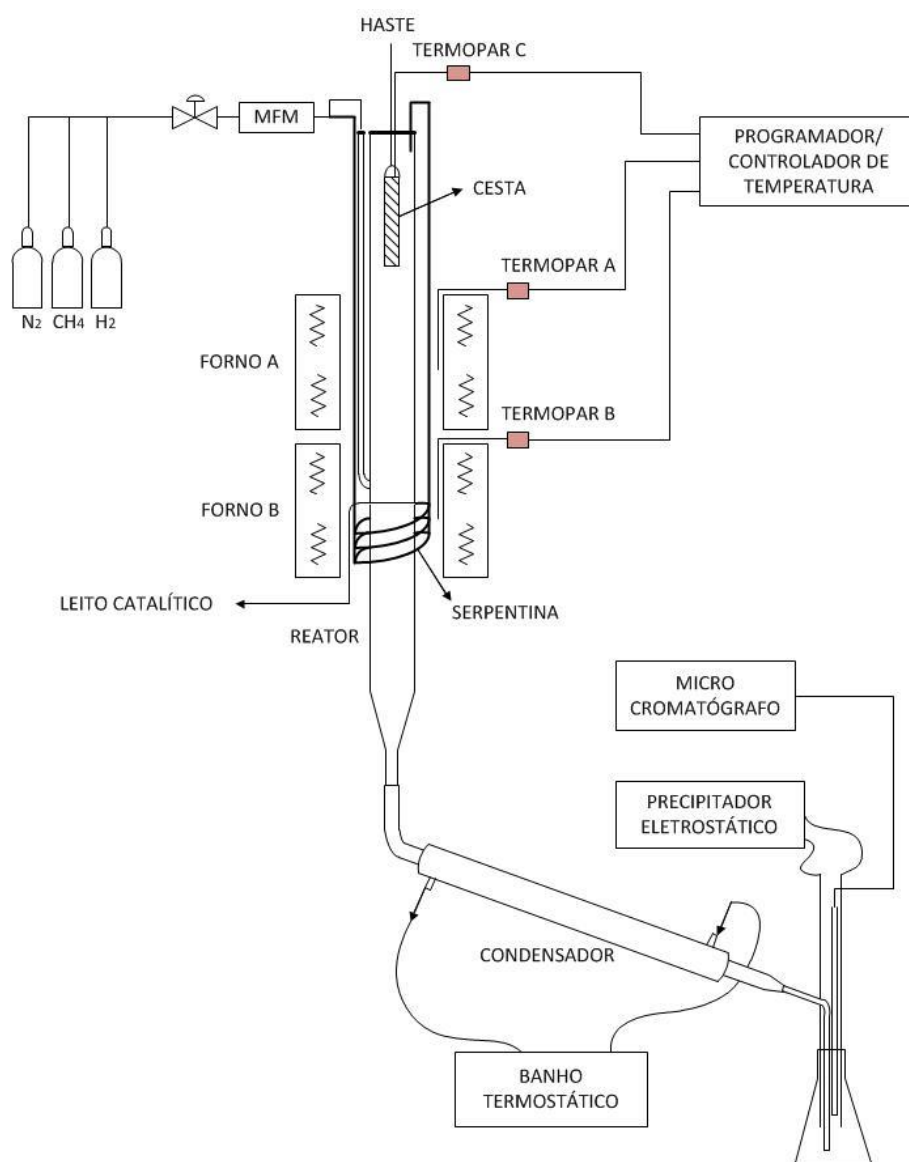


Figura 3.2 – Diagrama esquemático da unidade de pirólise.

O sistema consiste de um reator tubular de quartzo, com dimensões de 3 cm de diâmetro e 70 cm de comprimento. A biomassa é depositada no interior de uma cesta cilíndrica feita com uma malha de aço, com dimensões de 2 cm de diâmetro e 12 cm de comprimento. Antes do início da reação, a cesta posiciona-se acima dos fornos.

Acoplado à saída do reator, localiza-se um condensador reto seguido de um erlenmeyer que têm por finalidade condensar os vapores de pirólise e coletar o líquido formado na pirólise, respectivamente. A saída de gás do erlenmeyer está conectada em linha a um micro cromatógrafo a gás (Agilent, modelo 490), sendo que antes dele existe um filtro de lã de vidro empacotada com a finalidade de reter finos ou compostos não condensados no erlenmeyer.

Os gases, procedentes dos cilindros são conduzidos aos controladores de vazão (MKS, modelo 1179A01352CS1BV) e as vazões são estabelecidas em um painel de controle (Therma, modelo TH90D 301-002), antes de serem direcionadas ao sistema. Antes de ser introduzido no reator, o gás inerte de arraste, N₂, é previamente aquecido pela passagem em uma serpentina que está enrolada na parede central do reator e na mesma temperatura deste.

Um precipitador eletrostático é utilizado no interior do erlenmeyer de coleta dos produtos líquidos visando a captura dos aerossóis decorrentes da queima da biomassa.

Uma rolha de silicone fecha a entrada do reator. Uma haste de metal, um termopar e um tubo de aço, utilizado para a entrada de gás no sistema, atravessam a sua seção reta ao longo do seu comprimento. A cesta é presa a uma haste permitindo o seu deslocamento longitudinal no reator. O termopar é posicionado no interior da cesta que contém a biomassa objetivando a leitura da temperatura da biomassa.

3.3.2. Procedimento Experimental

3.3.2.1. Pirólise

Primeiramente, a cesta foi carregada com 13 g de bagaço de cana-de-açúcar e posicionada acima dos fornos antes do início da reação. O sistema foi purgado por 15 minutos com N₂ puro de modo a se remover todo o oxigênio do sistema. O reator foi aquecido da temperatura ambiente até à temperatura de operação desejada (Figura 3.3 – a). Após estabilização da temperatura por 10 minutos, a cesta foi abaixada de modo que

ficasse localizada do meio do forno A iniciando-se, assim, a reação de pirólise (Figura 3.3 – b). O tempo de reação foi de 15 minutos. Ao final deste período, o reator foi resfriado gradualmente até à temperatura ambiente. Na sequência, o bio-carvão foi retirado da cesta e pesado. O produto líquido (compostos orgânicos + água) foi pesado e armazenado em refrigerador para posterior análise. A quantidade de gás produzida foi determinada por diferença. Antes e após cada reação, os elementos que compõem a unidade de pirólise foram pesados para o cálculo do balanço de massa.

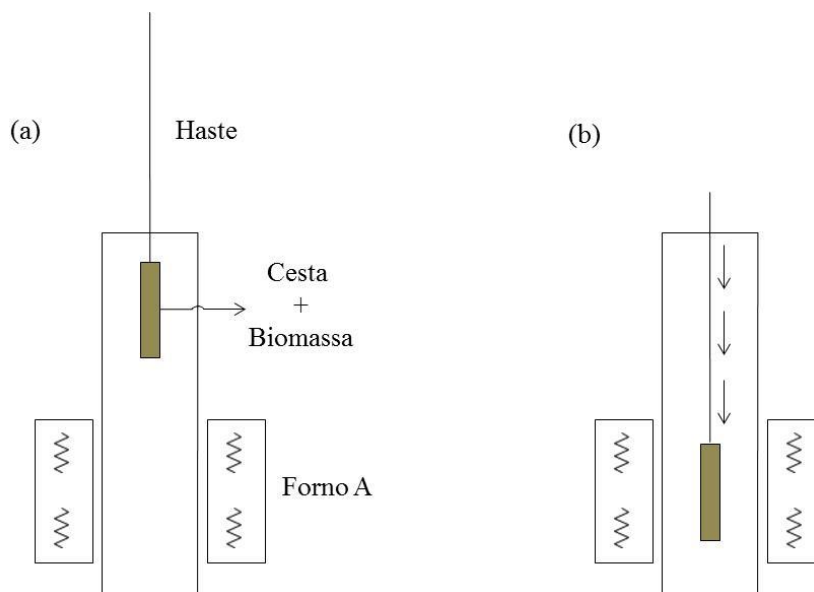


Figura 3.3 – Diagrama esquemático do reator durante o procedimento experimental.

As Equações 3.3, 3.4 e 3.5 representam os cálculos utilizados para determinar os rendimentos em bio-óleo, bio-carvão e bio-gás, respectivamente, em base seca (% m/m), ou seja, desconsiderando a umidade existente no bagaço de cana-de-açúcar.

$$R_{Bio-Óleo} = \frac{M_{Bio-óleo\ original} - M_{Umidade}}{M_{Biomassa\ seca\ e\ livre\ de\ cinzas}} \times 100$$

Equação 3.3

$$R_{Bio-Carvão} = \frac{M_{Bio-Carvão}}{M_{Biomassa\ seca\ e\ livre\ de\ cinzas}} \times 100$$

Equação 3.4

$$R_{Bio-Gás} = 100 \% - R_{Bio-óleo} - R_{Bio-Carvão}$$

Equação 3.5

3.3.2.2. Determinação da Melhor Condição de Operação da Pirólise

Para determinar a melhor condição de operação de pirólise foram realizadas três séries de experimentos, de modo a verificar em que condições havia a maior produção de bio-óleo. A primeira série investigou o efeito do tamanho de partícula de biomassa, mantendo-se constante a temperatura (500 °C) e vazão de inerte de N₂ (150 mL min⁻¹). Foram usadas quatro faixas de diâmetro de partícula (dp), como mostrado na Figura 3.4.

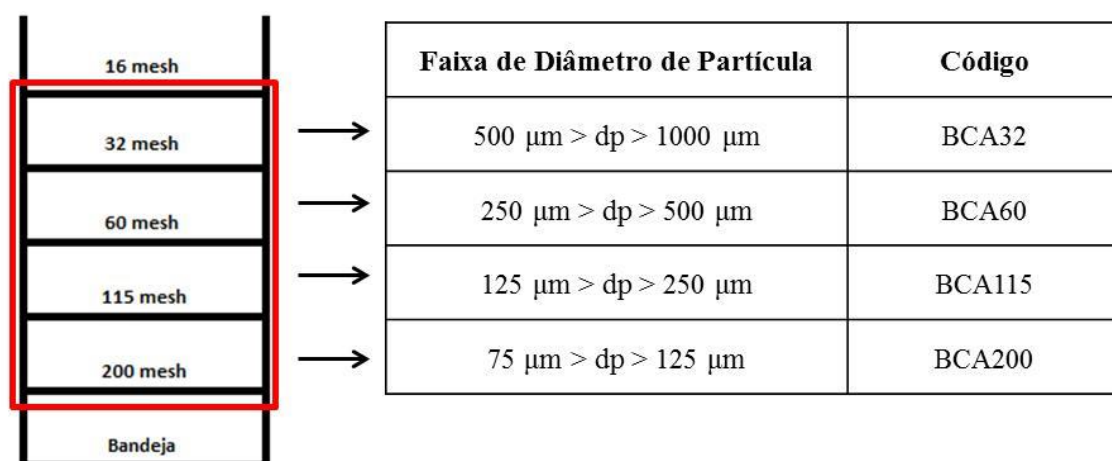


Figura 3.4 – Distribuição de tamanho de partícula e codificação.

A segunda série de experimentos avaliou o efeito da variação da vazão do gás de arraste sobre o rendimento dos produtos de pirólise mantendo-se fixa a temperatura de pirólise em 500 °C e empregando-se o tamanho de partícula que conduziu ao maior rendimento em bio-óleo. Os experimentos foram efetuados empregando-se vazões de N₂ de 75, 100, 150 e 200 mL min⁻¹.

Finalmente, a terceira série de experimentos avaliou a influência da variação da temperatura de pirólise sobre os rendimentos de bio-óleo. As temperaturas usadas foram 400, 450, 500 e 550 °C, sendo que o tamanho de partícula de biomassa e a vazão de gás inerte utilizados foram os determinados nas duas séries anteriores.

3.3.2.3. Pirólise Empregando o 20% Mo₂C/Al₂O₃ e Al₂O₃

Com o objetivo de melhorar a qualidade do bio-óleo, foi realizada a pirólise catalítica do bagaço de cana-de-açúcar empregando os catalisadores 20 % de

$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Al_2O_3 . A pirólise do bagaço de cana-de-açúcar foi conduzida na melhor condição operacional determinada previamente. Durante a reação, os vapores formados a partir da decomposição térmica do bagaço passaram pelo leito catalítico antes de serem condensados. Assim, foi possível avaliar a influência dos catalisadores nas propriedades do bio-óleo.

3.3.2.3.1. Síntese do Precursor do Catalisador

A incorporação do sal precursor do carbeto de molibdênio foi feita através da imersão de 10 g de alumina na forma de pellets em uma solução aquosa saturada de heptamolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) durante 5 minutos, seguido de secagem em estufa por 1 hora. De modo a se obter, após a etapa de carburação, um catalisador 20 % (m/m) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, o procedimento de imersão dos pellets de alumina na solução saturada de heptamolibdato de amônio foi repetido duas vezes. Após a incorporação do teor de molibdênio desejado à Al_2O_3 , o precursor do catalisador foi calcinado em mufla, por 5 horas, a 500 °C com uma taxa de 5 °C min^{-1} .

3.3.2.3.2. Pirólise com o Catalisador

Nos experimentos de pirólise que empregaram o catalisador 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a síntese do mesmo foi realizada *in situ* através da metodologia de carburação com programação de temperatura (TPC).

Inicialmente, foram pesados 13g de bagaço de cana-de-açúcar e de precursor do catalisador, separadamente. O sistema foi montado e fechado, conforme a Figura 3.2, e, em seguida, purgado com N_2 puro com uma vazão de 75 mL min^{-1} em cada entrada do reator por 30 minutos.

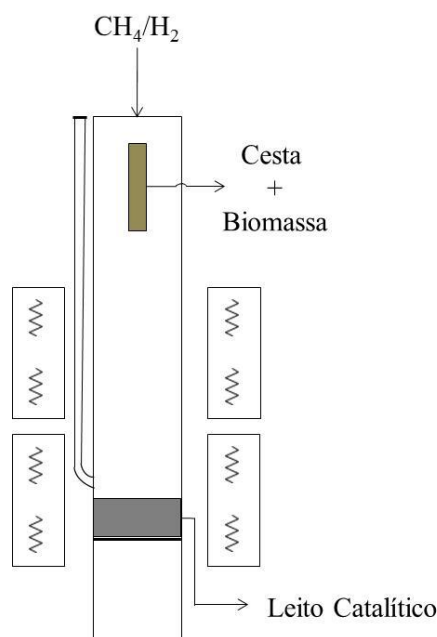


Figura 3.5 – Diagrama esquemático do reator para a etapa de carburação do catalisador.

A carburação foi realizada empregando uma vazão de 520 mL min^{-1} de uma mistura 20% (v/v) CH_4/H_2 , que percorreu somente o tubo de maior diâmetro (Figura 3.5). O precursor foi aquecido a uma taxa de $2,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (Forno B), permanecendo nesta temperatura por 2 horas conforme apresentado na Figura 3.6. Ao final deste período, a unidade foi resfriada até à temperatura ambiente, empregando a mistura carburante. Atingida a temperatura ambiente, esta mistura foi trocada por N_2 puro (75 mL min^{-1} em cada entrada do reator), conforme apresentado na Figura 3.7, dando-se então início à reação de pirólise propriamente dita, seguindo o mesmo procedimento da seção 3.2.2.1.

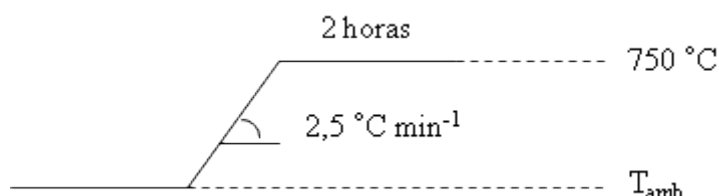


Figura 3.6 – Programação de temperatura empregada durante a síntese do carbetto.

Na reação de pirólise, a vazão total de inerte que passou pelo leito catalítico foi de 150 mL min^{-1} , sendo a velocidade espacial utilizada de 509 h^{-1} .

Além disso, o mesmo procedimento foi realizado, porém passando uma corrente de 75 mL min^{-1} de H_2 puro pelo tubo lateral enquanto que no tubo de maior diâmetro foi mantida a vazão de 75 mL min^{-1} de N_2 , conforme mostrado na Figura 3.7. Todas as reações de pirólise empregando o catalisador foram realizadas na melhor condição de operação previamente determinada. A alumina pura também foi avaliada para determinar a sua influência sobre a reação de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, empregando-se somente N_2 puro como gás de arraste.

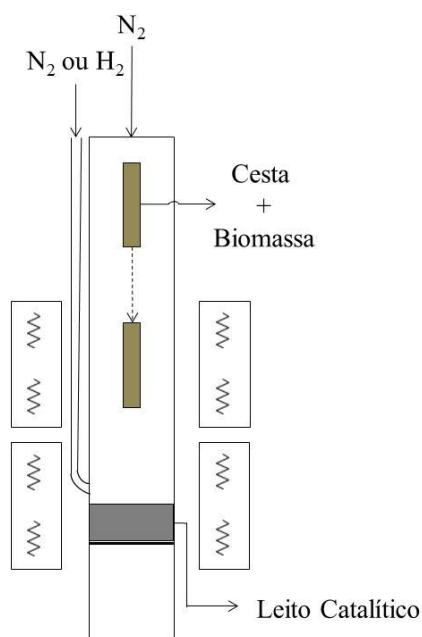


Figura 3.7 – Diagrama esquemático do reator para as reações realizadas com o emprego do catalisador e na presença de N_2 ou H_2 puros.

3.3.2.4. Pirólise Fracionada

Conforme apresentado no capítulo anterior e como é de conhecimento geral, independentemente da sua origem, os bio-óleos apresentam uma composição bastante complexa contendo mais de 300 produtos (MORTENSEN *et al.*, 2011). Assim, de forma a se tentar produzir frações líquidas ricas em determinadas famílias de compostos, fez-se uma série de experimentos doravante denominados de “pirólise fracionada”.

Nos experimentos de pirólise fracionada, o tamanho de partícula do bagaço e a vazão do gás de arraste utilizados foram 60 mesh Tyler e 75 mL min^{-1} , respectivamente. A pirólise fracionada foi conduzida nas seguintes temperaturas: 150, 200, 250, 300, 350,

400, 450 e 500 °C. A diferença em relação aos experimentos descritos anteriormente foi que a cesta contendo a biomassa permaneceu 50 minutos no forno A em cada uma das temperaturas mencionadas acima. Ao final deste tempo, a cesta era levantada acima dos fornos e resfriada enquanto que os fornos eram aquecidos até à temperatura seguinte. Quando esta era alcançada, a cesta era abaixada novamente até o forno A, sendo este processo repetido para todas as temperaturas de estudo. O líquido produzido em cada temperatura foi coletado, pesado e armazenado em refrigerador para análise posterior. O bio-carvão produzido foi pesado ao final da pirólise fracionada. A massa de bagaço de cana-de-açúcar inicial usada foi de 13g.

3.3.3. Cromatografia Gasosa

A composição dos gases provenientes da pirólise da biomassa foi efetuada utilizando-se um micro cromatógrafo a gás (Agilent, modelo 490) em linha com o reator e equipado com um sistema de quatro canais, cada um deles contendo uma das seguintes colunas cromatográficas: PPQ (10 m), CP-Sil-5CB (4 m), Al₂O₃/KCl (10 m) e peneira molecular Molsieve (10 m). Como gás de arraste foi usado He e o detector empregado foi do tipo condutividade térmica. A Tabela 3.1 apresenta as temperaturas empregadas na coluna e no injetor em cada canal.

Tabela 3.1 – Condições empregadas no micro cromatógrafo para a análise dos gases da pirólise.

	Canais do Micro Cromatógrafo			
	1	2	3	4
Tipo de Coluna	PPQ	CP-Sil-5CB	Al ₂ O ₃ /KCl	Molsieve
Temperatura da Coluna (°C)	70	60	80	80
Temperatura do Injetor (°C)	60	60	60	60

Os produtos líquidos foram analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás com um espectrômetro de massas acoplado (Agilent, modelo 7890A/5975 VL) e equipado com um injetor automático (Agilent, modelo G4513A). O cromatógrafo era dotado de um detector tipo ionização de chama.

A programação de temperatura empregada no forno está representada no esquema da Figura 3.8.

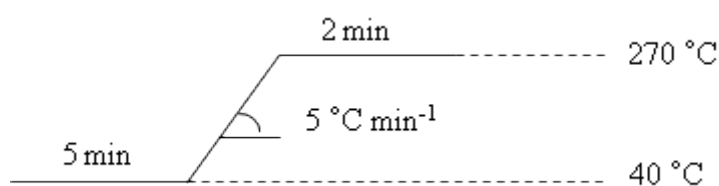


Figura 3.8 – Programação de temperatura utilizada durante a análise cromatográfica dos produtos líquidos.

A coluna cromatográfica utilizada foi da Agilent, modelo 19091S-433 de 30 m de comprimento, 250 μm de diâmetro interno e 0,25 μm de filme. Como gás de arraste foi usado He e a razão de split foi de 1:10. Durante a análise das amostras líquidas, as temperaturas do injetor, detector e interface foram mantidas a 260°C, 270°C e 280°C, respectivamente.

Devido à alta viscosidade do bio-óleo, as amostras coletadas durante a reação foram diluídas em etanol na razão 1:3 e uma alíquota de 0,5 μL desta mistura foi usada na separação cromatográfica.

A identificação dos picos cromatográficos foi realizada de acordo com a biblioteca do NIST MS. Os compostos identificados foram separados nas seguintes classes químicas: ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, ésteres, compostos fenólicos (fenóis), compostos furânicos(furanos) e açúcares, e os não identificados foram indicados pela sigla N.I..

3.4. Caracterizações dos Produtos da Pirólise

3.4.1. Análise Elementar (C, H, N)

Para determinar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras de bio-óleo e de bio-carvão, foi empregado um analisador elementar LECO, modelo TruSpec Micro, cuja detecção do carbono e do hidrogênio é efetuada sob a forma de CO_2 e H_2O , respectivamente, em células de infravermelho, enquanto que o nitrogênio é detectado sob a forma de N_2 por células de condutividade térmica. O teor de oxigênio é obtido por diferença. As análises foram feitas em triplicata utilizando massa de amostra de 2 mg.

3.4.2. Difração de Raios X (DRX)

Para avaliar estrutura cristalina das amostras de bio-carvão foi realizada a análise de difração de raios X, utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas foram adquiridos com variação de ângulo de Bragg (2θ) entre 10° e 90° , com passos de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 2 s por passo.

3.4.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi empregada para analisar a estrutura do bio-carvão, avaliando o seu grau de grafitação. Os espectros Raman foram obtidos empregando um espectrômetro LabRam HR-UV800 / Jobin-Yvon, com resolução de $1\mu\text{m}^3$, equipado com laser de He-Ne ($\lambda=632\text{ nm}$), detector de condutividade térmica ($T=-70^\circ\text{ C}$) e microscópio Olympus BX41, utilizando objetiva de 100x e tamanho de “spot” de $100\mu\text{m}$.

3.4.4. Quantificação do Teor de Água

O teor de água presente nas amostras de bio-óleo foi determinado por meio do método de Karl-Fischer. A técnica consiste na reação da água com uma solução anidra de iodo e dióxido de enxofre na presença de uma base orgânica em metanol. Através da titulação volumétrica, o teor de água é determinado pela quantificação do iodo consumido durante a reação. Para as análises, foi utilizado um equipamento METROHM modelo 853.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização do Bagaço de Cana-de-Açúcar

4.1.1. Quantificação do Teor de Umidade e Cinzas

Os teores de umidade e cinzas presentes nas amostras de bagaço de cana-de-açúcar nas granulometrias de 32, 60, 115 e 200 mesh Tyler são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

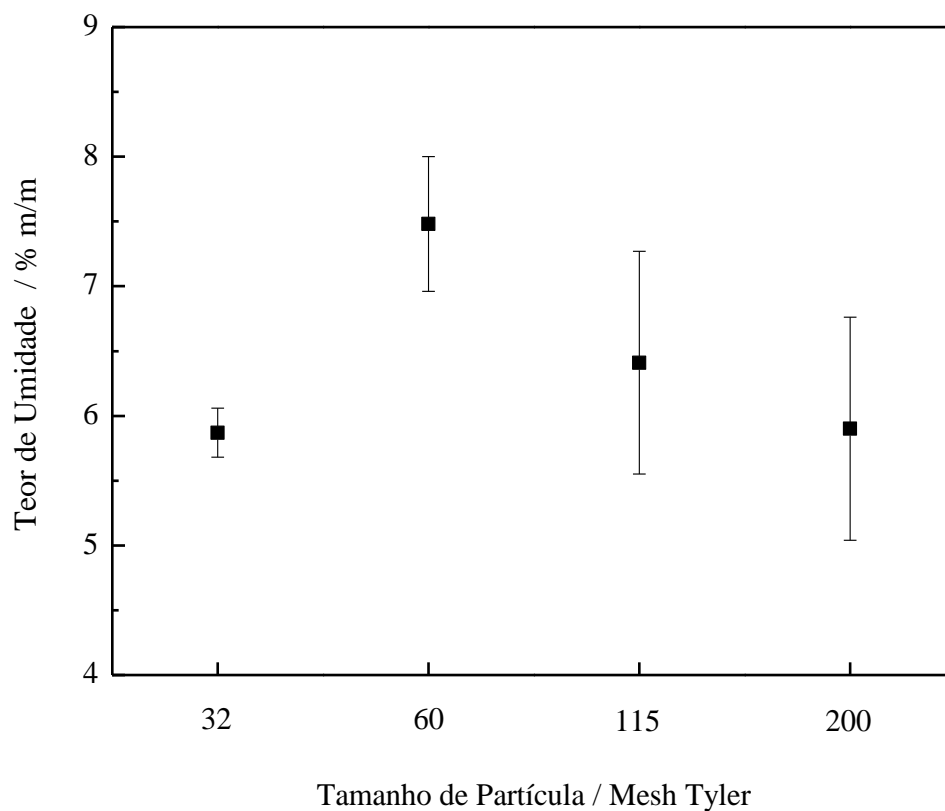


Figura 4.1 – Teor de umidade das amostras de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes granulometrias.

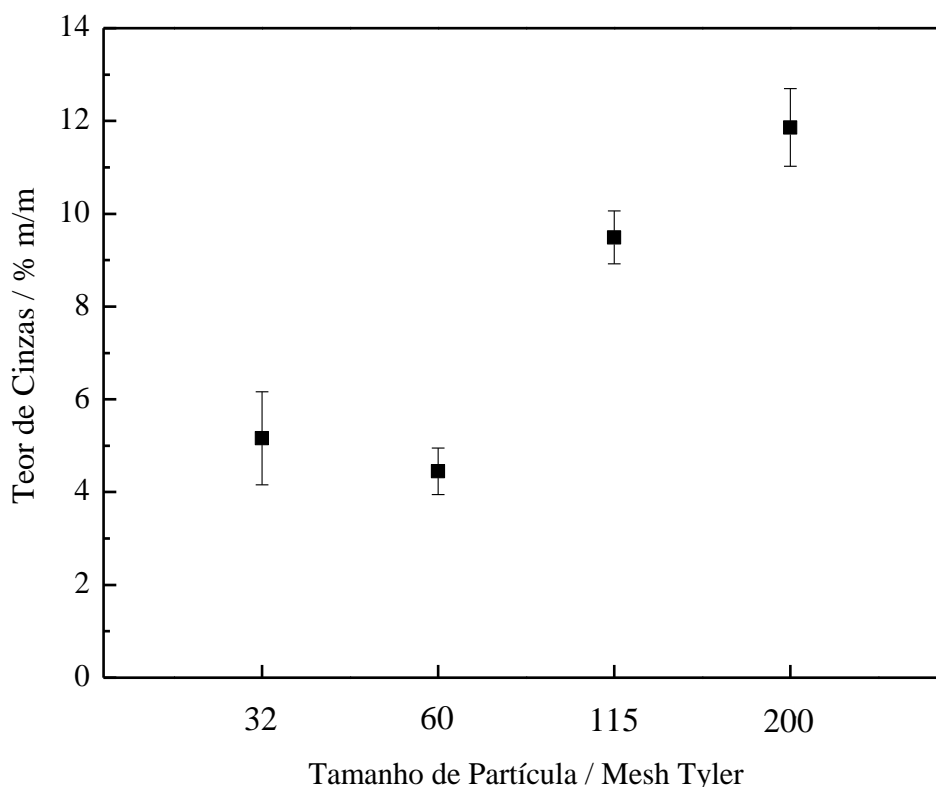


Figura 4.2 – Teor de cinzas das amostras de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes granulometrias.

Observa-se, na Figura 4.1, que o teor médio de umidade é maior para a granulometria de 60 mesh Tyler, sendo de 7,48 % m/m. Os tamanhos de partícula de 32, 115 e 200 mesh Tyler apresentam teor de umidade de 5,87 % m/m, 7,48 % m/m e 5,90 % m/m, respectivamente. Levando-se em conta o erro experimental, pode-se considerar que o teor de umidade independe da granulometria das amostras.

Já os teores médios de cinzas quantificados são de 5,16 % m/m (32 mesh), 4,45 % m/m (60 mesh), 9,49 % m/m (115 mesh) e 11,86 % m/m (200 mesh). Considerando-se o erro experimental, os tamanhos de partícula de 32 e 60 mesh apresentam quantidades de cinzas semelhantes. A análise da Figura 4.2 permite notar que há uma tendência de crescimento do teor de cinzas com a redução da granulometria, comportamento também observado por SULAIMAN E ABDULLAH (2011). Este resultado sugere que os compostos inorgânicos que formam as cinzas se encontram dispersos de forma heterogênea na biomassa, havendo uma tendência de se concentrarem nas partículas menores.

4.1.2. Análise Elementar

Os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio das amostras de bagaço de cana-de-açúcar nas quatro diferentes granulometrias, bem como as suas razões atômicas e seu poder calorífico são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição elementar das amostras de bagaço de cana-de-açúcar em diferentes granulometrias.

	Amostra			
	BCA32	BCA60	BCA115	BCA200
Análise Elementar*				
C (% m/m)	46,1	46,3	46,6	44,5
H (% m/m)	5,0	4,7	5,3	4,6
O (% m/m)	48,7	48,6	47,7	50,4
N (% m/m)	0,2	0,3	0,4	0,5
Razão Atômica*				
H/C	1,31	1,22	1,36	1,23
O/C	0,79	0,79	0,77	0,85
Poder Calorífico Superior* (MJ/kg)	16,8	16,6	17,4	15,5

* Base seca e livre de cinzas

Os resultados de análise elementar do bagaço mostram que os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio não variam de forma significativa para os diferentes tamanhos de partícula. Além disso, a composição mostrada na Tabela 4.1 está próxima dos valores reportados por VASSILEV *et al.*(2010) anteriormente apresentados na Tabela 2.1.

4.1.3. Análise Termogravimétrica

Os termogramas e as derivadas das curvas de perda de massa obtidos para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes granulometrias são apresentados nas Figuras 4.3 a 4.6, onde se observa que todos os termogramas apresentam perfis de perda de massa semelhantes. Até 100 °C as amostras perdem, aproximadamente, 7 % de massa, referente à eliminação da água associada à umidade do material. Entre 100 e 200 °C não há perda de massa sugerindo que independentemente da granulometria, o bagaço exibe estabilidade térmica. Já na faixa de temperatura entre 250 e 450 °C, as amostras apresentam uma perda de massa considerável, em torno de 70 %. Entretanto, nenhuma amostra perdeu 100 % de massa, restando cinzas e carvão do material.

A temperatura máxima de perda de massa observada para as amostras (350-360 °C) está de acordo com o reportado por GARCÌA-PÈREZ *et al.* (2001) de 351 °C para o bagaço de cana-de-açúcar com tamanho de partícula superior a 450 µm. Além disso, as curvas das derivadas de perda massa apresentam um ombro em torno de 300 °C. Segundo esses autores, o ombro corresponde à decomposição da hemicelulose e o pico mais intenso está associado à decomposição da celulose e da lignina. Também se percebe uma leve perda de massa em temperaturas superiores a 450 °C e que pode ser atribuído à degradação da lignina.

O valor da temperatura correspondente à taxa máxima de perda de massa apresenta uma tendência de aumento com a redução do tamanho de partícula. Sabendo que se trata do mesmo material, esta observação pode estar relacionada ao fato de partículas de diferentes granulometrias conduzirem a diferentes empacotamentos do leito de biomassa, com o leito de partícula de menor granulometria apresentando um maior empacotamento. Assim, assumindo que a difusão dos vapores formados nas camadas mais internas do leito de menor granulometria seja, devido ao maior empacotamento, mais lenta, então o maior valor de temperatura da taxa máxima de decomposição pode ser explicado.

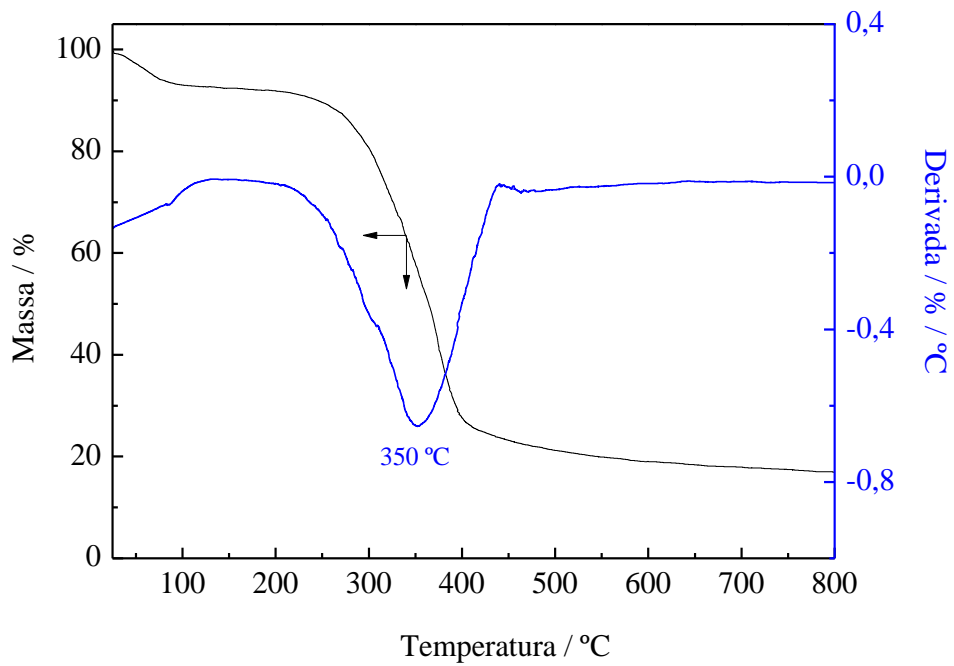


Figura 4.3 – Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria de 32 mesh Tyler.

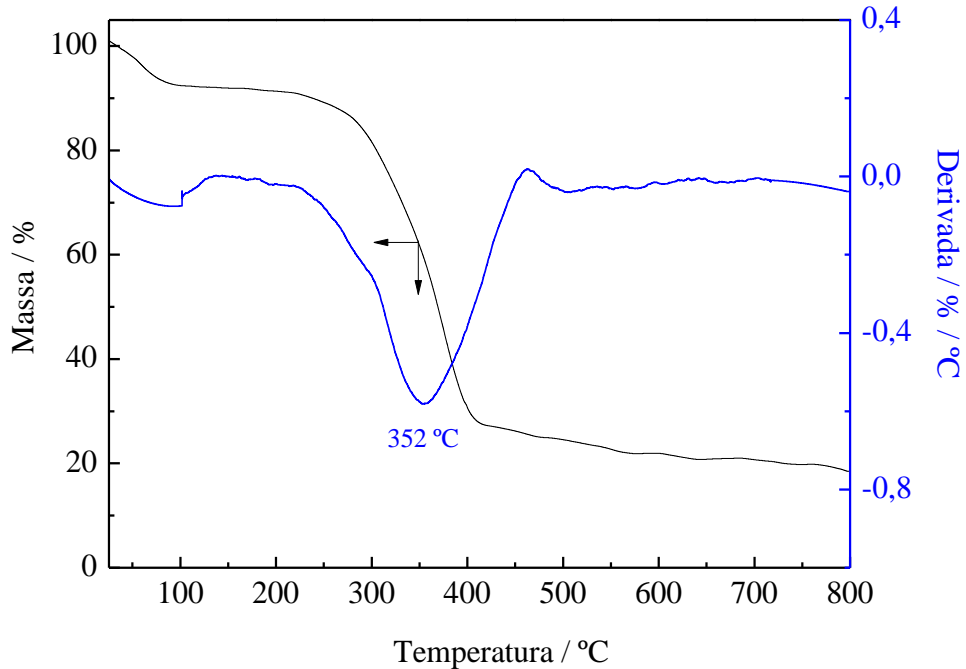


Figura 4.4 – Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria de 60 mesh Tyler.

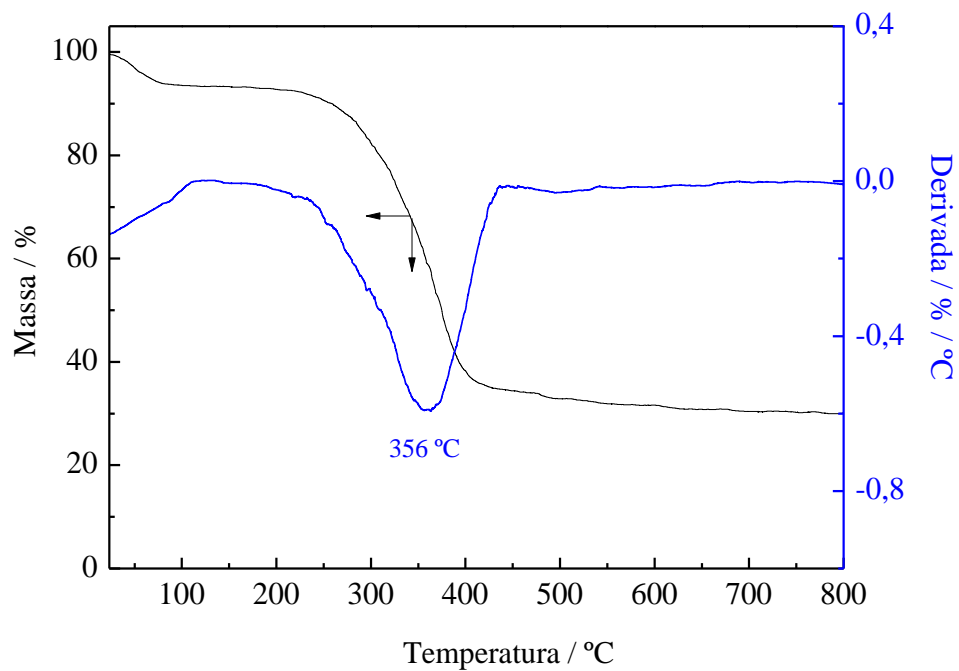


Figura 4.5 – Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria de 115 mesh Tyler.

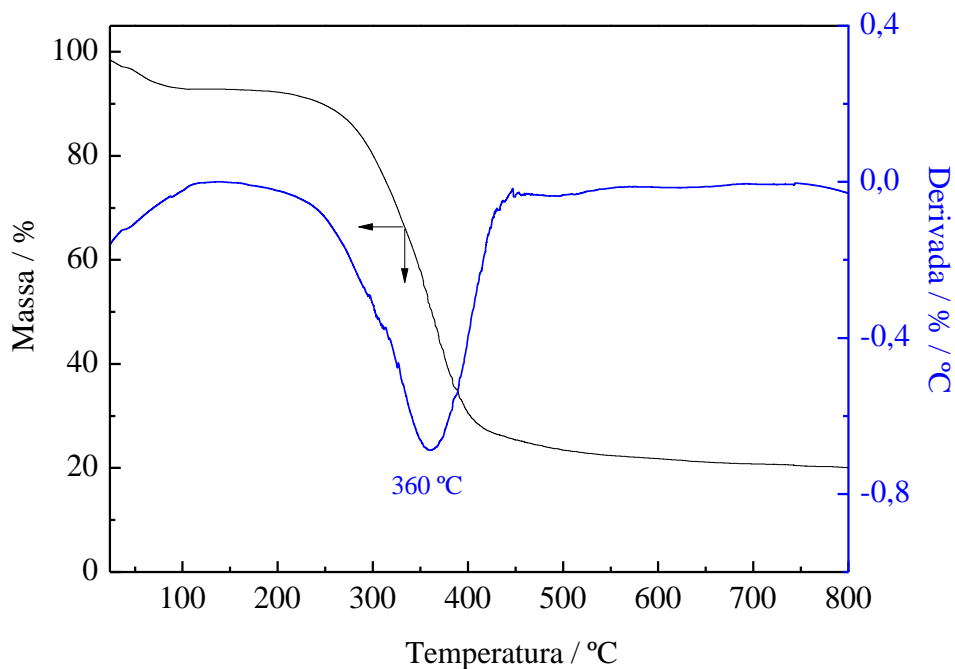


Figura 4.6 – Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria de 200 mesh Tyler.

4.1.4. Difração de Raios X

Para investigar a estrutura cristalina do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes granulometrias, foi realizada a análise de difração de raios X. A Figura 4.7 apresenta os difratogramas obtidos.

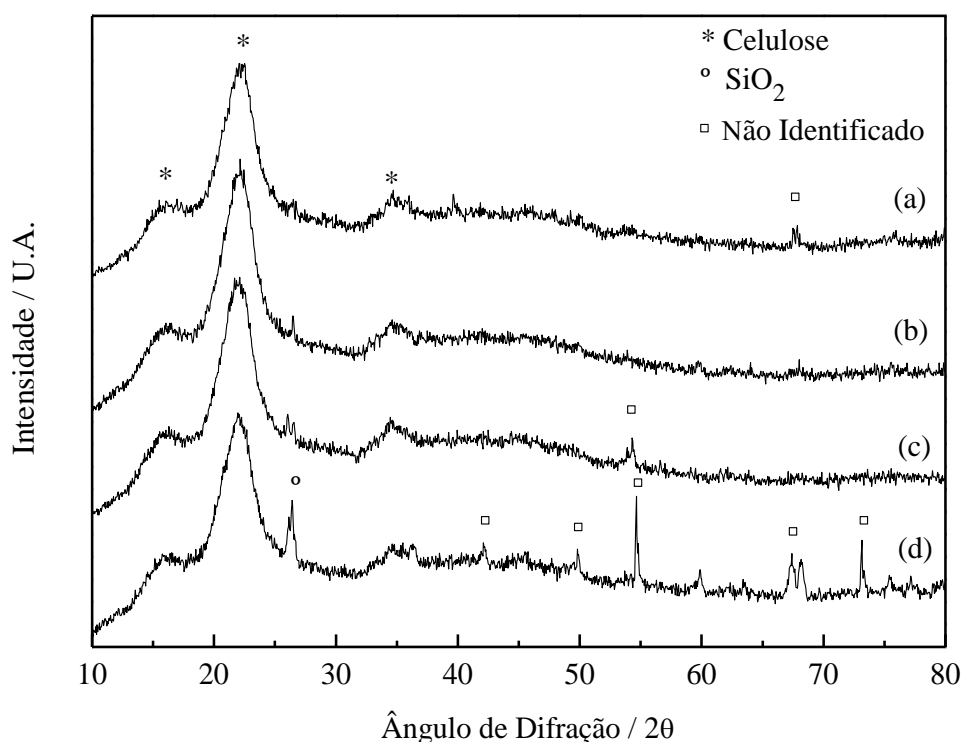


Figura 4.7 –Difratogramas das amostras de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria de 32 mesh (a), 60 mesh (b), 115 mesh (c), 200 mesh (d).

Conforme foi discutido na revisão bibliográfica, a celulose é o único componente, dentre os três principais da biomassa, que apresenta estrutura parcialmente cristalina com picos característicos localizados em $2\theta = 15,8^\circ$, $22,6^\circ$ e $34,3^\circ$ (TEIXEIRA *et al.*, 2011; KLEMM *et al.*, 2005), os quais estão assinalados na Figura 4.7. Além disso, observa-se a presença de outros picos de difração que podem ser atribuídos aos componentes inorgânicos presentes no bagaço de cana-de-açúcar. Como pode ser visto na Tabela 2.2, a sílica é o constituinte presente em maior quantidade na composição química das cinzas do bagaço e a mesma pode ser identificada nos difratogramas em $2\theta = 26,4^\circ$ (JCPDS 11-0252).

É importante notar que a intensidade dos picos dos compostos inorgânicos diminui com o aumento do tamanho de partícula. Isso se deve à menor concentração destes compostos nas amostras de maior granulometria, não permitindo uma análise com sensibilidade satisfatória. Os picos menos intensos não puderam ser identificados em razão da não realização da análise de composição das cinzas, não podendo, assim, serem determinados com precisão.

4.1.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi empregada para determinar a natureza dos grupos funcionais presentes no bagaço de cana-de-açúcar. A Figura 4.8 apresenta o espectro de FTIR da amostra de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria maior do que 200 mesh Tyler, granulometria que foi empregada para garantir a homogeneidade da amostra na pastilha de KBr.

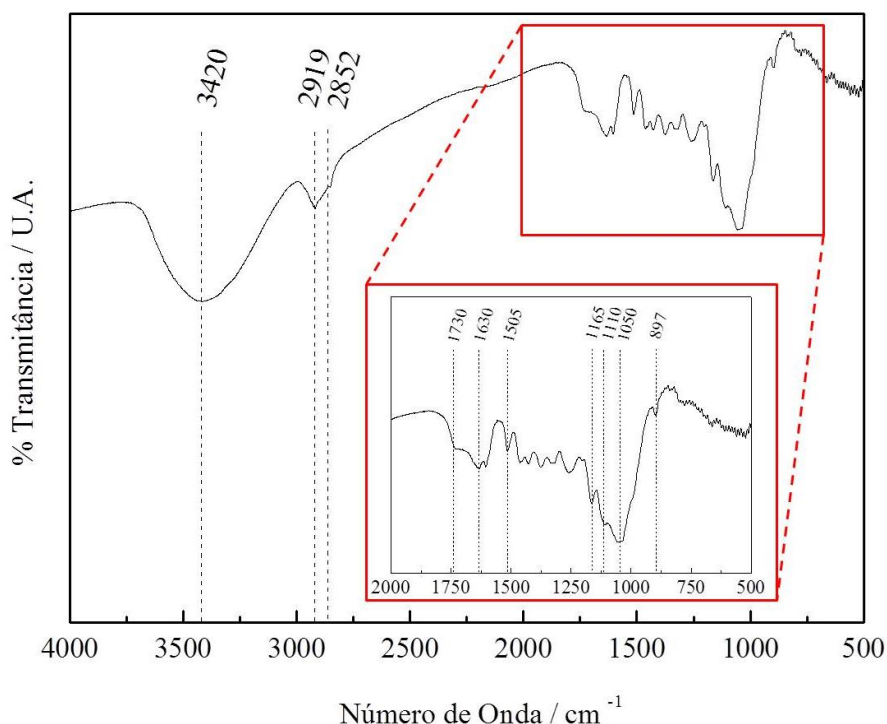


Figura 4.8 – Espectro de FTIR da amostra de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria maior que 200 mesh Tyler. Na região em destaque tem-se as vibrações relativas à faixa de número de onda entre 500 e 2000 cm⁻¹.

O espectro exibe uma banda larga na região 3500-3200 cm^{-1} e bandas na região 1150-1030 cm^{-1} que estão associados à vibração de estiramento dos grupamentos OH presentes na celulose. Além disso, observa-se também a vibração característica de estiramento da ligação C-H em torno de 2900 cm^{-1} .

Segundo TROEDER *et al.* (2008), a banda em 1730 cm^{-1} no espectro de FTIR é atribuído à vibração de estiramento do grupo C=O presentes na hemicelulose e lignina. Já a vibração detectada a 1505 cm^{-1} está relacionada à ligação C=C de grupos aromáticos presentes na lignina. A banda de absorção a 897 cm^{-1} representa a ligação glicosídica existente em polissacarídeos.

A presença de umidade na amostra pode provocar a deformação das moléculas de água na região 1650-1630 cm^{-1} e também contribuir na intensidade da banda larga na região 3500-3200 cm^{-1} .

4.2. Determinação da Melhor Condição de Pirólise

Conforme mencionado na seção 3.2.2.2, a melhor condição de pirólise foi determinada a partir da realização de três séries de experimentos, onde se avaliaram os efeitos da variação do tamanho de partícula do bagaço de cana-de-açúcar, da vazão do gás de arraste (N_2) e da temperatura de pirólise sobre o rendimento em bio-óleo, bio-carvão e bio-gás.

A primeira série de experimentos avaliou a influência do tamanho de partícula sobre os rendimentos dos produtos da pirólise empregando-se quatro diferentes granulometrias de bagaço de cana-de-açúcar. Foram estudadas as seguintes faixas de diâmetro de partícula (dp): 500 $\mu\text{m} > dp > 1000 \mu\text{m}$ (32 mesh Tyler), 250 $\mu\text{m} > dp > 500 \mu\text{m}$ (60 mesh Tyler), 125 $\mu\text{m} > dp > 250 \mu\text{m}$ (115 mesh Tyler) e 75 $\mu\text{m} > dp > 125 \mu\text{m}$ (200 mesh Tyler). A vazão de nitrogênio e a temperatura de pirólise empregadas nestes estudos foram mantidas constantes e iguais a 150 mL min^{-1} e 500 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A Figura 4.9 apresenta os rendimentos dos produtos de pirólise obtidos nesta primeira série de experimentos.

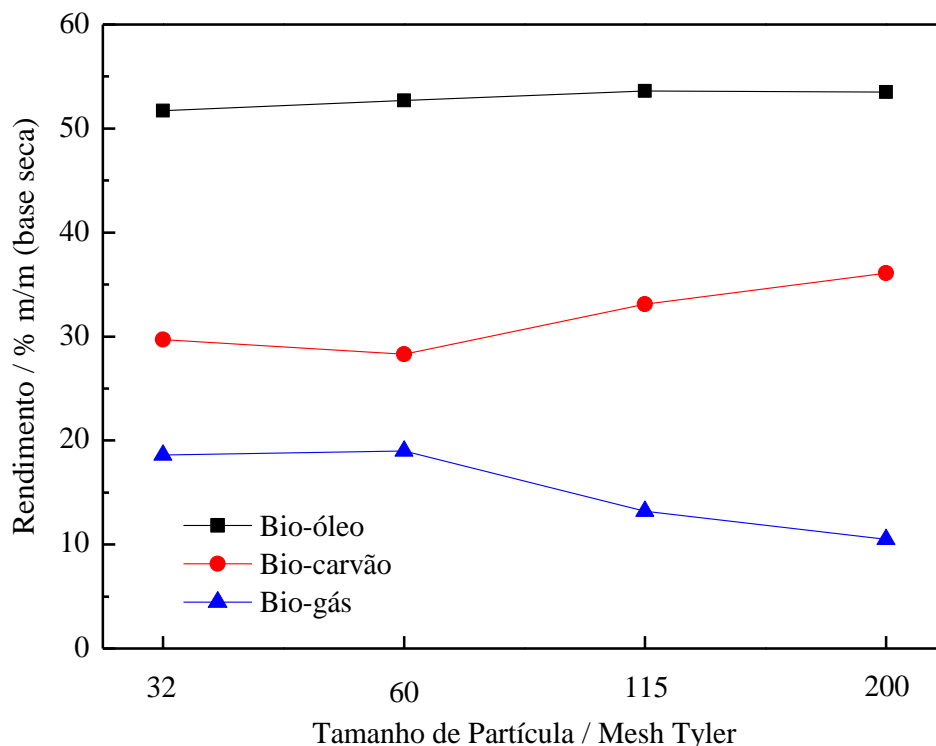


Figura 4.9 – Rendimento dos produtos da reação de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em função da granulometria (vazão de N_2 de 150 mL min^{-1} e temperatura de pirólise de $500 \text{ }^\circ\text{C}$).

A Figura 4.9 sugere que o rendimento em bio-óleo permanece constante. Já o rendimento em bio-carvão aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, enquanto que o rendimento em bio-gás apresenta comportamento contrário. O aumento do rendimento em bio-carvão revela a maior dificuldade de decomposição das partículas de menor granulometria. Isto pode indicar que a transferência de calor e massa é desfavorecida quando se emprega partículas menores devido à maior compactação do leito de biomassa, uma vez que o reator utilizado é de leito fixo, onde o bagaço permanece aprisionado em uma cesta durante todo o experimento. Como a variação nos rendimentos em bio-óleo não é significativa, escolheu-se a granulometria de 60 mesh Tyler (52,7 % m/m) para ser usada na segunda série de experimentos devido à facilidade de processamento.

A segunda série de experimentos investigou o efeito da vazão do gás de arraste sobre os rendimentos dos produtos da pirólise, tendo sido empregado vazões de N_2 de 75, 100, 150 e 200 mL min^{-1} . O tamanho de partícula utilizado foi de 60 mesh Tyler e a temperatura de pirólise foi de $500 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 4.10 mostra os resultados obtidos.

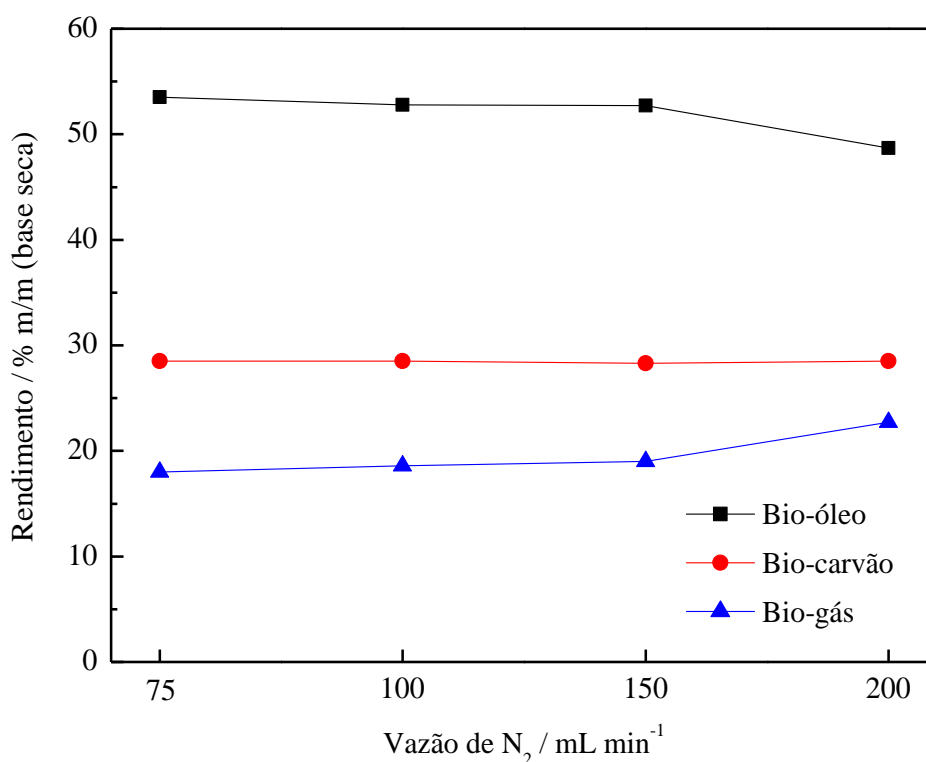


Figura 4.10 – Rendimento dos produtos de reação da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes vazões de nitrogênio (tamanho de partícula de 60 mesh Tyler e temperatura de pirólise de 500 °C).

Observa-se que o rendimento em bio-carvão permanece constante para as quatro vazões de N₂ empregadas, indicando que este parâmetro não exerce forte influência na decomposição do bagaço. Entretanto, nota-se, na Figura 4.10, que o aumento na vazão de N₂, especialmente a 200 mL min⁻¹, conduz a uma redução do rendimento em bio-óleo, enquanto que o rendimento em bio-gás cresce. Este resultado sugere que há o arraste dos vapores de pirólise para fora do sistema em vazões elevadas de gás, sem que sofram uma condensação eficiente (DEMIRAL E SENSÖZ, 2006). Por este motivo, escolheu-se a vazão de 75 mL min⁻¹ como sendo a mais conveniente do ponto de vista operacional e também pelo elevado rendimento em bio-óleo (53,5 % m/m) atrelado ao baixo consumo de gás.

A última variável analisada foi a temperatura de pirólise. Na terceira série de experimentos, as reações foram conduzidas empregando-se temperaturas de pirólise de 400, 450, 500 e 550 °C, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.11. Nestes experimentos, o tamanho de partícula e a vazão de gás de arraste empregados foram

mantidos constantes, tendo sido usados os valores determinados nas duas séries anteriores (60 mesh Tyler e 75 mL min⁻¹, respectivamente).

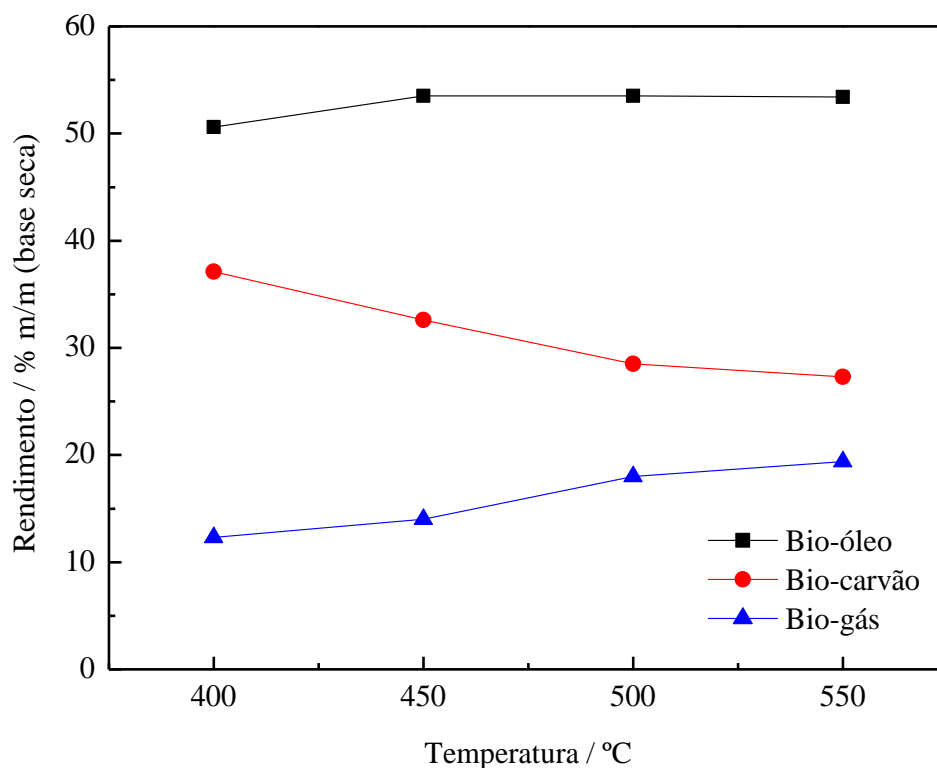


Figura 4.11 –Rendimento dos produtos de reação da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes temperaturas de pirólise (tamanho de partícula de 60 mesh Tyler e vazão de N₂ de 75 mL min⁻¹).

Analisando a Figura 4.11, é possível observar que o rendimento em bio-óleo permanece constante a partir de 450 °C. Além disso, nota-se que o rendimento em bio-carvão diminui com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto que o de bio-gás cresce. Temperaturas superiores a 550 °C não foram empregadas nesta dissertação, pois sabe-se da literatura (UZUN *et al.*, 2006) que quando temperaturas de pirólise acima de 600 °C são utilizadas os rendimentos em bio-óleo e bio-carvão decrescem, enquanto que o rendimento em gases aumenta. A queda no rendimento em bio-óleo em temperaturas superiores a 600 °C ocorre devido à reforma com vapor dos compostos orgânicos, enquanto que a queda do rendimento em bio-carvão é decorrente da gaseificação alotérmica. Os principais gases formados são CO, CO₂, CH₄ e H₂.

Desta forma, os resultados obtidos corroboram com a literatura e adotou-se 500 °C como temperatura de pirólise, em função do menor consumo de energia e rendimento em bio-óleo obtido, 53,5 % m/m.

Assim, após a realização das três séries de experimentos, a melhor condição de pirólise encontrada, dentre as estudadas, com o objetivo de obter o maior rendimento em bio-óleo foi aquela que fez uso do tamanho de partícula de 60 mesh Tyler, vazão do gás de arraste (N₂) de 75 mL min⁻¹ e temperatura de pirólise de 500 °C.

4.2.1. Melhor Condição de Pirólise

4.2.1.1. Caracterização do Bio-Óleo

O bio-óleo produzido na melhor condição de pirólise é um líquido marrom escuro que apresenta teor de água de 39,4 % m/m e é constituído, aparentemente, de uma única fase, como pode ser visto na Figura 4.12.



Figura 4.12 – Bio-óleo produzido na melhor condição de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar (tamanho de partícula de 60 mesh Tyler, vazão de N₂ de 75 mL min⁻¹ e temperatura de pirólise de 500 °C).

A repetição em triplicata nesta condição permitiu o cálculo do erro experimental, conforme apresentado na Figura 4.13. Os rendimentos médios de bio-óleo, bio-carvão e bio-gás são de 54,2 % m/m, 28,7 % m/m e 17,1 % m/m, respectivamente. Para a determinação do erro experimental foi adotado grau de confiança de 95%, obtendo-se, assim, erros inferiores a 1 % (0,9 % para bio-óleo, 0,1 % para o bio-carvão e 0,7 % para o bio-gás). Dessa forma, é possível concluir que o experimento é reprodutivo em razão do baixo erro experimental. Além disso, os erros encontrados na melhor condição de pirólise podem ser empregados nos resultados obtidos durante as três séries de experimentos realizadas na seção 4.2, enriquecendo, assim, a discussão sobre as variações nos rendimentos.

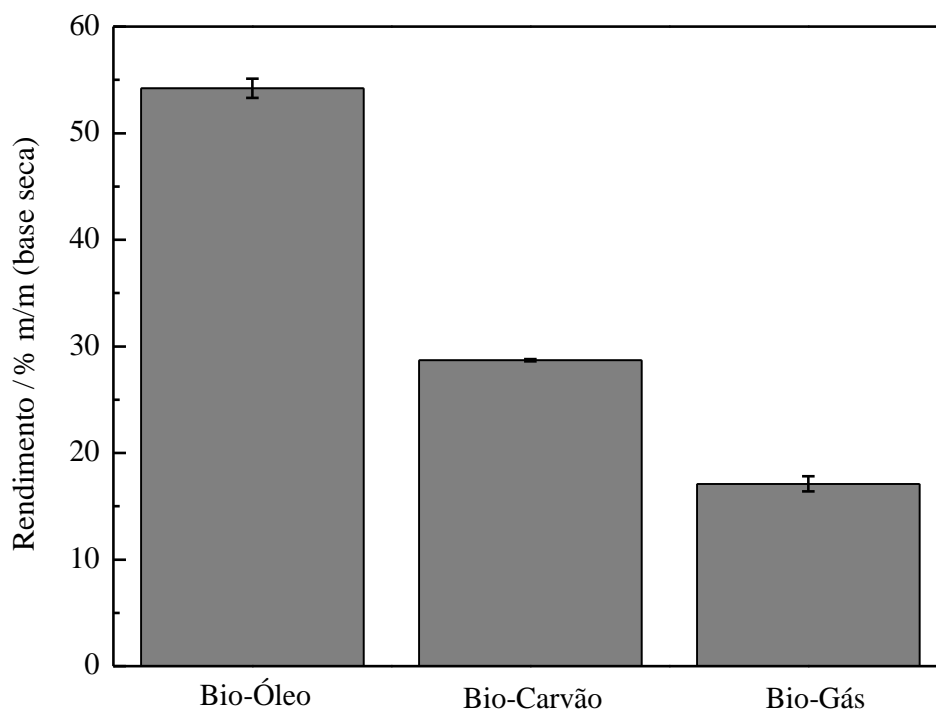


Figura 4.13 – Rendimentos médios em bio-óleo, bio-carvão e bio-gás com seus respectivos erros experimentais na melhor condição de pirólise.

A identificação dos compostos presentes no bio-óleo produzido na melhor condição de pirólise foi realizada através de análise cromatográfica acoplada a espectrometria de massas, permitindo a identificação de mais de 85 % dos compostos presentes no bio-óleo. A Figura 4.14 mostra o cromatograma típico do bio-óleo obtido na melhor condição de pirólise.

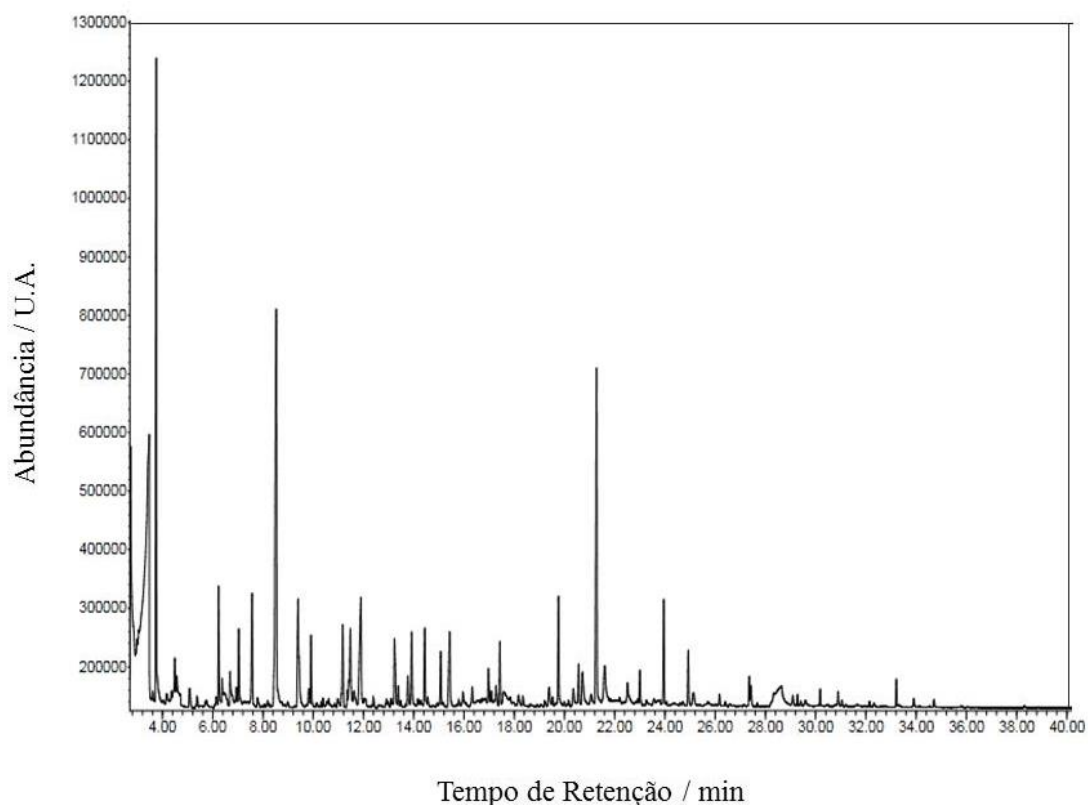


Figura 4.14 – Cromatograma típico do bio-óleo obtido na melhor condição de pirólise.

A identificação dos picos cromatográficos foi realizada empregando a biblioteca do NIST MS e a Tabela 4.2 apresenta os compostos identificados no bio-óleo, mostrando o quão complexa é mistura. No cromatograma apenas foram integrados os picos relativos aos compostos orgânicos.

Tabela 4.2 – Compostos identificados no bio-óleo produzido na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar . São apresentados os tempos de retenção e porcentagens de área.

Tempo de Retenção (min)	Composto	Porcentagem de Área (%)
2,73	Hidroxiacetaldeído	5,39
3,47	Ácido Acético	19,20
3,75	1-Hidroxi-2-Propanona	8,70
4,49	1-Etoxi-1-Propeno	0,54
4,57	Ácido Propanóico	0,21
5,08	1,1-Dietoxi-Etano	0,53
6,23	1-Hidroxi-2-Butanona	1,82

Continuação da Tabela 4.2

6,37	Ácido 2- Acetoxiacético	0,27
6,68	Butanodial	0,89
6,94	Ácido Acrílico	0,24
7,57	Acetato de Dietoximetil	2,06
8,53	Furfural	10,74
9,40	2-Furanometanol	3,13
9,82	5- Metil-2(3H)-Furanona	0,29
9,91	1-Acetiloxi-2-Propanona	1,00
11,36	Acetilfurano	0,15
11,48	2(5H)-Furanona	1,72
11,62	2-Ciclohexen-1-ol	0,36
11,90	2-Hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona	3,46
13,23	5-Metil-2-Furanocarboxaldeído	1,60
13,39	1-Acetiloxi-2-Butanona	0,28
13,92	Fenol	1,31
15,07	2,5-Dietoxitetrahydrofurano	1,00
15,43	3-Metil-2-Hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona	1,95
16,97	o-Cresol (2-Metil-Fenol)	0,66
17,09	2-Dietoximetil-Furano	0,15
17,43	Guaiacol (2-Metoxi-Fenol)	1,02
19,76	4-Etil-Fenol	1,82
20,56	Creosol (2-Metoxi-p-Cresol)	0,69
20,72	Catecol (o-Benzenodiol)	1,07
21,28	2,3-Dihidro-Benzofurano	6,60
21,61	5-Hidroximetilfurfural	1,53
22,50	3-Metoxi-1,2-Benzenodiol	0,69
23,00	2-Metoxi-4-Etil-Fenol	0,57
23,95	2-Metoxi-4-Vinilfenol	1,69
26,17	Vanilina	0,22
27,35	4-(1-Propenil)-2-Metoxi-Fenol)	0,90
28,63	Levoglucoana	2,59

De modo a facilitar a análise de rendimentos, os compostos identificados foram agrupados nas seguintes classes químicas: ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos,

cetonas, éteres, ésteres, fenóis, furanos, açúcares e compostos não identificados (N.I.). A Figura 4.15 apresenta os rendimentos das classes de compostos presentes no bio-óleo produzido na melhor condição de pirólise e a metodologia de cálculo é descrita no Apêndice A.

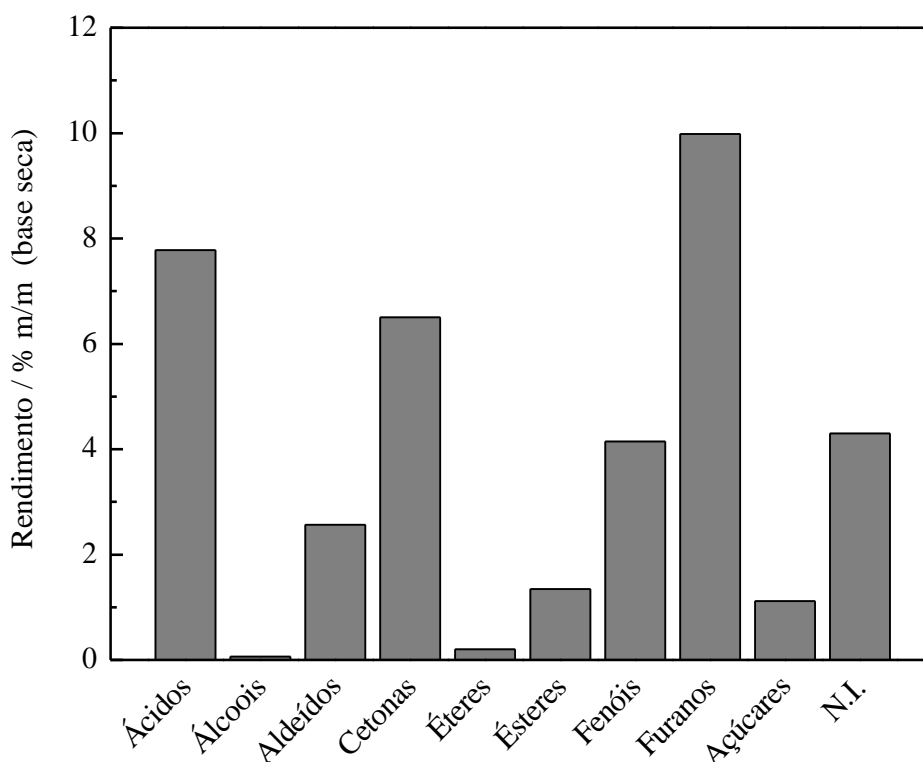


Figura 4.15 – Rendimento das classes de compostos presentes no bio-óleo produzido na melhor condição de pirólise (em base seca).

É possível observar que as classes químicas produzidas em maiores quantidades na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar empregando as condições selecionadas são os ácidos, as cetonas e os furanos, que são oriundos principalmente da decomposição térmica da holocelulose. O ácido acético e o furfural são os compostos produzidos em maior quantidade e com rendimentos de 7,6 % m/m e 4,0 % m/m, respectivamente.

Segundo DONG *et al.* (2012), o ácido acético pode ser produzido por diferentes rotas, sendo, em maior proporção, pela desacetilação da hemicelulose (Figura 4.16, rota 1) e, em menor proporção, pela cisão dos anéis da celulose (Figura 4.16, rota 2) e posterior rearranjo das moléculas formadas (Figura 4.16, rota 3). Além disso, o ácido

acético pode decorrer do craqueamento das cadeias laterais da lignina. Já o furfural é formado a partir de reações de abertura do anel (Figura 4.17, rota 1, 3 e 5) e rearranjo das unidades do polímero de celulose e de hemicelulose (Figura 4.17, rota 2, 4 e 6), assim como pode ser proveniente de reações secundárias da levoglucosana.

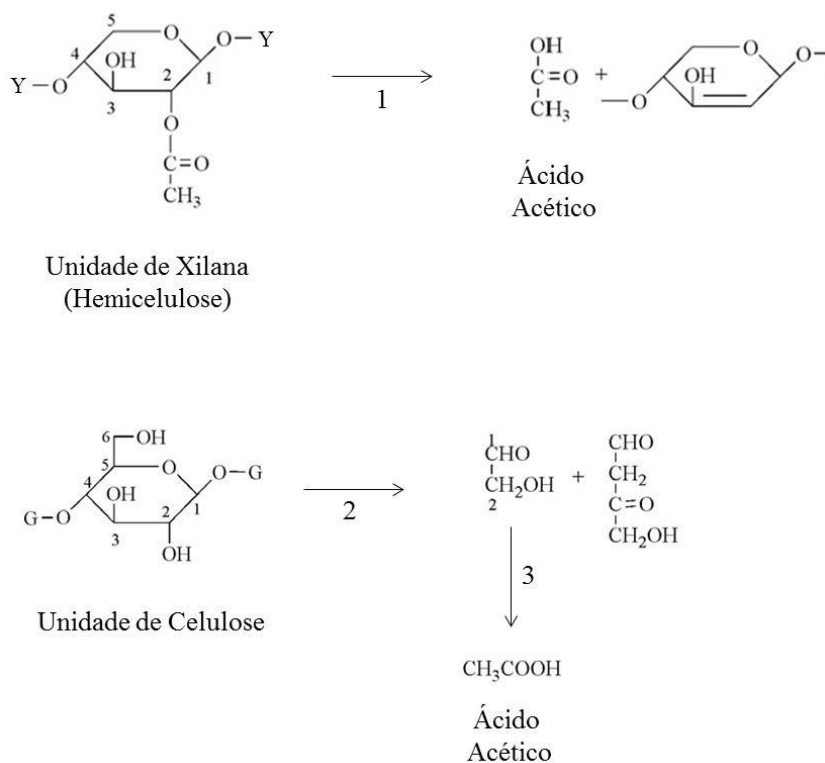


Figura 4.16 – Rota de formação do ácido acético (adaptado de DONG *et al.*, 2012).

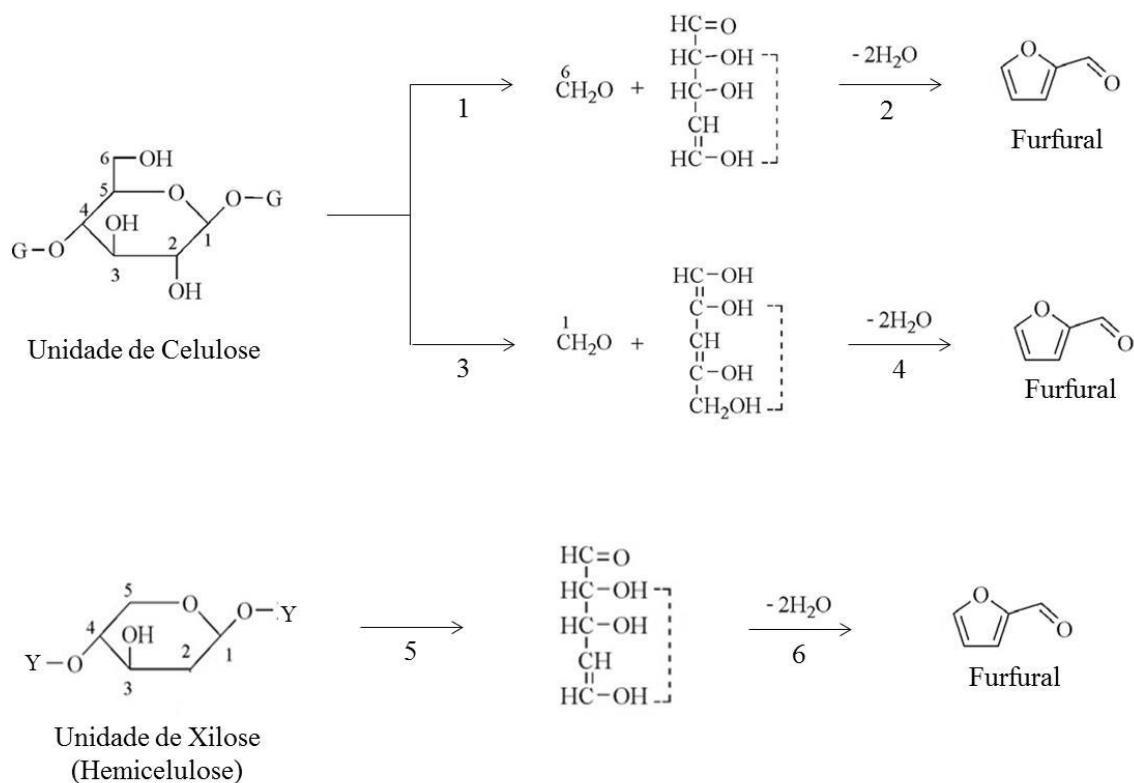


Figura 4.17 – Rota de formação do furfural (adaptado de DONG *et al.*, 2012).

Já os fenóis apresentam rendimento de 4,0 % m/m e são provenientes da decomposição térmica da lignina presente na biomassa. Os principais compostos identificados neste grupo foram fenol, 2-metoxi-fenol (guaiacol), 4-etil-fenol, o-cresol e catecol, com rendimentos variando entre 0,30 e 0,60 %. De acordo com DONG *et al.* (2012), a lignina pode sofrer reações de desmetoxilação, desmetilação e alquilação, como observado na Figura 4.18. As reações de desmetoxilação podem formar compostos tais como fenol (Figura 4.18 com $R_1=R_2=H$), guaiacol (Figura 4.18 com $R_1=OCH_3$ e $R_2=H$) e 4-etil-fenol (Figura 4.18 com $R_1=H$ e $R_2=CH_2CH_3$). Já as reações de desmetilação e alquilação podem gerar o catecol (Figura 4.18 com $R_1=R_2=H$) e o-cresol (Figura 4.18 com $R_1=R_2=H$), respectivamente.

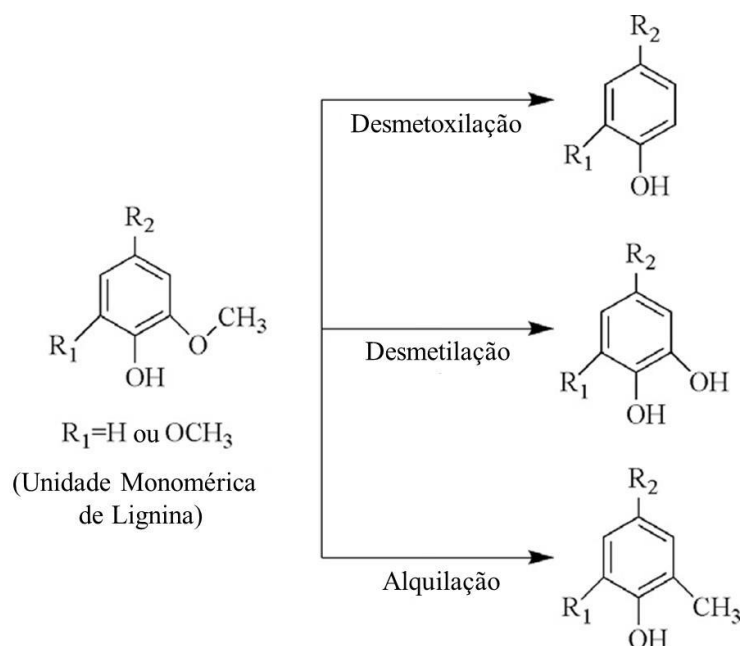


Figura 4.18 – Reações de decomposição da lignina (adaptado de DONG *et al.*, 2012).

É interessante mencionar que a classe dos açúcares é representada exclusivamente pela levoglucosana. De acordo com GREENHALF *et al.* (2012), esta molécula é o primeiro e principal açúcar formado na decomposição térmica inicial da celulose que ocorre a partir da quebra da ligação 1-4 glicosídica do polímero seguido de rearranjo intramolecular (Figura 4.19).

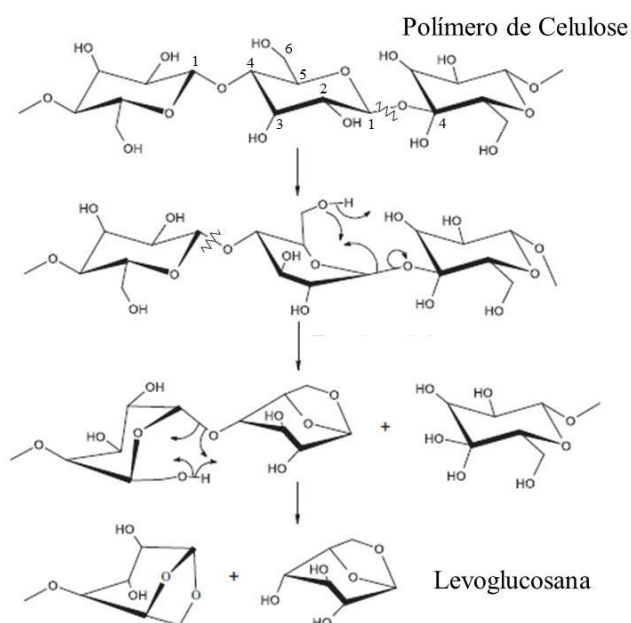


Figura 4.19 – Rota de formação da levoglucosana (adaptado de GREENHALF *et al.*, 2012).

As propriedades do bio-óleo são listadas na Tabela 4.3, onde são apresentadas a análise elementar, o teor de água e o poder calorífico.

Tabela 4.3 – Propriedades do bio-óleo produzido na melhor condição de pirólise.

Análise Elementar*	
C (% m/m)	49,3
H (% m/m)	5,8
O (% m/m)	44,1
N (% m/m)	0,8
Razões Atômicas*	
H/C	1,42
O/C	0,67
Poder Calorífico Superior* (MJ/kg)	19,4
Teor de Água** (% m/m)	39,4

* Base livre de água

** Considerando a umidade do bagaço de cana-de-açúcar e a água formada durante a reação.

Como pode ser visto, o teor de oxigênio é alto, indicando a presença significativa de compostos oxigenados o que leva à redução do poder calorífico do bio-óleo. Além disso, nota-se que o teor de água é bastante elevado. Comparado com resultados publicados na literatura, o poder calorífico encontrado é próximo aos reportados por GARCÌA-PÈREZ *et al.*(2002) (22,4 MJ/kg), ASADULLAH *et al.* (2007) (17,3 MJ/kg) e ISLAM *et al.*(2010) (23,5 MJ/kg) que realizaram a pirólise empregando bagaço de cana-de-açúcar.

Entretanto, de acordo com o diagrama de Van Krevelen (Figura 4.20), é possível observar que o bio-óleo produzido apresenta as razões atômicas H/C e O/C ligeiramente superiores às obtidas para a maioria dos óleos oriundos da pirólise rápida. Ademais, observa-se que a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar realizada sob as condições selecionadas agrega valor a matéria-prima uma vez que as razões H/C e O/C do bio-óleo apresentam tendências direcionadas a região do óleo cru.

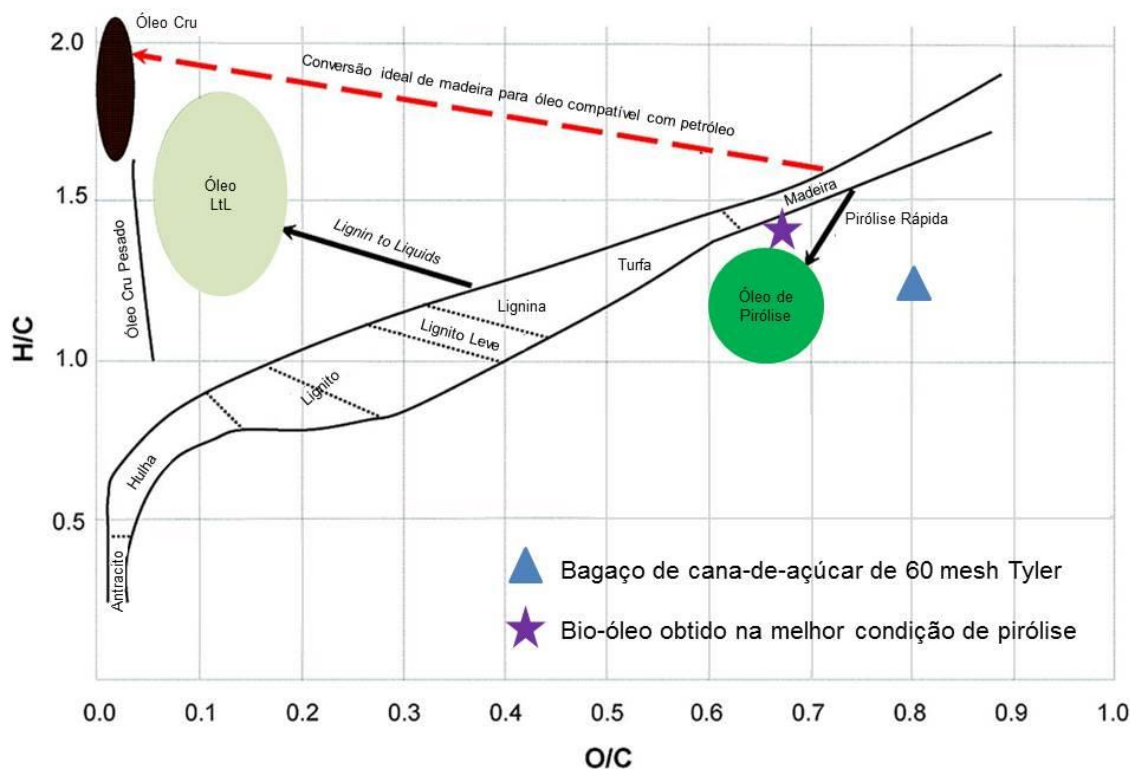


Figura 4.20 – Diagrama de Van Krevelen para a melhor condição de pirólise (adaptado de WAN *et al.*, 2013).

4.2.1.2. Caracterização do Bio-Gás

A composição molar do bio-gás em função do tempo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar é apresentada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Composição molar dos gases produzidos na melhor condição de pirólise.

Tempo (min)	Composição Molar (%)					
	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	C2	C3
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	23,74	16,90	13,93	3,05	1,44	1,03
10	2,54	1,87	2,85	2,09	0,12	0,08
15	0,24	0,39	0,23	0,288	0,01	0,01

*O balanço foi fechado com N₂.

Como já era esperado, os principais gases formados são CO₂, CO, CH₄ e H₂, tendo produção máxima em 5 minutos de reação e composição molar de 16,9 %,

23,7 %, 13,9 % e 3,1 %, respectivamente. As Figuras 2.11 e 2.12 apresentam algumas rotas de formação desses gases proposta por SHEN E GU (2009). Observa-se também a geração de hidrocarbonetos C2 e C3, porém suas quantidades são pouco significativas, sendo igual ou inferior a 1,44 %.

Se em 5 minutos de reação há o máximo de formação dos compostos gasosos, então pode-se deduzir que a taxa de decomposição da biomassa também é máxima neste tempo. Pelo perfil de temperatura do bagaço durante a pirólise apresentado na Figura 4.21, é possível observar que a biomassa alcança 500 °C em 6 minutos, sendo um tempo próximo ao que ocorre a máxima decomposição da biomassa. Assim, pode-se estimar a taxa de aquecimento do bagaço de cana-de-açúcar, sendo aproximadamente de 72 °C min⁻¹.

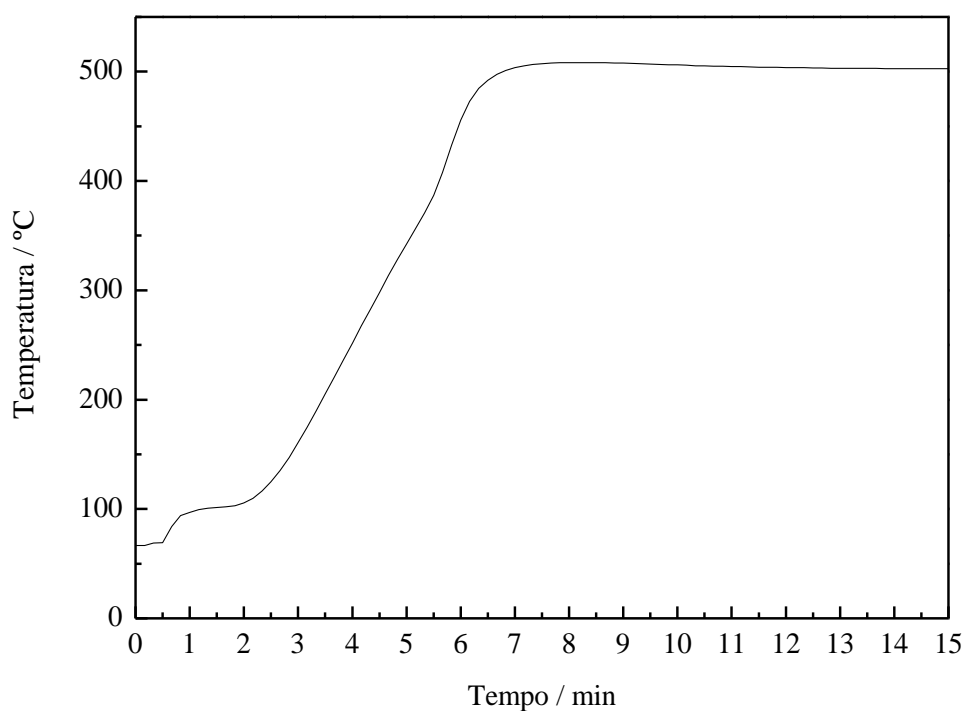


Figura 4.21 – Perfil de temperatura do bagaço de cana-de-açúcar durante a sua pirólise na melhor condição.

4.2.1.3. Caracterização do Bio-Carvão

A Tabela 4.5 apresenta a análise elementar do bio-carvão obtido na melhor condição de pirólise.

Tabela 4.5 – Composição elementar do bio-carvão obtido na melhor condição de pirólise.

Análise Elementar*	
C (% m/m)	74,9
H (% m/m)	3,2
O (% m/m)	21,3
N (% m/m)	0,6
Razões Atômicas*	
H/C	0,51
O/C	0,21
Poder Calorífico Superior* (MJ/kg)	25,8

* Base seca e livre de cinzas

Comparando os valores das Tabelas 4.5 e 4.1, é possível notar que o teor de carbono do bio-carvão (74,9 % m/m) é consideravelmente maior do que o presente no bagaço antes da pirólise (44,5 – 46,6 % m/m). Entretanto, mesmo após a decomposição térmica da biomassa, o teor de oxigênio permanece relativamente alto em comparação com a apresentada por outros materiais carbonosos (ver Figura 4.20). Além disso, observa-se que o poder calorífico do bio-carvão é maior, justamente em função do aumento do teor de carbono.

O difratograma do bio-carvão obtido na melhor condição de pirólise é apresentado na Figura 4.22, onde se pode observar a presença de difrações associadas ao carvão localizados em $2\theta \sim 24^\circ$ e 43° (BELIN *et al.*, 2005). A baixa intensidade dos picos de difração atribuídos ao carvão indica que a sua estrutura é pouco cristalina. Comparando com a Figura 4.7 (b), é possível notar a presença de um pico em $2\theta \sim 34^\circ$ referente a celulose, sugerindo que este componente não foi totalmente decomposto. Além disso, observa-se a presença da linha de difração da sílica ($2\theta \sim 26,4^\circ$) e outras difrações de menor intensidade que estão associados aos compostos inorgânicos presentes no bagaço.

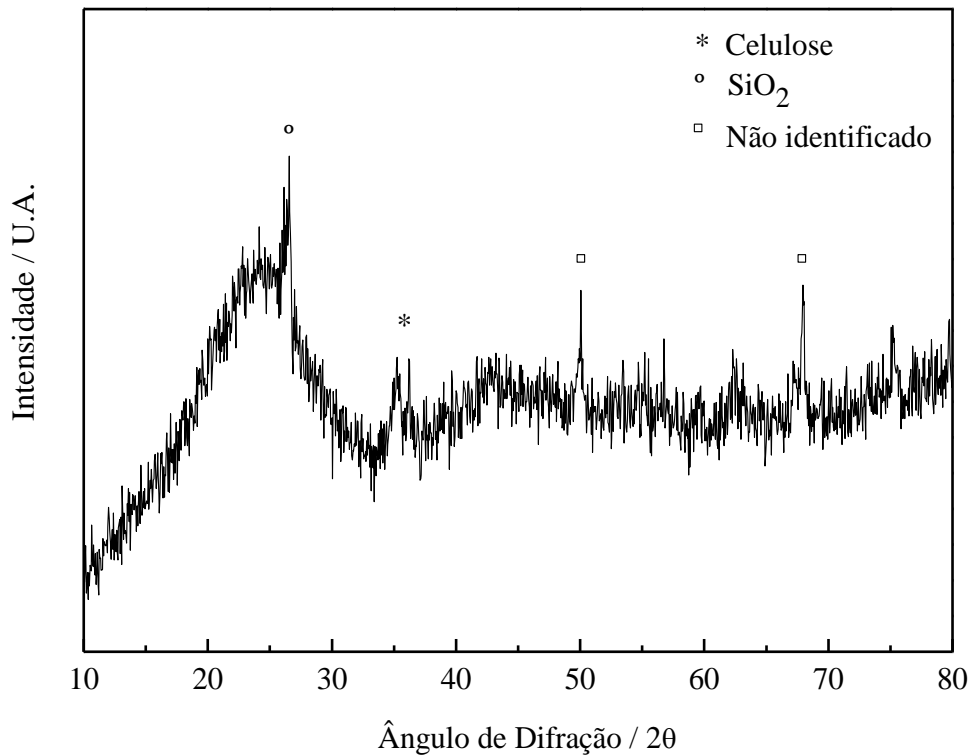


Figura 4.22 – Difratograma do bio-carvão obtido na melhor condição de pirólise.

A Figura 4.23 apresenta o espectro Raman do bio-carvão obtido, onde se observa uma banda em torno de 1340 cm^{-1} e outra em 1600 cm^{-1} . A banda em torno de 1340 cm^{-1} é chamada de banda D, e está relacionada ao grau de desordem das folhas de grafeno. Já a banda próxima a 1600 cm^{-1} é chamada de banda G, e está associada ao grau de grafitização do material (BAHNG *et al.*, 2009). Assim, comparando a intensidade das duas bandas, é possível dizer que o bio-carvão gerado a partir da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar possui uma estrutura carbonosa ordenada.

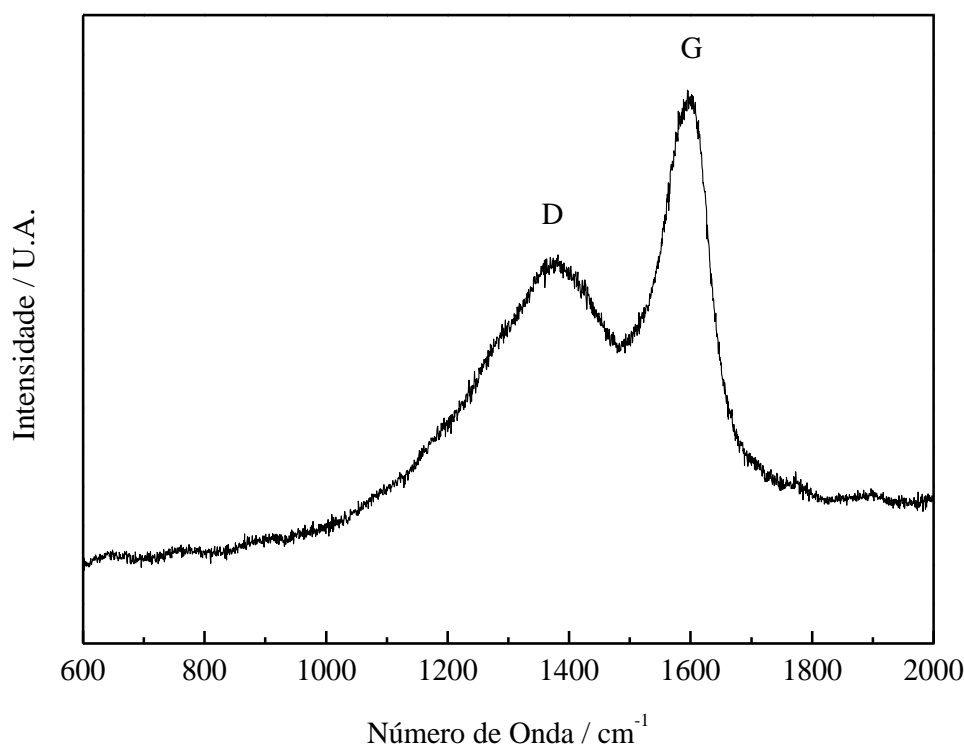


Figura 4.23 – Espectro Raman do bio-carvão obtido na melhor condição de pirólise.

4.3. Pirólise Empregando os Catalisadores 20 % Mo₂C/Al₂O₃ e Al₂O₃

De modo a investigar a possibilidade de melhoria da qualidade do bio-óleo, realizou-se a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar empregando-se 20 % Mo₂C/Al₂O₃ e Al₂O₃ como catalisadores.

O catalisador 20 % Mo₂C/Al₂O₃ foi empregado em duas séries de experimentos onde a natureza da corrente gasosa passando pelo leito catalítico foi variada. Em uma das séries de experimentos a corrente gasosa que passou pelo leito catalítico era constituída pelos gases formados na pirólise e uma corrente de N₂ puro, esta última com uma vazão de 150 mL min⁻¹. Já na outra série de experimentos a corrente que permeou o catalisador era constituída pelos vapores formados na pirólise e uma mistura gasosa 1:1 de N₂ e H₂ com vazão total de 150 mL min⁻¹. O tratamento catalítico dos vapores formados na pirólise empregando alumina como catalisador foi efetuado sob corrente de 150 mL min⁻¹ de N₂ puro.

É importante salientar que a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar ocorreu na melhor condição, ou seja, empregando uma vazão de N₂ de 75 mL min⁻¹. Os outros

75 mL min⁻¹ de gás (N₂ ou H₂) foram introduzidos no reator por uma entrada lateral próxima do leito catalítico. Contudo, o emprego de qualquer uma das vazões não varia o rendimento em bio-óleo, já que o mesmo independe da vazão de gás ser de 75 ou 150 mL min⁻¹ como apresentado na Figura 4.10.

4.3.1. Caracterização do Bio-Óleo

Os rendimentos em bio-óleo, bio-carvão e bio-gás obtidos na pirólise catalítica são apresentados na Figura 4.24. Para facilitar a comparação, são apresentados também os rendimentos dos produtos da pirólise obtidos na melhor condição sem a presença do catalisador.

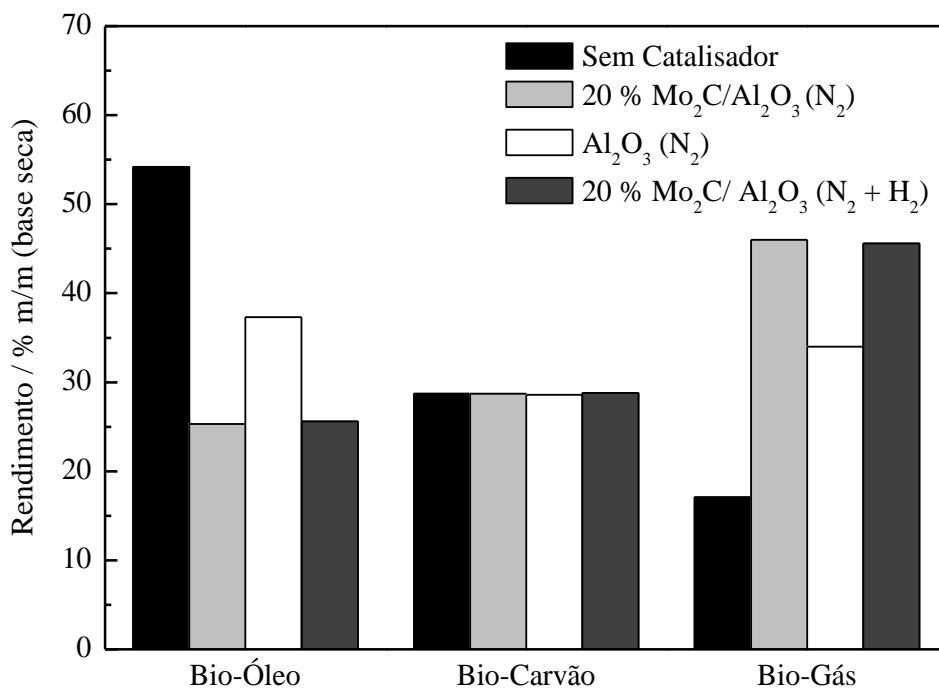


Figura 4.24 – Rendimentos em bio-óleo, bio-carvão e bio-gás obtidos na pirólise catalítica.

Analisando a Figura 4.24, percebe-se que independentemente do uso de catalisador os rendimentos em bio-carvão são iguais e este resultado é coerente uma vez que o bagaço é pirolisado nas mesmas condições em todos os experimentos. A diferença entre os testes realizados com e sem catalisador se dá após a pirólise da biomassa, quando os vapores formados passam pelo leito catalítico, modificando, assim, somente as características do bio-óleo e do bio-gás. Além disso, observa-se que o rendimento em

bio-óleo diminui muito na presença de catalisador enquanto que o de bio-gás aumenta. Este resultado sugere que os catalisadores empregados promovem reações de craqueamento parcial dos vapores de bio-óleo.

Comparando os rendimentos com o catalisador 20 % Mo₂C/Al₂O₃, nota-se que o uso de H₂ não altera, em relação ao experimento conduzido somente com N₂, os rendimentos em bio-óleo e bio-gás, sendo próximos a 25 % m/m e 45 % m/m, respectivamente. No entanto, o emprego da alumina conduz, em relação ao catalisador 20 % Mo₂C/Al₂O₃, ao aumento da produção de bio-óleo (37,3 % m/m) e, conseqüentemente, à redução do bio-gás (34,0 % m/m).

O bio-óleo produzido na presença dos catalisadores separou em duas fases: uma aquosa e outra orgânica. As propriedades do bio-óleo são apresentadas na Tabela 4.6 de acordo com cada fase.

Tabela 4.6 – Propriedades do bio-óleo obtido na pirólise catalítica.

	20 % Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ (N ₂)	Al ₂ O ₃ (N ₂)	20 % Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ (N ₂ +H ₂)
<i>Fase Aquosa</i>			
Análise Elementar*			
C (% m/m)	44,9	31,1	39,4
H (% m/m)	6,2	4,2	5,4
O (% m/m)	48,1	64,1	54,4
N (% m/m)	0,8	0,6	0,8
Razões Atômicas*			
H/C	1,66	1,63	1,65
O/C	0,80	1,55	1,04
Poder Calorífico Superior* (MJ/kg)	17,9	9,2	14,5
Teor de Água** (% m/m)	75,5	83,9	71,6

Continuação da Tabela 4.6

Fase Orgânica

Análise Elementar*

C (% m/m)	65,7	71,9	62,9
H (% m/m)	8,0	8,4	7,5
O (% m/m)	25,5	19,0	28,9
N (% m/m)	0,8	0,7	0,7

Razões Atômicas*

H/C	1,46	1,40	1,43
O/C	0,29	0,20	0,34

Poder Calorífico Superior* (MJ/kg)

	29,7	33,0	27,8
--	------	------	------

* Base livre de água

** Considerando a umidade do bagaço de cana-de-açúcar e a água formada durante a reação.

Na Tabela 4.6, nota-se que o teor de carbono é maior na fase orgânica do que na aquosa e o oposto ocorre para a composição de oxigênio. Entretanto, é importante salientar que os teores na fase aquosa são apresentados em base livre água, ou seja, são considerados apenas os compostos orgânicos. Logo, as diferenças entre os teores das fases orgânica e aquosa podem ser mais significativas quando a fase aquosa é analisada em sua totalidade (considerando a água produzida na reação e os compostos orgânicos) uma vez que a água representa mais de sua metade. Além disso, comparando os três testes realizados na presença dos catalisadores, observa-se que o teor de carbono na fase aquosa é menor em presença de alumina e que comportamento contrário ocorre na fase orgânica. Este resultado sugere que a alumina pura favorece a ocorrência de reações de desidratação dos vapores da pirólise que passam pelo leito catalítico, fazendo com que uma maior quantidade de água seja formada. Assim sendo, este resultado justifica também o maior rendimento em bio-óleo alcançado na presença de alumina pura (Figura 4.24).

Assim como as zeólitas, material mais empregado no craqueamento catalítico dos vapores da pirólise, a alumina apresenta acidez. De acordo com MORTENSEN

al.(2011), a eliminação de oxigênio no craqueamento dos vapores da pirólise está associada a reações de descarboxilação, decarbonilação e, principalmente, desidratação, o que leva a formação de CO₂, CO e H₂O, respectivamente. Isto explica a elevada produção de água na pirólise realizada na presença dos catalisadores, bem como o alto rendimento em bio-gás.

Os experimentos que empregaram carbeto de molibdênio apresentaram maior produção de bio-gás, o que permite concluir que o 20 % Mo₂C/Al₂O₃ é mais ácido que a Al₂O₃. Contudo, como o bio-óleo obtido com carbeto de molibdênio apresenta teor de água inferior ao obtido com Al₂O₃, a acidez do 20 % Mo₂C/Al₂O₃ pode estar associada a sítios ácidos de Lewis que promovem o craqueamento e não a desidratação.

A comparação entre os valores de poderes caloríficos apresentados na Tabela 4.6 e o poder calorífico do bio-óleo produzido na melhor condição de pirólise sem catalisador (19,4 MJ/kg) mostra que a fase aquosa possui poder calorífico menor devido ao teor mais elevado de oxigênio. Já fase orgânica apresenta valores mais elevados, chegando a ser 70 % maior do que o do bio-óleo obtido na ausência de catalisador.

Analisando ainda a Tabela 4.6, é possível associar as razões atômicas H/C e O/C com o diagrama de Van Krevelen (Figura 4.25). Assim, observa-se que a fase aquosa possui razões superiores ao da própria matéria-prima. Contudo, a fase orgânica apresenta uma redução nos valores H/C e O/C que chegam a se aproximar dos valores esperados para o óleo cru. Segundo WAN *et al.* (2013), esse decréscimo simultâneo sugere que a desidratação é uma via importante para desoxigenação, juntamente com o aumento da produção de gás, formando CO e CO₂ adicional.

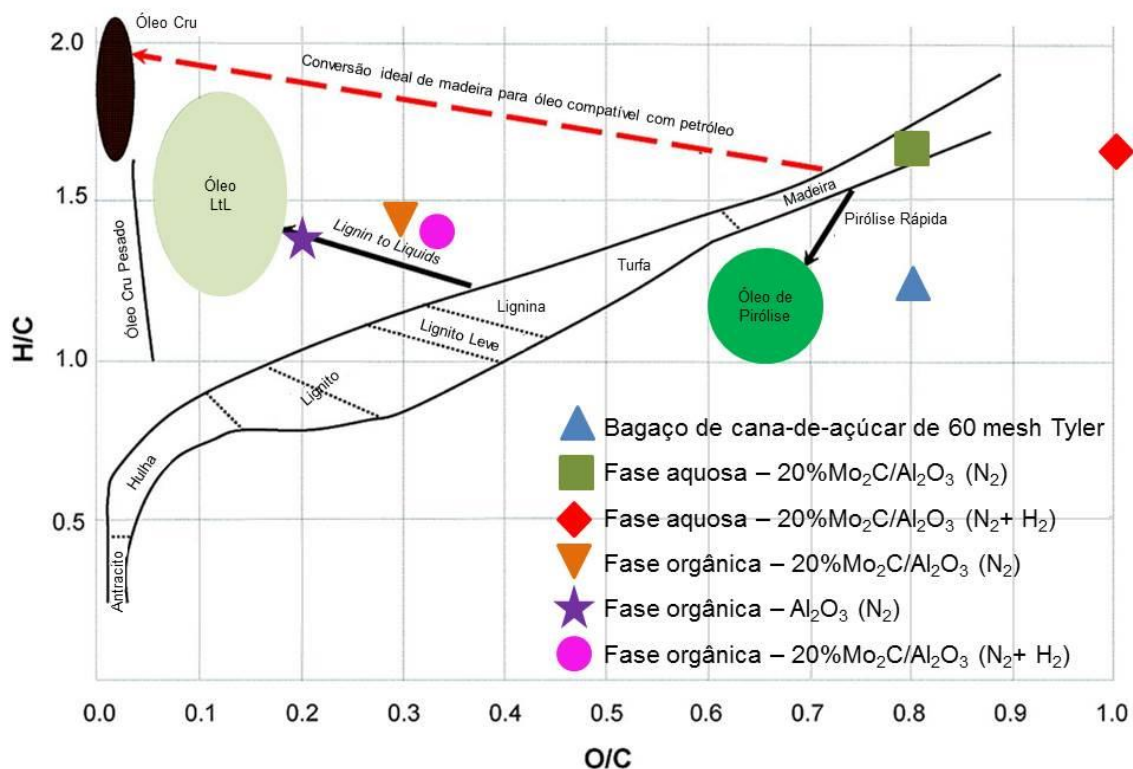


Figura 4.25 – Localização das fases líquidas produzidas na pirólise catalítica no diagrama de Van Krevelen (adaptado de WAN *et al.*, 2013).

O rendimento dos compostos orgânicos presentes na fase aquosa para as três condições de pirólise catalítica empregadas é apresentado na Figura 4.26 e seu cálculo é feito de forma análoga ao descrito no Apêndice A. Pode-se observar que nos testes em que foi utilizado o carbeto de molibdênio, o uso de H₂ favorece o aumento do rendimento em ácidos, cetonas, furanos e fenóis. Entretanto, os rendimentos de todas as famílias foram menores do que os obtidos na condição sem catalisador (Figura 4.15).

Para a alumina pura é possível notar que o rendimento de ácidos, furanos e fenóis são menores do que os alcançados nos dois testes realizados com carbeto de molibdênio. Contudo o rendimento em cetona é próximo ao obtido com 20 % Mo₂C/Al₂O₃ utilizando a mistura de N₂ e H₂. Em presença de alumina, não há formação de açúcares, sendo tal comportamento também reportado por STEFANIDIS *et al.*(2011). Assim, é possível concluir que a alumina favorece a redução de ácidos, furanos, fenóis e açúcares presentes no bio-óleo.

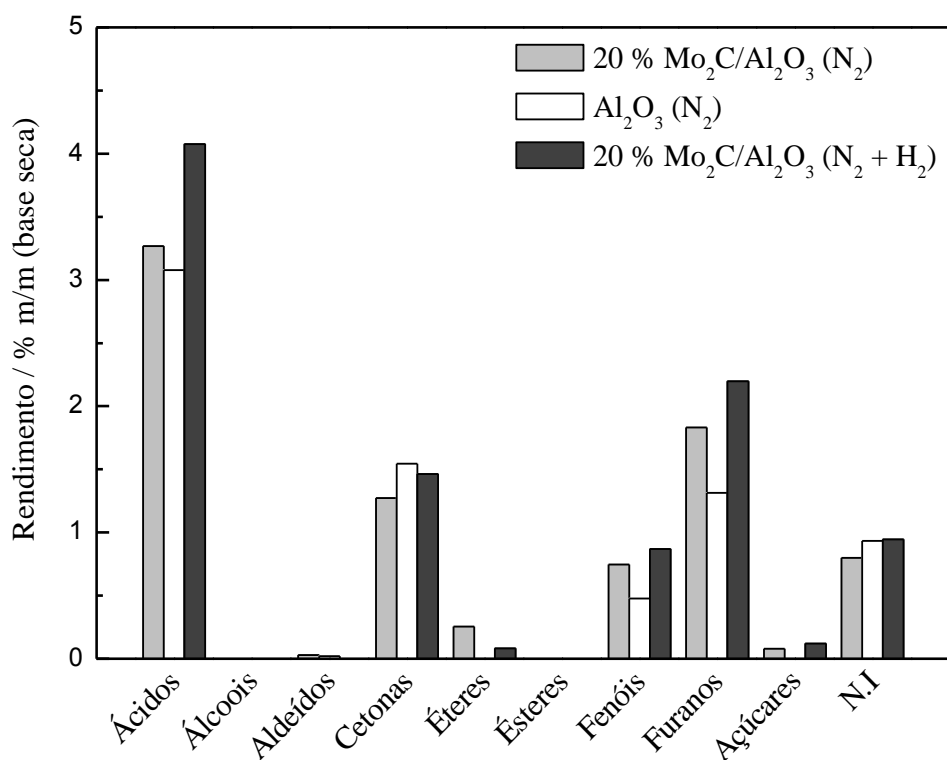


Figura 4.26 – Rendimentos das classes de compostos presentes na fase aquosa do bio-óleo obtido na pirólise catalítica.

Também foi realizada a análise de composição química da fase orgânica. Como a quantidade obtida foi muito pequena, com rendimento inferior a 1 %, a amostra foi diluída 10 vezes para que fosse possível a análise por GC/MS. Os rendimentos das classes de compostos presentes na fase orgânica do bio-óleo obtido na pirólise catalítica são apresentados na Figura 4.27.

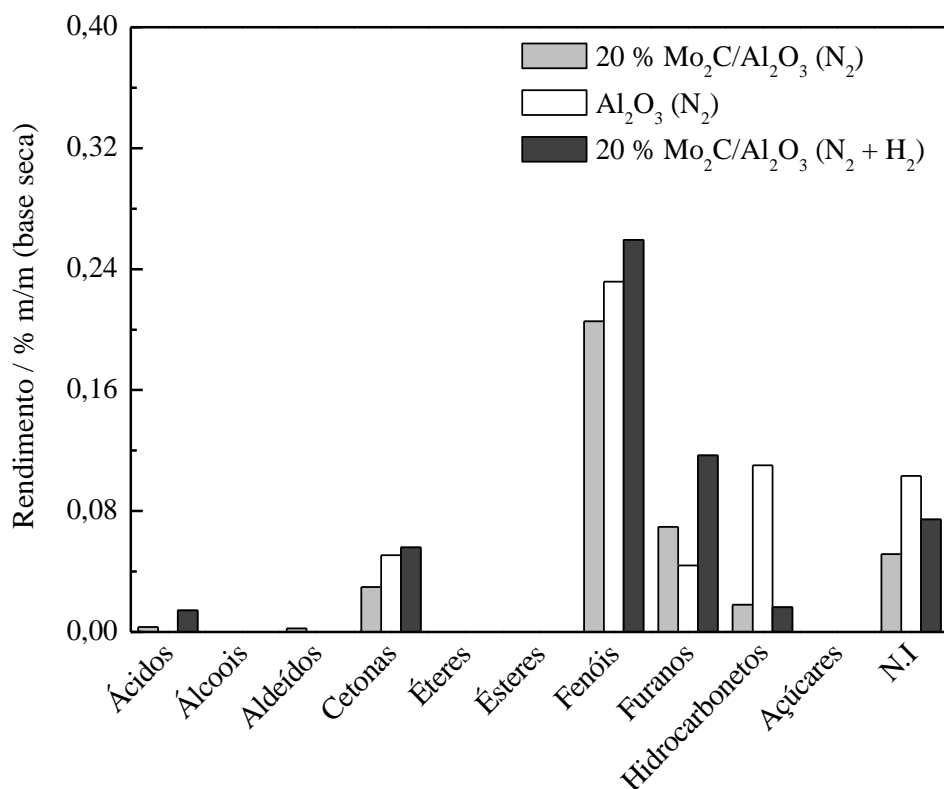


Figura 4.27 – Rendimentos das classes de compostos presentes na fase orgânica do bio-óleo obtido na pirólise catalítica.

Na fase orgânica, observa-se a presença de hidrocarbonetos aromáticos tais como benzeno, naftaleno, indeno e seus derivados, e o maior rendimento desses compostos foi alcançado no teste que utilizou alumina pura. Além disso, é nítido que não há a existência de ácidos, álcoois, aldeídos, éteres, ésteres e açúcares. A classe que possui maior rendimento é a dos fenóis seguida dos furanos. Como já foi discutido anteriormente, todos os compostos aromáticos são provenientes da decomposição térmica da lignina e como são compostos que não tem afinidade com água, acarretam a formação de duas fases já que o teor desta é bastante elevado.

4.3.2. Caracterização do Bio-Gás

A análise de composição da corrente gasosa para a pirólise catalítica sob corrente de N₂ puro empregando os catalisadores 20 % Mo₂C/Al₂O₃ e Al₂O₃ é apresentada nas Tabelas 4.7 e 4.8, respectivamente. Por motivos de problemas

operacionais, não foi possível analisar a composição da corrente gasosa da pirólise que empregou 20 % Mo₂C/Al₂O₃ e vazão de N₂ e H₂.

Tabela 4.7 – Composição molar na pirólise catalítica empregando 20 % Mo₂C/Al₂O₃ sob corrente de N₂ puro.

Tempo (min)	Composição Molar (%)					
	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	C2	C3
0	0,15	0,00	0,01	0,61	0,00	0,00
5	6,08	6,80	6,76	5,96	0,51	0,47
10	0,55	0,94	0,97	1,75	0,03	0,03
15	0,03	0,26	0,04	0,62	0,00	0,01

Tabela 4.8 – Composição molar na pirólise catalítica empregando Al₂O₃ sob corrente de N₂ puro.

Tempo (min)	Composição Molar (%)					
	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	C2	C3
0	0,32	0,57	0,01	0,21	0,00	0,00
5	10,73	8,62	8,58	2,25	0,66	0,99
10	0,88	0,72	1,10	0,92	0,03	0,07
15	0,06	0,17	0,07	0,00	0,00	0,02

É possível notar que a produção máxima de gás ocorre em 5 minutos. Observa-se que a composição molar de H₂ é maior quando o carbeto de molibdênio é empregado, indicando que este catalisador provavelmente promove a desidrogenação dos vapores da pirólise, o que pode ter conduzido a formação de coque. Outra observação é que a produção de CO e CO₂ são superiores em presença de Al₂O₃, o que sugere que a alumina promove mais reações de decarbonilação e descarboxilação. Além disso, percebe-se uma pequena formação de hidrocarbonetos leves C2 e C3, porém sua composição molar não alcança 1 %.

4.3.3. Caracterização do Bio-Carvão

O bio-carvão produzido na pirólise catalítica apresenta as mesmas características que o bio-carvão obtido na melhor condição de pirólise realizada na ausência de catalisador, uma vez que o bagaço de cana-de-açúcar é pirolisado sob as mesmas condições. Assim, a sua caracterização é apresentada no Apêndice B.

Tendo em vista os resultados apresentados até este momento, é nítido que o uso dos catalisadores melhorou a qualidade do bio-óleo, principalmente no que diz respeito a fase orgânica. Entretanto, o seu rendimento é muito pequeno quando comparado ao da fase aquosa. O fato do carvão não ter promovido a remoção eficiente do oxigênio é justificável, pois os estudos da literatura que mostram que os carbões são excelentes catalisadores de HDT empregam elevadas pressões parciais de H₂, o que não ocorreu neste trabalho.

A utilização de H₂ diluído em N₂ à pressão atmosférica foi efetuada devido às particularidades do reator. Assim, o catalisador β -Mo₂C/Al₂O₃ não é conveniente para ser usado no beneficiamento dos vapores da pirólise à pressão atmosférica, a não ser que o seu emprego no HDT do bio-óleo fosse feito em condições propícias de temperatura e pressão. Entretanto, a manipulação do bio-óleo é complicada em razão de suas propriedades físicas e químicas. Dessa forma, o fracionamento do bio-óleo, que será apresentado a seguir, é uma alternativa promissora e viável no seu beneficiamento.

4.4. Pirólise Fracionada

A pirólise fracionada foi realizada com o objetivo de produzir frações líquidas ricas em determinadas famílias de compostos. Dessa maneira, o bagaço de cana-de-açúcar foi submetido à pirólise em diferentes temperaturas que iniciou a 150 °C e aumentou progressivamente, em intervalos de 50 °C, até 500 °C no decorrer do experimento.

4.4.1. Caracterização do Bio-Óleo

As frações de líquido coletadas em cada uma das temperaturas da pirólise fracionada apresentaram cores, viscosidades aparentes e volumes distintos, como pode ser visto na Figura 4.28, sendo seus rendimentos, em relação à massa de bagaço de cana-de-açúcar original, mostrados na Figura 4.29.

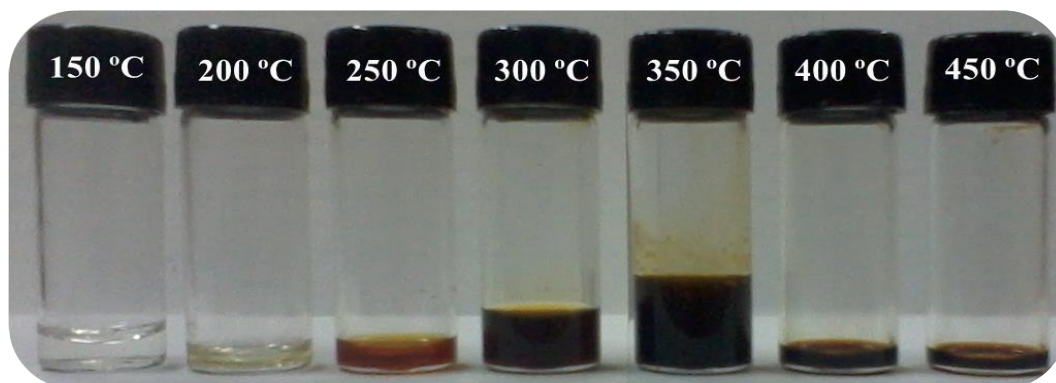


Figura 4.28 – Frações líquidas coletas em cada uma das temperaturas de operação empregadas na pirólise fracionada.

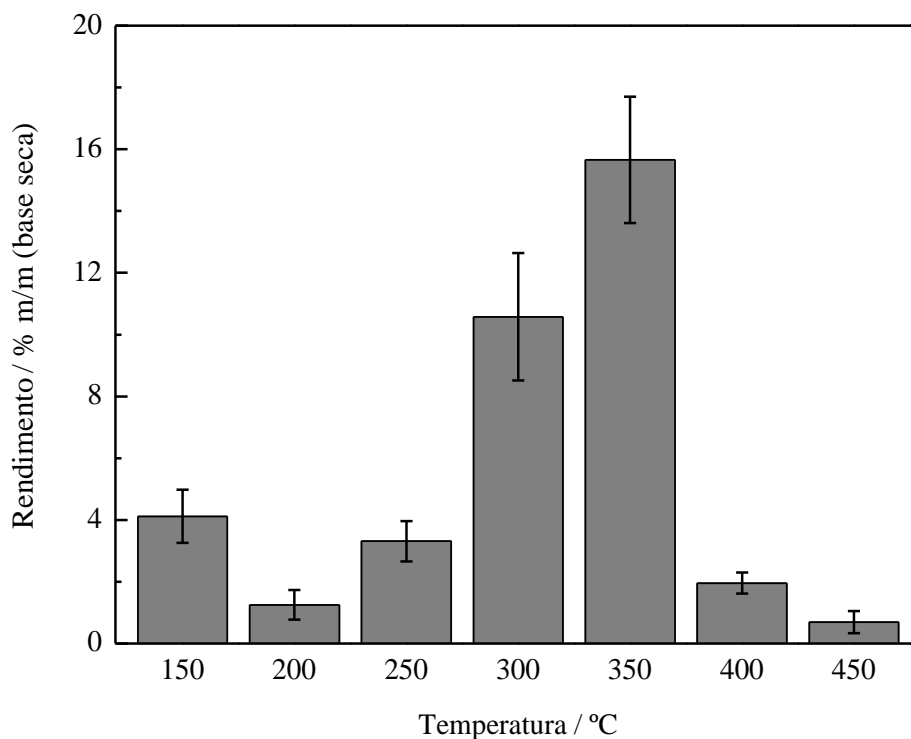


Figura 4.29 – Rendimento médio das frações líquidas coletas em cada uma das temperaturas de operação empregadas na pirólise fracionada.

Observa-se na Figura 4.29 que o maior rendimento de líquido produzido ocorre durante o aquecimento da biomassa nas temperaturas de 300 e 350 °C, faixa na qual justamente ocorre perda de massa mais significativa da biomassa em razão da decomposição térmica da holocelulose, conforme observado por análise termogravimétrica (Figuras 4.3 a 4.6). Em temperaturas superiores a 350 °C, nota-se uma queda brusca na produção de líquido, o qual deve estar sendo produzido principalmente a partir da lignina, e em 500 °C não é observado a formação de líquido. Além disso, é interessante salientar que a 150 °C o rendimento em líquido é expressivo e pode provavelmente estar associado a uma combinação entre a eliminação da umidade do bagaço e ao início da decomposição da biomassa.

Somando as massas das frações líquidas obtidas em cada uma das temperaturas de pirólise, foi possível determinar o rendimento em bio-óleo, bio-carvão e bio-gás da reação com os respectivos erros experimentais, como mostrado na Figura 4.30.

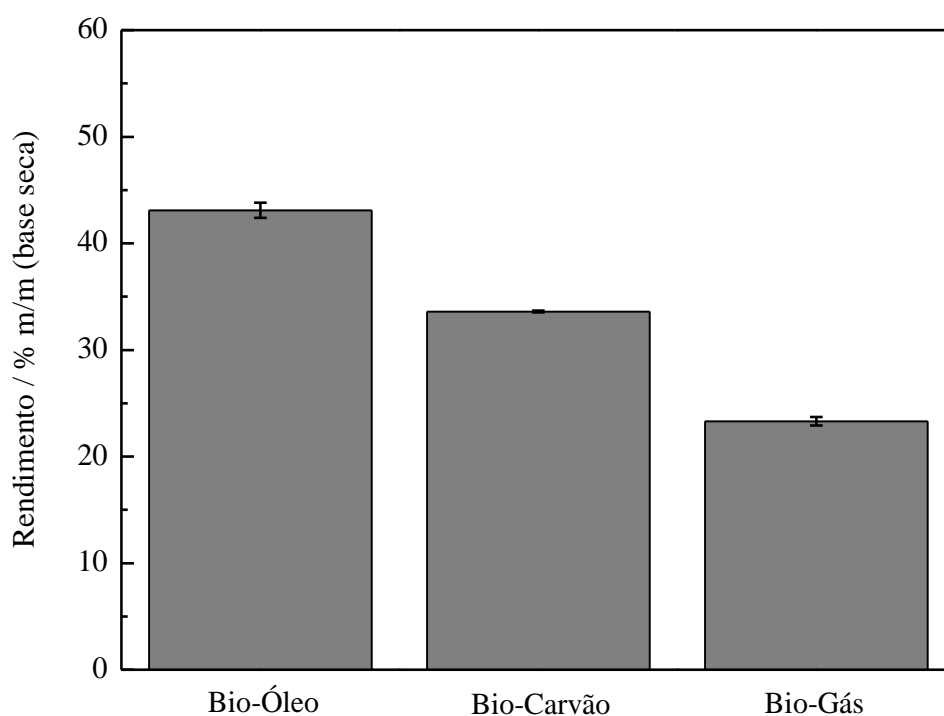


Figura 4.30 – Rendimentos médios em bio-óleo, bio-carvão e bio-gás obtidos na pirólise fracionada do bagaço de cana-de-açúcar.

Os rendimentos obtidos para o bio-óleo, bio-carvão e bio-gás são de 43,1 % m/m, 33,6 % m/m e 23,3 % m/m, respectivamente, sendo os erros experimentais próximos a 0,5 %. Comparando o rendimento de bio-óleo obtido na pirólise a 500 °C

(Figura 4.13) com o obtido na pirólise fracionada (Figura 4.30), verifica-se que há uma queda de 10 % enquanto que os rendimentos em bio-carvão e bio-gás aumentam em 5 %, indicando que a formação de carvão e gás é favorecida pelo aquecimento gradual e lento da biomassa.

A Figura 4.31 apresenta a relação entre as porcentagens de área das famílias químicas dos compostos orgânicos identificadas em cada uma das temperaturas de operação empregadas na pirólise fracionada. Observa-se que a 150 e 200 °C apenas são formados ácidos carboxílicos e furanos que são representados unicamente pelo ácido acético e furfural, respectivamente. Ambos compostos são formados, principalmente, a partir da decomposição térmica da holocelulose.

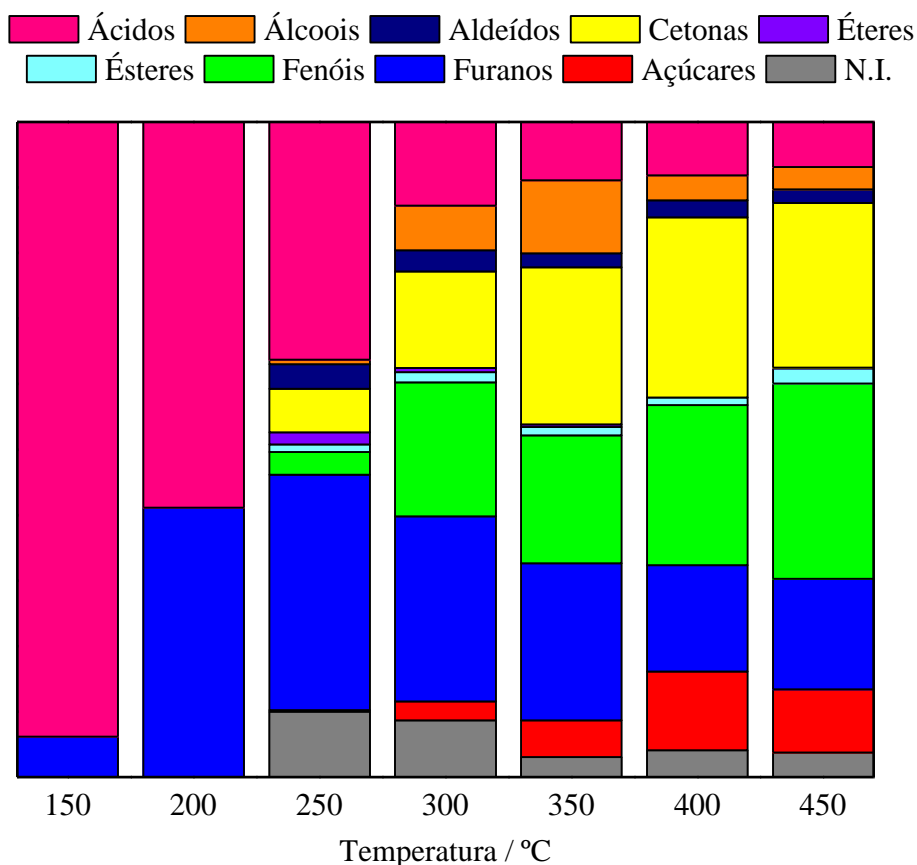


Figura 4.31 – Relação entre as porcentagens de área das famílias químicas dos compostos orgânicos identificadas em cada uma das temperaturas de operação empregadas na pirólise fracionada.

A partir de 250 °C, percebe-se a formação de outros compostos, como a predominância de cetonas, fenóis e açúcares. Como pode ser visto, à medida que a temperatura aumenta, a quantidade de ácidos e furanos diminuem enquanto que a de

fenóis e cetonas crescem. Essa tendência já era esperada uma vez que a lignina apresenta uma complexa estrutura fenólica e, por este motivo, decompõem-se em temperatura mais elevada, levando a formação de compostos fenólicos.

Além disso, é possível observar que a produção de cetonas (principalmente cíclicas de 5 carbonos tais como 1-hidroxi-2-propanona e 2-hidroxi-2-ciclopentan-1-ona) cresce com o aumento da temperatura, assim como, a de açúcares (levoglucosana). Isto sugere que a decomposição da celulose e da hemicelulose em altas temperaturas favorece a formação desses tipos de compostos.

Entretanto, como pode ser visto na Tabela 4.9, os rendimentos das classes químicas em cada uma das temperaturas de operação da pirólise fracionada são baixos, não atingindo valores superiores a 2,68 % m/m. Os maiores rendimentos são alcançados a 350 °C, temperatura na qual ocorre a maior formação de líquido. É válido salientar que não foi possível calcular os rendimentos a 450 °C, pois a quantidade de líquido produzido nesta temperatura é muito pequena, não sendo possível, assim, determinar o teor de água desta fração. Ademais, o cálculo de rendimento foi feito de forma análoga ao descrito no Apêndice A.

Tabela 4.9 – Rendimentos das classes químicas em cada uma das temperaturas de operação empregadas na pirólise fracionada.

Classes Químicas	Rendimento* (% m/m)					
	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
Ácidos	0,06	0,09	0,79	0,76	0,99	0,11
Álcoois	0,00	0,00	0,02	0,41	1,25	0,05
Aldeídos	0,00	0,00	0,08	0,19	0,24	0,03
Cetonas	0,00	0,00	0,14	0,88	2,67	0,36
Éteres	0,00	0,00	0,04	0,04	0,05	0,00
Ésteres	0,00	0,00	0,02	0,09	0,14	0,02
Fenóis	0,00	0,00	0,08	1,22	2,18	0,32
Furanos	0,01	0,07	0,79	1,69	2,68	0,22
Açúcares	0,00	0,00	0,00	0,17	0,63	0,16
N.I	0,00	0,00	0,22	0,52	0,34	0,05

*Base seca

As propriedades dos líquidos produzidos em cada temperatura que a pirólise fracionada foi conduzida são apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Propriedades das frações de líquido produzidas em cada uma das temperaturas de operação empregadas na pirólise fracionada.

	Temperatura (°C)					
	150	200	250	300	350	400
Análise Elementar*						
C (% m/m)	10,0	17,2	46,5	49,7	51,4	53,5
H (% m/m)	9,0	8,6	6,4	5,2	6,2	5,5
O (% m/m)	80,0	73,7	46,7	44,4	41,7	40,4
N (% m/m)	1,0	0,5	0,4	0,8	0,7	0,7
Razões Atômicas*						
H/C	10,80	6,02	1,66	1,25	1,44	1,23
O/C	6,00	3,22	0,75	0,67	0,61	0,57
Poder Calorífico Superior*						
(MJ/kg)	5,8	8,5	18,9	18,9	20,9	20,9
Teor de Água**						
(% m/m)	90,1	79,6	41,9	35,6	32,9	30,8

* Base livre de água

** Considerando a umidade do bagaço de cana-de-açúcar e a água formada durante a reação.

Analisando a Tabela 4.10, é possível observar que o teor de carbono cresce com o aumento de temperatura enquanto o de oxigênio diminuiu. A 150 e 200 °C, as frações líquidas são basicamente compostas por água devido, principalmente, à eliminação de umidade do bagaço de cana-de-açúcar e à desidratação da holocelulose. A partir de 250 °C, o teor de carbono cresce significativamente, indicando a formação de compostos orgânicos com maior peso molecular fazendo com que o poder calorífico das frações líquidas aumente com a temperatura. A 350 e 400 °C o poder calorífico das frações é superior ao obtido na melhor condição de pirólise (19,9 MJ/kg).

A Figura 4.32 apresenta o diagrama de Van Krevelen, onde estão assinaladas as razões H/C e O/C das frações líquidas produzidas a 250, 300, 350 e 400 °C. Observa-se que as frações obtidas a 300, 350 e 400 °C concentram-se na região próxima ao óleo de pirólise, enquanto que a fração de 250 °C apresenta razões mais elevadas de H/C e O/C. Além disso, é possível notar a tendência de diminuição da razão O/C com o aumento da temperatura, indicando a redução do teor de oxigênio.

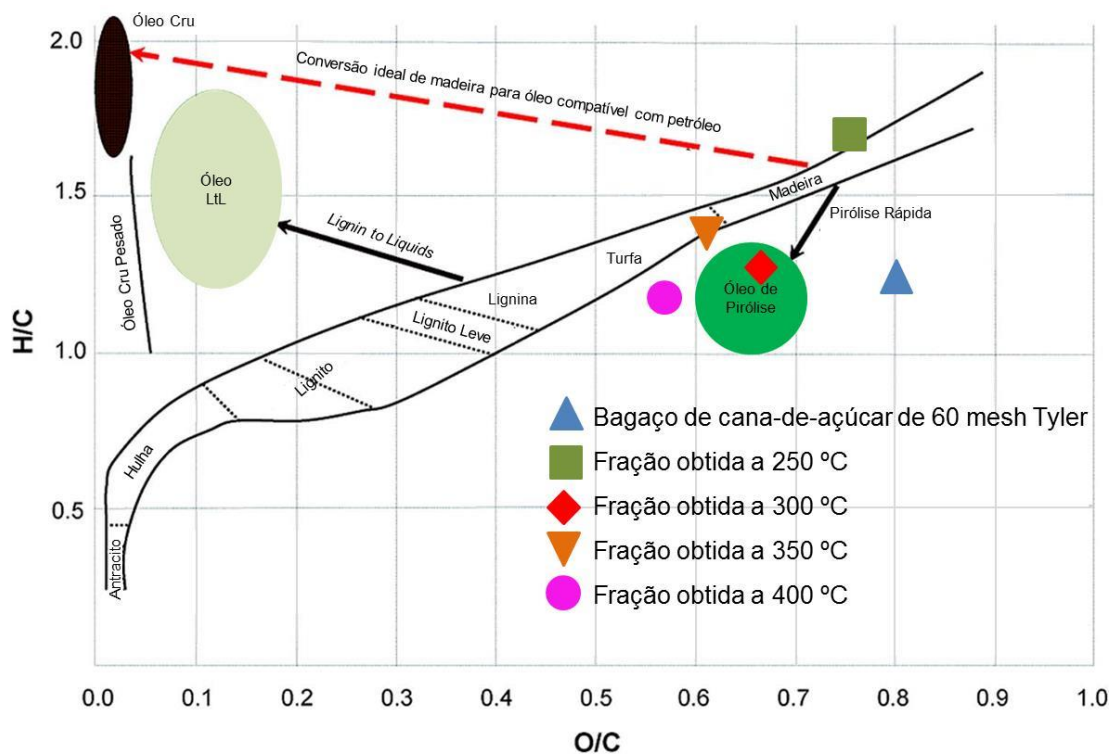


Figura 4.32 – Localização das fases líquidas produzidas na pirólise fracionada no diagrama de Van Krevelen (adaptado de WAN *et al.*, 2013).

4.4.2. Caracterização do Bio-Gás

A análise da corrente gasosa proveniente da pirólise fracionada do bagaço de cana-de-açúcar mostra que os principais gases formados, em ordem decrescente de quantidade gerada, são CO₂, CO, CH₄ e H₂ e suas composições molares são apresentadas na Tabela 4.11 para cada uma das temperaturas empregadas.

Tabela 4.11 – Composição molar dos gases gerados na pirólise fracionada.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Composição Molar (%)					
		CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	C2	C3
150	0	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
	14	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
	21	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
	28	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
	35	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
	42	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
	49	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
200	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	0,01	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
	14	0,01	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00
	21	0,02	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00
	28	0,02	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00
	35	0,02	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00
	42	0,01	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00
	49	0,02	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00

Continuação da Tabela 4.11

250	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	0,02	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00
	14	0,19	2,26	0,00	0,00	0,00	0,00

	21	0,40	2,91	0,00	0,00	0,00	0,00
	28	0,53	2,61	0,00	0,00	0,00	0,00
	35	0,55	2,13	0,00	0,00	0,00	0,00
	42	0,49	1,69	0,00	0,00	0,00	0,00
	49	0,43	1,37	0,00	0,00	0,00	0,00
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	1,97	5,70	0,00	0,00	0,00	0,00
	14	6,56	13,17	0,04	0,12	0,02	0,01
300	21	3,69	6,92	0,03	0,09	0,01	0,00
	28	2,42	4,19	0,02	0,06	0,01	0,01
	35	1,93	3,20	0,02	0,00	0,01	0,00
	42	1,72	2,80	0,02	0,00	0,01	0,00
	49	1,58	2,56	0,02	0,00	0,01	0,00
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	6,12	8,99	0,11	0,20	0,03	0,02
	14	6,95	10,79	0,39	0,19	0,09	0,05
350	21	1,96	3,30	0,23	0,00	0,04	0,02
	28	1,02	1,71	0,17	0,00	0,03	0,02
	35	0,70	1,12	0,14	0,00	0,02	0,01
	42	0,49	0,86	0,12	0,00	0,02	0,01
	49	0,44	0,68	0,11	0,00	0,02	0,01
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	2,10	2,87	0,70	0,00	0,10	0,05
	14	2,05	2,47	1,15	0,07	0,14	0,10
400	21	1,21	1,33	0,71	0,00	0,10	0,07
	28	0,81	0,85	0,47	0,00	0,07	0,05
	35	0,63	0,63	0,37	0,00	0,06	0,04
	42	0,52	0,52	0,30	0,00	0,05	0,03
	49	0,44	0,43	0,25	0,00	0,04	0,03
Continuação da Tabela 4.11							
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	3,21	2,56	1,95	0,28	0,32	0,18
	14	2,31	1,58	1,57	0,38	0,27	0,14
450	21	1,21	0,77	0,90	0,29	0,15	0,07
	28	0,83	0,50	0,65	0,243	0,10	0,05
	35	0,65	0,39	0,52	0,22	0,08	0,03

	42	0,52	0,31	0,43	0,19	0,06	0,02
	49	0,44	0,27	0,37	0,00	0,05	0,02
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	2,62	1,21	2,48	1,10	0,22	0,08
	14	1,69	0,76	1,76	1,06	0,16	0,04
500	21	1,06	0,48	1,13	0,83	0,09	0,02
	28	0,77	0,36	0,83	0,69	0,06	0,01
	35	0,61	0,29	0,65	0,60	0,04	0,01
	42	0,50	0,25	0,53	0,53	0,03	0,00
	49	0,43	0,22	0,44	0,00	0,02	0,00

A análise dos valores da tabela mostra que as produções máximas de CO₂ e CO ocorrem a 300 e 350 °C em 14 minutos de reação. A 150 e 200 °C há uma pequena produção de CO₂ que provavelmente pode ser atribuído ao CO₂ atmosférico fisissorvido no bagaço de cana-de-açúcar. Já a formação de CH₄ e H₂ cresce com o aumento da temperatura e alcança produção máxima a 500 °C em 7 minutos de reação. Assim, é possível concluir que a formação de CO₂ e CO é favorecida em temperaturas mais baixas do que as de geração de CH₄ e H₂. Além disso, observa-se a formação de hidrocarbonetos leves, como espécies de C2 e C3, porém suas composições molares são inferiores a 1 %.

4.4.3. Caracterização do Bio-Carvão

A composição elementar do bio-carvão produzido na pirólise fracionada é apresentada na Tabela 4.12. Comparando com a Tabela 4.5, é possível observar que o teor de carbono é mais elevado no bio-carvão produzido na pirólise fracionada, enquanto que o teor de oxigênio é menor. Este resultado é interessante e coerente, pois nesta condição o bagaço é submetido a um aquecimento mais lento o que favorece a

formação de mais carvão. Por este motivo, o poder calorífico deste bio-carvão é mais elevado do que os dos demais, sendo igual a 28,4 MJ/kg.

Tabela 4.12 – Composição elementar e poder calorífico do bio-carvão obtido na pirólise fracionada.

Análise Elementar*	
C (% m/m)	78,8
H (% m/m)	4,0
O (% m/m)	16,3
N (% m/m)	0,9
Razões Atômicas*	
H/C	0,61
O/C	0,16
Poder Calorífico Superior* (MJ/kg)	28,4

* Base seca e livre de cinzas

A Figura 4.33 mostra o difratograma do bio-carvão obtido na pirólise fracionada e, como pode ser observado, apresenta perfil semelhante aos exibidos nas Figuras 4.22, com os picos pouco intensos de carvão grafítico em $2\theta \sim 24^\circ$ e 43° e o pico da celulose em $2\theta \sim 34^\circ$. Além disso, nota-se a presença de difrações atribuídas à sílica ($2\theta \sim 26^\circ$).

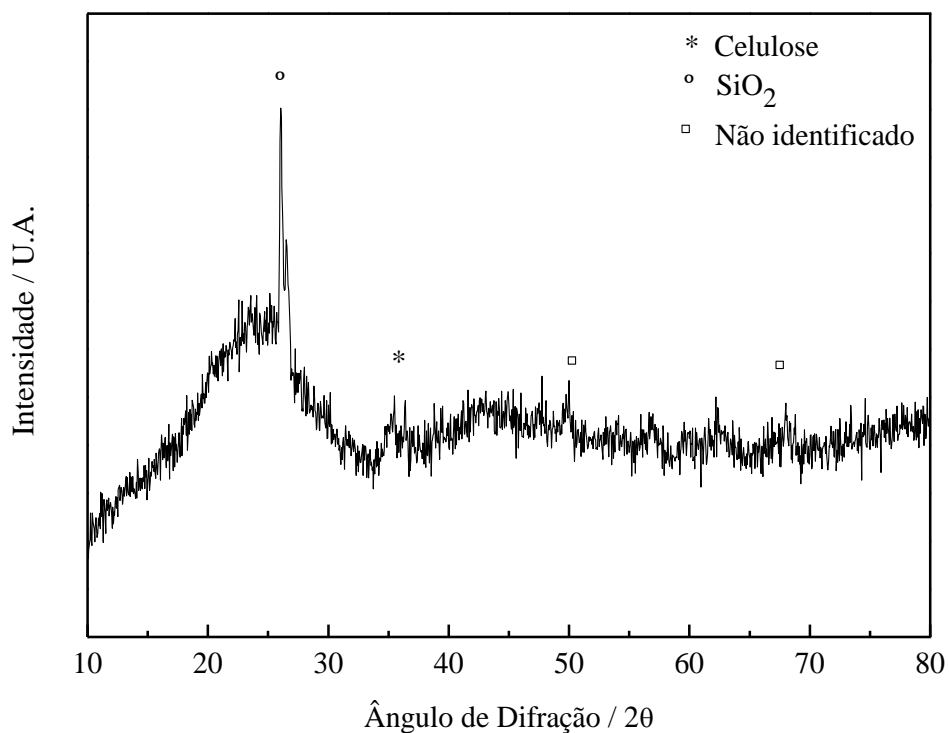


Figura 4.33 – Difratoograma do bio-carvão obtido na pirólise fracionada.

O espectro Raman do bio-carvão gerado na pirólise fracionada é apresentado na Figura 4.34, onde se observa a presença das bandas D e G do carbono em torno de 1340 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , respectivamente. De forma semelhante aos espectros apresentados nas Figuras 4.23, o bio-carvão proveniente da pirólise fracionada apresenta estrutura carbonácea ordenada uma vez que a banda G é mais intensa que a D.

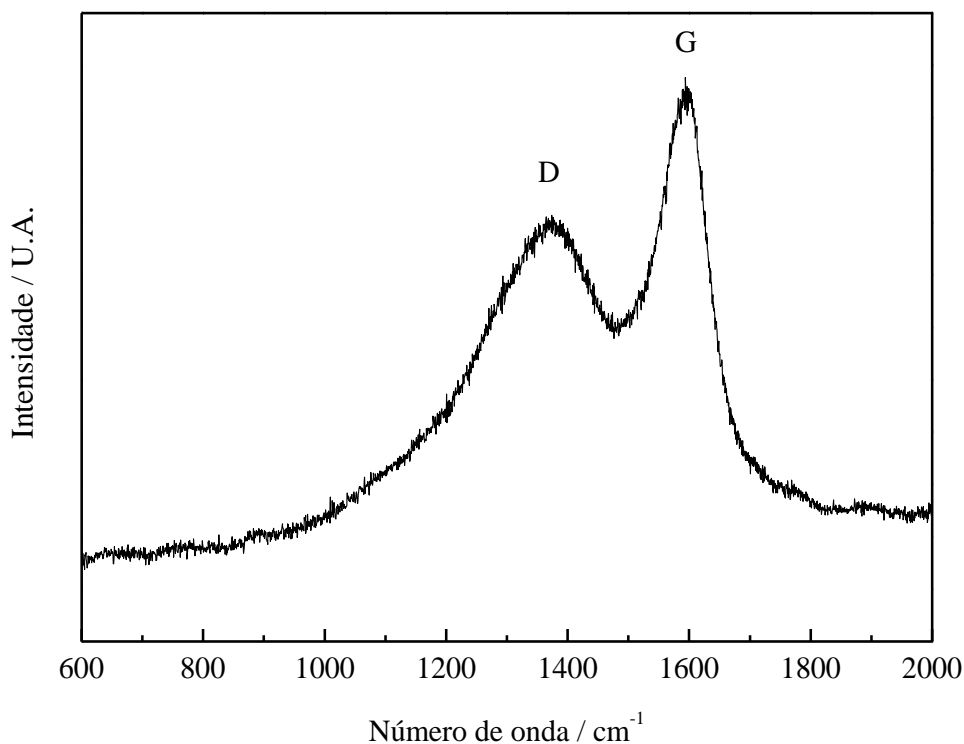


Figura 4.34 – Espectro Raman do bio-carvão obtido na pirólise fracionada.

Assim, diante dos resultados apresentados, é possível concluir que a pirólise fracionada é uma abordagem promissora que merece ser estudada com maior profundidade para que seja possível obter produtos químicos de alto valor agregado e de mais fácil processamento. Apesar das diversas frações líquidas obtidas terem elevado teor de água, o fato das mesmas poderem concentrar famílias de compostos permitiria o processamento destas diferentes frações sem que ocorressem os problemas observados experimentalmente no processamento do bio-óleo como um todo e reportados na literatura. O fracionamento do bio-óleo conduz à concentração de determinados grupos de compostos o que poderia permitir o seu processamento individual, conforme proposto por NIE E RESASCO (2012) seria possível promover a reação de famílias específicas visando a produção compostos desejados e úteis a indústria química.

Uma proposta interessante é a realização da pirólise fracionada empregando reatores de leito fluidizado que operam em série e diferentes temperaturas, como apresentado na Figura 4.35. Dessa forma, seria possível obter uma sinergia entre o máximo de rendimento em líquido, uma vez que a pirólise rápida tem maior eficiência em reatores de leito fluidizado, e a separação em famílias de compostos.

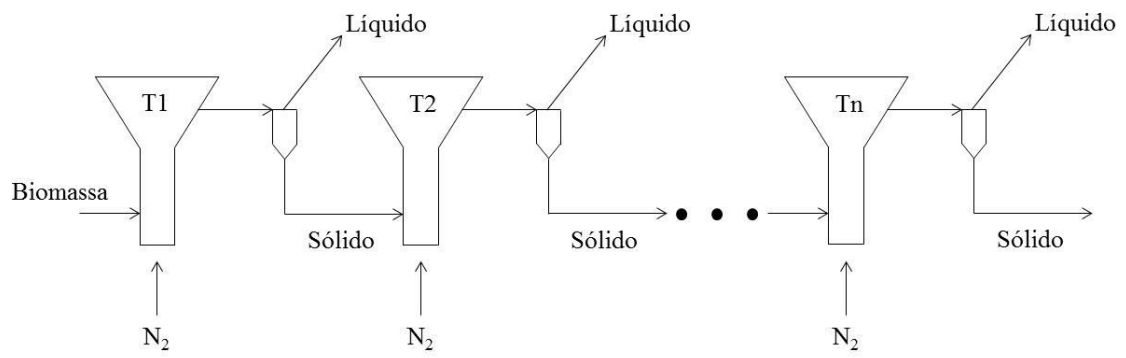


Figura 4.35 – Proposta de pirólise fracionada empregando reatores de leitos fluidizados operando em série.

5. Conclusões

A partir dos resultados obtidos durante a elaboração deste trabalho, conclui-se que:

- A caracterização do bagaço de cana-de-açúcar permitiu determinar os teores de umidade e cinzas, assim como a composição elementar e o poder calorífico das quatro granulometrias de bagaço de cana-de-açúcar analisadas;
- Resultados de ATG mostraram que a decomposição térmica acentuada do bagaço de cana-de-açúcar ocorre entre as temperaturas de 350 e 360 °C. Além disso, verificou-se que o valor de temperatura em que se dá a taxa máxima de perda de massa aumentou com a redução do tamanho de partícula, revelando, assim, que o empacotamento do leito de biomassa exerce um papel importante em sua decomposição;
- O maior rendimento em bio-óleo produzido na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar foi obtido quando se empregou um tamanho de partícula de 60 mesh Tyler, vazão de N₂ de 75 mL min⁻¹ e temperatura de pirólise de 500 °C. Este conjunto de parâmetros foi chamado de “melhor condição de pirólise”;
- Na melhor condição de pirólise, o rendimento médio em bio-óleo, bio-carvão e bio-gás foi de 54,2 % m/m, 28,7 % m/m e 17,1 % m/m, respectivamente. Entretanto, o teor de água foi bastante elevado, sendo de 39,4 % m/m;
- As principais famílias de compostos obtidas na melhor condição de pirólise foram, em ordem decrescente de rendimento, furanos, ácidos carboxílicos, cetonas e fenóis, com rendimentos entre 10 e 4 % m/m;
- Os catalisadores 20 % Mo₂C/Al₂O₃ e Al₂O₃ empregados na pirólise catalítica do bagaço promoveram o craqueamento dos vapores da pirólise, sendo que na presença do carbeto de molibdênio nesta reação foi mais intensa, obtendo-se, assim, rendimentos em bio-óleo e bio-gás de 25 % m/m e 45 % m/m, respectivamente;

- O bio-óleo obtido na pirólise catalítica separou em uma fase aquosa e outra orgânica. A primeira apresentou elevado teor de água e as principais classes químicas identificadas foram os ácidos carboxílicos e os furanos. Já na segunda, apesar do baixo rendimento, foi observada a presença de hidrocarbonetos aromáticos, acarretando, assim, no aumento do poder calorífico e aproximando as razões H/C e O/C dos valores padrões do óleo cru;
- A fase aquosa do bio-óleo obtido na presença de Al_2O_3 apresentou maior teor de água (84 % m/m), mostrando que este catalisador favorece reações de desidratação nos vapores do bio-óleo;
- A pirólise fracionada mostrou que os maiores rendimentos em líquido ocorreram nas temperaturas de 300 e 350 °C, corroborando, assim, com os resultados obtidos por ATG;
- Comparando os rendimentos obtidos na pirólise a 500 °C com os obtidos na pirólise fracionada, os rendimentos em bio-carvão e bio-gás aumentaram, revelando que o aquecimento lento e gradual do bagaço de cana-de-açúcar favorece a formação desses produtos;
- No que diz respeito aos compostos orgânicos obtidos na pirólise fracionada, a quantidade de ácidos carboxílicos e furanos diminuiu com o aumento da temperatura, enquanto que os fenóis apresentaram comportamento contrário, mostrando, assim, a relação existente entre as temperaturas de decomposição da celulose, hemicelulose e lignina, e os tipos de produtos formados;
- Na pirólise fracionada, o poder calorífico aumentou em função da temperatura de pirólise, sendo maior do que o do bio-óleo obtido na melhor condição de pirólise. Além disso, as amostras apresentaram uma tendência de diminuição da razão O/C com o aumento da temperatura, indicando a redução do teor de oxigênio, e se aproximando, assim, da região do óleo derivado do petróleo;

- Os principais gases formados nos três tipos de pirólise realizadas foram CO, CO₂, CH₄ e H₂, sendo os dois primeiros em maior proporção. Traços de hidrocarbonetos leves C₂ e C₃ também foram observados.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Realizar o beneficiamento catalítico do bio-óleo empregando carbeto de molibdênio em um reator contínuo que opere em condições propícias de temperatura e pressão para que possa ser verificado de fato o comportamento deste catalisador na reação de HDT do bio-óleo;
- Utilizar outros catalisadores ácidos na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar para evitar as reações de desidratação e, assim, obter um bio-óleo com menor teor de água;
- Realizar a pirólise fracionada na presença de catalisadores;
- Montar e realizar os experimentos que empreguem os reatores de leito fluidizado em série e operando em diferentes temperaturas para que seja possível obter o máximo de rendimento em líquido e a separação em famílias de compostos.

7. Referências Bibliográficas

- ACHARJEE, T.C., CORONELLA, C.J., VASQUEZ, V.R., 2011, “Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass”, *Bioresource Technology*, v. 102, pp. 4849-4854.
- ADJAYE, J.D., BAKHSHI, N.N., 1995, “Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts”, *Fuel Processing Technology*, v. 45, pp. 161-183.
- AIE, 2012 a, *CO₂ Emissions from Fuel Combustion*. Disponível em: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2emissionfromfuelcombustionHIGHLIGHTS.pdf>. Acesso em: 15 de Novembro de 2012.
- AIE, 2012 b, *Key World Energy Statistics*. Disponível em: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/kwes.pdf>. Acesso em: 14 de Novembro de 2012.
- AIE, 2011, *Technology Roadmap: Biofuels for Transport*. Disponível em: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Biofuels_Roadmap.pdf. Acesso em: 14 de Novembro de 2012.
- AIE, 2008, *From 1st to 2nd Generation Biofuels Technologies*. Disponível em: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/2nd_Biofuel_Gen-1.pdf. Acesso em: 16 de Novembro de 2012.
- AIE, 2007, *Bioenergy Project Development & Biomass Supply*. Disponível em: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/biomass.pdf>. Acesso em: 18 de Novembro de 2012.
- AKHTAR, J., AMIN, N.S., 2012, “A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, pp. 5101-5109.

- ARDIYANTIA, A.R., KHROMOVAB, S.A., VENDERBOSCHC, R.H., YAKOVLEVB, V.A., HEERESA, H.J., 2012 a, “Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ -Al₂O₃ support”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 117-118, pp. 105-117.
- ARDIYANTIA, A.R., KHROMOVAB, S.A., VENDERBOSCHC, R.H., YAKOVLEVB, V.A., MELIÁN-CABRERAA, I.V., HEERESA, H.J., 2012 b, “Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oil using bimetallic Ni–Cucatalysts on various supports”, *Applied Catalysis A: General*, v. 449, pp. 121-130.
- ASADULLAH, M., RAHMAN, M.A., ALI, M.M., RAHMAN, M.S., MOTIN, M.A., SULTAN, M.B., ALAM, M.R., 2007, “Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse”, *Fuel*, v.86, pp. 2514-2520.
- BAHNG, M-K., MUKARAKATE, C., ROBICHAUD, D.J., NIMLOS, M.R., 2009, “Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review”, *Analytica Chimica Acta*, v. 651, pp. 117-138.
- BAKAR, M.S.A., TITLOYE, J.O., 2012, “Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.005>.
- BAKER, E. G., ELLIOTT, D. C., 1988, “Catalytic hydrotreating of biomass-derived oils”. In: *Pyrolysis Oils From Biomass*, Chapter 21, pp. 228-240, American Chemical Society.
- BALDAUF, W., BALFANZ, U., RUPP, M., 1994, “Upgrading of flashpyrolysis oil and utilization in refineries”, *Biomass and Bioenergy*, v. 7, pp. 237-244.
- BELIN, T., EPRN, F., 2005, “Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review”, *Materials Science and Engineering B*, v. 119, pp. 105-118.
- BNDES, 2011, *Determinação do baixo aproveitamento do potencial elétrico do setor sucroenergético: Uma pesquisa de campo*. Disponível em:

http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set3312.pdf. Acesso em: 16 de Novembro de 2012.

BP, 2012 a, *Energy Outlook 2030*. Disponível em: http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/STAGING/global_assets/downloads/O/2012_2030_energy_outlook_booklet.pdf. Acesso em: 16 de Novembro de 2012.

BP, 2012 b, *BP Statistical Review of World Energy*. Disponível em: http://www.bp.com/assets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2012.pdf. Acesso em: 16 de Novembro de 2012.

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

BRIDGWATER, T., 2006, “Review: Biomass for energy”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 86, pp. 1755-1768.

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

BRIDGWATER, A.V., PEACOCKE, G.V.C., 2000, “Fast pyrolysis processes for biomass”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, pp. 1-73.

BRIENS, C., PISKORZ, J., BERRUTI, F., 2008, “Biomass valorization for fuel and chemicals production – A review”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 6, Review R2.

BULUSHEV, D.A., ROSS, J.R.H., 2011, “Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review”, *Catalysis Today*, v. 171, pp. 1-13.

CHANNIWAKA, S.A., PARIKH, P.P., 2002, “A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels”, *Fuel*, v. 81, pp. 1051-1063.

- CLARK, J., DESWARTE, F., 2008. *Introduction to chemicals from biomass*. 1 ed, John Wiley & Sons, Ltd.
- CORMA, A., HUBER, G.W., SAUVANAUD, L., O'CONNOR, P., 2007, "Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst", *Journal of Catalysis*, v. 247, pp. 307-327.
- CZERNICK, S., E BRIDGWATER, A.V., 2004, "Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil", *Energy and Fuels*, v. 18, pp. 590-598.
- DEMIRAL, I., SENSÖZ, S., 2006, "Fixed-bed pyrolysis of hazelnut (*Corylus Avellana* L.) bagasse: Influence of pyrolysis parameters on product yields", *Energy Sources, Part A*, v. 28, pp. 1149-1158.
- DONG, C-Q., ZHANG, Z-F., LU, Q., YANG, Y-P., 2012, "Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood", *Energy Conversion and Management*, v. 57, pp. 49-59.
- ELLIOT, D.C., 2007, "Historical developments in hydroprocessing bio-oils", *Energy & Fuels*, v. 21, pp. 1792-1815.
- ELLIOTT, D.C., HART, T.R., NEUENSCHWANDER, G.G., ROTNESS, L.J., ZACHER, A.H., 2009, "Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 28, pp. 441-449.
- EMBRAPA, 2011, *Biorrefinarias: Cenários e Perspectivas*. Disponível em: http://www.cnpae.embrapa.br/publicacoes/livros1/Biorrefinarias_CenariosPerspectiva.pdf. Acesso em: 16 de Novembro de 2012.
- EPE, 2012, *Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis*. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/Petroleo/Paginas/PaineldeBiocombust%3%ADveis%E2%80%93Boletinsdean%3%A1lisedeconjuntura.aspx?CategoriaID=>. Acesso em: 14 de Novembro de 2012.

- EPE, 2008, *Perspectivas para o Etanol no Brasil*. Disponível em: http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/Estudos_28/Cadernos%20de%20Eergia%20-%20Perspectiva%20para%20o%20etanol%20no%20Brasil.pdf. Acesso em: 16 de Novembro de 2012.
- FRENCH, R., CZERNIK, S., 2010, “Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production”, *Fuel Processing Technology*, v. 91, pp. 25-32.
- FRIEDL, A., PADOUVAS, E., ROTTER, H., VARMUZA, K., 2005, “Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition”, *Analytica Chimica Acta*, v. 544, pp. 191-198.
- GARCÍA-PÉREZ. M., CHAALA, A., ROY, C., 2002, “Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 65, pp. 111-136.
- GARCÍA-PÉREZ. M., CHAALA, A., YANG, J., ROY, C., 2001, “Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis”, *Fuel*, v.80, pp. 1245-1258.
- GREENHALF, C.E., NOWAKOWSKI, D.J., HARMS, A.B., TITLOYE, J.O., BRIDGWATER, A.V., 2012, “Sequential pyrolysis of willow SRC at low and high heating rates – Implications for selective pyrolysis”, *Fuel*, v. 93, pp. 692-702.
- GÜNGÖR, A., ÖNENC, S., UÇAR, S., YANIK, J., 2012, “Comparison between the “one-step” and “two-step” catalytic pyrolysis of pine bark”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.06.011>.
- HEO, H.S., PARK, H.J., DONG, J-I., PARK, S.H., KIM, S., SUH, D.J., SUH, Y-W., KIM, S-S., PARK, Y-K., 2010, “Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.16, pp. 27-31.

- ISLAM, M.R., PARVEEN, M., HANIU, H., 2010, "Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis", *Bioresource Technology*, v. 101, pp. 4162-4168.
- JCPDS Database (Release 1998) – International Center for Diffraction Data. 12, Campus Boulevard, Newton Square, Pennsylvania, 19073-3273, USA.
- KAWAMOTO, H., MURAYAMA, M., SAKA, S., 2003, "Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation", *Journal of Wood Science*, v. 49, pp. 469-473.
- KLEMM, D., HEUBLEIN, B., FINK, H.P., BOHN, H., 2005, "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material", *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, pp. 3358-3393.
- LÈDÈ, J., 2012, "Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 94, pp. 17-32.
- MCKENDRY, P., 2002, "Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass" *Bioresource Technology*, v.83, pp. 37-46.
- MOK, W.S-L., ANTAL, M.J., 1983, "Effects of pressure on biomass pyrolysis. II. Heats of reaction of cellulose pyrolysis", *Thermochimica Acta*, v. 68, pp. 165-186.
- MORTENSEN, P.M., GRUNWALDT, J.D., JENSEN, P.A., KNUDSEN, K.G., JENSEN, A.D., 2011, "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels", *Applied Catalysis A: General*, v. 407, pp. 1-19.

- NIE, L., RESASCO, D.E., 2012, "Improving carbon retention in biomass conversion by alkylation of phenolics with small oxygenates", *Applied Catalysis A: General*, v. 447-448, pp. 14-21.
- OCTAVE, S., THOMAS, D., 2009, "Biorefinery: Toward an industrial metabolism", *Biochimie*, v. 91, pp. 659–664.
- OYAMA, S.T., 2003, "Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides", *Journal of Catalysis*, v. 216, pp. 343-352.
- PARK, H.J., JEON, J-K., SUH, D.J., SUH, Y-W., HEO, H.S., PARK, Y-K., 2011, "Catalytic vapor cracking for improvement of bio-Oil quality", *Catalysis Surveys from Asia*, v. 15, pp. 161-180.
- PATEL, M. A., BALDANZA, M.A.S., TEIXEIRA DA SILVA, V., BRIDGWATER, A.V., 2013, "In-situ catalytic upgrading of bio-oil using supported molybdenum carbide", *Applied Catalysis A: General*, v. 458, pp. 48-54.
- PATTIYA, A., SUKKASI, S., GOODWIN, V., 2012, "Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor", *Energy*, v. 44, pp. 1067-1077.
- PATTIYA, A., 2011, "Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor", *Bioresource Technology*, v. 102, pp. 1959-1967.
- PATWARDHANA, P.R., SATRIOB, J.A., BROWN, R.C., SHANKS, B.H., 2009, "Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, pp. 323-330.
- RINALDI, R., SCHÜTH, F., 2009, "Design of solid catalysts for the conversion of biomass", *Energy e Environmental Science*, v. 2, pp. 610 – 626.
- SHEN, D.K., GU, S., 2009, "The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products", *Bioresource Technology*, v. 100, pp. 6496-6504.

- SHEU, Y-H.E., ANTHONY, R.G., 1988, "Kinetic studies of upgrading pine pyrolytic oil by hydrotreatment", *Fuel Processing Technology*, v. 19, pp. 31-50.
- SOUSA, L.A., ZOTIN, J.L., TEIXEIRA DA SILVA, V., 2012, "Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide" *Applied Catalysis A: General*, v. 449, pp. 105-111.
- STEFANIDIS, S.D., KALOGIANNIS, K.G., ILIOPOULOU, E.F., LAPPAS, A.A., PILAVACHI, P.A., 2011, "In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixedbed reactor", *Bioresource Technology*, v. 102, pp. 8261-8267.
- STÖCKER, M., 2008, "Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials", *Angewandte Chemie International Edition*, v. 47, pp. 9200-9211.
- SULAIMAN, F., ABDULLAH, N., 2011, "Optimum conditions for maximizing pyrolysis liquids of oil palm empty fruit bunches", *Energy*, v. 36, pp. 2352-2359.
- SWAIN, P.K., DAS, L.M., NAIK, S.N., 2011, "Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.15, pp. 4917-4933.
- TEIXEIRA, E.M., BONDANCIA, T.J., TEODORO, K.B.R., CORRÊA, A.C., MARCONCINI, J.M., MATTOSO, L.H.C., 2011, "Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations", *Industrial Crops and Products*, v. 33, pp. 63-66.
- TRIPPE, F., FRÖHLING, M., SCHULTMANN, F., STAHL, R., HENRICH, E., 2011, "Techno-economic assessment of gasification as a process step within biomass-to-liquid (BTL) fuel and chemicals production", *Fuel Processing Technology*, v. 92, pp. 2169-2184.

- TROEDEC, M.L., SEDAN, D., PEYRATOUT, C., BONNET, J.P., SMITH, A., GUINEBRETIERE, R., GLOAGUEN, V., KRAUSZ, P., 2008. "Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres", *Composites: Part A*, v. 39, pp. 514-522.
- TSAI, W.T., LEE, M.K., CHANG, Y.M., 2007, "Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions", *Bioresource Technology*, v. 98, pp. 22-28.
- UZUN, B.B., PÜTÜN, A.E., PÜTÜN, E., 2006, "Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions", *Bioresource Technology*, v. 97, pp. 569-576.
- VENDERBOSCH, R.H., ARDIYANTI, A.R., WILDSCHUT, J., OASMAAC, A., HEERESB, H.J., 2010, "Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 85, pp. 674-686.
- VASSILEV, S.V., BAXTER, D., ANDERSEN, L.K., VASSILEVA, C.G., MORGAN, T.J., 2012, "An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass", *Fuel*, v. 94, pp. 1-33.
- VASSILEV, S.V., BAXTER, D., ANDERSEN, L.K., VASSILEVA, C.G., 2010, "An overview of the chemical composition of biomass", *Fuel*, v. 89, pp. 913-933.
- VERMA, M., GODBOUT, S., BRAR, S.K., SOLOMATNIKOVA, O., LEMAY, S.P., LAROUCHE, J.P., 2011, "Biofuels production from biomass by thermochemical conversion technologies" *International Journal of Chemical Engineering*, v. 2012, p. 1-18.
- VERTÈS, A.A., QURESHI, N., BLASCHECK, H.P., YUKAWA, H., 2010, *Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries*. 1 ed. John Wiley & Sons, Ltd.
- WAN, S., PHAM, T., ZHANG, S., LOBBAN, L., RESASCO, D., MALLINSON, R., 2013, "Direct catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors by a dual function Ru/TiO₂ catalyst", *American Institute of Chemical Engineers Journal*. DOI: 10.1002/aic.14038

- WILDSCHUT, J., MAHFUD, F.H., VENDERBOSCH, R.H., HEERES, H.J., 2009, "Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, pp. 1032-10334.
- WILLIAMS, P.T., HORNE, P.A., 1994, "Characterisation of oils from the fluidised bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading", *Biomass and Bioenergy*, v. 7, pp. 223-236.
- WILLIAMS, R.H., LARSON, E.D., 2003, "A comparison of direct and indirect liquefaction technologies for making fluid fuels from coal", *Energy for Sustainable Development*, v.7, pp. 103-129.
- XIU, S., SHAHBAZI, A., 2012, "Bio-oil production and upgrading research: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, pp. 4406-4414.
- YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D.H., ZHENG, C., 2007, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis", *Fuel*, v. 86, pp. 1781-1788.
- YU, Y., LI, X., SU, L., ZHANG, Y., WANG, Y., ZHANG, H., 2012, "The role of shape selectivity in catalytic fast pyrolysis of lignin with zeolite catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 447-448, pp. 115-123.

APÊNDICE A

Modelo de cálculo do rendimento para cada família de compostos presentes no bio-óleo.

Demonstração do cálculo de rendimento para cada família química de compostos presentes no bio-óleo obtido na melhor condição de pirólise.

- Considerando as informações sobre o bagaço de cana-de-açúcar, determina-se a massa de bagaço seco e livre de cinzas empregado nos experimentos de pirólise:

Informações sobre o bagaço de cana-de-açúcar

Características da partícula de bagaço de cana-de-açúcar de 60 mesh Tyler:

- Teor de umidade: 7,48 % m/m
- Teor de cinzas: 4,45 % m/m

Massa média inicial de bagaço de cana-de-açúcar = 13,0313 g

Assim,

$$\text{Massa de umidade} = 13,0313 \times 0,0748 = 0,9747 \text{ g}$$

$$\text{Massa de cinzas} = 13,0313 \times 0,0445 = 0,5799 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa de bagaço de cana-de-açúcar seco e livre de cinzas} &= 13,0313 - 0,9747 - 0,5799 \\ &= 11,4767 \text{ g} \end{aligned}$$

- Considerando as informações sobre o bio-óleo, determinam-se as massas de água de reação e compostos orgânicos formados na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar:

Informações sobre o bio-óleo

Característica do bio-óleo:

- Teor de água: 39,4 % m/m (considerando a umidade do bagaço de cana-de-açúcar e a água formada durante a reação)

Massa média de bio-óleo obtido = 7,1900 g

Massa de água total no bio-óleo = $7,1900 \times 0,394 = 2,8329$ g

Massa de água de reação = $2,8329 - 0,9747 = 1,8582$ g

Massa de compostos orgânicos no bio-óleo = $7,1900 - 2,8329 = 4,3571$ g

- A partir dos dados gerados, pode-se calcular os rendimentos em base seca, ou seja, desconsiderando a umidade no bagaço de cana-de-açúcar:

$$R_{Bio-óleo} = \frac{7,1900 - 0,9747}{11,4767} \times 100 = 54,2 \% m/m$$

$$R_{Compostos\ Orgânicos} = \frac{4,3571}{11,4767} \times 100 = 38,0 \% m/m$$

$$R_{Água\ de\ Reação} = \frac{1,8582}{11,4767} \times 100 = 16,2 \% m/m$$

- Considerando as informações sobre as porcentagens referentes às áreas dos picos cromatográficos dos compostos orgânicos obtidas na análise de GC/MS (os picos associados à água e ao solvente não são integrados), determina-se o rendimento de cada família de compostos presentes no bio-óleo:

Informações sobre as porcentagens de área das classes químicas

Classes Químicas	Porcentagens de Área (%)
Ácidos Carboxílicos	20,48
Álcoois	0,17
Aldeídos	6,75
Cetonas	17,12
Éteres	0,53
Ésteres	3,53
Fenóis	10,90
Furanos	26,28
Açúcares	2,94
Compostos não-identificados (N.I.)	11,31

Assim,

$$R_{\text{Ácidos Carboxílicos}} = 38,0 \% \times 0,2048 = 7,78 \% (m/m)$$

$$R_{\text{Álcoois}} = 38,0 \% \times 0,0017 = 0,06 \% (m/m)$$

$$R_{\text{Aldeídos}} = 38,0 \% \times 0,0675 = 2,57 \% (m/m)$$

$$R_{\text{Cetonas}} = 38,0 \% \times 0,1712 = 6,50 \% (m/m)$$

$$R_{\text{Éteres}} = 38,0 \% \times 0,0053 = 0,20 \% (m/m)$$

$$R_{\text{Ésteres}} = 38,0 \% \times 0,0353 = 1,34 \% (m/m)$$

$$R_{\text{Fenóis}} = 38,0 \% \times 0,1090 = 4,14 \% (m/m)$$

$$R_{\text{Furanos}} = 38,0 \% \times 0,2628 = 9,99 \% (m/m)$$

$$R_{\text{Açúcares}} = 38,0 \% \times 0,0294 = 1,12 \% (m/m)$$

$$R_{N.I.} = 38,0 \% \times 0,1131 = 4,30 \% (m/m)$$

Os mesmos cálculos se aplicam para os bio-óleos obtidos nas pirólises catalítica e fracionada.

APÊNDICE B

Caracterização do bio-carvão obtido na pirólise catalítica

A análise elementar do bio-carvão produzido na pirólise catalítica é apresentada na Tabela B.1. Como pode ser observado, os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio não variam significativamente nos três testes catalíticos realizados. Além disso, estes valores são próximos aos obtidos para o bio-carvão na melhor condição de pirólise conduzida sem a presença do catalisador (Tabela 4.5). Esse comportamento já era esperado uma vez que o bagaço de cana-de-açúcar é sempre pirolisado sob as mesmas condições. Assim sendo, os resultados seguintes de DRX e Raman serão também semelhantes aos obtidos na melhor condição sem a presença do catalisador.

É possível observar na Tabela B.1 que o teor de carbono cresce após a pirólise do bagaço. Entretanto, o teor de oxigênio se mantém elevado, indicando que ainda há matéria orgânica para ser decomposta. Ademais, os valores de poder calorífico são maiores do que o do bagaço, porém próximos ao obtido na pirólise realizada na ausência de catalisador.

Tabela B.1 – Composição elementar do bio-carvão obtido na pirólise catalítica.

	20 % Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ (N ₂)	Al ₂ O ₃ (N ₂)	20 % Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ (N ₂ +H ₂)
Análise Elementar*			
C (% m/m)	74,7	75,9	73,3
H (% m/m)	3,6	3,3	3,2
O (% m/m)	21,0	20,2	22,9
N (% m/m)	0,7	0,6	0,6
Razões Atômicas*			
H/C	0,58	0,52	0,52
O/C	0,21	0,20	0,23
Poder Calorífico Superior* (MJ/kg)			
	25,9	26,1	25,5

* Base seca e livre de cinzas

Os difratogramas dos bio-carvões obtidos na pirólise catalítica são mostrados na Figura B.1, onde pode-se observar dois picos suaves localizados em $2\theta \sim 24^\circ$ e 43° que são característicos do carbono grafítico. Além disso, nota-se a presença do pico de celulose em $2\theta \sim 34^\circ$, revelando que o bagaço não se decompôs por completo. O pico em $2\theta = 26^\circ$ é referente a sílica que é o principal composto inorgânico encontrado no bagaço, sendo que os outros picos que não foram identificados podem ser atribuídos a estes compostos.

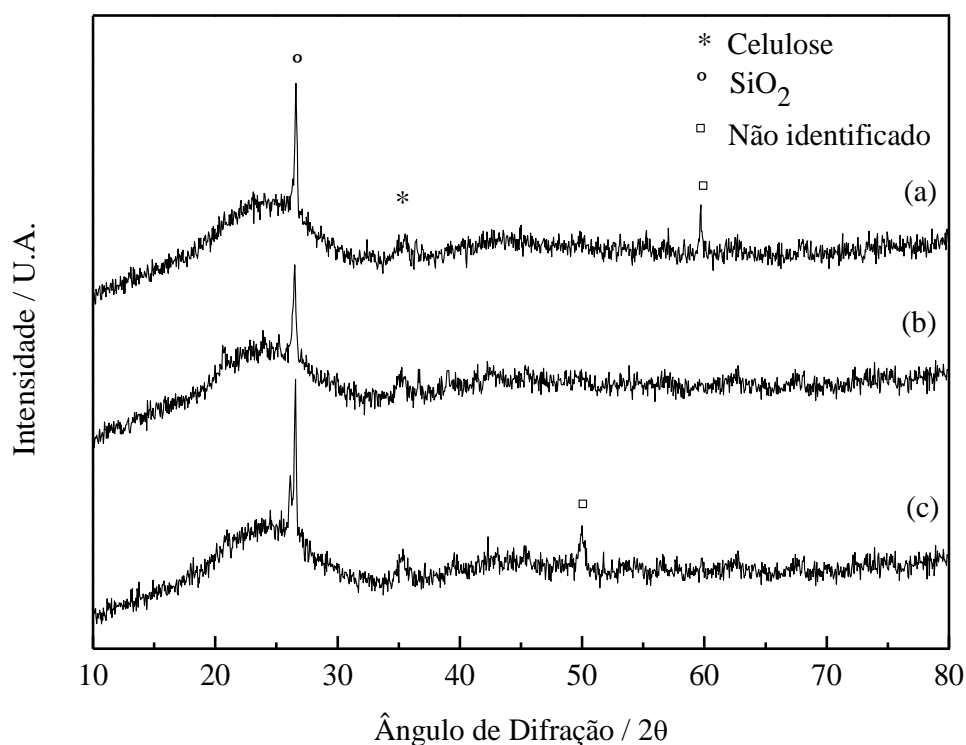


Figura B.1 – Difratogramas dos bio-carvões obtidos: na melhor condição de pirólise empregando 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sob vazão de N_2 puro (a), na melhor condição de pirólise empregando Al_2O_3 sob vazão de N_2 puro (b) e, na melhor condição de pirólise empregando 20 % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sob vazão da mistura de N_2 e H_2 (c).

Na Figura B.2, os espectros Raman dos bio-carvões formados na pirólise catalítica mostram que todas as amostras exibem o mesmo perfil de espectro e o mesmo é semelhante ao apresentado na Figura 4.22 que é referente ao bio-carvão obtido na melhor condição de pirólise sem catalisador.

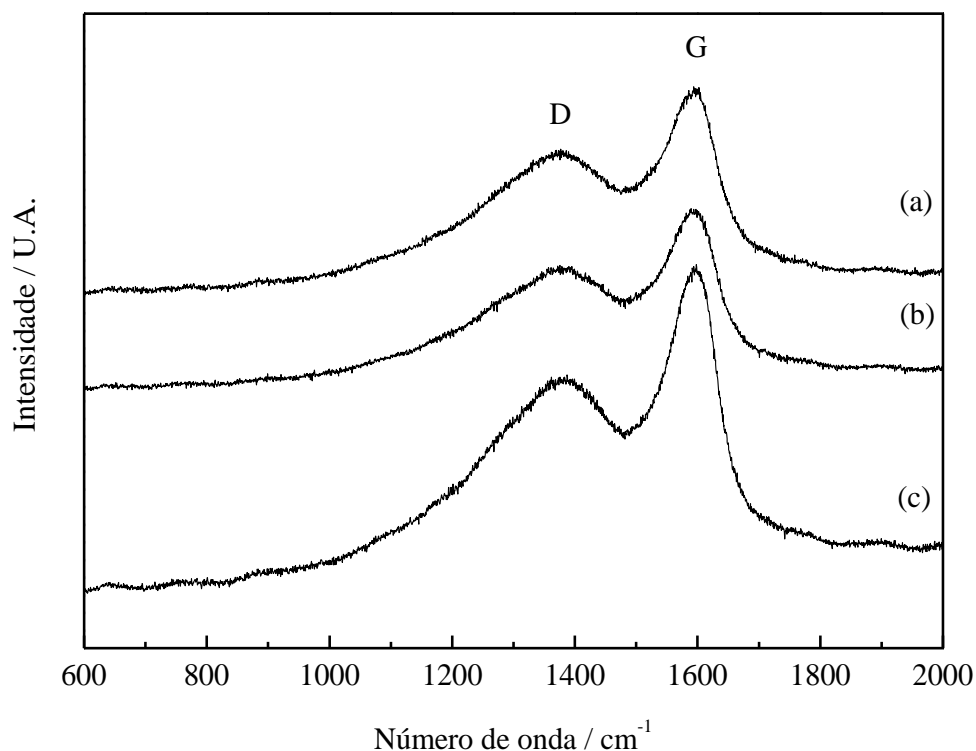


Figura B.2 – Espectro Raman dos bio-carvões obtidos: na melhor condição de pirólise empregando 20 % Mo₂C/Al₂O₃ sob vazão de N₂ puro (a), na melhor condição de pirólise empregando Al₂O₃ sob vazão de N₂ puro (b) e, na melhor condição de pirólise empregando 20 % Mo₂C/Al₂O₃ sob vazão da mistura de N₂ e H₂ (c).

As amostras apresentam uma banda em torno de 1340 cm⁻¹ e outra em 1600 cm⁻¹. Comparando as duas bandas, é observado que a banda em 1600 cm⁻¹ (banda G) é mais intensa e, como foi discutido na seção 4.2.1.3, pode-se concluir que a estrutura das folhas de grafeno do bio-carvão é ordenada.