



CATALISADORES À BASE DE ESTANHA SULFATADA PARA TRATAMENTO
DOS VAPORES DE PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Aiany Sperandio Silva

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
Agosto de 2014

CATALISADORES À BASE DE ESTANHA SULFATADA PARA TRATAMENTO
DOS VAPORES DE PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Aiany Sperandio Silva

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. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2014

Silva, Aiany Sperandio

Catalisadores à base de estanha sulfatada para tratamento dos vapores de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar/ Aiany Sperandio Silva – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XV, 83 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 70-77.

1. Biomassa. 2. Pirólise. 3. Avaliação catalítica. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Desistir... eu já pensei seriamente nisso, mas nunca me levei realmente a sério; é que tem mais chão nos meus olhos do que o cansaço nas minhas pernas, mais esperança nos meus passos, do que tristeza nos meus ombros, mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça.”

Cora Coralina

Aos meus pais, Penha e Antonio, que muito contribuíram para a minha formação e pelo amor incondicional. A Elber, se tornou uma pessoa essencial em minha vida, pelo incentivo, paciência, dedicação e amor.

AGRADECIMENTOS

À DEUS por me permitir seguir em caminhos onde eu não acreditava que pudesse chegar. Obrigado pela sua infinita misericórdia em minha vida, por sempre me estender as mãos em todos os momentos de dificuldades, dando-me força e coragem para prosseguir. E por colocar pessoas tão especiais onde eu vou. Acreditar em Ti é o que me sustenta.

A minha família (Sperandio Silva) que é a alegria do meu viver, nem a distância foi capaz de diminuir o meu amor por eles, pelo contrário, gerou um amor com mais respeito, paciência e dedicação. Pai obrigada por ser carinhoso, brincalhão e positivo. Você é um exemplo de superação, e não mediu esforços para que nós (filhos), pudéssemos ter uma vida melhor que a sua. Mãe, és a minha paixão e melhor amiga, me permitiu voar e de longe me acompanha e reza por mim. Obrigada por ser tão zelosa e nos ter ensinado os melhores caminhos, o de Deus e o do estudo. Minha irmã Cris e sobrinha Julia, por sempre transmitir alegria. Meu irmão Allan, por sempre ter sido um grande amigo e, exemplo dedicação. E o caçula Anderson, a cereja do bolo, na infância me proporcionou brincadeiras e muitas brigas, agora é só paz e muita cerveja. Vocês são a minha base e porto seguro. E tem mais, obrigada à minha mais nova família (Bendinelli) por me acolher, principalmente a minha sogrinha Patrícia pela amizade e conselhos.

Ao o Elber, por me completar. Sou muito grata a Deus por ter te colocado em minha vida e por você ter permanecido, afinal são 9 anos de amor, companheirismo, amizade, dedicação e muita paciência. Obrigada meu amor por tudo, principalmente nos momentos de dificuldade onde o seu colo foi o meu conforto e, nas vezes, que suas palavras (duras) me fizeram pensar e tentar mudar a minha maneira de viver, sempre me mostrando que a vida pode ser mais simples. Enfim, te amo.

Ao meu orientador Victor Teixeira da Silva pelos conhecimentos transmitidos durante suas ótimas aulas, que com uma boa didática conseguia prender a atenção dos alunos, sempre animado e cheio de histórias, além de sempre estar disposto a ensinar e tirar as dúvidas. Por essas e outras qualidades te escolhi com orientador, obrigado por ter aceitado, por ter me ajudado no desenvolvimento desse trabalho e, principalmente pela paciência e compreensão.

À Dora que prontamente me ajudou resolver alguns problemas, além disso é como se fosse uma "tia coruja" agradando seus sobrinhos, não deixando faltar o café da

manhã e, também, não deixa o aniversário de ninguém passar em branco. Macarrão por sempre me ajudar, se tornou um exemplo de profissional para mim, dedicado, eficiente e muito bem humorado. Ayr pelo auxílio no cromatógrafo. Thaylane e Angela pela ajuda na preparação dos catalisadores. Martinha por ter me dado todo apoio no início, sem hesitar me passou todo conhecimento necessário para o desenvolvimento desse trabalho. À equipe do I-2000 que me deu todo suporte na caracterização dos meus catalisadores. Antonio (Bebezão), Edimário (Paraíba), Célio, alunos de mestrado e doutorado do NUCAT pela prazerosa convivência. Vocês tornaram esse caminho mais fácil e divertido.

Aos meus colegas e amigos do PEQ pelos momentos de descontração (até que foram muitos), até nisso tenho sorte, entrar em uma turma animada e dedicada. Em especial quero agradecer a Alana, Anderson, Líniker, Luana, Paola, Rafael, Sandra e Vírgilio por ter me aturado em momentos diversificados, de alegria e desânimo. Ao André, meu amigo deste a época do CEFET-ES, por sempre me aceitar "morando" nas repúblicas montadas com Elbin e por me tirar muitas risadas. À Camila e João Victor pelos bizus. À Lígia e Rayany por ter confiado em mim para morarmos juntas.

Ao pessoal do COPPEcomb pelas análises de Karl-Fisher realizadas.

À Prof. Dra. Grace Ghesti, da UnB, por ter feito algumas análises de caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

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

CATALISADORES À BASE DE ESTANHA SULFATADA PARA TRATAMENTO DOS VAPORES DE PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Aiany Sperandio Silva

Agosto/2014

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a natureza dos produtos da pirólise catalítica do bagaço de cana-de-açúcar utilizando catalisadores sólidos, óxidos de estanho sulfatados, visando à redução principalmente de compostos oxigenados. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman, Análise Elementar e TPD de NH_3 . Os resultados mostraram que a sulfatação interferiu nas propriedades texturais e catalíticas dos materiais obtidos. O bagaço com diâmetro entre 250 μm a 500 μm , foi pirolisado a 500 $^\circ\text{C}$ e vazão de N_2 de 75 mL min^{-1} . Todas as reações realizadas tiveram como principal produto o bio-óleo, confirmando que a pirólise intermediária favorece o rendimento desse produto. O maior rendimento de líquido, 61,01% m/m, foi alcançado com o catalisador $\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{2x}$. Observou-se que os grupos de compostos formados em maior quantidade foram ácidos e cetonas. O uso dos catalisadores não levou a uma alteração significativa na distribuição das cetonas e ácidos, exceto no caso do catalisador SnO_2 . Além disso, a utilização dos catalisadores sulfatados gerou um aumento considerável no percentual dos ésteres e reduziu o percentual de área dos fenóis e dos açúcares quando comparado com a pirólise térmica. Os principais gases formados no bio-gás foram CO , CO_2 , CH_4 e H_2 . Sendo o CO_2 , o gás produzido em maior quantidade em todas reações. Observou-se que a sulfatação favoreceu a produção de CO_2 , indicando que os óxidos de estanho sulfatados de caráter ácido favorecem as reações de descarboxilação.

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

CATALYSTS BASED ON SULFATED TINS FOR TREATMENT OF FUMES
FROM PYROLYSIS OF BAGASSE OF CANE SUGAR

Aiany Sperandio Silva

August/2014

Advisor: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

This aim of this study to evaluate the quality of the products of the catalytic pyrolysis of sugarcane bagasse using solid catalysts, sulfated tin oxides, in order to reduce oxygenates produced in pyrolysis. The synthesized catalysts were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, elemental analysis and NH_3 TPD. The results showed that the degree of sulfation interfered in the textural and catalytic properties of the catalysts. Bagasse particles with a diameter between 250 μm to 500 μm were pyrolyzed at 500 ° C and N_2 flow rate of 75 mL min^{-1} . All reactions had the bio-oil as the primary product, confirming that the intermediate pyrolysis favors the formation of this product. The highest yield of liquid, 61.01% m/m, was achieved with the $\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{2x}$ catalyst. It was observed that acid and ketones were the groups formed in larger quantities. The use of catalysts did not lead to a significant change in the distribution of ketones and acids, except in the case of SnO_2 catalyst. Furthermore, the use of sulfated catalysts lead not only to a significant increase in the percentage of esters but also reduced the area percentage of phenols and sugars as compared to thermal cracking. The main gases formed in the bio-gas were CO , CO_2 , CH_4 and H_2 and the CO_2 was produced in greater quantities in all reactions. It was observed that the sulfation favored the production of CO_2 , indicating that sulfated tin oxides favor the acid nature of decarboxylation reactions.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. BIOMASSA	3
2.1.1. <i>Cana-de-açúcar</i>	4
2.1.2. <i>Componentes químicos majoritários da biomassa</i>	5
2.1.3. <i>Processos de conversão da biomassa</i>	8
2.1.4. <i>Pirólise</i>	9
2.2. BIO-ÓLEO	14
2.2.1. <i>Composição do bio-óleo</i>	14
2.2.2. <i>Propriedades do bio-óleo</i>	19
2.2.3. <i>Aplicações do bio-óleo</i>	21
2.2.4. <i>Beneficiamento do bio-óleo</i>	22
2.3. PIRÓLISE CATALÍTICA	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	29
3.1.1. <i>Gases</i>	29
3.1.2. <i>Reagentes</i>	29
3.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES	29
3.2.1. <i>Preparo do gel</i>	29
3.2.2. <i>Sulfatação</i>	30
3.2.3. <i>Calcinação</i>	30
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	30
3.3.1. <i>Análise elementar</i>	30
3.3.2. <i>Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)</i>	31
3.3.3. <i>Difração de raios-X (DRX)</i>	31
3.3.4. <i>Espectroscopia raman</i>	32
3.3.5. <i>Fisissorção de N₂</i>	32
3.4. CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	32
3.4.1. <i>Análise elementar</i>	32
3.4.2. <i>Teor de umidade e cinzas do bagaço de cana-de-açúcar</i>	32
3.4.3. <i>Análise da composição do bagaço</i>	33
3.4.4. <i>Holocelulose (celulose + hemicelulose)</i>	34

3.4.5.	<i>Celulose</i>	34
3.4.6.	<i>Hemicelulose</i>	34
3.4.7.	<i>Lignina klason</i>	34
3.4.8.	<i>Extrativos</i>	36
3.5.	AVALIAÇÃO CATALÍTICA	36
3.5.1.	<i>Unidade experimental</i>	36
3.5.2.	<i>Pirólise</i>	38
3.5.3.	<i>Pirólise catalítica</i>	39
3.5.4.	<i>Rendimento</i>	40
3.5.1.	<i>Cromatografia gasosa</i>	41
3.6.	CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO	41
3.6.1.	<i>Análise elementar</i>	41
3.6.2.	<i>Poder calorífico superior</i>	42
3.6.3.	<i>Quantificação do teor de água</i>	42
3.6.4.	<i>Cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas</i>	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	44
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES	46
4.2.1.	<i>Difração de Raios-X</i>	46
4.2.2.	<i>Análise Textural e TPD-NH3</i>	48
4.2.3.	<i>Espectroscopia Raman</i>	49
4.3.	PIRÓLISE TÉRMICA	50
4.3.1.	<i>Análise do rendimento</i>	50
4.3.2.	<i>Caracterização do bio-óleo</i>	51
4.3.3.	<i>Composição química do bio-óleo</i>	53
4.3.4.	<i>Caracterização do Bio-Gás</i>	56
4.4.	PIRÓLISE CATALÍTICA	57
4.4.1.	<i>Análise dos rendimentos</i>	57
4.4.2.	<i>Caracterização do bio-óleo</i>	61
4.4.3.	<i>Composição química dos bio-óleos</i>	63
4.4.4.	<i>Composição do gás</i>	65
5.	CONCLUSÃO.....	67
6.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	69

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
APÊNDICE A	78
APÊNDICE B.....	80
APÊNDICE C	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama esquemático das fontes de biomassa [4].....	4
Figura 2.2. Estrutura da cana-de-açúcar [5].	5
Figura 2.3. Estrutura química da celulose [11].....	6
Figura 2.4. Principais componentes da Hemicelulose [11].	7
Figura 2.5. Estrutura da lignina [11].	7
Figura 2.6. Monômeros da lignina [11].....	8
Figura 2.7. Processos de conversão, produtos e aplicação da biomassa [4].....	8
Figura 2.8. Rotas reacionais propostas para a pirólise rápida da celulose [13].....	11
Figura 2.9. Rotas reacionais de decomposição secundária de anidro-açúcares [13].....	12
Figura 2.10. Reações fundamentais de pirólise da unidade monomérica de lignina [13].	13
Figura 2.11. Produtos da decomposição pirolítica da lignina [15].....	14
Figura 2.12. Produtos de pirólise da celulose (adaptado de [20]).	16
Figura 2.13. Produtos da pirólise de hemicelulose (adaptado de [20]).	16
Figura 2.14. Produtos da pirólise da lignina (adaptado de [20]).	17
Figura 2.15. Possíveis aplicações do bio-óleo [3].	22
Figura 3.1. Rampa de aquecimento, empregada na determinação do teor de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.	33
Figura 3.2. Representação esquemática da unidade de pirólise [16].....	37
Figura 3.3. Representação esquemática do posicionamento da cesta no reator durante o procedimento experimental: a) antes da reação; b) durante a reação [16].	39
Figura 3.4. Diagrama esquemático do reator com o emprego do catalisador [16].....	39
Figura 4.1. Diagrama de Van Krevelen adaptado de Mckendry [50].....	45
Figura 4.2. Difractogramas dos catalisadores sintetizados.	47
Figura 4.3. Espectros Raman dos catalisadores sintetizados.....	50
Figura 4.4. Rendimentos dos produtos de pirólise.	50
Figura 4.5. Amostra de Bio-óleo obtido por pirólise, a 500 °C, do bagaço de cana-de- açúcar.....	51
Figura 4.6. Cromatograma do bio-óleo obtido pela pirólise térmica.	53
Figura 4.7. Distribuição das áreas percentuais das classes de compostos identificados no bio-óleo.....	56
Figura 4.8. Comparação dos produtos obtidos na pirólise térmica e catalítica.	57

Figura 4.9. Teste de Tukey para o rendimento do bio-carvão.....	59
Figura 4.10. Teste de Tukey para o rendimento do bio-óleo.....	60
Figura 4.11. Teste de Tukey para o rendimento do bio-gás.	61
Figura 4.12. Amostras de bio-óleo produzidas por: a) pirólise térmica; e a pirólise catalítica usando os catalisadores: b) SnO ₂ , c) SO ₄ /SnO ₂ _1x, d) SO ₄ /SnO ₂ _2x e e) SO ₄ /SnO ₂ _3x.....	61
Figura 4.13. Distribuição das áreas encontradas no GC/MS dos compostos obtidos na pirólise do bagaço da cana-de-açúcar com e sem a utilização de catalisadores.....	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição química de diferentes tipos de biomassa [2].....	6
Tabela 2.2. Produtos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise [3].	9
Tabela 2.3. Compostos identificados no bio-óleo produzido na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, retirada de [16].	18
Tabela 2.4. Propriedades típicas do bio-óleo, biodiesel e do diesel, adaptado de [21]. .	19
Tabela 2.5. Características do bio-óleo, adaptado [3].....	20
Tabela 2.6. Descrição, caracterização e viabilidade dos processos de beneficiamento do bio-óleo [23].	24
Tabela 2.7. Caracterização dos catalisadores e produtos da pirólise rápida da Lignocel.	27
Tabela 3.1. Parâmetros de operação do processo de pirólise.	38
Tabela 4.1. Análises elementar e imediata e o poder calorífico.	44
Tabela 4.2. Conteúdo lignocelulósica e composição química das cinzas.	46
Tabela 4.3. Diâmetro do cristalito dos catalisadores.	48
Tabela 4.4. Teor de enxofre, área superficial, acidez total e razão de acidez por área superficial para todos os catalisadores.....	49
Tabela 4.5. Comparação da caracterização do bio-óleo e do bagaço de cana-de-açúcar.	52
Tabela 4.6. Compostos presentes no bio-óleo identificados por CG/EM.	54
Tabela 4.7. Composição molar dos gases produzidos pirólise térmica.	56
Tabela 4.8 Tabela ANOVA de um fator para o rendimento do bio-carvão.	58
Tabela 4.9. Tabela ANOVA de um fator para o rendimento do bio-óleo.	59
Tabela 4.10. Tabela ANOVA de um fator para o rendimento do bio-gás.....	60
Tabela 4.11. Propriedades dos bio-óleos obtidos nas diferentes pirólises realizadas. ...	62
Tabela 4.12. Caracterização química dos bio-óleos.	64
Tabela 4.13. Composição dos gases empregando os catalisadores.	66

1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional juntamente com o conseqüente aumento da demanda energética têm levado ao incremento contínuo das emissões de gases de efeito estufa (dióxido de carbono, metano e óxido nitroso). O aumento acentuado das emissão de CO₂, ocorre principalmente devido ao uso de combustíveis fósseis.

Além das questões ambientais, existe uma preocupação global com relação à segurança energética e dependência das importações de petróleo, cujas as principais reservas estão concentradas em poucas regiões do mundo, instáveis politicamente [1]. Em consequência, há um grande estímulo para maior diversificação da matriz energética e viabilização tecnológica e econômica de uso de energias de menor impacto ambiental.

Dentro desse contexto, a biomassa residual é uma fonte sustentável de carbono orgânico disponível. Os biocombustíveis de primeira geração como o álcool e o biodiesel são as únicas fontes sustentáveis disponíveis de combustíveis líquidos. Os biocombustíveis contribuem para diminuição do efeito estufa, pois permite que o CO₂ gerado pela queima da biomassa, seja reciclado através de sua absorção pelo processo de fotossíntese para crescimento de uma nova biomassa vegetal [2].

O Brasil foi pioneiro na utilização em larga escala de energia oriunda da biomassa, pois fatores como disponibilidade de terra para o plantio, intensa radiação solar, água em abundância e diversidade de clima, conferem um grande potencial para fornecimento de biomassa para produção de energia.

A agricultura brasileira gera grande quantidade de resíduos orgânicos provenientes da produção e beneficiamento de diferentes culturas, passíveis de serem utilizados para geração de energia, como esses resíduos possuem baixo valor agregado e geraram custos adicionais dentro do processo produtivo relacionados a sua disposição final, a sua transformação em biocombustíveis torna-se atraente do ponto de vista econômico. Dentre as biomassas residuais com elevado potencial energético, o bagaço da cana-de-açúcar ocupa uma posição de destaque no Brasil.

A cana-de-açúcar é utilizada como matéria-prima para produção de etanol e açúcar e, o bagaço, proveniente do seu uso, serve como fonte de energia térmica e elétrica nas usinas. Além de tais finalidades, existe a possibilidade de converter, empregando rotas químicas, o bagaço e a palha em insumos para a indústria petroquímica.

Tecnologias como gaseificação, combustão e pirólise, estão sendo aperfeiçoadas para um melhor aproveitamento do potencial econômico e energético da biomassa residual. Entre as opções termoquímicas, a pirólise destaca-se devido à alta eficiência de transformação e baixo investimento de produção. A pirólise é um processo de decomposição térmica que ocorre na ausência de oxigênio, convertendo a biomassa em produtos líquidos (bio-óleo), gases não condensáveis e resíduos sólidos, que podem conter carvão e cinzas [3,4].

A caracterização química dos produtos de pirólise é fundamental para determinar a possibilidade de utilização dos mesmos como possíveis substitutos ou insumos para a produção de derivados petroquímicos. O bio-óleo destaca-se entre os produtos de pirólise, pois o mesmo possui maior densidade energética comparado com a biomassa, podendo ser estocado e transportado, em unidades localizadas perto das colheitas.

O bio-óleo 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. Porém, os bio-óleos são altamente oxigenados, uma característica indesejada em combustíveis. Além disso, possuem teor de água elevado, alta acidez, instabilidade química e baixo poder calorífico. Assim, eles devem ser beneficiados para posterior utilização como substitutos dos combustíveis convencionais [3].

Portanto, o desenvolvimento de rotas para melhoria da qualidade do bio-óleo, para sua conseqüente valorização é atualmente um dos grandes desafios das pesquisas envolvendo a pirólise de biomassa.

O principal objetivo desta dissertação foi de estudar a pirólise catalítica do bagaço de cana-de-açúcar de modo a avaliar a influência do catalisador, SnO_2 na sua forma pura e com diferentes graus de sulfatação, sobre a composição e propriedades do bio-óleo obtido na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomassa

A relação entre energia e o meio ambiente está cada vez mais entrelaçada. Diante deste contexto, um dos problemas de maior impacto na vida do homem moderno é a busca do equilíbrio na utilização das fontes de energia [5]. A fonte de energia mais utilizada no mundo, os combustíveis fósseis (não renováveis), tem levado os órgãos governamentais a pensarem em fontes alternativas de geração de energia, para minimizar a exploração desenfreada de reservas e reduzir a instabilidade dos preços do petróleo e, principalmente, reduzir os efeitos ambientais negativos, especialmente as emissões de gases que provocam o efeito estufa. Além do atual contexto de desenvolvimento científico e tecnológico, buscam-se novas tecnologias de modo a alcançar uma economia sustentável, baseada em recursos renováveis [5,6].

Um dos recursos renováveis que tem despertado grande interesse da comunidade científica é a biomassa residual, por estar entre as fontes de energia de menor custo [6]. A biomassa pode ser definida como qualquer matéria orgânica que está disponível em base recorrente ou renovável, seja de origem animal, vegetal ou de micro-organismos, e que pode ser usada para a produção de energia, combustíveis, produtos químicos e materiais [1].

A conversão de biomassa pode diminuir o uso de reservas fósseis em várias regiões do mundo e, com isso, impulsionar as pesquisas, atividades sociais e econômicas, principalmente em países onde os recursos petroquímicos são mínimos e as fontes de biomassa são abundantes [6]. Além disso, possui a vantagem de diminuir o nível de emissões de gases do efeito estufa, ou seja, desde que seja mantido um equilíbrio entre a produção de biomassa de plantas e sua utilização, já que o CO₂ liberado durante o processamento dos combustíveis oriundos da biomassa seria posteriormente consumido pelas próprias plantas durante a fotossíntese [1].

A Figura 2.1 apresenta as principais fontes de biomassa, de acordo com as suas categorias: vegetais não lenhosos, vegetais lenhosos, resíduos orgânicos e biofluidos.

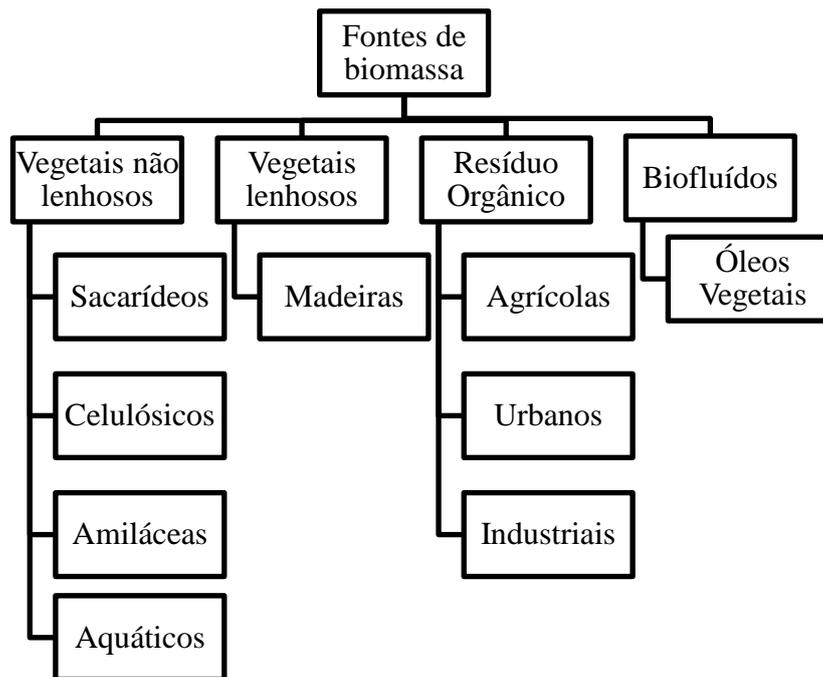


Figura 2.1. Diagrama esquemático das fontes de biomassa [4].

Os rejeitos do agronegócio podem ser considerados biomassas promissoras, pois são gerados em abundância durante as atividades agrícolas, sendo que o cultivo varia de acordo com cada região ou país. O Brasil possui posicionamento privilegiado em relação a isso, pois grandes quantidades de bagaço da cana-de-açúcar são geradas na produção de álcool e açúcar. O emprego desse subproduto, até há pouco tempo considerado resíduo e usado exclusivamente na cogeração de energia elétrica, representa uma opção econômica estratégica para obtenção de produtos de maior valor agregado.

2.1.1. Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar, a *Saccharum Officinarum*, originária do Sudeste da Ásia foi certamente, o melhor produto trazido para o Brasil pelos colonizadores portugueses, uma vez que aqui encontrou o lugar ideal para seu cultivo e desenvolvimento [7]. Tornou-se um dos principais produtos econômicos do Brasil, sendo responsável pela produção de açúcar e álcool. Atualmente, um estudo realizado pelo Ministério das Minas e Energia indica a cana-de-açúcar como a segunda maior fonte primária de energia do país, representando 15,6 % da matriz energética brasileira, atrás somente do petróleo (38,5 %) [8].

A Figura 2.2 apresenta uma estrutura típica da cana-de-açúcar, que é composta por caules em colmos, de onde se extrai o caldo contendo sacarose, e também pelos palhiços (folhas verdes e secas, palhas e ponteiros) [5,9].

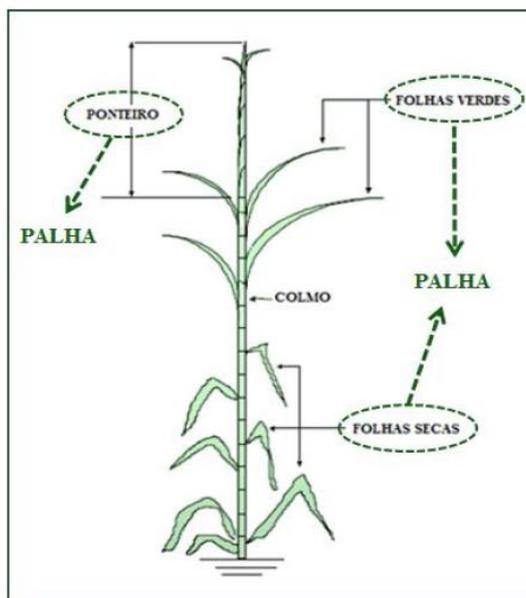


Figura 2.2. Estrutura da cana-de-açúcar [5].

Um dos resíduos provenientes da produção de açúcar e etanol é o bagaço. Que apesar de ser empregado no próprio processo, fornecendo energia elétrica e térmica, seu uso se dá de forma pouco eficiente, uma vez que na maioria das usinas são empregadas tecnologias antigas [10].

Existe a necessidade de aumentar a produção de energia por hectare de cana, assim como realizar seu aproveitamento de forma mais eficiente. Inicialmente o produto visado na cana era a sacarose utilizada na produção de açúcar e álcool, já para o conceito de “cana-energia”, a palha e o bagaço passam a ser valorizados tanto quanto os açúcares [10].

2.1.2. Componentes químicos majoritários da biomassa

As biomassas vegetais são compostas por materiais lignocelulósicos constituídos por celulose, hemicelulose, lignina e outros constituintes orgânicos e inorgânicos presentes em menor quantidade. A concentração de cada um desses compostos varia de acordo com a biomassa e conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Composição química de diferentes tipos de biomassa [2].

Componente da Biomassa (% peso seco)	Milho	Palha de milho	Cana-de-Açúcar	Eucalipto	Pinho
Celulose	3	36	22	48	46-50
Hemicelulose	6	23	15	14	19-22
Extrativos	72	6	43	2	3
Lignina	2	17	11	29	21-29
Ácido urânico	-	-	-	4	3
Proteína	10	-	-	-	-
Cinzas	-	10	9	1	0.3

A celulose, o elemento mais abundante nas biomassas lignocelulósicas (40 - 50 %), é um homopolissacarídeo linear constituído unicamente por moléculas de glicose ($C_6H_{12}O_6$) unidas entre si por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4). A estrutura da celulose é a mesma em todos os tipos de biomassa, modificando-se apenas seu grau de polimerização, que geralmente varia de 5.000 a 10.000 monômeros por molécula, o que lhe confere elevada massa (Figura 2.3). Sua decomposição ocorre entre 240-350 °C, produzindo principalmente, anidrocелulose e levoglucosano [11].

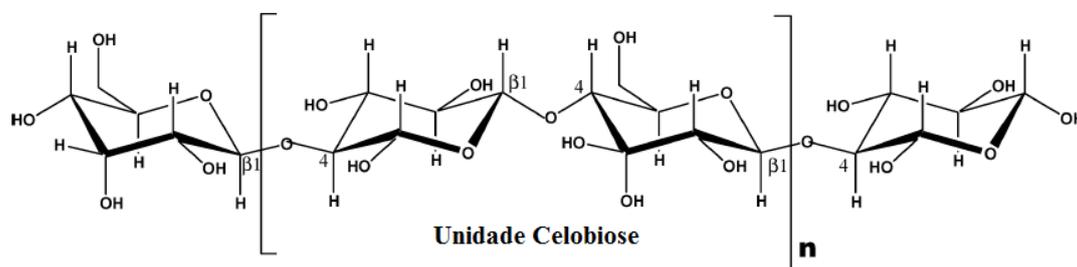


Figura 2.3. Estrutura química da celulose [11].

A hemicelulose é o segundo componente presente em maior quantidade (25 - 35 %). A hemicelulose se constitui de um grupo diversificado de polímeros, composto por: pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (galactose, glicose e manose), ácido glicurônico e grupos acetila, que são mostrados na Figura 2.4. A hemicelulose possui menor massa

e grau de polimerização do que a celulose, com aproximadamente 150 monômeros. Sua decomposição ocorre principalmente entre 200 e 260 °C [11].

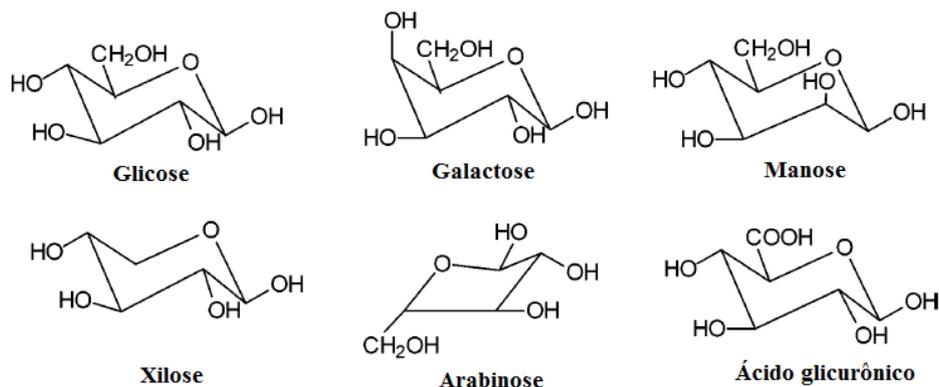


Figura 2.4. Principais componentes da Hemicelulose [11].

A lignina é o terceiro componente em maior proporção (10-30 %). E é, caracterizada por uma estrutura predominantemente aromática, podendo ser considerada uma substância polifenólica de estrutura tridimensional altamente ramificada (Figura 2.5). É uma macromolécula sintetizada por via radicalar a partir de três alcoóis: p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 2.6). Sua decomposição ocorre entre 280 a 500 °C [11].

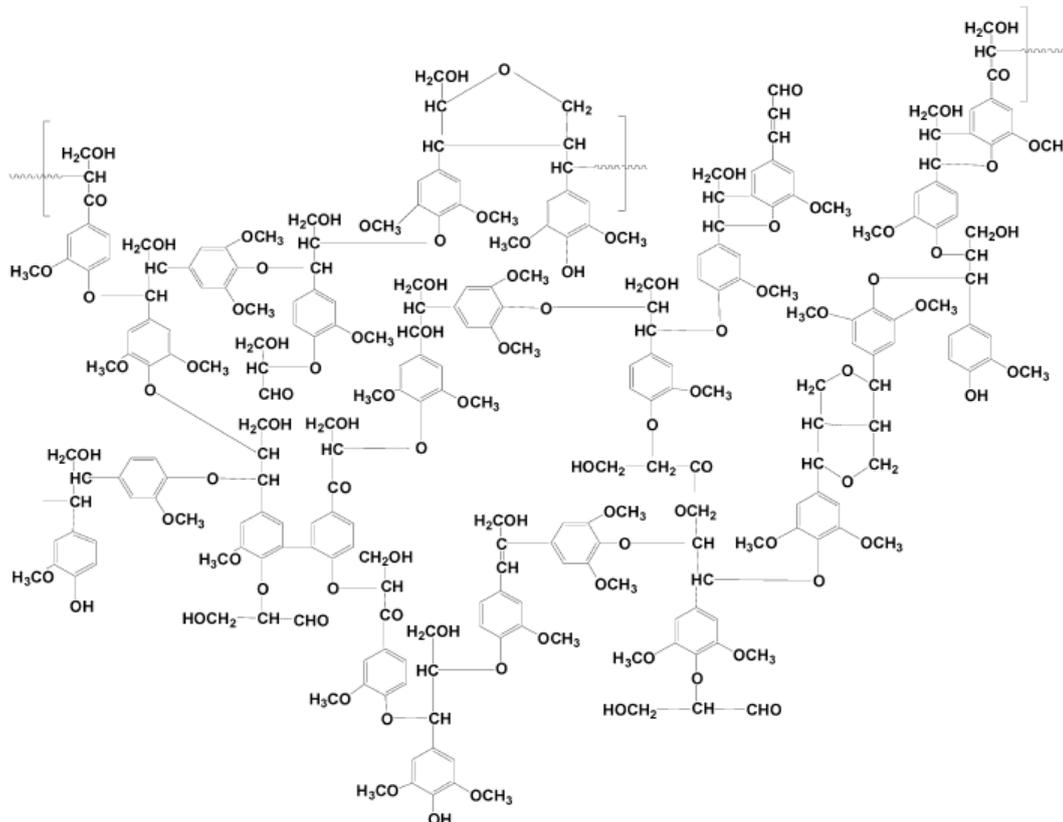


Figura 2.5. Estrutura da lignina [11].

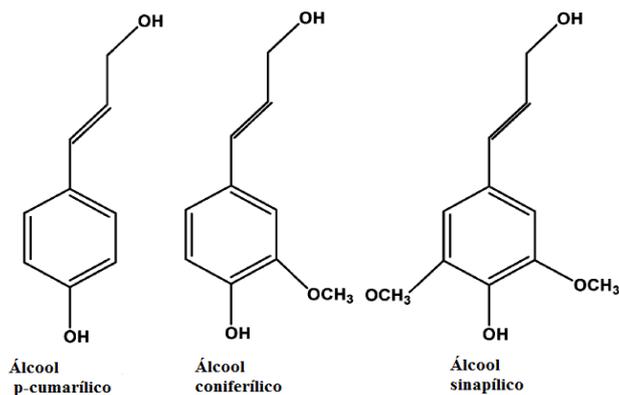


Figura 2.6. Monômeros da lignina [11].

2.1.3. Processos de conversão da biomassa

A biomassa pode ser convertida em energia através de processos termoquímicos e bioquímicos gerando diferentes produtos (Figura 2.7). Os processos bioquímicos, são muito seletivos, lentos e proporcionam rendimentos elevados para um pequeno número de produtos, tais como o etanol (fermentação do açúcar) e biogás (digestão anaeróbica). Por outro lado, os processos termoquímicos geram múltiplos produtos e, geralmente são complexos, com tempos de reação muito curtos. Além disso, catalisadores podem ser usados a fim de melhorar a qualidade dos produtos obtidos. Existem também os processos mecânicos, mas que não são exatamente um processo de conversão, uma vez que eles não alteram o estado químico da biomassa [3,4].

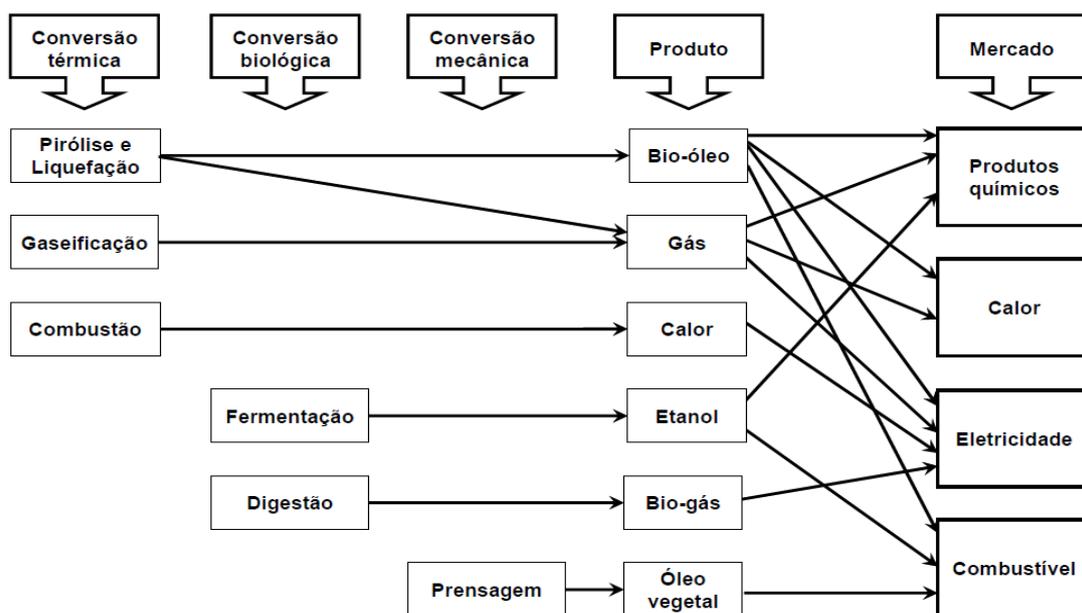


Figura 2.7. Processos de conversão, produtos e aplicação da biomassa [4].

2.1.4. Pirólise

A pirólise consiste em um conjunto de reações químicas complexas e pode ser definida como um processo físico-químico no qual ocorre a decomposição térmica de uma determinada matéria-prima (biomassa), em atmosfera não oxidante, originando um resíduo sólido rico em carbono (carvão) e cinzas (originado da matéria-prima que não se volatiliza), uma fração volátil composta de gases (CO, CO₂, H₂, CH₄) e, ainda, vapores orgânicos condensáveis que originam um líquido pirolenhoso, chamado de bio-óleo. As proporções desses produtos dependem do método de pirólise empregado e das características do material a ser pirolisado [3].

A pirólise recebe diferentes denominações dependendo das condições operacionais empregadas, tais como temperatura do reator, taxa de aquecimento e tempo de residência da biomassa. Na pirólise lenta ou carbonização, são empregadas baixas temperaturas no processo e longos tempos de residência do vapor, favorecendo a produção de carvão vegetal. Altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a formação de gases. A pirólise rápida utiliza temperaturas moderadas e baixo tempo de residência, sendo ideal para a produção de líquidos. Independente do tipo de pirólise, três produtos são sempre produzidos (bio-óleo, bio-carvão, bio-gás), mas as proporções podem variar dependendo dos parâmetros do processo utilizados. A Tabela 2.2 mostra a distribuição dos produtos obtidos a partir de diferentes tipos de pirólise [3,4].

Tabela 2.2. Produtos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise [3].

Pirólise	Condições Operacionais			Produtos		
	Tempo de residência	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento	Líquido (%)	Sólido (%)	Gás (%)
Rápida	1 s	~ 500	Alta	75	12	13
Intermediária	10 - 30s	~ 500	Baixa	50	25	25
Carbonização (lenta)	Dias	~ 400	Muito Baixa	30	35	35
Gaseificação	-	~ 750 - 900	Muito Alta	5	10	85

Do ponto de vista cinético, a pirólise de materiais lignocelulósicos é considerada um processo complexo, por depender, principalmente, das condições do processo e da natureza do material pirolisado. Já que os materiais lignocelulósicos são constituídos de diversos compostos (hemicelulose, celulose, lignina e extrativos, dentre outros), em que cada componente é uma macromolécula que se degrada de maneira distinta, gerando produtos resultantes de múltiplas reações paralelas, consecutivas e competitivas. Além disso, os diferentes produtos formados podem reagir entre si. Pode-se dizer, que pirólise de materiais lignocelulósicos é uma reação não elementar e irreversível que ocorre com a participação de várias fases [12].

Desta forma, a pirólise é usualmente estudada em termos de modelos. Muitos modelos de conversão térmica da biomassa no processo de pirólise têm sido propostos para melhor entendimento da distribuição dos rendimentos dos produtos de pirólise, assim como a composição química do bio-óleo. Uma rota para a pirólise da celulose é mostrada na Figura 2.8.

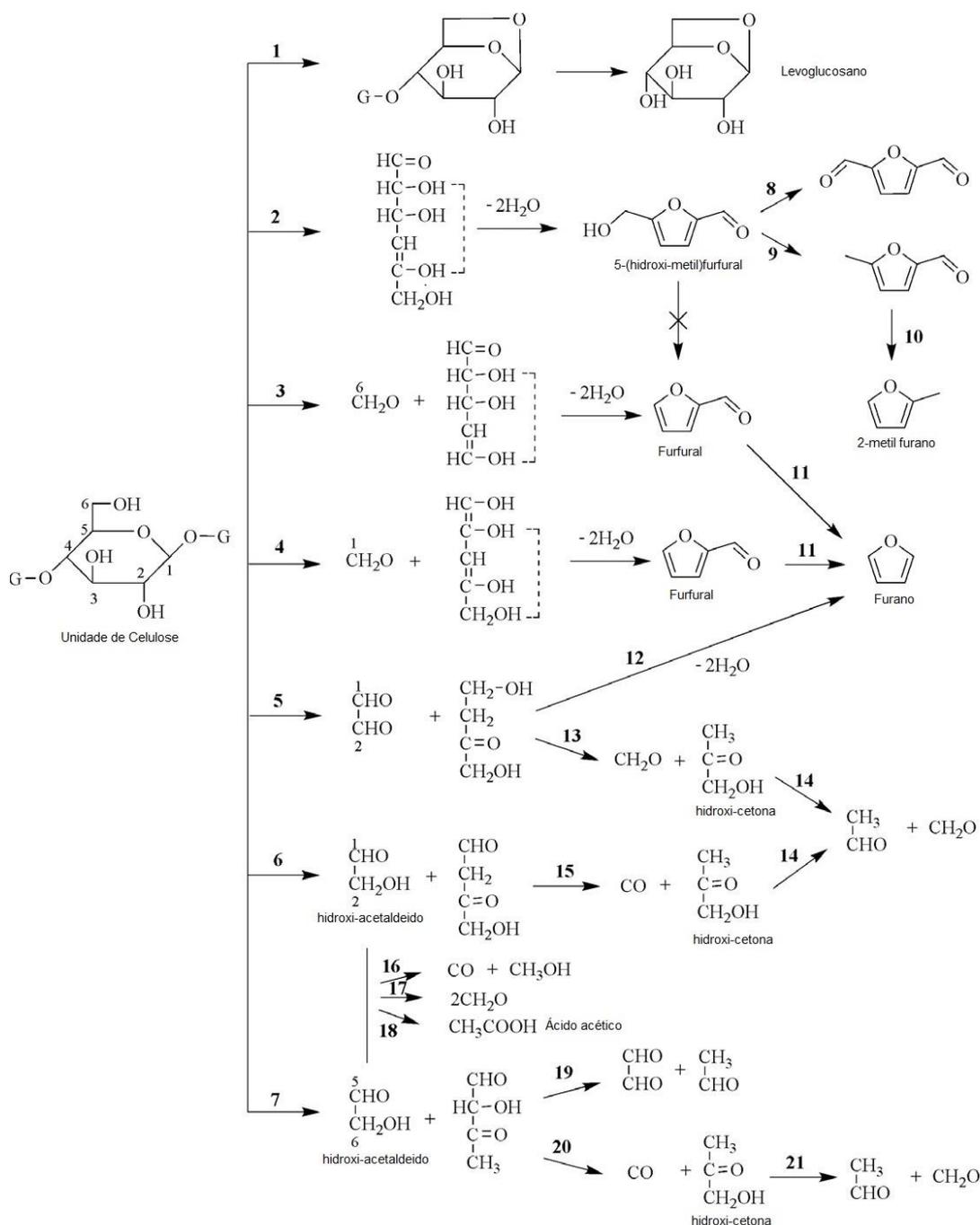


Figura 2.8. Rotas reacionais propostas para a pirólise rápida da celulose [13].

Da rota proposta observa-se que a levoglucosana e voláteis de baixo peso molecular são formados diretamente a partir da celulose. Além disso, a Figura 2.9 mostra rotas nas quais os açúcares anidros (tal como a levoglucosana) podem se decompor, por reações secundárias, em voláteis leves como, por exemplo, 5-hidroximetilfurfural, furfural, hidroxi-acetaldeídos, hidroxi-aldeídos.

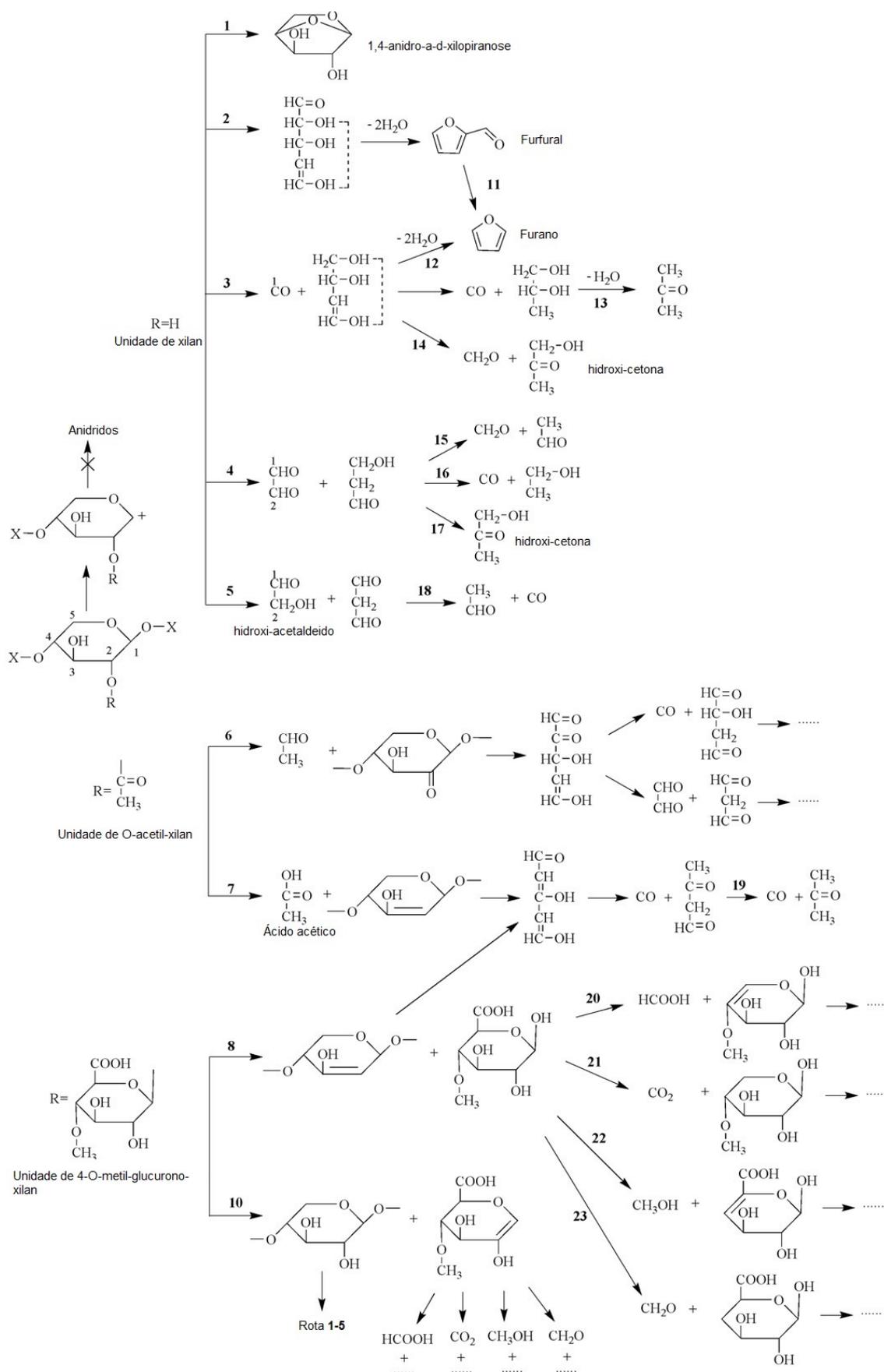


Figura 2.9. Rotas reacionais de decomposição secundária de anidro-açúcares [13].

As hemiceluloses são menos estáveis termicamente do que a celulose, possivelmente devido à sua falta de cristalinidade. Sua pirólise é geralmente análoga à da celulose em termos de rotas de reação [13,14]. No entanto, devido às diferenças estruturais, a pirólise rápida de hemicelulose leva a uma maior formação de carvão e menos óleo do que a da celulose. Além disso, a composição dos óleos obtidos na pirólise de celulose é muito diferente da obtida na pirólise da hemicelulose [13].

A decomposição da lignina ocorre em temperaturas mais elevadas e produz uma gama de compostos fenólicos em razão da sua estrutura molecular. A Figura 2.10 mostra que a lignina pode sofrer reações de desmetoxilação, desmetilação e alquilação. As reações de desmetoxilação podem formar compostos tais como fenol, guaiacol e 4-etil-fenol. Já as reações de desmetilação e alquilação podem gerar o catecol e o-cresol, respectivamente.

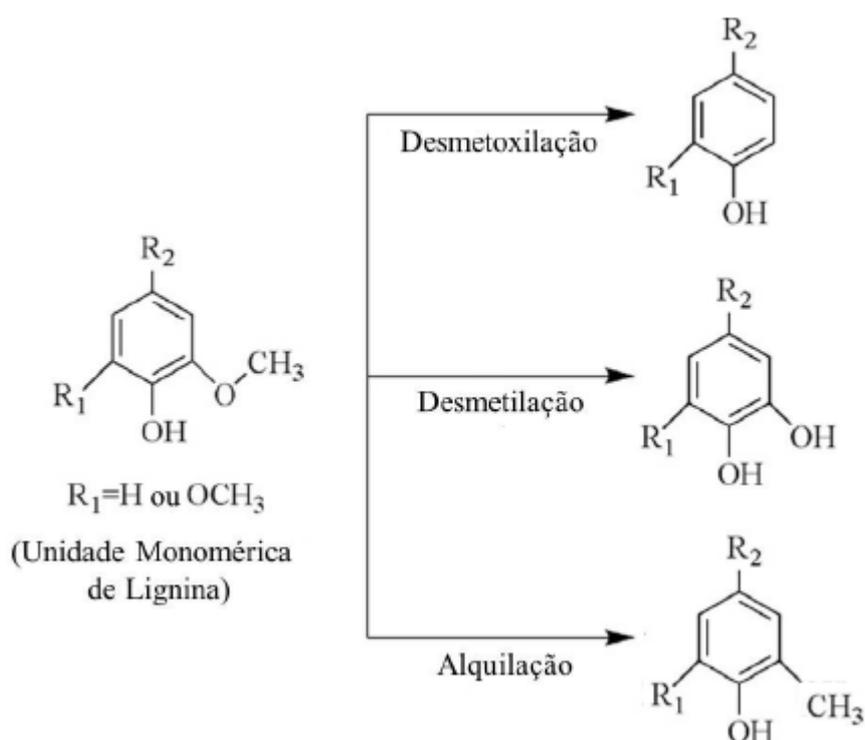


Figura 2.10. Reações fundamentais de pirólise da unidade monomérica de lignina [13].

A Figura 2.11 mostra, de maneira mais detalhada, os produtos da degradação primária e secundária da lignina durante a pirólise.

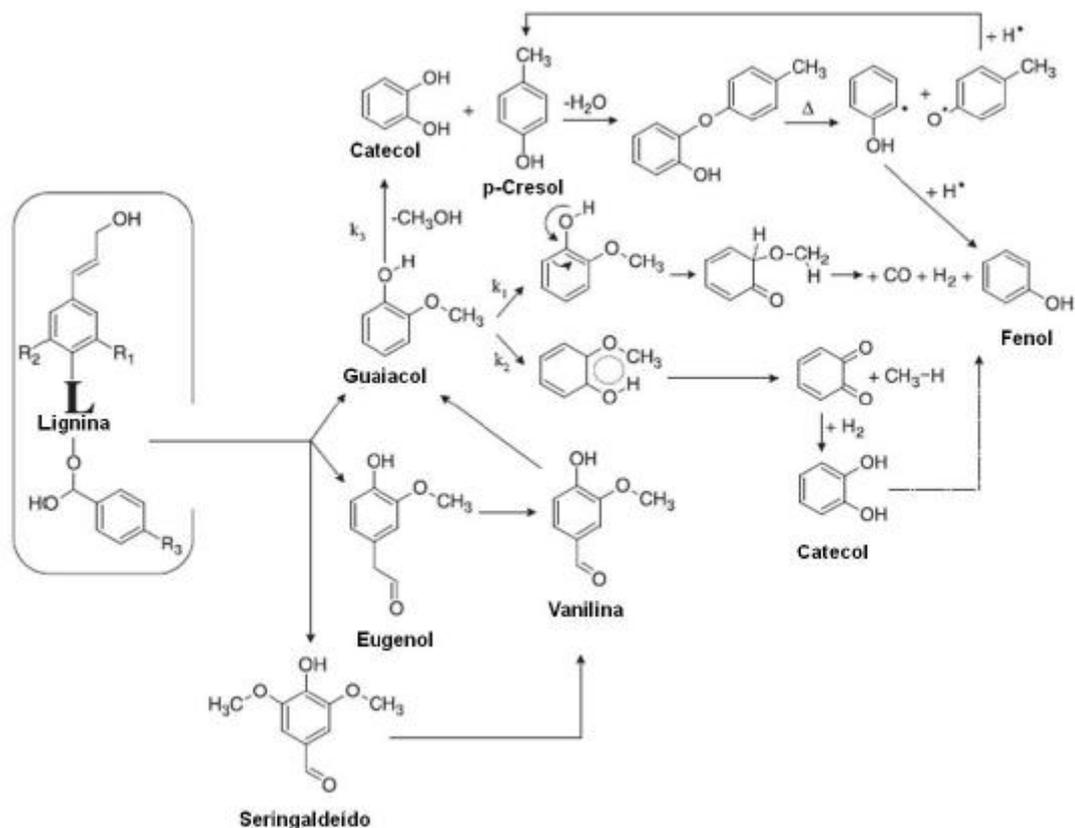


Figura 2.11. Produtos da decomposição pirolítica da lignina [15].

Na Figura 2.11 percebe-se que o guaiacol é o intermediário 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 [15,16].

2.2. Bio-óleo

O bio-óleo é o principal produto originado na pirólise rápida, é um líquido marrom escuro constituído de uma ampla variedade de compostos orgânicos oxigenados com uma proporção apreciável de água, derivados de reações de despolimerização e fragmentação dos três principais componentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina [11]. O produto líquido da pirólise, o bio-óleo, pode ser chamado também de óleo de pirólise, óleo de madeira, destilado de madeira, condensado da fumaça, alcatrão pirolenhoso, ácido pirolenhoso e madeira líquida [11,17,18].

2.2.1. Composição do bio-óleo

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma quantidade significativa de água (15-30 % em peso), originada da umidade da biomassa e das reações de desidratação ocorridas durante a pirólise, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos oriundos das cinzas. A presença da água contribui de forma positiva e negativa sobre as propriedades do bio-óleo. Se, por um lado, melhora as características de fluidez do produto, diminuindo a sua viscosidade, por outro reduz o poder calorífico, ocasionando o aumento do atraso da ignição e, em alguns casos, da diminuição da taxa de combustão [3,19].

A sua composição depende do tipo de biomassa, das condições de processo, do equipamento, da eficiência na separação do carvão e da condensação dos vapores. O bio-óleo pode ser considerado como uma microemulsão na qual a fase contínua é uma solução aquosa dos produtos da fragmentação da celulose e hemicelulose, que estabiliza a fase descontínua que são as macromoléculas de lignina pirolítica [4,3].

Os compostos orgânicos, de um modo geral, presentes na composição do bio-óleo são: ácidos carboxílicos, açúcares, aldeídos, álcoois, cetonas, ésteres, furanos, guaiacóis, fenóis, dentre outros. Os oxigenados mistos, açúcares (levoglucosano, levoglucosenona) e furanos são produtos primários da pirólise da holocelulose (celulose e hemicelulose). Os ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres são provavelmente originados da decomposição dos produtos primários da celulose e hemicelulose. As Figura 2.12 e Figura 2.13 fornecem detalhes dos vários produtos químicos possíveis formados durante a pirólise de celulose e hemicelulose, respectivamente. Já os guaiacóis e fenóis são produtos da fragmentação da lignina. Um grande número de tais compostos originários da pirólise de lignina estão resumidos na Figura 2.14 [2,20].

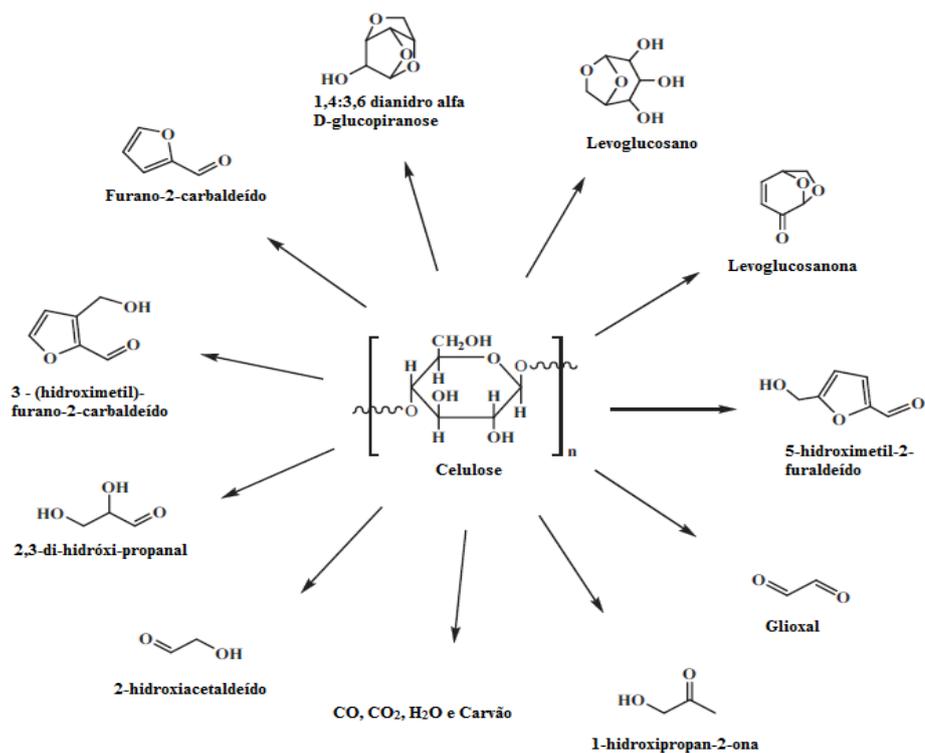


Figura 2.12. Produtos de pirólise da celulose (adaptado de [20]).

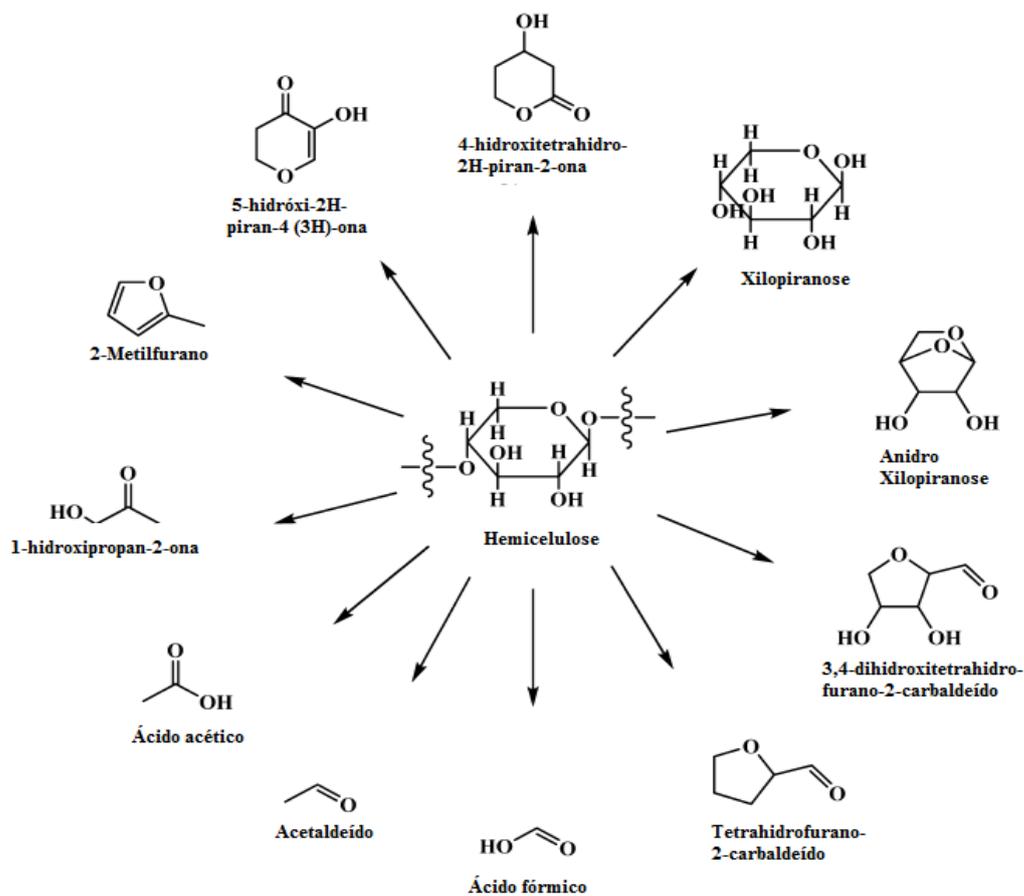


Figura 2.13. Produtos da pirólise de hemicelulose (adaptado de [20]).

Tabela 2.3. Compostos identificados no bio-óleo produzido na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, retirada de [16].

Tempo de Retenção (min)	Composto	Porcentagem de Área (%)
2,73	Hidroxiacetaldeído	5,39
3,47	Ácido Acético	19,2
3,75	1-Hidróxi-2-Propanona	8,7
4,49	1-Etóxi-1-Propeno	0,54
4,57	Ácido Propanóico	0,21
5,08	1,1-Dietóxi-Etano	0,53
6,23	1-Hidróxi-2-Butanona	1,82
6,37	Ácido 2- Acetoxiacético	0,27
6,68	Butanodial	0,89
6,94	Ácido Acrílico	0,24
7,57	Acetato de Dietóximetil	2,06
8,53	Furfural	10,74
9,4	2-Furanometanol	3,13
9,82	5- Metil-2(3H)-Furanona	0,29
9,91	1-Acetilóxi-2-Propanona	1
11,36	Acetilfurano	0,15
11,48	2(5H)-Furanona	1,72
11,62	2-Ciclohexen-1-ol	0,36
11,9	2-Hidróxi-2-Ciclopenten-1-ona	3,46
13,23	5-Metil-2-Furanocarboxaldeído	1,6
13,39	1-Acetilóxi-2-Butanona	0,28
13,92	Fenol	1,31
15,07	2,5-Dietóxitetrahidrofurano	1
15,43	3-Metil-2-Hidróxi-2-Ciclopenten-1-ona	1,95
16,97	o-Cresol (2-Metil-Fenol)	0,66
17,09	2-Dietóximetil-Furano	0,15
17,43	Guaiacol (2-Metoxi-Fenol)	1,02
19,76	4-Etil-Fenol	1,82
20,56	Creosol (2-Metóxi-p-Cresol)	0,69
20,72	Catecol (o-Benzenodiol)	1,07
21,28	2,3-Dihidro-Benzofurano	6,6
21,61	5-Hidróximetilfurfural	1,53
22,5	3-Metóxi-1,2-Benzenodiol	0,69

23	2-Metóxi-4-Etil-Fenol	0,57
23,95	2-Metóxi-4-Vinilfenol	1,69
26,17	Vanilina	0,22
27,35	4-(1-Propenil)-2-Metóxi-Fenol)	0,9
28,63	Levoglucozana	2,59

2.2.2. Propriedades do bio-óleo

O bio-óleo é diferente de outros combustíveis líquidos em termos de composição química e das suas propriedades, como mostrado na Tabela 2.4. Quando comparado aos demais combustíveis, o bio-óleo apresenta características bem diferentes tais como elevado teor de oxigênio e de água, acidez alta, maior densidade e menor poder calorífico [21].

Tabela 2.4. Propriedades típicas do bio-óleo, biodiesel e do diesel, adaptado de [21].

Propriedade	Bio-óleo	Biodiesel	Diesel
Teor de água (% m/m)	25	-	-
pH	2,5	-	-
Densidade (kg/dm ³)	1,2	0,88	0,85
Análise elementar (% m/m)			
Carbono	56	77	87
Hidrogênio	6	12	13
Oxigênio	38	11	-
Nitrogênio	0-0,1	-	-
Poder calorífico (MJ/kg)	17	37,95	44,9
Viscosidade, a 40 °C (mPa s)	30-85	4-6	2,6
Sólidos (% m/m)	0,1	-	-
Resíduo da destilação (% m/m)	Acima de 50	-	-

Algumas das características particulares do bio-óleo necessitam ser conhecidas, para que o mesmo seja aplicado. A Tabela 2.5 lista as principais características do bio-óleo, assim como suas causas e efeitos.

Tabela 2.5. Características do bio-óleo, adaptado [3].

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.
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.
------	---	---

Devido aos elevados teores de compostos oxigenados, o bio-óleo é miscível em solventes polares (metanol e acetona) e imiscível em combustíveis derivados do petróleo [3]. É considerado instável, já que sofre reações de polimerização e condensação ao longo do tempo, que são favorecidas pelo aumento da temperatura, exposição ao ar e luz, resultando em um aumento da viscosidade e na separação de fases [2].

Tendo em vista as principais características apresentadas pelo o bio-óleo, como mostrado na Tabela 2.5, é possível constatar que sua qualidade é, principalmente, desfavorecida por ter pouca volatilidade, alta viscosidade e corrosividade. Estes problemas têm limitado as aplicações de bio-óleos como combustível [22]. As principais dificuldades para a queima de bio-óleos em motores a diesel são relacionadas à difícil ignição (devido aos valores de baixo poder calorífico e alto teor de água), corrosividade (presença de compostos ácidos) e presença de coque (componentes termicamente instáveis) [2].

2.2.3. Aplicações do bio-óleo

Bio-óleos tem potencial para substituir o óleo combustível ou diesel em muitas aplicações estáticas, incluindo caldeiras, fornos, motores e turbinas para geração de energia elétrica [22]. A Figura 2.15 resume as possibilidades de aplicações para o bio-óleo.

O bio-óleo pode também ser usado para substituir parcialmente o fenol petroquímico, utilizado na produção de resinas fenólicas, que é base de todas as colas para madeiras compensadas; pode ser usado como aditivo na fabricação de cimento, agindo como incorporador de ar na argamassa; pode atuar como agente emulsionante para petróleo pesado e suas frações viscosas operando como surfactante (tensoativo) e possibilitando a mistura de hidrocarbonetos com água, o que possibilita o transporte e o bombeamento, o refino e a queima; e finalmente, pode ser fracionado por destilação para a obtenção de frações usadas como aditivo alimentar e ser empregado na produção de fertilizantes de liberação lenta [10].

A vantagem em relação à biomassa sólida, no que se diz respeito à logística de transporte, pode tornar viável a utilização do bio-óleo como carga em unidades de grande escala de gaseificação para produção de gás de síntese e o consequente uso deste para produção de combustíveis líquidos através da tecnologia Fischer-Tropsch [11].

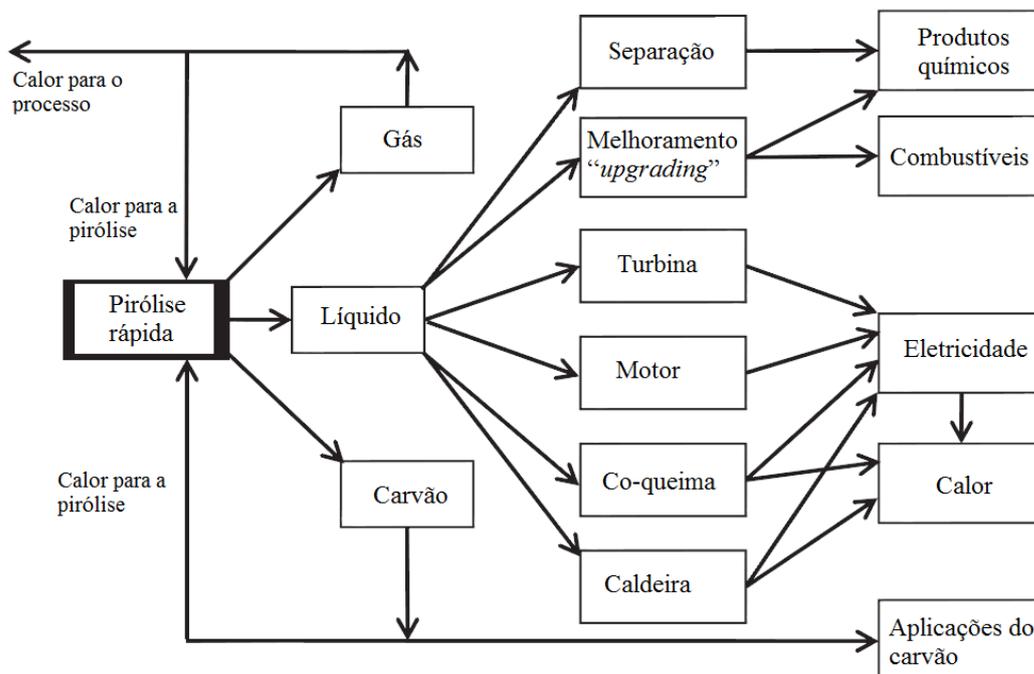


Figura 2.15. Possíveis aplicações do bio-óleo [3].

2.2.4. Beneficiamento do bio-óleo

O bio-óleo apresenta problemas quando utilizado como combustível devido à baixa volatilidade, alta viscosidade, formação de coque, corrosividade e instabilidade, que estão relacionadas com a sua composição química complexa que é constituída por diferentes classes de compostos oxigenados. Por esta razão, o beneficiamento do bio-óleo torna-se necessário para que suas propriedades se aproximem das propriedades dos combustíveis fósseis, para ser usado como alternativa de energia.

Os métodos para melhorar a qualidade do bio-óleo podem ser físicos, catalíticos ou químicos. No método físico, encontra-se o processo de filtração que tem por objetivo reduzir o teor de cinzas; adição de solvente para reduzir a viscosidade, com adição de solventes polares como, metanol e etanol; e emulsão, para fazer uma mistura de bio-óleo com óleo diesel, com o auxílio de agentes tensoativos.

Já nos processos catalíticos, os processos mais estudados são hidrodesoxigenação, que é um processo que emprega catalisadores para o

hidrotratamento de bio-óleo, e o craqueamento sobre zeólitas. Além desses, existem outros métodos para melhoria química do bio-óleo, que são classificados como métodos não-físicos e processos catalíticos, que não estão relacionados com o hidrotratamento ou com o craqueamento sobre zeólitas, como por exemplo, esterificação [3]. De modo resumido, a Tabela 2.6 apresenta os principais processos de beneficiamento (“upgrading”) do bio-óleo que têm sido estudados na literatura.

Tabela 2.6. Descrição, caracterização e viabilidade dos processos de beneficiamento do bio-óleo [23].

MÉTODO DE “UPGRADING”	CONDIÇÕES DE TRATAMENTO / EXIGÊNCIAS	MECANISMO DE REAÇÃO / DESCRIÇÃO DO PROCESSO	PRÓS	CONTRAS
Hidrotratamento / hidrorefinamento	Condições brandas (~= 500 °C / baixas pressões), compostos necessários: H ₂ /CO, catalisador (ex.:CoMo, NiMo, HZSM-5)	Hidrogenação sem craqueamento simultâneo (eliminação de N, O e S como NH ₃ , H ₂ O e H ₂ S)	Rota mais barata e já comercializada	Elevada desativação do catalisador (coqueamento e sinterização hidrotérmica) e baixa qualidade do combustível obtido
Hidrocraqueamento / hidrogenólise / craqueamento catalítico	Condições severas (> 350 °C, 100 – 2000 Psi), compostos necessários: H ₂ /CO, solventes doadores, catalisador (ex.: Ni/Al ₂ O ₃ -TiO ₂)	Hidrogenação com craqueamento simultâneo Destrutivo (resulta em produtos de menor massa)	Produz grandes quantidades de produtos leves	Precisa de equipamentos complexos, custos excessivos, desativação do catalisador, entupimento do reator
Fluido sub-/super-crítico	Condições brandas, necessário solventes orgânicos como álcool, acetona, acetato de etila, glicerol	Promove a reação pelas suas propriedades únicas de transporte: difusividade semelhante à de gás e densidade semelhante à de líquido, por isso dissolve materiais não solúveis tanto nas fases líquida quanto gasosa do solvente	Maior rendimento de óleo, melhor qualidade do combustível (menores viscosidade e teor de oxigênio)	Solvente caro
Adição de solvente (adição direta de solvente ou esterificação do óleo com álcool e catalisadores ácidos)	Condições brandas, necessário solventes polares como água, metanol, etanol e furfural	Reduz a viscosidade por 3 mecanismos: (1) diluição física; (2) diluição molecular ou mudança da microestrutura do óleo; (3) reações químicas como esterificação ou acetalização	A aproximação mais prática (simplicidade, baixo custo de alguns solventes e seus efeitos benéficos nas propriedades do óleo)	Mecanismos envolvendo a adição do solvente ainda não são muito bem conhecidos
Emulsificação / emulsões	Condições brandas, necessário surfactante (ex.: CANMET)	Combina diretamente com o diesel. Bio-óleo é miscível com combustível diesel com a adição de surfactante	Simples, menos corrosivo	Requer alta energia para a produção
Reforma a vapor	Altas temperaturas (800 – 900 °C), necessário catalisador (ex.: Ni)	Reforma a vapor catalítica mais reação de deslocamento gás-água	Produz H ₂ como uma fonte de energia limpa	Complicado, requer reatores estáveis, confiáveis e totalmente desenvolvidos
Extração de químicos do bio-óleo	Condições brandas	Extração por solvente ou modificação química	Extrai produtos químicos valiosos	Ainda necessários baixos custos de separação e técnicas de refino

Dentre os métodos existentes, a pirólise catalítica vem sendo bastante aplicada como uma das formas de melhorar a qualidade do bio-óleo, com o objetivo de adequá-lo ao transporte e aos métodos de processamento e refino, ou seja, visando a remoção do oxigênio, principalmente sob a forma de H₂O e CO₂.

2.3. Pirólise catalítica

Com o crescente interesse em melhorar a qualidade de bio-óleo tem havido uma série de desenvolvimentos nos últimos anos que integram e combinam catálise com pirólise sendo tal processo conhecido como pirólise catalítica. A pirólise catalítica consiste em realizar o processo de pirólise em presença de catalisadores, na verdade, quando é utilizado um catalisador, o que ocorre efetivamente é a pirólise da biomassa seguida da conversão dos vapores pelo catalisador, em apenas uma etapa [3].

A aplicação dos catalisadores tem como finalidade promover as reações de craqueamento das moléculas pesadas produzidas na pirólise e promover as reações de deoxigenação, resultando em um bio-óleo mais leve, de menor viscosidade, maior poder calorífico e estabilidade química, características desejadas para aplicação direta do bio-óleo como combustível [4].

Os catalisadores utilizados no processo de pirólise podem ser divididos em dois grupos [24,25]:

- **catalisadores primários** – adicionados diretamente à biomassa por impregnação ou mistura física, sendo a mistura pirolisada nas mesmas condições;
- **catalisadores secundários** – são inseridos em um reator isolado que recebe os vapores da pirólise da biomassa. Estes catalisadores podem operar em diferentes condições de temperatura.

O uso de catalisadores com acidez elevada, como por exemplo as zeólitas, tem sido o foco de grande parte dos estudos de pirólise catalítica encontrados na literatura. Além das zeólitas, catalisadores à base de aluminossilicatos ácidos e metais modificados estão sendo testados como catalisadores para a pirólise de biomassa [26,27]. Várias zeólitas têm sido estudadas como catalisadores para pirólise da biomassa, tais como:

- Zeólita Y [28,29],
- Zeólita Beta [30,29],
- Mordenita [29];

- Zeólita HZSM-5 [31,32,33,34].

O uso das zeólitas tem como objetivo principal a redução do teor de oxigênio do bio-óleo via descarboxilação (produção de CO₂), descarbonilação (produção de CO) e desidratação [35,36]. A principal zeólita estudada na literatura é a HZSM-5 e em diversos trabalhos esse catalisador mostrou-se capaz de alterar significativamente a composição do bio-óleo, reduzindo a quantidade de compostos oxigenados, aumentando as espécies aromáticas e produzindo uma fração mais leve do bio-óleo [28,33,26].

Li *et al.* [32] avaliaram a pirólise catalítica da madeira de pinho usando como catalisador HZSM-5 em uma unidade combinada com um reator de leito catalítico fixo, por onde os vapores de pirólise passaram. Os autores conseguiram melhorar as propriedades químicas do bio-óleo e reduzir o teor de oxigênio. Além disso, também concluíram que a unidade experimental utilizada foi mais eficiente para o beneficiamento do bio-óleo, pois superou as desvantagens dos sistemas de leito fluidizado, já que não é necessário a presença de gases para manter a mistura sólida de biomassa e catalisador em suspensão.

Olazar *et al.* [31] compararam os resultados da pirólise *in situ* da serragem de madeira utilizando catalisador HZSM-5 com a pirólise térmica em um reator de leito de jorro (*conical spouted-bed*) em diferentes temperaturas. Os autores concluíram que a utilização do HZSM-5 alterou significativamente a composição do bio-óleo em comparação com a pirólise térmica, porém isto também provocou redução o rendimento de bio-óleo e carvão, aumentando a quantidade de gases produzidos em todas as temperaturas.

O fato de algumas zeólitas diminuírem o rendimento do bio-óleo em comparação com a pirólise térmica foi constatado por diversos autores [26,27]. Uma alternativa a esse problema seria o uso de catalisadores básicos, que têm o propósito de obter altas taxas de desoxigenação associada a uma menor perda de rendimento líquido [35,36].

Nokkosmäki *et al.* [35] testaram o óxido de zinco como catalisador na conversão dos vapores gerados na pirólise de pó de serragem de pinho, em leito fixo, em diferentes temperaturas. Concluíram que o uso desse catalisador conduziu a um aumento nos rendimentos de gás, água e coque causando redução na quantidade de bio-óleo, porém obteve um bio-óleo com boa estabilidade química. Além disso, o catalisador sofreu desativação.

Teixeira da Silva *et al.* [37] empregaram carbetto de molibdênio suportado em alumina (20 % Mo₂C/Al₂O₃) na pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar em leito fluidizado, tendo produzido um bio-óleo menos viscoso comparado com o bio-óleo

obtido na pirólise térmica. Nesse trabalho, os autores mostraram a potencialidade deste catalisador no beneficiamento *in situ* dos vapores do bio-óleo, visto que a utilização do mesmo conduziu a um aumento da concentração de compostos furânicos e fenólicos e uma substancial redução da levoglucosana.

Stefanidis *et al.* [38] estudaram vários catalisadores comerciais em uma unidade experimental de pirólise rápida, buscando reduzir o teor de oxigênio do bio-óleo sem reduzir o rendimento da fração orgânica, como pode ser observado na Tabela 2.7. Esse trabalho é importante, pois ele avalia diferentes catalisadores, ácidos e anfóteros, na mesma unidade experimental, sob as mesmas condições operacionais utilizando a mesma biomassa. Esse fato é de grande importância para avaliação de como as propriedades texturais dos catalisadores influenciam as propriedades químicas do bio-óleo. Segundo os autores, os catalisadores mais interessantes foram zircônia / titânia e uma formulação ZSM-5, com a maior área de superficial, que rendeu produtos líquidos orgânicos com menor teor de oxigênio e maior teor de compostos aromáticos comparado com os não catalíticos. O pior desempenho foi observado com um catalisador de FCC que resultou em grandes perdas de carbono e maior teor de oxigênio da fração orgânica de bio-óleo, devido à deposição de coque excessiva na superfície do catalisador.

Tabela 2.7. Caracterização dos catalisadores e produtos da pirólise rápida da Lignocel.

Catalisador	Área Superficial (m²/g)	Rendimento de líquido (%)	Rendimento de Gás (%)	Rendimento de sólido (%)	Teor de oxigênio no bio-óleo (%)
FCC	176	49,38	22,21	28,42	37,94
ZSM-5 (138)	138	48,53	25,86	25,70	30,98
ZSM-5 (61)	61	53,51	20,11	26,38	34,76
ZSM-5 (90)	90	52,24	19,76	27,70	36,82
MgO (40)	40	51,26	22,83	25,91	35,35
MgO (52)	52	44,23	28,30	27,50	21,94
NiO	30	47,46	27,73	24,84	30,89
Alumina (93)	93	45,69	24,76	29,55	24,00
Zircônia/titânia	85	42,22	29,61	28,17	29,02
Zircônia tetragonal	120	56,11	20,32	23,52	32,99
Titânia	8	57,19	18,10	24,71	35,81
Sílica alumina	203	45,39	25,03	29,62	30,45

Nesse contexto de comparação entre catalisadores básico e ácidos, existem trabalhos realizados no Brasil que fizeram esse tipo de comparação buscando entender que tipo de produto ou reação cada tipo de catalisador favorece. Almeida [39] realizou estudo de pirólise catalítica de biomassa *in situ* em um reator termogravimétrico em diferentes temperaturas, utilizando as biomassas lignocel e a palha da cana-de-açúcar. Foram testados catalisadores ácidos: ZSM-5 e ZSM-5 com fosfato de alumínio incorporado; e básicos: MgO e hidrotalcita. Concluiu que os catalisadores básicos favoreceram as reações de descarboxilação, enquanto que os ácidos favoreceram as reações de descarbonilação e de desidratação.

Em seu trabalho Mendes [36] avaliou catalisadores comerciais em uma unidade piloto de leito fluidizado, um ácido, Ecat, proveniente de uma unidade industrial de craqueamento catalítico, e outro básico, hidrotalcita. Ao fim desse trabalho, o autor concluiu que o Ecat e a hidrotalcita foram efetivos na desoxigenação do bio-óleo, sendo que o ácido apresentou maiores taxas de desoxigenação via desidratação e o básico apresentou maior capacidade para descarboxilação. Contudo, segundo o autor, o Ecat e a hidrotalcita não mostraram-se adequados para reatores de pirólise intermediária, já que acentuaram as reações secundárias, gerando um bio-óleo com alto teor de água e baixo teor de compostos orgânicos, além de produzirem mais coque.

Sendo assim, os principais desafios para o desenvolvimento de catalisadores para pirólise de biomassas são:

- Evitar o craqueamento severo que aumenta a produção de gases e reduz o rendimento de líquido, o mesmo pode ser controlado através do ajuste da acidez do catalisador manipulando a concentração e a força dos sítios ácidos [36];
- Minimizar a desativação do catalisador devido à formação de coque e oligomerização.

Neste contexto, o presente trabalho busca utilizar como catalisador o óxido de estanho, com a realização de sulfatações sucessivas no catalisador, para avaliar a manipulação dos sítios ácidos presentes no catalisador.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais utilizados

3.1.1. Gases

Durante a realização desta dissertação foram utilizados os seguintes gases:

- Hélio - AGA (99,995 %);
- Nitrogênio - AGA (99,999 %).
- Ar comprimido.

3.1.2. Reagentes

- Bagaço de cana-de-açúcar peletizado (fornecido pelo CENPES).
- Cloreto de estanho (IV) penta-hidratado P.A - Vetec (98 % m/m);
- Hidróxido de amônio P.A - Vetec (30 % m/m);
- Acetato de amônio P.A - Vetec (98 % m/m);
- Ácido Sulfúrico P.A - Vetec (98 % m/m);
- Acetona P.A - Vetec;
- Etanol P.A - Vetec.

3.2. Síntese dos catalisadores

No decorrer desta dissertação foram sintetizados quatro catalisadores ácidos:

- Óxido de estanho (SnO_2);
- Óxido de estanho uma vez sulfatado ($\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{1x}$);
- Óxido de estanho duas vezes sulfatado ($\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{2x}$);
- Óxido de estanho três vezes sulfatado ($\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{3x}$).

O preparo desses catalisadores foi realizado de acordo com a metodologia proposta por Fernandes *et al.* [40] e descrito a seguir. O índice "x" indica o número de vezes que o óxido de estanho foi sulfatado.

3.2.1. Preparo do gel

O preparo do gel foi a primeira etapa na síntese dos catalisadores. Para preparar o gel foram pesados 47 g de cloreto de estanho (IV) penta-hidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) que foram dissolvidos em 450 mL de água deionizada. A esta solução, adicionou-se lentamente hidróxido de amônio (NH_4OH) até alcançar $\text{pH} = 9,5$. Durante a adição de NH_4OH , foi observado que a coloração da solução passou a ser leitosa, indicando a formação do hidróxido de estanho ($\text{Sn}(\text{OH})_4$). Em seguida, a solução leitosa foi filtrada lentamente. Posteriormente, o gel foi lavado com 3 L da solução de acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). O objetivo dessa lavagem foi remover a maior quantidade possível de íons cloreto presente no gel. Se o gel fosse lavado com água o mesmo seria solubilizado e o rendimento diminuiria bastante. Após a filtração o material foi levado para estufa para secagem a $120\text{ }^\circ\text{C}$ em regime *overnight*.

3.2.2. Sulfatação

A sulfatação foi a segunda etapa na preparação desses catalisadores. Para sulfatar o gel foi preparada uma solução de ácido sulfúrico 3M (H_2SO_4), utilizando a seguinte proporção: 150 mL da solução ácida para cada 10 g de amostra. Após a adição do ácido à água houve aumento de temperatura devido à exotermicidade da dissolução, então a solução foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, o gel foi submerso na solução ácida por aproximadamente 45 min. Em seguida, a mistura foi filtrada e levada para estufa, e mantida a $120\text{ }^\circ\text{C}$ para secagem.

3.2.3. Calcinação

Após as etapas de sulfatação e secagem, as amostras foram calcinadas sob corrente de ar com vazão de 150 mL min^{-1} , empregando uma programação que consistiu em elevar a temperatura do reator desde a ambiente até $500\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Alcançada a temperatura final a mesma foi mantida por 3 h. Em seguida, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente, ainda, sob corrente de ar.

3.3. Caracterização dos catalisadores

3.3.1. Análise elementar

A análise elementar foi utilizada para obter as frações mássicas dos seguintes elementos químicos: carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. No caso dos catalisadores, o objetivo foi identificar os teores de oxigênio e enxofre. O método consiste em converter os elementos presentes nos catalisadores em gases simples (CO₂, H₂O, SO₂ e N₂) para que os mesmos pudessem ser analisados pelo equipamento da LECO, modelo TruSpec Micro. O carbono, enxofre e hidrogênio foram detectados em células de infravermelho sob a forma de CO₂, SO₂ e H₂O, respectivamente. Já o nitrogênio foi detectado sob a forma de N₂ por células de condutividade térmica. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

Durante a calibração do equipamento foram utilizados os seguintes padrões: EDTA (41,07 % de C, 5,55 % de H e 9,57 % de N), Cystine (29,99 % de C, 11,66 % de N, 5,03 % de H e 26,69 % de S) e Soil (1,26 % de C, 0,39 % de H, 0,12 % de N e 0,016 % de S). O gás hélio foi utilizado como gás de arraste. As análises foram realizadas em triplicata utilizando cerca 2 mg de amostra.

3.3.2. Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)

As análises de dessorção de amônia à temperatura programada foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrometro de massas (PFEIFFER QMS 422, com o objetivo de determinar a acidez total dos catalisadores. As análises foram iniciadas com o pré-tratamento *in situ* de aproximadamente 100 mg de cada amostra a 200 °C durante 1 h sob corrente de hélio (50 mL min⁻¹). Em seguida a temperatura foi abaixada para 150 °C e foi realizada a adsorção de amônia através da passagem de um gás contendo 4% v/v de amônia pela amostra, com vazão de 60 mL min⁻¹, durante 30 min. O excesso de amônia fisissorvida foi removido através da passagem de hélio puro (60 mL min⁻¹) pela amostra, mantida a 150 °C durante 1 h. A amostra permaneceu sob corrente de hélio até que a resposta do detector permanecesse constante. A partir deste momento, a amostra foi aquecida a 10 °C min⁻¹ até 600 °C.

3.3.3. Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi empregada com o objetivo de se identificar as fases cristalinas presentes. Foi utilizado um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) para análise das amostras em pó. Os

difratogramas foram obtidos no intervalo de ângulo de Bragg de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem fixo de 2 segundos por passo em modo semi-contínuo para todas as amostras.

3.3.4. Espectroscopia raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para verificar a formação do grupamento sulfato. Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro Jobin-Yvon modelo HR-UV 800, equipado com um detector CCD (*charge coupled device*) resfriado a -70°C . A amostra foi submetida ao laser de He-Ne com comprimento de onda de 632 nm e também a uma potência mínima de 10,3 mW.

3.3.5. Fisissorção de N₂

A área supecífica (A_{BET}), o volume e diâmetro médio de poros foram determinados através da isoterma de adsorção de nitrogênio obtida a -196°C . As análises foram efetuadas em equipamento ASAP modelo 2020 (Micrometrics®).

As amostras foram submetidas a um pré-tratamento no próprio equipamento, que consistiu na secagem de 0,5 g a 300°C sob vácuo de 10^{-6} mmHg durante 24 h para eliminação da água e gases fisissorvidos. Em seguida, foi realizada a análise propriamente dita, nessa etapa foram obtidas as isotermas de adsorção e dessorção pela variação da pressão relativa de N₂.

3.4. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

3.4.1. Análise elementar

O método utilizado para obter o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio está descrito no item 3.3.1.

3.4.2. Teor de umidade e cinzas do bagaço de cana-de-açúcar

O teor de cinzas e umidade presente no bagaço de cana-de-açúcar foram determinados empregando a norma ASTM E-1755. A análise de umidade foi

determinada pelo cálculo da perda de massa em uma cápsula de porcelana. Foi pesado 1 g do bagaço de cana-de-açúcar e colocado em uma cápsula de porcelana, que foi colocado em estufa a uma temperatura de 100 °C por 24 h. Em seguida, o material foi resfriado em um dessecador até temperatura ambiente. E o conjunto foi pesado novamente. A umidade do material foi calculada conforme a Equação 3.1.

$$Umidade = \frac{M_{bagaço\ inicial} - M_{bagaço\ seco}}{M_{bagaço\ inicial}} \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

O ensaio para determinar teor de cinzas no bagaço de cana-de-açúcar foi realizado posteriormente ao ensaio de umidade. A cápsula, com o bagaço seco, foi levada para a mufla e a programação de temperatura empregada na determinação do teor de cinzas está representada na Figura 3.1.

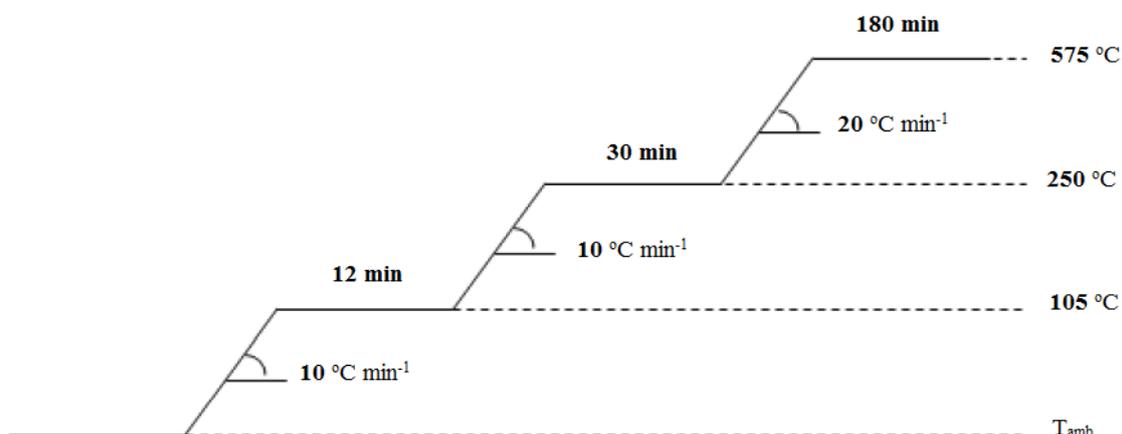


Figura 3.1. Rampa de aquecimento, empregada na determinação do teor de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

No final da programação, a cápsula foi resfriada em um dessecador e pesada posteriormente. O teor de cinzas foi obtido conforme Equação 3.2.

$$\%Cinzas = \frac{M_{cinzas}}{M_{bagaço\ inicial}} \times 100 \quad \text{Equação 3.2}$$

3.4.3. Análise da composição do bagaço

Nesse item, é apresentado o procedimento experimental realizado para determinar o teor de celulose, hemicelulose, lignina e voláteis. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Catálise - LabCat/UnB - Instituto de Química - IQD.

3.4.4. Holocelulose (celulose + hemicelulose)

O teor de holocelulose foi obtido seguindo-se o procedimento descrito por Browing [41]: 2 g (com precisão de 0,1 mg) do material previamente seco a 105 °C foi colocado em um erlenmeyer de 125 mL, juntamente com 2 mL de uma solução de clorito de sódio 30 % (m/v) e 2 mL de uma solução de ácido acético (1:5, v/v). O erlenmeyer foi tampado com um outro de 25 mL invertido e o conjunto foi colocado em um banho termostatizado, a 70 ±5 °C. A cada 45 minutos repetiu-se a adição de clorito de sódio e ácido acético, totalizando 5 adições. A mistura foi resfriada até 5 °C e filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. A holocelulose resultante foi lavada exaustivamente com água fria e uma vez com metanol, e posteriormente, seca em estufa a 105 °C, até peso constante [42].

3.4.5. Celulose

O teor de celulose foi determinado seguindo-se procedimento descrito por Kennedy et al. [43]. A uma cápsula de porcelana (Φ150 mm) foram adicionados cerca de 1 g de holocelulose seca (pesada com precisão de 0,1 mg) obtida no item 3.4.4 e 15 mL de solução de KOH 24 % (m/v). A mistura foi mantida sob agitação por 15 horas à temperatura ambiente e, em seguida, filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. O resíduo sólido resultante foi lavado com duas porções de ácido acético 1 % e água destilada até a neutralidade do filtrado e, por último, com etanol. A celulose foi, então, seca em estufa, a 105 ±5 °C, até peso constante [42].

3.4.6. Hemicelulose

O teor de hemicelulose foi determinado pelo método da diferença, isto é, considerando que a soma da celulose mais hemiceluloses é igual à quantidade de holocelulose [42].

3.4.7. Lignina klason

O teor de lignina Klason foi determinado de acordo com o procedimento descrito por Gomide e Demuner [44] e o teor de lignina solúvel em ácido sulfúrico foi determinado por meio da espectrofotometria no UV/visível, tendo sido utilizada a equação descrita por Goldchimid [45].

Para a determinação do teor de lignina, 0,3 g de amostra foram pesadas com precisão de 0,1 mg e colocadas em um tubo de ensaio de 30 mL, com 3,0 mL de H₂SO₄ 72 %. O recipiente foi colocado em um banho termostatizado a 30 ± 2 °C sob agitação constante com um bastão de vidro. Após 60 min o conteúdo do tubo de ensaio foi transferido para um tubo de 100 mL, juntamente com 84 mL de água destilada. O tubo foi selado e aquecido, a 120 °C, por 60 min. Depois, seu conteúdo foi filtrado em cadinho de vidro com placa porosa forrada com fibra de óxido de alumínio, previamente tarado.

A fração insolúvel foi lavada exaustivamente com água fervente. Em seguida à secagem a 105 ± 5 °C, a porcentagem de lignina insolúvel (lignina Klason) foi calculada.

O filtrado foi coletado e colocado em um balão volumétrico de 1000 mL e o volume ajustado com água destilada.

Uma alíquota da solução do filtrado foi lida em um espectrofotômetro UV/VIS (Biosystems SP-2000) utilizando-se uma solução de H₂SO₄ 0,024 mol L⁻¹ como referência. A porcentagem de lignina solúvel foi calculada pela Equação 3.3.

$$L_{\text{solúvel}} = \frac{4,53(A_{215} - A_{280})}{300 \cdot \text{Massa}_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.3}$$

onde:

$L_{\text{solúvel}}$ é a porcentagem de lignina solúvel.

A_{215} é o valor da absorbância a 215 nm.

A_{280} é o valor da absorbância a 280 nm.

Esta equação foi obtida pela resolução simultânea de:

$$A_{215} = 0,15C_d + 70C_l \quad \text{Equação 3.4}$$

$$A_{280} = 0,68C_d + 18C_l \quad \text{Equação 3.5}$$

onde:

0,15 e 0,68 são as absorptividades ($L\ g^{-1}\ cm^{-1}$) dos produtos de degradação dos carboidratos a 215 e 280 nm, respectivamente. Os números 70 e 18 representam as absorptividades da lignina a 215 e 280 nm, respectivamente; C_d é a concentração dos produtos de degradação dos carboidratos em $g\ L^{-1}$. A partir do valor de C_1 , calcula-se a concentração de lignina solúvel no filtrado e sua porcentagem no material [42].

3.4.8. Extrativos

O teor de extrativos totais foi determinado conforme a Norma M 3/89(ABTCP, 1974). Cerca de 2 g de amostra, pesados com 0,1 mg de precisão em um cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado, foram extraídos durante, aproximadamente, 8 horas em um Soxhlet, utilizando uma solução de tolueno/etanol 2:1 (v/v). Após esse período, a solução foi trocada por etanol e a extração mantida por mais 8 horas. O resíduo sólido foi lavado com água fervente até que o filtrado ficasse incolor. O material foi seco em estufa, a $105 \pm 5\ ^\circ C$, por 8 horas, para a determinação da porcentagem de extraíveis por diferença [42].

3.5. Avaliação catalítica

3.5.1. Unidade experimental

A unidade de pirólise consiste em um reator tubular de quartzo, com dimensões de 3 cm de diâmetro e 70 cm de comprimento. Acoplado à saída do reator, localiza-se um condensador reto, que têm por finalidade condensar os vapores de pirólise, seguido de um erlenmeyer que tem a função de coletar o líquido formado. Um precipitador eletrostático foi utilizado no interior do erlenmeyer de coleta dos produtos líquidos visando a capturar os aerossóis decorrentes da queima da biomassa. Uma representação esquemática da unidade de pirólise é apresentada na Figura 3.2. Os vapores não condensados no erlenmeyer passam por um filtro de lã de vidro empacotada cuja finalidade é reter o máximo de finos ou compostos não condensados. A saída do filtro é conectada em linha a um micro cromatógrafo a gás Agilent, modelo 490, para realizar *in situ* as análises dos gases produzidos durante a pirólise.

Um conjunto composto por uma rolha de silicone, uma haste de metal, um termopar e um tubo de aço foi colocado na entrada do reator. A haste de metal, tem por objetivo, permitir o deslocamento vertical de uma cesta contendo a biomassa a ser pirolisada. O termopar foi posicionado no interior da cesta contendo a biomassa. O tubo de aço foi utilizado como entrada de gás no sistema. Antes de ser introduzido no reator, o gás inerte de arraste (N_2) foi previamente aquecido pela passagem em uma serpentina colocada na parede central do reator.

A unidade possui dois fornos, o primeiro é responsável pelo aquecimento da zona onde ocorre a pirólise da biomassa. O segundo garante que os vapores produzidos na pirólise passem pelo leito catalítico na temperatura desejada de reação. As temperaturas são controladas pelo painel de controle Therma modelo TH90D 301-002.

Os gases procedentes dos cilindros são direcionados ao controlador de vazão MKS modelo 1179A01352CS1BV e as vazões são controladas por um de controlador Therma modelo TH90D 301-002, antes de serem direcionadas ao sistema.

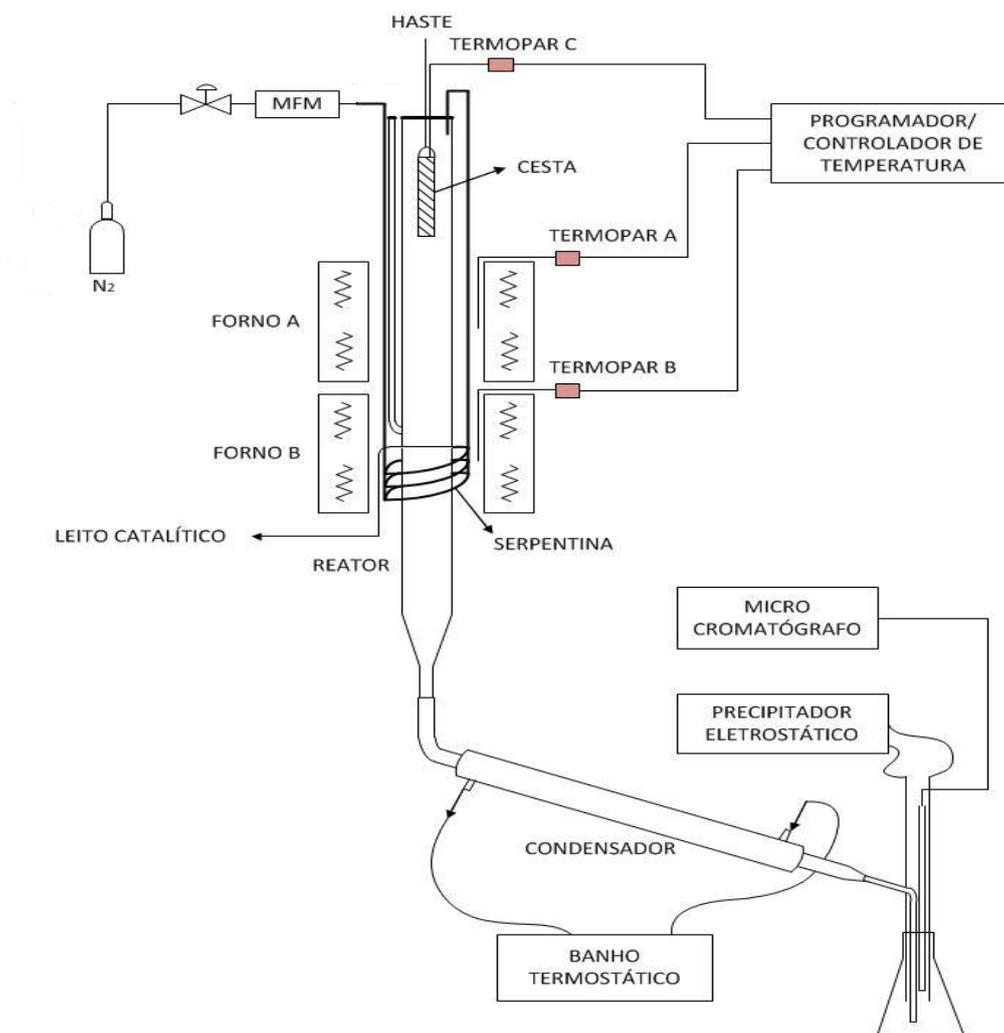


Figura 3.2. Representação esquemática da unidade de pirólise [16].

3.5.2. Pirólise

A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros de operação utilizados durante o processo de pirólise, determinados previamente por Machado [16].

Tabela 3.1. Parâmetros de operação do processo de pirólise.

Condições de operação	
Diâmetro de Partícula	250 μm < d_p < 500 μm
Vazão de N_2	75 mL min^{-1}
Temperatura de pirólise	500 $^\circ\text{C}$

O procedimento experimental para a realização da pirólise foi como descrito a seguir:

1. Inicialmente, foi colocado dentro da cesta 13 g de bagaço de cana-de-açúcar;
2. As vidrarias, o reator, o tubo do condensador, o erlenmeyer com a rolha e o filtro foram pesados antes e após cada reação, para o cálculo do balanço de massa;
3. As peças foram acopladas na unidade de acordo com a Figura 3.2;
4. Acionou-se a vazão de N_2 no controlador. O sistema foi purgado por volta de 15 min com N_2 puro de modo a inertizar o sistema;
5. O reator foi aquecido até a temperatura de 500 $^\circ\text{C}$;
6. Após um período de estabilização da temperatura, cerca de 10 min, o micro cromatógrafo foi programado para realizar nove injeções;
7. Após 4 min da segunda injeção a cesta foi abaixada de modo que ficasse localizada do meio do forno "A", iniciando a pirólise, conforme Figura 3.3b;
8. O tempo total de reação foi de 15 minutos;
9. Após este período, a cesta foi levantada até a posição inicial, Figura 3.3a, e o reator foi resfriado gradualmente até temperatura ambiente;
10. Depois das injeções e do resfriamento do reator, a cesta contendo o bio-carvão foi retirada e pesada;
11. As vidrarias foram pesadas, para os cálculos dos rendimentos, e lavadas.

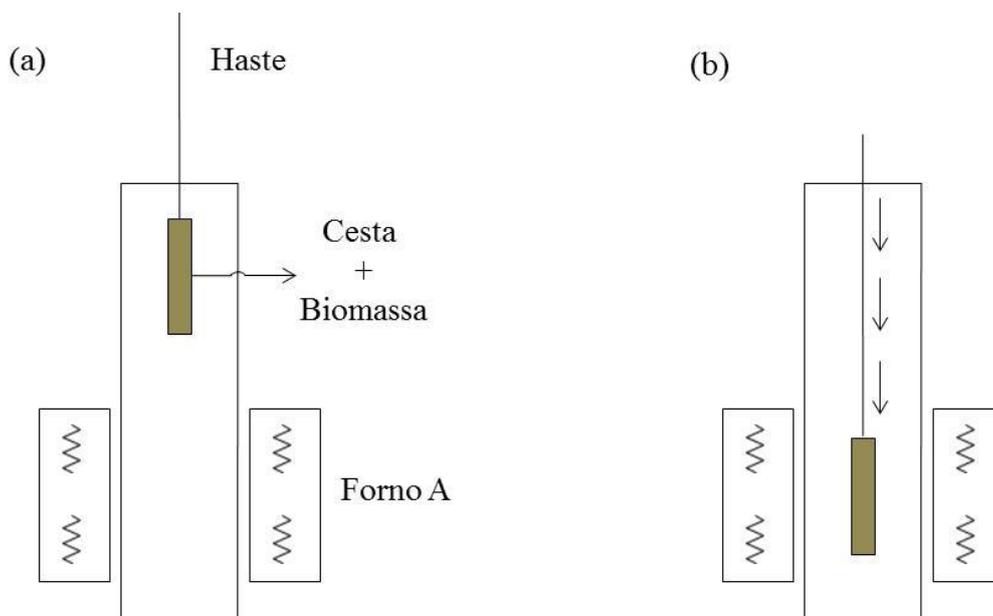


Figura 3.3. Representação esquemática do posicionamento da cesta no reator durante o procedimento experimental: a) antes da reação; b) durante a reação [16].

3.5.3. Pirólise catalítica

O procedimento realizado durante a pirólise catalítica foi o mesmo que o descrito no item anterior. A diferença foi a presença dos diferentes catalisadores ácidos sintetizados (SnO_2 , $\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{1x}$, $\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{2x}$ e $\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{3x}$). Na Figura 3.4 pode-se observar o posicionamento do leito catalítico abaixo da cesta contendo biomassa, de modo que os vapores gerados passem pelo leito. A massa de catalisador usada em cada reação foi de 6,5 g.

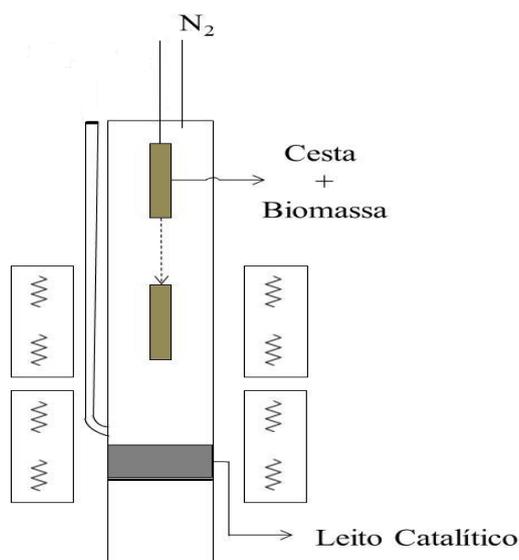


Figura 3.4. Diagrama esquemático do reator com o emprego do catalisador [16].

3.5.4. Rendimento

Os cálculos realizados para determinar os rendimentos de bio-óleo, bio-carvão e bio-gás foram em base seca (% m/m), ou seja, desconsiderando a umidade existente no bagaço de cana-de-açúcar. Para fazer cálculo do rendimento do bio-óleo, Equação 3.6, foi necessário pesar as vidrarias utilizadas (reator, tubo do condensador, erlenmeyer mais rolha e filtro) antes e depois de cada reação. Com a diferença entre a massa final e inicial, foi calculada a quantidade de bio-óleo acumulado em cada vidraria, conforme a Equação 3.7.

$$R_{Bio-óleo}(\%) = \frac{M_{Bio-óleo} - M_{umidade}}{M_{biomassa\ seca\ e\ livre\ de\ cinzas}} \times 100 \quad \text{Equação 3.6}$$

Onde:

Equação 3.7

$$M_{bio-óleo} = M_{BO(erlenmeyer+rolha)} + M_{BO(reator)} + M_{BO(condensador)} + M_{BO(filtro)} \\ - (M^o_{BO(erlenmeyer+rolha)} + M^o_{BO(reator)} + M^o_{BO(condensador)} + M^o_{BO(filtro)})$$

Ao final de cada reação de pirólise, uma quantidade de bio-carvão foi produzida e com a Equação 3.8 foi calculado o seu rendimento. Para quantificar a massa de carvão produzida foi calculada a diferença entre a massa inicial e final do conjunto cesta mais béquer, conforme descrito na Equação 3.9. O béquer foi utilizado apenas como suporte para pesar a cesta.

$$R_{carvão}(\%) = \frac{M_{carvão}}{M_{biomassa\ seca\ e\ livre\ de\ cinzas}} \times 100 \quad \text{Equação 3.8}$$

onde:

$$M_{carvão} = M_{(cesta+ bequer + carvão)} - M^o_{(cesta+ bequer)} \quad \text{Equação 3.9}$$

3.9

Considerando que não há perda de gás para o ambiente em nenhuma parte do equipamento. O seu rendimento pode ser calculado pela Equação 3.10.

$$R_{gás}(\%) = 100 - R_{carvão}(\%) - R_{Bio-óleo}(\%) \quad \text{Equação 3.10}$$

3.10

3.5.1. Cromatografia gasosa

Os gases produzidos na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, foram analisados no microcromatógrafo a gás Agilent modelo 490, com detector de condutividade térmica que utiliza hélio como gás de arraste. O cromatógrafo possui as seguintes colunas cromatográficas: PPQ (10 m), CP-Sil-5CB (4 m), Al₂O₃/KCl (10 m) e peneira molecular Molsieve (10 m).

Os gases gerados no processo de pirólise foram analisados em linha com o pirolisador e foram coletados em intervalos de 6,5 minutos ao longo de todo o processo de pirólise. O tempo de amostragem do gás foi de 30 segundos e o tempo de análise foi 6 minutos.

Em um experimento típico foram realizadas nove injeções (coletas), sendo duas efetuadas antes da realização da reação, chamadas de "testes em branco", para certificar-se de que o meio estava com baixa concentração de oxigênio. Exemplos de cromatogramas para dois testes em branco são apresentados no Apêndice A.

Apesar do tempo de reação ser de 15 minutos, injeções foram feitas após esse tempo, garantindo a quantificação dos gases que se difundiram mais lentamente até o cromatógrafo.

O cromatógrafo utilizado possuía quatro colunas, mas nas análises desse trabalho foram utilizadas apenas duas, a peneira molecular e a PPQ. Não houve necessidade de utilizar as outras duas colunas, pois os gases produzidos em maior proporção (CH₄, CO₂, CO, H₂) são identificados claramente nessas duas colunas. Na peneira molecular os gases identificados, separadamente, foram: H₂, O₂, N₂, CH₄ e CO. E na PPQ foi possível analisar CH₄, CO₂, eteno, etano e H₂O. Foi necessário usar duas colunas, pois na PPQ o H₂, O₂, N₂ e CO saem com o mesmo tempo de retenção impossibilitando assim a quantificação dos mesmos.

3.6. Caracterização do bio-óleo

3.6.1. Análise elementar

A metodologia para obtenção do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio está descrito no item 3.4.1.

3.6.2. Poder calorífico superior

O poder calorífico superior (PCS) da biomassa, foi calculado aplicando a correlação generalizada para combustíveis sólidos, líquidos e gasosos conforme proposto por Channiwaka e Parikh [46]:

$$PCS = 0,3491 C + 1,1783 H + 0,1005 S - 0,1034 O - 0,0151 N - 0,0211 Cz$$

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 %.

3.6.3. Quantificação do teor de água

O teor de água presente no bio-óleo foi realizado no laboratório Coppecomb da UFRJ, empregando o método de Karl-Fischer, usando o titulador potenciométrico Methrom modelo 853. O bio-óleo foi gotejado no vaso do titulador potenciométrico Metrohm cujo interior continha uma mistura contendo 800 mL de metanol e 200 mL de tolueno. A solução de Karl Fischer, mistura de iodo e dióxido de enxofre, foi automaticamente adicionada pelo titulador, sendo o ponto final de titulação determinado automaticamente. Com os volumes da titulação volumétrica, o teor de água foi determinado através da quantidade de iodo consumido durante a reação. O resultado fornecido foi a média de três análises

3.6.4. Cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas

As amostras de bio-óleo foram analisadas em um cromatógrafo a gás (CG) Agilent Technologies modelo 7890A/5975 VL, equipado com injetor automático Agilent Technologies modelo G4513A. O cromatógrafo era dotado de um detector tipo ionização de chama. O gás de arraste utilizado foi hélio com uma vazão constante e com razão de *split* de 1:10. A coluna utilizada tinha 30 m de comprimento, 250 µm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme e modelo 19091S-433.

A programação da temperatura utilizada durante a análise cromatográfica dos produtos líquidos consistiu em um aquecimento a partir da temperatura ambiente até 40

°C, permanecendo constante por 5 min. Em seguida, houve um novo aquecimento até 270 °C utilizando uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, a temperatura permaneceu constante nesse valor durante 2 min.

As amostras coletadas durante a reação foram diluídas em etanol na razão 1:3 devido à alta viscosidade do bio-óleo 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 e açúcares e os não identificados foram indicados pela sigla N.I..

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da biomassa

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da análises química elementar e imediata do bagaço de cana-de-açúcar, bem como suas razões atômicas e seu poder calorífico.

Tabela 4.1. Análises elementar e imediata e o poder calorífico.

	Unidade	BCA
Teor		
Cinzas	% (m/m)	9,0
Umidade	% (m/m)	6,3
Análise Elementar		
Carbono	% (m/m)	47,5
Hidrogênio	% (m/m)	5,0
Nitrogênio	% (m/m)	0,3
Oxigênio por diferença	% (m/m)	47,2
Razão Atômica		
H/C		1,3
O/C		0,7
Poder Calorífico Superior	(MJ/kg)	17,6

Observa-se na Tabela 4.1, que os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, do bagaço de cana-de-açúcar empregado nesta dissertação, estão próximos a outros tipos de bagaços encontrados na literatura [16,40,47]. No entanto, os teores de cinza e umidade variam e isso pode ser devido à sensibilidade dos materiais lignocelulósicos, já que a composição química desses materiais depende de vários fatores, como constituição do solo, clima, época da colheita, infecções e pragas, método de plantio, dentre outros, fazendo com que mesmo as plantas de mesma espécie apresentem composições diferentes [42].

O poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar (17,6 MJ/kg) está na faixa de valores (14,6 - 20,5 MJ/kg) para diversos tipo de biomassas, como por exemplo, as

biomassas que tem composição elementar similar: palha de cana (17,7 MJ/kg) e casca de arroz (15,3 MJ/kg) [48].

As razões H/C e O/C fornecem informações relevantes quanto ao potencial do emprego da biomassa na produção de combustíveis. Além disso, as razões H/C e O/C permitem a comparação entre a biomassa e combustíveis fósseis em termos do poder calorífico empregando o diagrama de Van Krevlen, mostrado na Figura 4.1 [51,52]. Elevados teores de oxigênio e hidrogênio, comparados ao teor de carbono reduzem o valor energético de um dado combustível, devido à menor quantidade de energia contida nas ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio, que em ligações carbono-carbono [50].

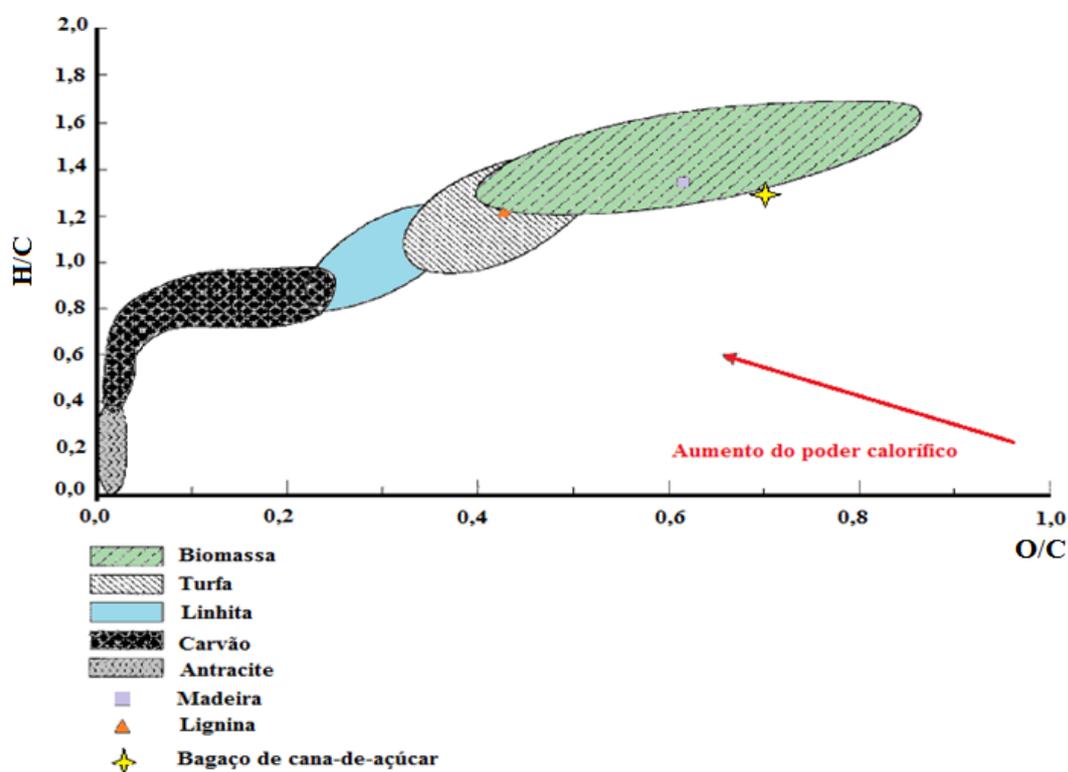


Figura 4.1. Diagrama de Van Krevlen adaptado de Mckendry [50].

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados das análises de composição química do bagaço de cana (teores de celulose, hemicelulose e lignina) e da composição química das cinzas. Pode-se observar que as porcentagens de celulose (33 %), hemicelulose (18 %) e lignina (19,3 %) estão na faixa reportadas na literatura para biomassas com características semelhantes. As variações nos valores podem ser devido ao local de cultivo e safra da biomassa.

Nas cinzas estão presentes vários elementos, dentre eles, os metais alcalinos. Os metais alcalinos presentes na biomassa catalisam as reações de decomposição da

biomassa durante o processo de pirólise gerando despolimerização e desidratação da celulose, formando hidroxiacetaldeído, ácido acético, hidroxiacetona, dentre outros, interferindo na qualidade do bio-óleo [53].

O componente majoritário das cinzas foi o potássio, seguido do cálcio, bário, magnésio e silício. A presença dos minerais está associada com o cultivo e o manuseio da cana-de-açúcar. O que influencia diretamente na composição das cinzas (minerais) da cana-de-açúcar é a quantidade e o tipo de adubo utilizado no cultivo. O manuseio, é responsável pela agregação de partículas estranhas de origem mineral que dependem do lugar onde a biomassa é colhida, estocada e/ou acondicionada [39].

Tabela 4.2. Conteúdo lignocelulósica e composição química das cinzas.

	Unidade	Resultado
Conteúdo lignocelulósica		
Celulose	% (m/m)	33 ± 3
Hemicelulose	% (m/m)	18 ± 2
Lignina	% (m/m)	19,3 ± 0,7
Extrativos	% (m/m)	2,18 ± 0,05
Composição química das cinzas		
Potássio (K)	% (m/m)	30,0
Cálcio (Ca)	% (m/m)	24,7
Bário (Ba)	% (m/m)	17,4
Magnésio (Mg)	% (m/m)	9,7
Silício (Si)	% (m/m)	7,7
Enxofre (S)	% (m/m)	2,9
Ferro (Fe)	% (m/m)	2,8
Alumínio (Al)	% (m/m)	2,2
Fósforo (P)	% (m/m)	1,2
Estrôncio (Sr)	% (m/m)	0,6
Cobre (Cu)	% (m/m)	0,2
Promécio (Pm)	% (m/m)	0,2
Zinco (Zn)	% (m/m)	0,2
Rubídio (Rb)	% (m/m)	0,1

4.2. Caracterização de catalisadores

4.2.1. Difração de Raios-X

A Figura 4.2 mostra os difratogramas do óxido de estanho e óxidos de estanho sulfatados.

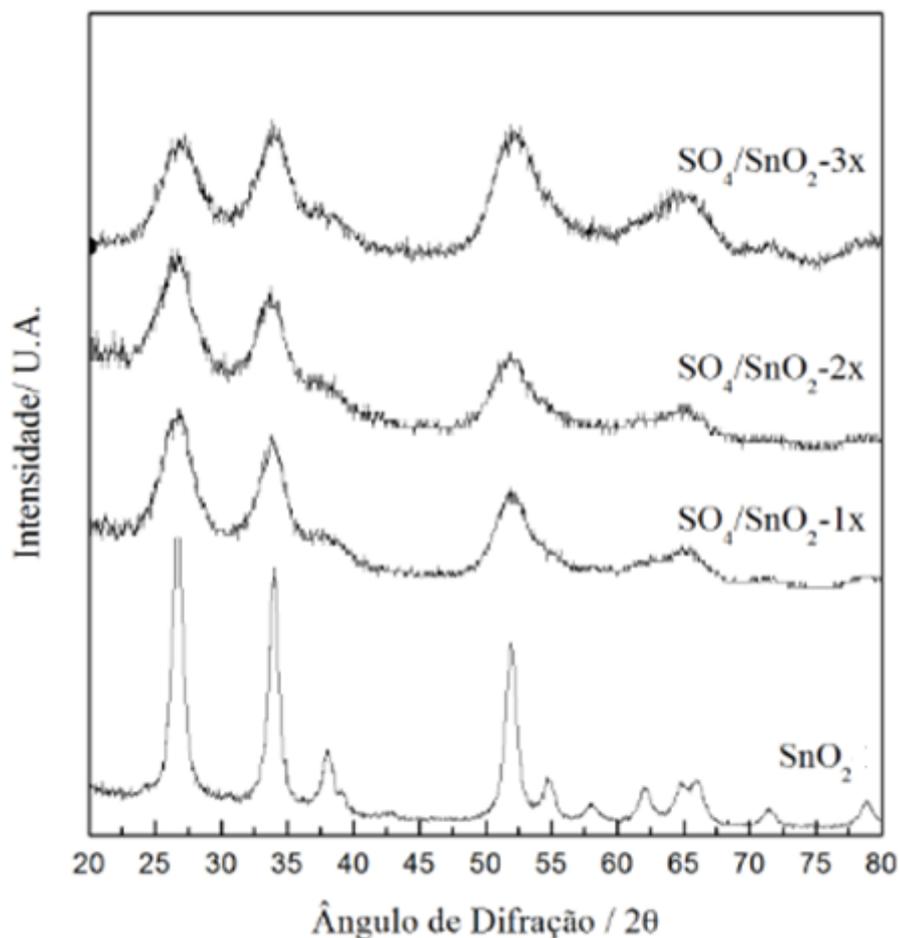


Figura 4.2. Difratogramas dos catalisadores sintetizados.

Na Figura 4.2 é possível observar que todos os difratogramas obtidos apresentam picos cristalográficos mais intensos nos ângulos de 27°, 34° e 52°, que correspondem aos planos cristalográficos (110), (101) e (221) respectivamente, mostrando que os catalisadores apresentam estrutura tetragonal. Esses difratogramas estão em concordância com os difratogramas apresentados na literatura [53,54,55,56].

A intensidade e largura dos picos da amostra de SnO_2 indicam que esta é a amostra mais cristalina dentre todas as amostras estudadas. A análise dos difratogramas das amostras sulfatadas mostra que todas elas exibem difratogramas semelhantes, independente do número de vezes que a amostra foi sulfatada. Além disso, quando se compara os difratogramas dessas amostras com do óxido de estanho pode-se observar que a intensidade dos picos diminuiu e a largura dos mesmos aumenta, indicando perda de cristalinidade. Esses resultados indicam que a etapa de sulfatação conduziu a uma

diminuição do diâmetro dos cristalitos, provavelmente devido à dissolução causada pela solução do ácido. Com efeito, na Tabela 4.3 encontra-se o diâmetro médio dos cristalitos para os catalisadores sintetizados, calculados com base no alargamento do pico mais intenso do SnO₂, (110), utilizando a equação de Scherrer [53]. Ao observar essa tabela, pode-se constatar que a sulfatação diminui o tamanho do cristalito em relação a amostra SnO₂, além de reduzir a cristalinidade das amostras sulfatadas. No entanto, o diâmetro dos cristalinos nos catalisadores sulfatados foram praticamente os mesmos, então pode-se supor que a dissolução ocorre, principalmente, na primeira sulfatação.

Tabela 4.3. Diâmetro do cristalito dos catalisadores.

Catalisador	Diâmetro do cristalino (Å)
SnO ₂	88
SO ₄ /SnO ₂ _1x	32
SO ₄ /SnO ₂ _2x	29
SO ₄ /SnO ₂ _3x	27

4.2.2. Análise Textural e TPD-NH₃

Os valores de área específica (S_g) dos catalisadores estão listados na Tabela 4.4. Nessa tabela é possível observar que todos os catalisadores sulfatados apresentaram área específica maior do que o óxido de estanho, isso ocorre devido à dissolução das partículas durante a sulfatação. Além disso, observou-se que, conforme aumentou o grau de sulfatação houve um aumento da área específica do catalisador. Esse aumento da área específica observado nos catalisadores sulfatados é comprovado na literatura nos trabalhos de Fernandes *et al.* [40], Khder *et al.* [57] e Khalaf *et al.* [58]. A única exceção se deu para o SO₄/SnO₂_3x, em que houve uma diminuição da área em relação aos menores graus de sulfatação. Isso pode ter ocorrido devido à fusão de poros adjacentes.

Para determinar a acidez total dos catalisadores sulfatados foi utilizada a técnica de TPD-NH₃, objetivando verificar se há alguma correlação entre esse parâmetro e a qualidade do bio-óleo produzido na pirólise catalítica. Como pode ser observado na Tabela 4.4, as sulfatações sucessivas conduziram ao aumento do valor de acidez total das amostras, com exceção do catalisador SO₄/SnO₂_3x que apresentou acidez total

menor do que do catalisador $\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{2x}$. Entretanto, os resultados da análise elementar (Tabela 4.4) de enxofre revelam que o teor aumentou com o número de sulfatações e, portanto, seria normal esperar que a amostra $\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{3x}$ fosse a mais ácida, porém, se for considerar que a área específica varia, então percebe-se a densidade de sítios, expressa em $\mu\text{molNH}_3 \text{ m}^{-2}$, aumenta em função do número de sulfatações.

Tabela 4.4. Teor de enxofre, área superficial, acidez total e razão de acidez por área superficial para todos os catalisadores.

Catalisador	S (% em peso)	S_g^a ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Acidez total ($\mu\text{molNH}_3 \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$)	Densidade de sítios (μmolNH_3 m^{-2})
SnO_2	-	27	121,8	4,5
$\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{1x}$	1.20	103	504,9	4,9
$\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{2x}$	1.66	149	836,2	5,6
$\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{3x}$	2.50	74	790,1	10,8

4.2.3. Espectroscopia Raman

Na Figura 4.3 estão apresentados os espectros Raman dos catalisadores sintetizados. No espectro Raman do SnO_2 é possível observar três bandas fundamentais em 476, 632 e 775 cm^{-1} , correspondente respectivamente as transições E_g , A_{1g} , e B_{2g} . Esses modos de vibração são característicos da estrutura do rútilo, dióxido de estanho [59,60,61]. Pode-se confirmar com os espectros Raman que a sulfatação promoveu a incorporação do íon sulfato no dióxido de estanho. Nos espectros dos catalisadores sulfatados é possível observar o surgimento de uma banda atribuída a espécie de sulfato em 1000 cm^{-1} , conforme reportado na literatura [62,63]. Além disso, as bandas correspondentes à estrutura do dióxido de estanho diminuíram de intensidade, confirmando a hipótese da diminuição do tamanho de partícula durante a etapa de sulfatação.

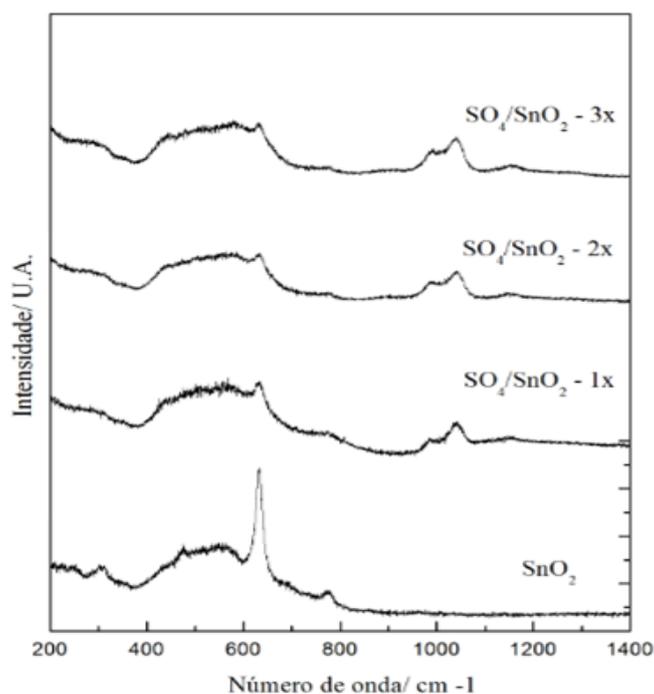


Figura 4.3. Espectros Raman dos catalisadores sintetizados.

4.3. Pirólise térmica

4.3.1. Análise do rendimento

Os rendimentos dos produtos de pirólise foram calculados em base seca e livre de cinzas, ou seja, no cálculo descontou-se a água e as cinzas presentes na biomassa. Na Figura 4.4 são apresentados os rendimentos médios de bio-óleo, bio-carvão e bio-gás, obtidos na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, a 500 °C.

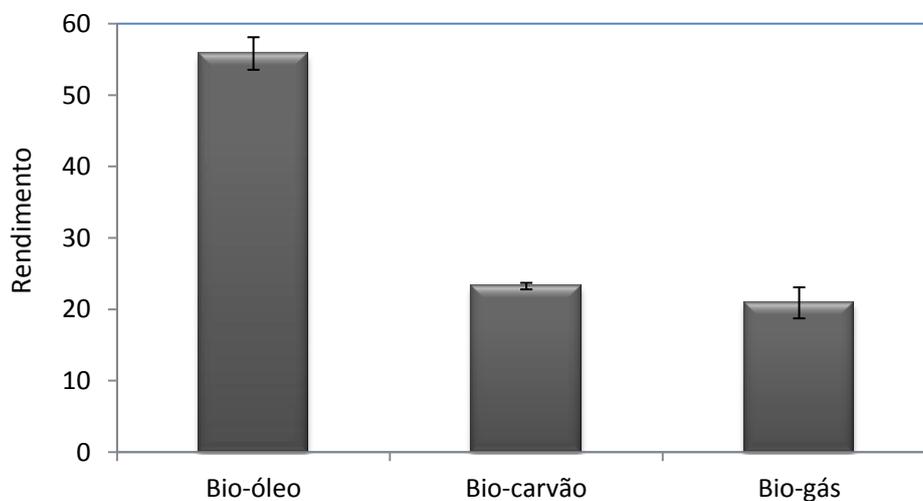


Figura 4.4. Rendimentos dos produtos de pirólise.

Pode-se observar que os rendimentos médios de bio-óleo, bio-carvão e bio-gás foram de 55,8 %, 23,3 % e 20,9 % m/m, respectivamente. Esses resultados indicam que a biomassa sofreu o processo de pirólise intermediária de acordo com a classificação de Bridgwater [3], apresentada na seção 2.1.4. Este processo caracteriza-se pelos seguintes rendimentos: 50 % de líquido, 25 % de gás e 25 % de carvão. Hornung e colaboradores [64] também estudaram o processo de pirólise intermediária, mostrando que o rendimento do bio-óleo pode variar entre 40 a 60 %, do bio-carvão entre 15 a 25 % e gases (vapores não condensáveis) entre 20 a 30 %.

4.3.2. Caracterização do bio-óleo

O bio-óleo produzido a partir do processo de pirólise é um líquido marrom escuro, formado por mistura complexa de compostos oxigenados e moléculas de diferentes tamanhos. O aspecto visual do bio-óleo pode ser observado na Figura 4.5. Pode-se observar que o mesmo é constituído por uma única fase.



Figura 4.5. Amostra de Bio-óleo obtido por pirólise, a 500 °C, do bagaço de cana-de-açúcar.

Na Tabela 4.5 são exibidos o resultado da análise elementar, teor de água pelo método “Karl-Fischer” e o poder calorífico do bio-óleo.

Tabela 4.5. Comparação da caracterização do bio-óleo e do bagaço de cana-de-açúcar.

	Unidade	Bio-óleo	BCA
Análise Elementar*			
Carbono	% (m/m)	54,6	47,5
Hidrogênio	% (m/m)	4,7	5,0
Nitrogênio	% (m/m)	0,0	0,3
Oxigênio por diferença	% (m/m)	40,7	47,2
Razão Atômica*			
H/C		1,0	1,3
O/C		0,6	0,7
Poder Calorífico Superior*	(MJ/kg)	20,4	17,6
Teor de água**	%(m/m)	42,7	-

* Base livre de água;

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

O poder calorífico do bio-óleo produzido foi de 20,4 MJ/kg, esse valor foi um pouco maior ao valores relatados na literatura que encontram-se na faixa de 16 a 19 MJ/kg [4,11]. Além disso, o poder calorífico do bio-óleo foi maior do que o poder calorífico da biomassa, este fato demonstra o possível emprego do bio-óleo como combustível.

Porém, o poder calorífico do bio-óleo é na maioria da vezes 50 % inferior ao poder calorífico do óleo combustível, derivado do petróleo, que gira em torno de 40 MJ/kg [11]. O baixo poder calorífico do bio-óleo é consequência do alto teor de oxigênio, justificando assim o uso de diferentes técnicas para o seu beneficiamento como combustível.

A razão H/C e O/C do bio-óleo do bagaço cana-de-açúcar foi de 1,0 e 0,6, respectivamente. Comparando com a razão da biomassa, H/C= 1,3 e O/C= 0,7, observa-se que houve uma pequena redução na razão O/C, indicando uma diminuição na porcentagem de oxigênio, o que melhora as características do bio-óleo para uso como combustível. Porém, a razão H/C reduziu mais, indicando que houve uma perda maior de hidrogênio do que de oxigênio, ou seja, na pirólise térmica ocorreram predominantemente reações de desidratação. Esse fato é constatado pelo o alto teor de

água presente no bio-óleo. Para o bio-óleo obter características mais próximas dos combustíveis era necessário ter a razão H/C de 1,5 a 2,0 e a razão O/C próximo de zero.

4.3.3. Composição química do bio-óleo

Os compostos presentes nas amostras de bio-óleo foram identificados empregando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM). A Figura 4.6 apresenta um cromatograma típico do bio-óleo produzido por pirólise térmica do bagaço de cana-de-açúcar. Durante as análises foram identificados 36 compostos pertencentes a diferentes classes, tais como: ácidos, cetonas, aldeídos, fenóis, ésteres, éteres, açúcares e álcoois. As moléculas que apresentaram funções orgânicas mistas foram consideradas uma única vez, levando em consideração a nomenclatura oficial do composto, ou seja, levando em conta a função orgânica predominante. Por exemplo: hidróxi acetaldeídos, classificados como aldeídos, 1-hidróxi-2-propanona, classificada como cetona e 2,6-dimetóxi-fenol, classificado como fenol.

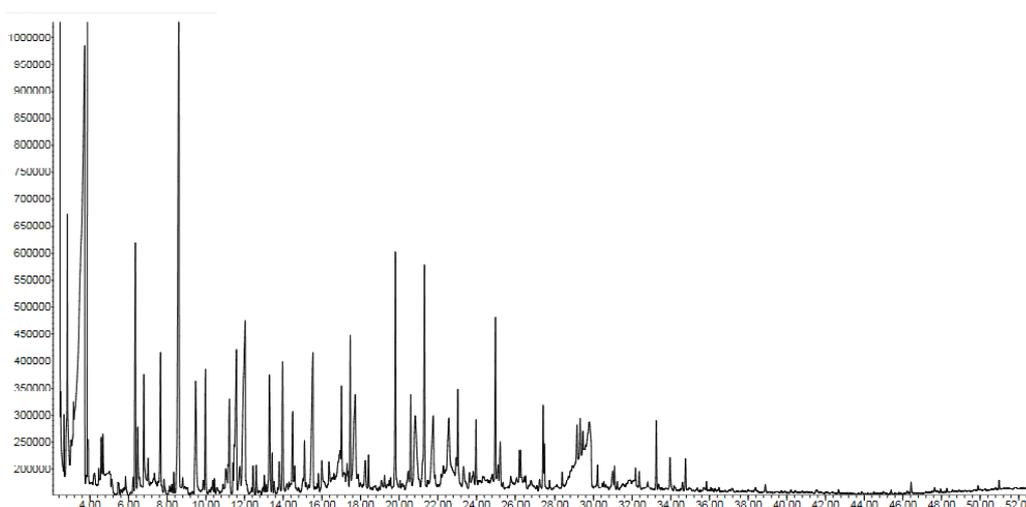


Figura 4.6. Cromatograma do bio-óleo obtido pela pirólise térmica.

A identificação dos compostos foi realizada por tentativas, porque não havia disponibilidade de padrões que permitissem a identificação dessa grande quantidade de compostos presentes no bio-óleo permitindo sua identificação inequívoca. Na Figura 4.6 pode-se observar co-eluições entre compostos com estrutura química similar, essas co-eluições dificultam a identificação dos compostos presentes no bio-óleo, pois elas diferenciam os espectros de massas dos analitos dos espectros da biblioteca do equipamento. Desta forma, os analitos foram considerados identificados quando os

mesmos apresentaram semelhança acima de 80% com os espectros da biblioteca do equipamento.

A Tabela 4.6 apresenta o tempo de retenção e área percentual para cada um dos 36 compostos presentes no bio-óleo tentativamente identificados por CG/EM.

Tabela 4.6. Compostos presentes no bio-óleo identificados por CG/EM.

Tempo de Retenção (min)	Compostos	Área (%)
2,83	Hidróxi Acetaldeído	2,29
3,73	Ácido Acético	21,86
3,91	1- Hidróxi -2-propanona	7,58
6,35	1- Hidróxi -2-butanona	2,34
6,79	Butanodial	1,03
7,01	1,3-Ciclopentanodiol	0,17
8,60	Furfural	7,01
9,47	2-Furanometanol	1,71
9,98	1-Acetilóxi- 2-propanona	1,08
11,58	2(5H)-Furanona	2,74
12,03	2- Hidróxi -2 Ciclopenten-1-ona	4,18
12,44	5-metil-2(5H)-Furanona	0,24
13,28	5-Metil-2-Furanocarboxaldeído	1,50
13,43	1-Acetilóxi-2-Butanona	0,28
13,97	Fenol	1,38
15,10	2,5-Dietóxitetrahidrofurano	0,35
15,54	3-Metil-1,2-Ciclopentanodiona	2,52
17,01	p-Cresol	1,44
17,47	o-Guaiacol	1,19
18,42	3-etil-2- Hidróxi -2-Ciclopenten-1-ona	0,28
19,80	4-Etil-Fenol	2,25
20,59	p-Creosol (2-Metil-Fenol)	1,10
20,83	Catecol (1,2-Benzenodiol)	2,26
21,31	2,3-Dihidro-Benzofurano	2,55
21,76	5- Hidróxi metilfurfural	1,95
22,57	3-Metóxi-1,2-Benzenodiol	1,60
23,03	2-Metóxi-4-Etil-Fenol	1,03
23,97	2-Metóxi-4-Vinilfenol	0,53
24,98	2,6-Dimetóxi-Fenol	1,45
26,22	Vanilina	0,26
27,39	4-(1-propenil)-2-metóxi-Fenol	1,00
29,31	Levoglicosano	9,18
32,17	4-(2- Propenil)-2,6-dimetóxi-Fenol	0,11
32,37	4- Hidróxi -3,5-Dimetóxi-Benzaldeído	0,13
33,25	4-(2- Propenil)-2,6-dimetóxi-Fenol	0,55

Na Tabela 4.6 é possível observar que os compostos produzidos em maior quantidade na pirólise térmica do bagaço de cana-de-açúcar, ou seja os componentes majoritários (área superior a 5%) são o ácido acético, 1- Hidróxi -2-propanona, furfural e a levoglucosana que pertencem às classes dos ácidos, cetonas, aldeídos e açúcares, respectivamente. O ácido acético foi o composto mais abundante no bio-óleo produzido e foi o único ácido orgânico identificado e, pode ser produzido por diferentes rotas, sendo, em maior proporção, pela desacetilação da hemicelulose e, em menor proporção, pela cisão dos anéis da celulose e posterior rearranjo das moléculas formadas. Além disso, o ácido acético pode decorrer do craqueamento das cadeias laterais da lignina.

As cetonas e os aldeídos, são oriundos principalmente da decomposição térmica da holocelulose. Já a levoglucosana, que é o primeiro e principal açúcar formado na decomposição térmica inicial da celulose ocorre a partir da quebra da ligação 1-4 glicosídica do polímero seguido de rearranjo intramolecular [13,16].

A caracterização química completa do bio-óleo é muito difícil, por se tratar de uma mistura complexa de muitos compostos presentes em pequenas quantidade e conter ainda compostos de alto peso molecular resultantes da decomposição da celulose, hemicelulose e lignina.

Trabalhos da literatura afirmam que cerca de 40 % do bio-óleo pode ser detectado via CG/EM, os compostos polares e não voláteis podem ser analisados por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) e compostos de alta massa derivados da lignina não são detectáveis [13].

A distribuição das famílias dos compostos identificados no bio-óleo da pirólise térmica obtido neste trabalho pode ser observada na Figura 4.7.

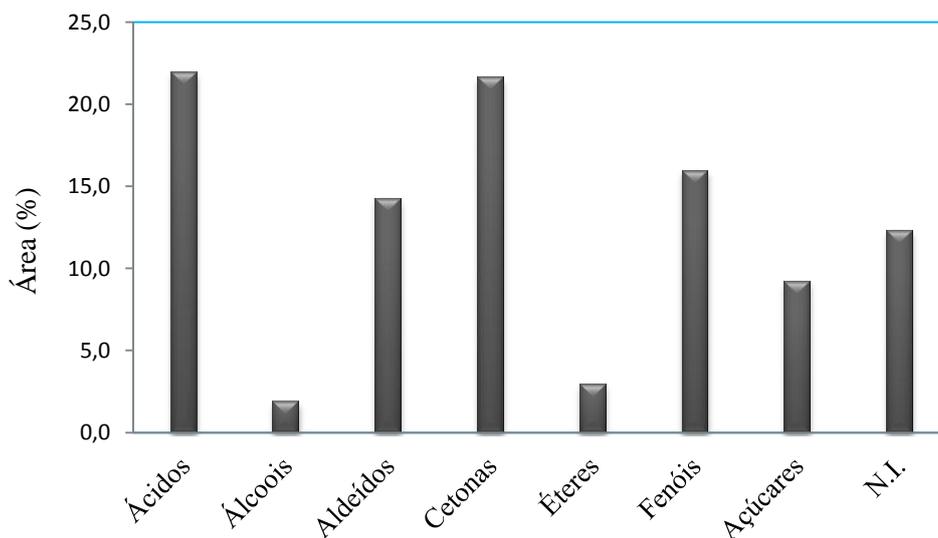


Figura 4.7. Distribuição das áreas percentuais das classes de compostos identificados no bio-óleo.

Ao analisar a Figura 4.7 é possível observar que as classes predominantes são os ácidos e as cetonas. Além das classes já citadas, o bio-óleo apresentou uma quantidade considerável de compostos fenólicos em relação às outras classes. A presença de fenóis já era esperada devido à concentração de lignina, mostrada na seção 4.1 e devido às condições em que a pirólise foi realizada, nas quais favorecem a formação desses compostos fenólicos.

4.3.4. Caracterização do Bio-Gás

A composição molar do bio-gás em função do tempo de pirólise do bagaço de é apresentada na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Composição molar dos gases produzidos pirólise térmica.

Tempo de Reação (min)	Composição molar (%)					
	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	C ₂ =	C ₂
0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,0
2	17,7	43,4	0,5	1,7	0,2	0,1
8:30	16,8	14,9	11,7	4,6	1,0	1,8
15	2,3	1,7	2,6	2,7	0,1	0,2

*O balanço foi fechado com N₂.

É possível observar na Tabela 4.7 que a distribuição máxima dos gases ocorreu a 02 min e 8:30 min de reação, repectivamente. Na composição de gás os principais produtos foram CO₂, CO, CH₄ e H₂. Estes resultados estão de acordo com os resultados encontrados por Machado [16] e Stefanidis e colaboradores [38]. Observa-se também a

geração de hidrocarbonetos $C_2=$ e C_2 , porém suas quantidades são pouco significativas, sendo iguais ou inferiores a 1,8 %.

4.4. Pirólise catalítica

4.4.1. Análise dos rendimentos

Na Figura 4.8 estão apresentados o rendimento do bio-óleo, bio-carvão e bio-gás obtidos na pirólise térmica e pirólise catalítica.

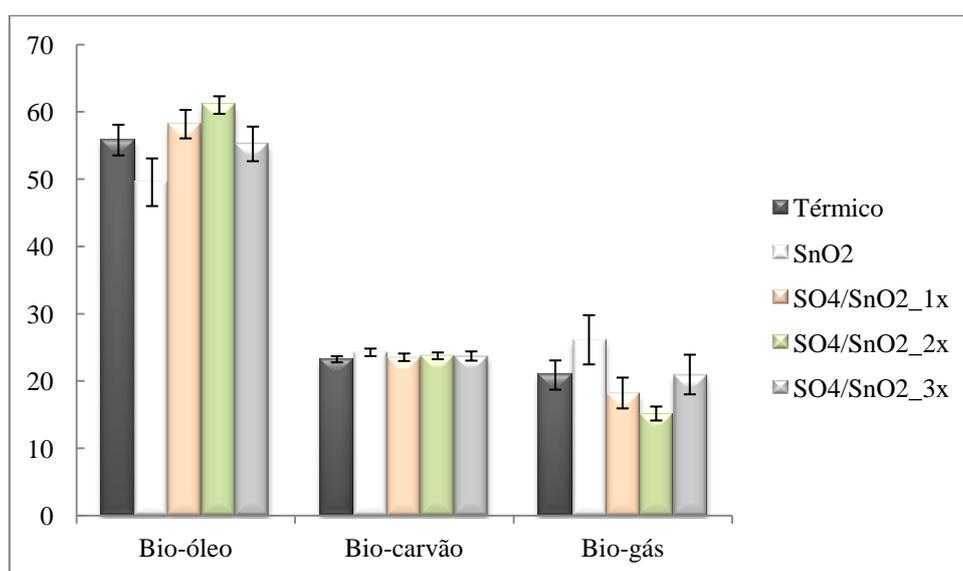


Figura 4.8. Comparação dos produtos obtidos na pirólise térmica e catalítica.

Todas as reações realizadas tiveram como principal produto o bio-óleo, este resultado era esperado, já que as condições operacionais favorecem a formação desse produto. O maior rendimento de líquido, 61,01 % m/m, foi alcançado com o catalisador SO_4/SnO_2_{2x} , e o menor com o catalisador SnO_2 , 49,57 % m/m.

Na Figura 4.8 observa-se que apenas o catalisador não sulfatado reduziu o rendimento de líquido, os demais catalisadores aumentaram ou tiveram o rendimento semelhante ao da pirólise térmica. Com isso, em termos de rendimento os catalisadores sulfatados podem a princípio ser considerados promissores, já que muitos catalisadores empregados no beneficiamento dos vapores de pirólise conduzem a uma diminuição do rendimento de líquido, como pode ser observado no trabalho de Stefanidis e colaboradores [38], onde diferentes catalisadores na pirólise de biomassa foram testados e, em todos os casos houve uma diminuição do rendimento do bio-óleo.

Ao analisar a Figura 4.8 pode-se observar que a pirólise térmica e as diferentes pirólises catalíticas apresentaram rendimentos médios de bio-carvão, bio-óleo e bio-gás próximos, não sendo possível afirmar sem uma análise mais detalhada se a variação entre esses rendimentos pode ser atribuída ao erro experimental ou devido à presença dos catalisadores. Sendo assim, deve-se utilizar ferramentas estatísticas que possam esclarecer essa questão. No caso, as técnicas utilizadas foram a Análise de variância (ANOVA) de um fator e Teste de Tukey.

Análise de variância é a técnica estatística que permite avaliar afirmações sobre as médias de populações. A análise visa, fundamentalmente, verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente [65]. Sendo assim, a análise de variância enquadra-se perfeitamente ao objetivo proposto de verificar se existe influência dos diferentes catalisadores no rendimento de cada produto de pirólise.

Na Tabela 4.8 encontra-se a tabela ANOVA para o rendimento do bio-carvão, sendo a fonte de variação experimental a presença dos catalisadores. A Tabela ANOVA utilizada foi a desbalanceada devido ao número diferente de réplicas de cada experimento, sendo no mínimo triplicata. A condição necessária para que esse teste seja utilizado é que os dados sigam a distribuição gaussiana e variância populacional constante, os gráficos que comprovam isso se encontram no Apêndice B.

Tabela 4.8 Tabela ANOVA de um fator para o rendimento do bio-carvão.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F_{calculado}	P-valor	F_{crítico}
Catalisadores	1,91	4	0,48	1,482	0,260418	3,11
Erro	4,52	14	0,32			
Total	6,43	18				

Ao analisar Tabela 4.8 é possível dizer com 95 % de certeza ($\alpha=0,05$) que o rendimento do bio-carvão não é influenciado pelo uso dos catalisadores porque o valor de $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$, aceitando assim a hipótese nula (médias iguais) testada na ANOVA. Este resultado era o esperado, pois devido a estrutura do pirolizador (aparato experimental) o rendimento do bio-carvão é independentemente do catalisador utilizado e foi a mesmo do trabalho de Machado [16]. Além disso, a unidade utilizada não causou arraste das partículas de coque (bio-carvão) pelos gases, apresentando assim uma vantagem em relação às unidades de leito fluidizado.

O mesmo resultado foi obtido pelo Teste de Tukey, conforme pode ser observado na Figura 4.9. Esse teste compara o intervalo de confiança entre duas populações, sendo que se o zero estiver contido nesse intervalo as médias das populações são iguais estatisticamente com 95 % de certeza ($\alpha=0,05$), o que ocorre com todas as comparações feitas.

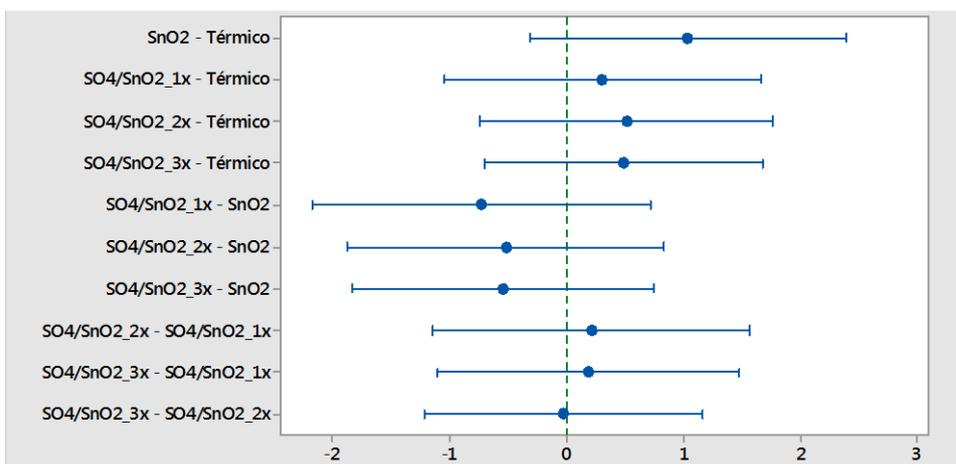


Figura 4.9. Teste de Tukey para o rendimento do bio-carvão.

Na Tabela 4.9 encontra-se a tabela ANOVA para o rendimento do bio-óleo, sendo a fonte de variação experimental a presença dos catalisadores.

Tabela 4.9. Tabela ANOVA de um fator para o rendimento do bio-óleo.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$	P-valor	$F_{\text{crítico}}$
Catalisadores	242,46	4	60,62	10,44	0,000392	3,11
Erro	81,27	14	5,81			
Total	323,74	18				

Ao analisar Tabela 4.9 é possível dizer com 95 % de certeza que o rendimento do bio-óleo é influenciado pelo uso dos catalisadores porque o valor de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$, rejeitando assim a hipótese nula testada na ANOVA. Na Figura 4.10 pode-se observar o mesmo resultado que a ANOVA obtido pelo Teste de Tukey, não sendo possível afirmar qual o catalisador que favorece o maior rendimento de bio-óleo. O gráfico da normalidade dos resíduos encontra-se no Apêndice B.

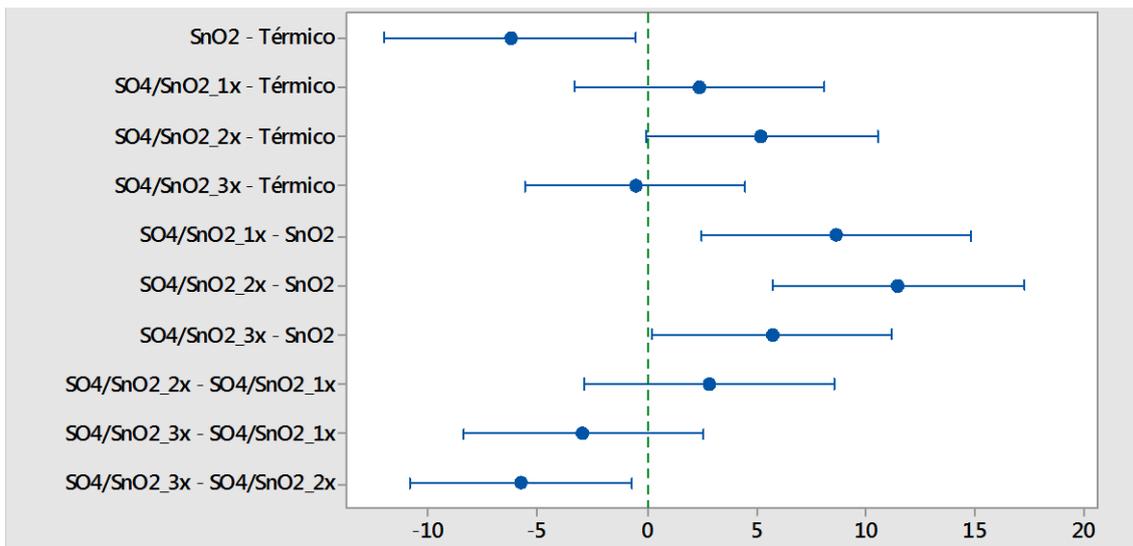


Figura 4.10. Teste de Tukey para o rendimento do bio-óleo.

Na Tabela 4.10 encontra-se a tabela ANOVA para o rendimento do bio-gás, sendo a fonte de variação experimental a presença dos catalisadores.

Tabela 4.10. Tabela ANOVA de um fator para o rendimento do bio-gás.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdades	Média Quadrática	F _{calculado}	P-valor	F _{crítico}
Catalisadores	222,88	4	55,72	8,74	0,00094	3,11
Erro	89,29	14	6,38			
Total	312,17	18				

Na Tabela 4.10 é possível dizer com 95 % de certeza que o rendimento do bio-gás é influenciado pelo uso dos catalisadores porque o valor de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$, rejeitando assim a hipótese nula testada na ANOVA. Na Figura 4.11 pode-se observar o mesmo resultado que a ANOVA obtido pelo Teste de Tukey, não sendo possível afirmar qual o catalisador que favorece o maior rendimento de bio-gás. O gráfico da normalidade dos resíduos encontra-se no Apêndice B.

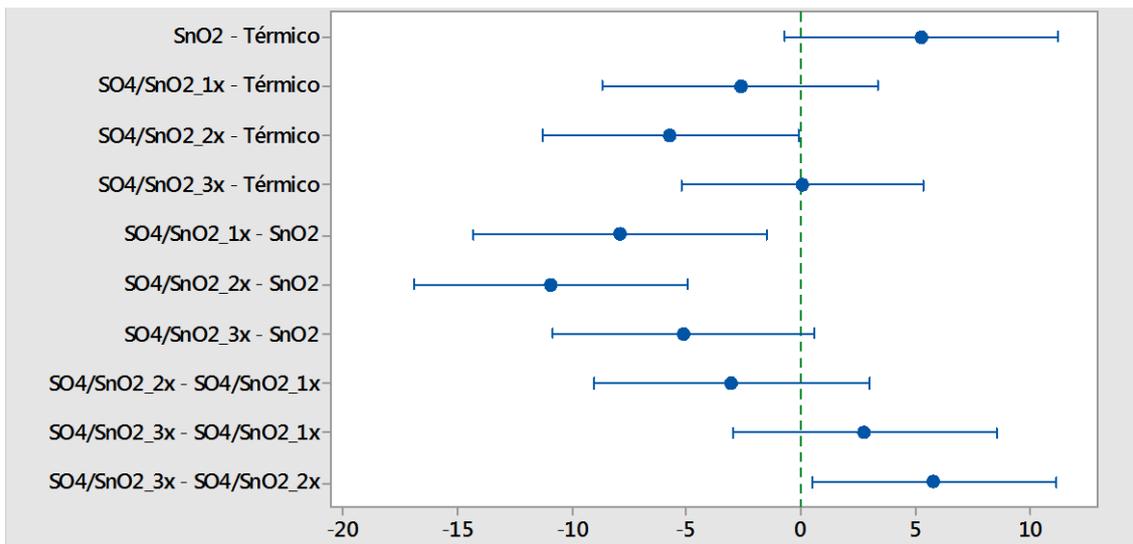


Figura 4.11. Teste de Tukey para o rendimento do bio-gás.

Sendo assim, é possível afirmar com base nos testes estatísticos utilizados que o leito catalítico, por onde os vapores de pirólise passam, provoca alterações qualitativas e quantitativas no bio-óleo e bio-gás, sem influência no bio-carvão.

4.4.2. Caracterização do bio-óleo

O aspecto visual dos diferentes bio-óleos produzidos empregando diversos catalisadores pode ser observado na Figura 4.12.



Figura 4.12. Amostras de bio-óleo produzidas por: a) pirólise térmica; e a pirólise catalítica usando os catalisadores: b) SnO₂, c) SO₄/SnO₂_1x, d) SO₄/SnO₂_2x e e) SO₄/SnO₂_3x.

O resultado da análise elementar, teor de água e poder calorífico dos líquidos obtidos são mostrados na Tabela 4.11. O uso dos catalisadores provocou um aumento da

formação de água. Na pirólise térmica o teor de água foi de 42,5 % m/m e quando foram utilizados os catalisadores esse teor subiu para a faixa de 60,6 a 73,2 % m/m. Pode-se concluir que os catalisadores favorecem a ocorrência de reações de desidratação dos vapores da pirólise que passam pelo leito catalítico.

Tabela 4.11. Propriedades dos bio-óleos obtidos nas diferentes pirólises realizadas.

	Térmico	SnO ₂	SO ₄ /SnO ₂ _1x	SO ₄ /SnO ₂ _2x	SO ₄ /SnO ₂ _3x
Análise Elementar*					
% (m/m)					
Carbono	54,6	60,6	53,6	49,5	58,3
Hidrogênio	4,7	4,0	4,8	4,7	2,2
Nitrogênio	0,0	0,8	0,8	0,0	0,8
Enxofre	0,0	0,1	0,9	0,7	2,4
Oxigênio**	40,7	34,5	40,0	45,1	36,3
Razão Atômica*					
H/C	1,0	0,8	1,1	1,1	0,5
O/C	0,6	0,4	0,6	0,7	0,5
Poder Calorífico Superior* (MJ/kg)					
	20,4	22,3	20,3	18,2	19,4
Teor de água***					
	42,7	60,6	62,2	61,2	73,2
% (m/m)					

* Base livre de água.

** Por diferença.

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

Comparando os resultados da análise elementar (em base seca) dos bio-óleos, observa-se que o catalisador SnO₂ apresentou um menor teor de oxigênio, seguido pelo SO₄/SnO₂_3x, portanto, os catalisadores promoveram desoxigenação. O poder calorífico do bio-óleo, obtido pelo SnO₂ foi o maior, 22,3 (MJ/kg), devido ao alto teor de carbono elementar, cerca de 60,6 %, sendo o maior valor de todos os bio-óleos produzidos.

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. Este fato pode explicar a elevada produção de água na pirólise realizada na presença dos catalisadores [16,38].

Na pirólise térmica, a água não é separada do óleo, como pode ser observado na Figura 4.12, pois a mesma encontra-se usualmente miscível com os componentes derivados da lignina, por causa do efeito de solubilização dos outros componentes hidrofílicos polares, como os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, álcoois, aldeídos e cetonas, originados da decomposição da celulose e hemicelulose. Portanto, a separação do bio-óleo se dá quando a quantidade de água na mistura excede um certo limite, ocasionando a separação entre os compostos mais pesados (derivados da lignina) e os compostos orgânicos hidrofílicos polares. A separação de fases foi constatada neste trabalho, nos experimentos onde os catalisadores foram utilizados [36,39].

Sendo assim, o uso do óxido de estanho e do óxido de estanho sulfatado favorece a separação de fases no bio-óleo. Este mesmo fato foi observado nos trabalhos de Mendes [36] e Olazar *et al.* [31]. Isto ocorre devido às reações de desidratação promovidas pelos catalisadores.

Nesse contexto as reações de desoxigenação via descarboxilação são mais interessantes, pois um átomo de carbono remove dois átomos de oxigênio, já na descarbonilação um átomo de carbono remove um átomo de oxigênio. Mas, a remoção de oxigênio pelas duas vias pode ser considerada mais interessante do que a desidratação, pois preserva as moléculas de hidrogênio aumentando a possibilidade de obtenção de hidrocarbonetos, e assim fornecer um maior poder calorífico para o bio-óleo produzido [28,38].

A estabilidade do catalisador é um aspecto importante em qualquer processo. A fim de avaliar a estabilidade do catalisador SO₄/SnO₂_2x foram realizadas três reações sucessivas de pirólise catalítica, usando este catalisador, o aspecto visual dos bio-óleos obtidos encontra-se no Apêndice C.

4.4.3. Composição química dos bio-óleos

A Tabela 4.12 mostra os compostos majoritários para cada condição operacional. A Figura 4.13 mostra a distribuição das famílias dos compostos identificados nos bio-óleos. De modo geral, dentre as classes químicas encontradas, as cetonas e os ácidos foram os que apresentaram as maiores áreas. Pode-se observar na Figura 4.13 que o uso dos catalisadores não levou a uma alteração significativa na distribuição das cetonas e dos ácidos, exceto no caso do catalisador SnO₂, que apresentou aproximadamente 30 % de área de ácido, sendo que os demais apresentaram

cerca de 22 %. Assim como na pirólise térmica, o único ácido que foi identificado na pirólise catalítica foi o ácido acético. Já na classe das cetonas teve distribuição dos produtos, mas a 1-Hidroxi-2-propanona foi a cetona identificada em maior quantidade em todos os experimentos.

O emprego dos catalisadores reduziu o percentual de área dos fenóis e dos açúcares quando comparado com a pirólise térmica. Contudo, a utilização dos catalisadores sulfatados gerou um aumento considerável no percentual dos ésteres. Na pirólise térmica o éster identificado representou 0,3 %, já no catalisador SnO₄/SnO₂_3x passou a representar 26,4 % da área, sendo que essa classe foi representada apenas pelo acetato de etila.

Tabela 4.12. Caracterização química dos bio-óleos.

Catalisador	Compostos majoritários (maior que 5% da área total de picos)	Área (%)
Térmico	Ácido Acético	21,86
	1-Hidroxi-2-propanona	7,58
	Furfural	7,01
	Levoglusosana	9,18
SnO ₂	Ácido Acético	30,22
	1-Hidroxi-2-propanona	5,45
	Furfural	10,43
SO ₄ /SnO ₂ _1x	Acetato de Etila	6,16
	Ácido Acético	20,9
	1-Hidroxi-2-propanona	8,07
	Furfural	7,23
	2-Hidroxi-2 Ciclopenten-1-ona	5,66
SO ₄ /SnO ₂ _2x	Levoglusosana	7,06
	Acetato de Etila	7,96
	Ácido Acético	21,79
	1-Hidroxi-2-propanona	8,76
	Furfural	7,89
SO ₄ /SnO ₂ _3x	2-Hidroxi-2 Ciclopenten-1-ona	6,20
	Levoglusosana	7,76
	Acetato de Etila	26,36
	Ácido Acético	20,98
	1-Hidroxi-2-propanona	7,41
	2-Hidroxi-2 Ciclopenten-1-ona	5,06

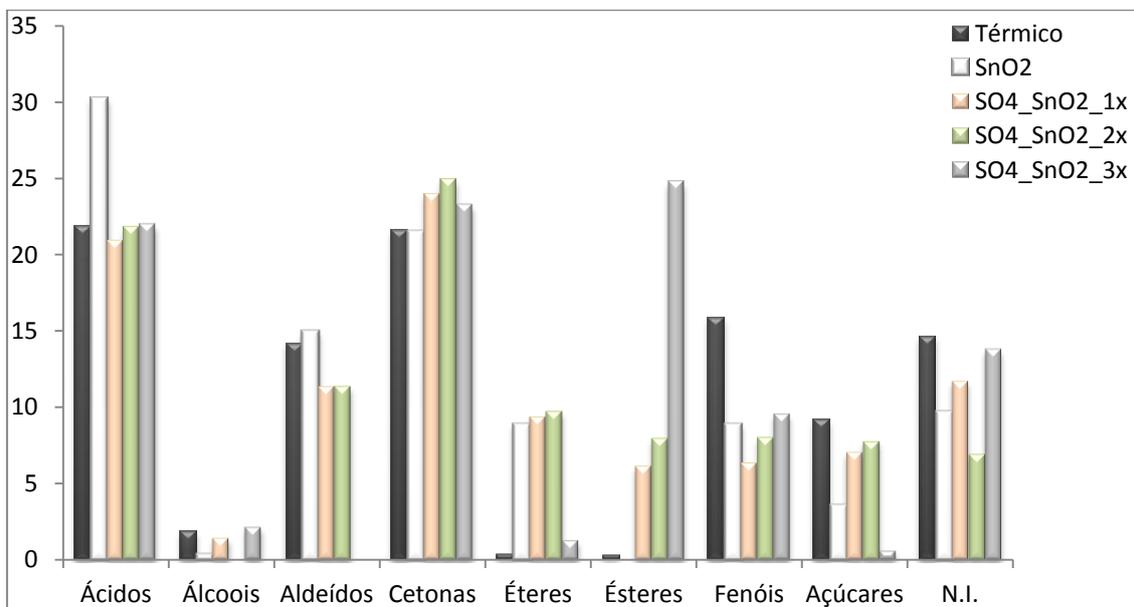


Figura 4.13. Distribuição das áreas encontradas no GC/MS dos compostos obtidos na pirólise do bagaço da cana-de-açúcar com e sem a utilização de catalisadores.

Então, pode-se perceber com os resultados das caracterizações dos bio-óleos que os catalisadores utilizados não foram eficientes para tornar as propriedades dos bio-óleos próximas aos dos combustíveis fósseis. Porém, analisando a Tabela 4.12 observa-se que os bio-óleos produzidos obtiveram grandes quantidades de produtos com alto valor comercial, como por exemplo, o catalisador SO_4/SnO_2_{3x} obteve um bio-óleo com grande quantidade de ácido acético (26,36 % área) e acetato de etila (20,98 % área).

O Acetato de etila possui diversas aplicações na indústria química, sendo utilizado principalmente como solvente de tintas, diluentes, revestimentos, adesivos, esmaltes e produtos farmacêuticos. E o ácido acético pode ser utilizado na produção de politereftalato de etila (PET); para limpeza e desinfecção; como condimento em saladas (vinagre); como solvente; na síntese de perfumes e corantes; na preparação da seda artificial; na obtenção de sais metálicos para a fabricação de tintas e inseticidas na produção da aspirina e em exames diagnósticos - detectar H.P.V. (Papiloma Vírus Humanus).

4.4.4. Composição do gás

A Tabela 4.13 apresenta a composição de CO_2 , CO e outros gases para cada catalisador utilizado, esses valores são referentes à 2 min de reação de cada experimento onde aconteceu a maior distribuição de gases. Os principais produtos gasosos

detectados foram CO₂, CO, CH₄, H₂ e mais outros hidrocarbonetos leves em quantidades significativamente menores. Em todas reações o gás produzido em maior quantidade foi CO₂. O catalisador SO₄/SnO₂_3x levou aumento considerável na composição de CO₂ comparado com a pirólise térmica, passando de 43,4 % para 52,5 %. Além disso, podemos observar que o aumento da sulfatação favoreceu o aumento da produção de CO₂, sugerindo que os óxidos de estanho sulfatados favoreceram as reações de descarboxilação. A descarboxilação obtida é uma característica desejada, visto que ela é a via preferencial de remoção de oxigênio. Nos outros gases não foi possível observar nenhuma tendência em relação as sulfatações sucessivas.

Tabela 4.13. Composição dos gases empregando os catalisadores.

Amostra	Composição molar (%)						
	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	C ₂ -	C ₂	H ₂ O
Térmico	17,7	43,4	0,5	1,7	0,2	0,1	0,5
SnO ₂	18,6	46,8	1,6	7,6	0,2	0,1	0,5
SO ₄ /SnO ₂ _1x	16,4	49,1	1,4	5,9	0,2	0,1	1
SO ₄ /SnO ₂ _2x	15,2	51,7	0,8	2	0,1	0,1	0,4
SO ₄ /SnO ₂ _3x	19	52,5	1,5	4,1	0,2	0,1	1,2

5. CONCLUSÃO

Em função dos resultados obtidos durante a elaboração dessa dissertação, as principais conclusões foram:

- As técnicas de caracterização empregadas foram fundamentais para avaliar o efeito da sulfatação sobre as propriedades químicas e texturais do óxido de estanho. Com os espectros Raman observou-se que a sulfatação promoveu a incorporação do íon sulfato no dióxido de estanho, sendo a banda em 1000 cm^{-1} atribuída a espécie de sulfato;
- Os difratogramas de Raio-X indicaram que a sulfatação causa perda de cristalinidade, já que a intensidade dos picos diminuíram e a largura dos mesmos aumentou.
- Os catalisadores sulfatados apresentaram área específica maior do que o óxido de estanho, isso ocorreu devido à dissolução das partículas durante a sulfatação.
- A utilização de catalisadores sulfatados aumentaram ou mantiveram o rendimento de bio-óleo em relação a pirólise térmica. Esse resultado é de grande importância visto que na literatura muitos catalisadores empregados no melhoramento dos vapores de pirólise diminuem o rendimento de líquido.
- Todas as reações realizadas tiveram como principal produto o bio-óleo, confirmando que a pirólise intermediária favorece a formação desse produto. O maior rendimento de líquido, 61,01 % m/m, foi alcançado com o catalisador $\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{2x}$.
- As cetonas e os ácidos foram as classes químicas que se apresentaram em maior quantidade nos bio-óleos, sendo o ácido acético o composto formado em maior quantidade. Com a utilização dos catalisadores sulfatados houve um aumento considerável no percentual dos ésteres e redução dos aldeídos.

- A utilização dos catalisadores favoreceu a formação de água devido a ocorrência de reações de desidratação, isso pode ser observado quando compara-se a quantidade de água produzida na pirólise térmica, 42,5 % m/m, com faixa produzida na pirólise catalítica, 60,6 a 73,2 % m/m.
- Os principais gases formados nas pirólises realizadas foram CO, CO₂, CH₄ e H₂, sendo o CO₂ formado em maior proporção. Traços de hidrocarbonetos leves C₂= e C₂ também foram observados.
- Os catalisadores promoveram a desoxigenação, porém foi alcançado por reação de desidratação, sendo está a rota menos preferencial, já que reduz o poder calorífico;
- Os catalisadores utilizados não foram eficientes para tornar as propriedades dos bio-óleos próximas aos dos combustíveis fósseis. Porém, produziram bio-óleos com alguns produtos em grandes quantidades que são utilizados em diversas aplicações na indústria química. Como por exemplo, o catalisador SO₄/SnO₂_3x obteve um bio-óleo com grande quantidade de ácido acético (26,36 % área) e acetato de etila (20,98 % área).

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Realizar planejamentos experimentais, onde seja previsto um número adequado de testes que permita avaliar estatisticamente a influência de parâmetros de processo nas variáveis de resposta, como rendimentos e taxa de desoxigenação.
- Caracterização dos compostos mais polares e solúveis em água através de outras técnicas cromatográficas;
- Estudar catalisadores com diferentes características texturais e atividade aos utilizados neste estudo, afim de para evitar as reações de desidratação e, assim, obter um bio-óleo com menor teor de água;
- Realizar estudos completos de desativação dos catalisadores realizados. O efeito dos sais presentes na biomassa, mesmo aquelas com baixo teor de cinzas, devem ser avaliados como forma de prever seu comportamento em longas campanhas numa unidade industrial de pirólise de biomassa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DERMIBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 11, p. 1357-1378, 2011.
2. HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, jun. 2006.
3. BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and bioenergy**, v. 30, p. 1-27, 2012.
4. BRIDGWATER, T. Review - Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 1755–1768, 2006.
5. GEORGES, F. **Caracterização da palha da cana-de-açúcar do Rio Grande do Sul e de seus produtos de pirólise**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 9-18. 2011.
6. MORAES, M. S. A. **Avaliação da composição química de bio-óleos de pirólise de diferentes biomassas utilizando a cromatografia gasosa monodimensional e a bidimensional abrangente**. Tese de doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 6-21. 2012.
7. SILVA, O.; FISCHETTI, D. **Etanol a revolução verde e amarelo**. 1. ed. São Paulo: Bizz, v. 1, 2008.
8. <http://mme.gov.br/mme/menu/pde2022.html>. **Ministério de Minas e Energia**, 2013. Acesso em: 20 nov. 2013.

9. FREITAS, C. F. S. D. **Biocombustíveis avançados da cana: oportunidades, limites e características de uma mistura emergente.** Dissertação de mestrado - Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 48. 2013.
10. MESA, L. D. R. M. **Estudo da pirólise de cana-de-açúcar integral.** Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 7-8. 2011.
11. MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, n. 20, p. 848-889, 2006.
12. BRAGA, R. M.; MELO, D. M. D. A.; SILVA, D. R. D. **Pirólise rápida catalítica do capim elefante utilizando materiais mesoporosos e óxidos metálicos para a deoxigenação em bio-óleo.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, p. 1-35. 2012.
13. DONG, C.-Q. et al. Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood. **Energy Conversion and Management**, v. 57, p. 49–59, 2012.
14. ALEN, R.; KUOPPALA, E.; OESCH, P. Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 36, p. 137 -148, 1996.
15. GREENHALF, C. E. et al. Sequential pyrolysis of willow SRC at low and high heating rates – Implications for selective pyrolysis. **Fuel**, v. 93, p. 692-702.
16. MACHADO, M. A. **Produção e Tratamento Catalítico de Bio-Óleo Produzido a partir da Pirólise do Bagaço de Cana-de-Açúcar.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 1-119. 2013.
17. PARK, H. J. et al. Catalytic Vapor Cracking for Improvement of Bio-Oil Quality. **Catal Surv Asia**, v. 15, p. 161–180, (2011).

18. BRIDGWATER, T. Review Biomass for energy. **Chemical Engineering Journal** , v. 91, p. 87–102, 2003.
19. QI, Z. et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 87–92, 2007.
20. PANKAJ, K. K. et al. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55-74, 2014.
21. ALCALA, A.; BRIDGWATER, A. V. Upgrading fast pyrolysis liquids: Blends of biodiesel and pyrolysis oil. **Fuel**, v. 109, p. 417-426, jul. 2013.
22. CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy & Fuels** , v. 18 , p. 590-598, 2004.
23. XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research:A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4406-4414, 2012.
24. ATEŞ, F.; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E. Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts. **Fuel**, v. 85, n. 12–13, p. 1851–1859, 2006.
25. SUTTON, D.; KELLEHER, B.; ROSS, J. R. H. Review of literature on catalysts for biomass gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 73, p. 155–173, 2001.
26. A. LAPPAS, A.; ILIOPOULOU, E. F.; KALOGIANNIS, K. Catalysts in Biomass Pyrolysis. In: CROCKER, M. **Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals**. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2010.
27. STÖCKER, M. Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials. **Angew Chem Int Ed Engl**, n. 47, p. 9200-9211, 2008.

28. WILLIAMS, P.; HORNE, P. Analysis of aromatic hydrocarbons in pyrolytic oil derived from biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** , v. 31, p. 15 - 37, 1995.
29. AHOA, A. et al. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2493–2501, 2008.
30. AHO, A. et al. Catalytic pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor: influence of acidity of H-beta zeolite, IChemE, part B. **Process Safe Environ Protect**, v. 85 , p. 473–480, 2007.
31. OLAZAR, M. et al. Pyrolysis of Sawdust in a Conical Spouted-Bed Reactor with a HZSM-5 Catalyst. **AIChE Journal**, v. 46, n. 5, p. 1025-1033, 200.
32. LI, B. et al. Pyrolysis and catalytic upgrading of pine wood in a combination of auger reactor and fixed bed. **Fuel**, 2014.
33. LAPPAS, A. A. et al. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals. **Fuel**, v. 81 , p. 2087–2095, 2002.
34. ATUTXA, A. et al. Kinetic description of the catalytic pyrolysis of biomass in a conical spouted bed reactor. **Energy Fuel**, v. 19 , p. 765–774, 2005.
35. NOKKOSMAKI, M. I. et al. Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 55, p. 119–131, 2000.
36. MENDES, F. L. **Estudo de pirólise catalítica de biomassa em escala piloto para melhoramento da qualidade do bio-óleo**. Dissertação de mestrado - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2011.

37. TEIXEIRA DA SILVA, V. et al. In situ catalytic upgrading of bio-oil using supported molybdenum carbide. **Applied Catalysis A: General**, v. 458, p. 48–54, May 2013.
38. STEFANIDIS, S. D. et al. In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 102 , p. 8261–8267, 2011.
39. ALMEIDA, M. B. B. D. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2008.
40. SILVA, V. T. D. et al. Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Rio de Janeiro, v. 425– 426, p. 199– 204, Maio 2012.
41. BROWING, B. L. The chemistry of wood. **New York: Interscience**, p. 574, 1963.
42. BRUM, S. S. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Lavras. Lavras - MG. 2007.
43. KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. Wood and Cellulosics: Industrial Utilization, Biotechnology, Structure and Properties. **Ellis Horwood**, p. 1130 , 1987.
44. GOMIDE, J. L.; DEMUNER, . E. B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.
45. GOLSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. Lignins: occurrence, formation, structure and reations., New York: J. Wiley, p. 241-266, 1971.

46. CHANNIWAKA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, p. 1051-1063.
47. VASSILEV, S. V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913–933, maio 2010.
48. RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILART, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel**, v. 74, n. 12, p. 1812-1822, 1995.
49. SILVA, C. V. D. **Caracterização do bio-óleo produzido por pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2013.
50. MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37–46, 2002.
51. MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 47–54, 2002.
52. MIRANDA, R. et al. Characterization of Pyrolysis Products Obtained During the Preparation of Bio-Oil and Activated Carbon. In: MONTROYA, V. H. **Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment**. [S.l.]: [s.n.], 2012. p. 77-92. ISBN ISBN:978-953-51-0197-0.
53. SUZUKI, T. et al. Dehydration of xylose over sulfated tin oxide catalyst: Influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 408, n. 1-2, p. 117-124, nov. 2011.
54. GAO, Y. et al. SO₄²⁻/SnO₂ as a new electrode for electrochemical supercapacitors. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8925–8929, jul. 2014.

55. MORENOA, J. I. et al. Evaluation of sulfated tin oxides in the esterification reaction of free fatty acids. **Catalysis Today**, v. 172, n. 1, p. 34–40, ago. 2011.
56. KHDER, A. S.; EL-SHARKAWY, E. A.; EL-HAKAM, S. A. Surface characterization and catalytic activity of sulfated tin oxide catalyst. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 5, p. 769–777, mar. 2008.
57. KHDER, A. S. et al. Surface characterization and catalytic activity of sulfated tin oxide catalyst. **Catalysis Communications**, n. 9, p. 769–777, 2008.
58. KHALAF, H. A.; MANSOUR, S. E.; EL-MADANI, E. A. The influence of sulfate contents on the surface properties of sulfate-modified tin(IV) oxide catalysts. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, 2011.
59. BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, p. 47–154, 2005.
60. STRUCTURAL and optical characterization of tin dioxide nanoparticles prepared by a surfactant mediated method. **Materials Characterization** , v. 60, p. 1512 - 1516, 2009.
61. SERGENT, N. et al. Interactions of nanocrystalline tin oxide powder with NO₂: A Raman spectroscopic study. **Sensors and Actuators B** , v. 126 , p. 1–5, 2007.
62. GAOA, S. et al. Ceria supported on sulfated zirconia as a superacid catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 394, p. 515–521, Março 2013.
63. NODA, L. K. et al. Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO₂ prepared by two synthesis routes. **Vibrational Spectroscopy** , v. 44, p. 101–107, 2007.

64. HORNUNG, A.; APFELBACHER, A.; SAG, S. Intermediate pyrolysis: A sustainable biomass-to-energy concept – Biothermal valorisation of biomass (BtVB) process. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 70, p. 664-667, ago. 2011.
65. MILONE, G. **Estatística geral e aplicada**. 1ª. ed. São Paulo: Centage Learning, 2009.

APÊNDICE A

As Figura A 1 e Figura A 2 mostram os cromatogramas do bio-gás obtido pela pirólise térmica. Os cromatogramas da Figura A 1b e Figura A 2b mostram os chamados "testes em branco", que consiste em realizar análise antes da reação para certificar-se de que o meio estava com baixa concentração de oxigênio.

Na peneira molecular os gases identificados, separadamente, foram: H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 e CO , conforme Figura A 1a. E na PPq foi possível analisar CH_4 , CO_2 , eteno, etano e H_2O , podemos observar na Figura A 2a. Foi necessário usar duas colunas, pois na PPq o H_2 , O_2 , N_2 e CO saem com o mesmo tempo de retenção impossibilitando assim a quantificação dos mesmos.

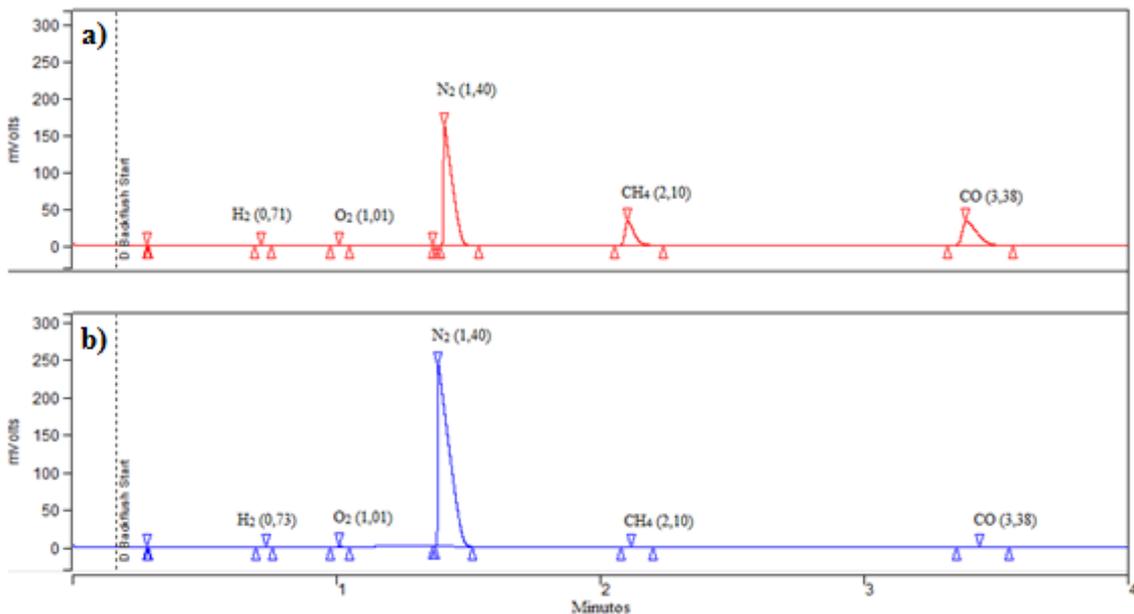


Figura A 1. Cromatogramas obtidos na coluna de peneira molecular: a) pirólise térmica e b) sem pirólise.

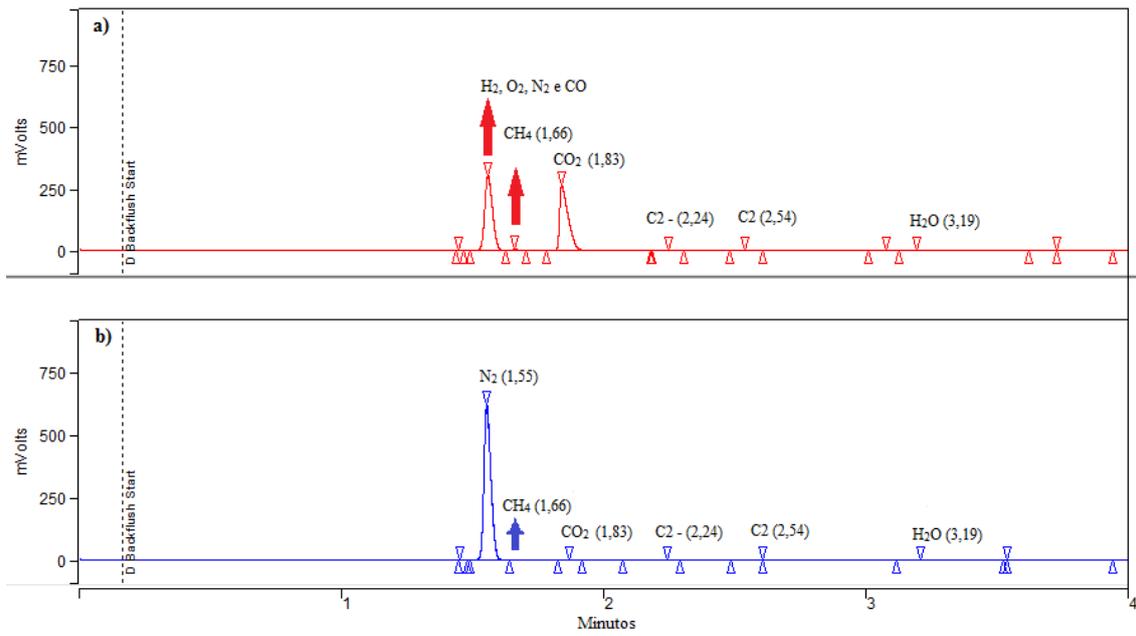


Figura A 2. Cromatogramas obtidos na coluna de PPq: a) pirólise térmica e b) sem pirólise.

APÊNDICE B

As figuras Figura B.1, Figura B.2 e Figura B.3 mostram os gráficos da normalidade dos resíduos, indicando que os dados seguem a distribuição gaussiana, garantindo que o teste ANOVA e de Tukey podem ser utilizados.

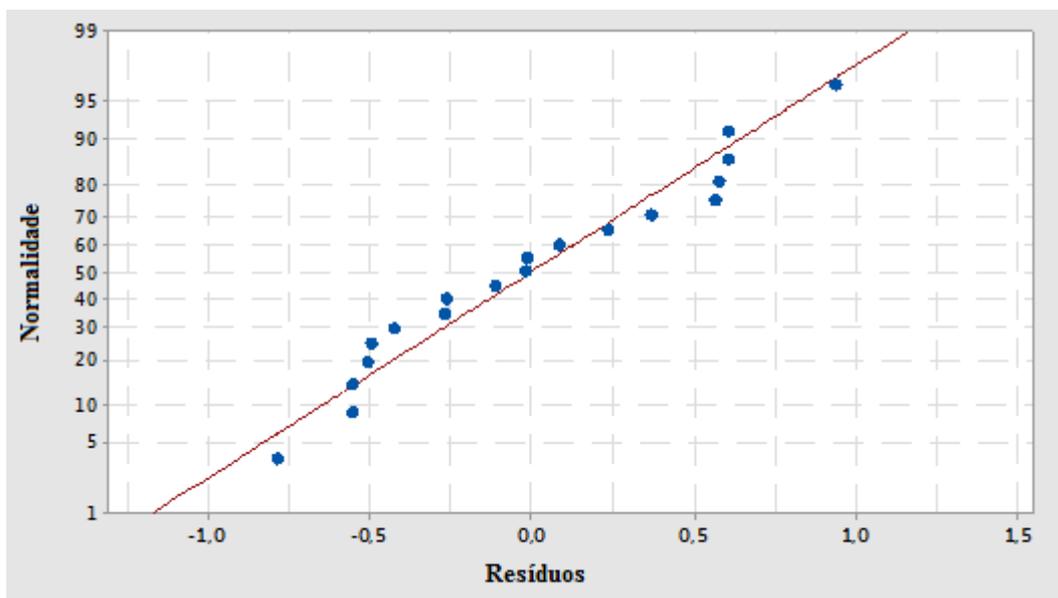


Figura B.1. Normalidade dos resíduos de bio-carvão.

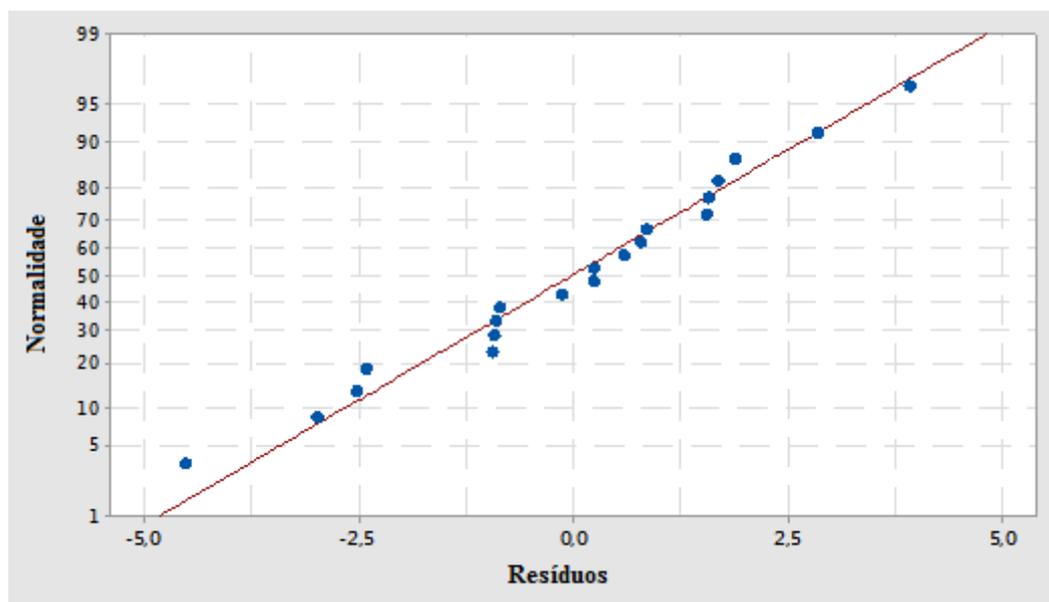


Figura B.2. Normalidade dos resíduos de bio-óleo.

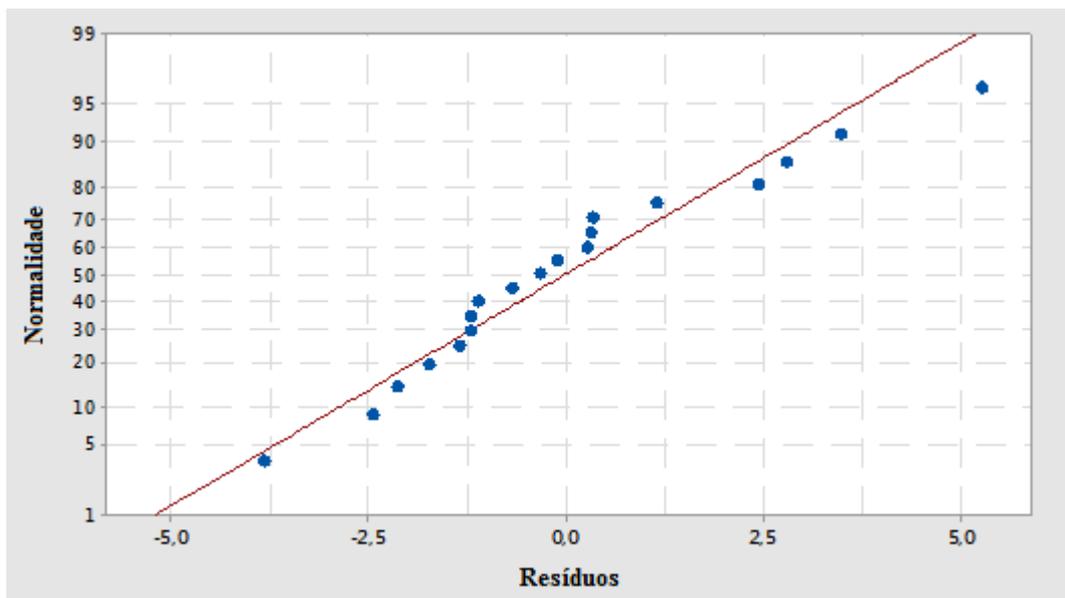


Figura B.3. Normalidade dos resíduos de bio-gás.

As figuras Figura B.4, Figura B.5 e Figura B.6 mostram os resíduo pelo valor ajustado para o bio-óleo, bio-carvão e bio-gás, respectivamente. Pode-se observar que os resíduos não possuem uma tendência clara, indicando que a variância populacional é constante. Sendo assim, o teste ANOVA e de Tukey podem ser aplicados visto que a variância populacional constante é uma condição necessária para aplicação dos mesmos.

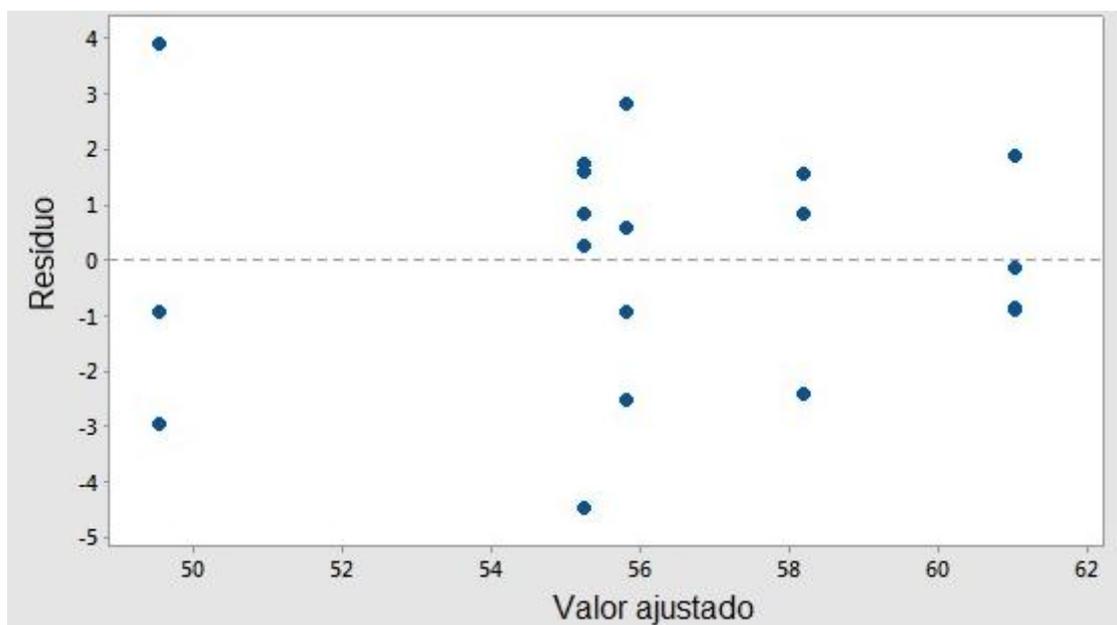


Figura B.4. Gráfico de resíduos versus valores ajustados do bio-óleo.

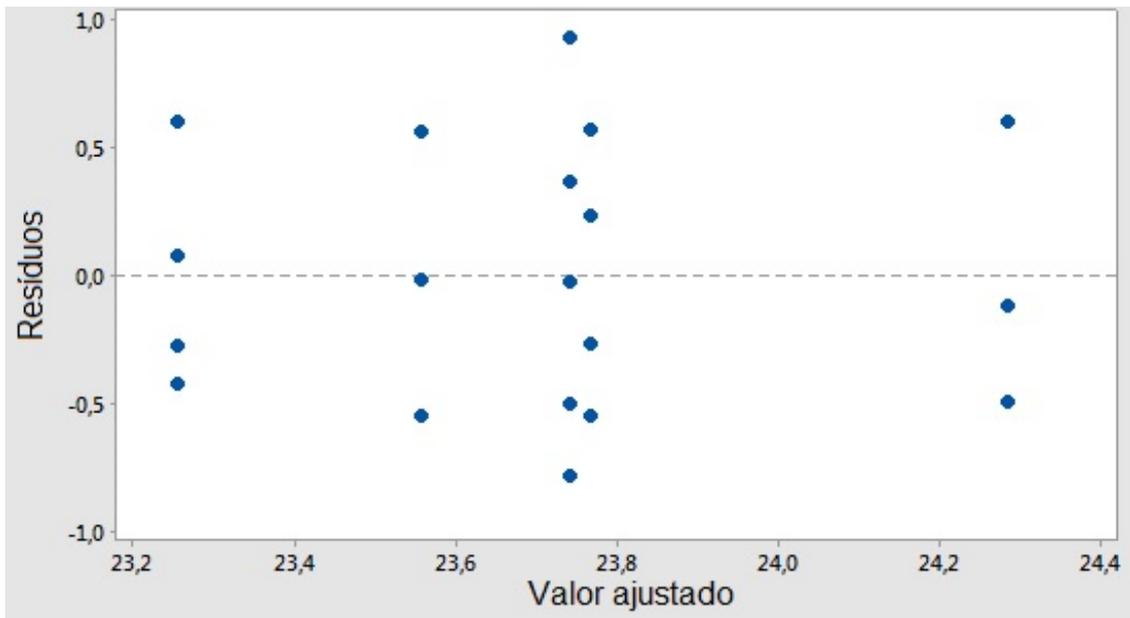


Figura B.5. Gráfico de resíduos versus valores ajustados do bio-carvão.

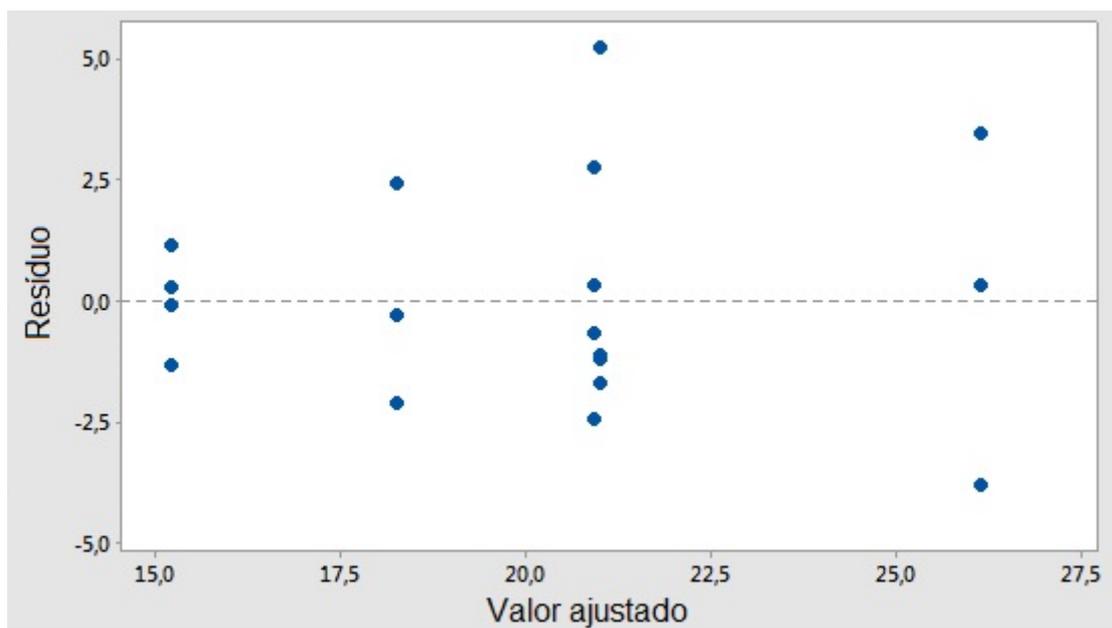


Figura B.6. Gráfico de resíduos versus valores ajustados do bio-gás.

APÊNDICE C

A estabilidade do catalisador é um aspecto importante em qualquer processo. A fim de avaliar a estabilidade do catalisador $\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{2x}$ foram realizadas três reações sucessivas de pirólise catalítica, usando este catalisador.

Os experimentos foram realizados conforme descritos anteriormente, a diferença foi que o leito catalítico permaneceu com o mesmo catalisador para as três reações.

Na Figura C. 1 estão os bio-óleos obtidos nas reações sucessivas. Ao observar o bio-óleo obtido na 3ª reação pode-se perceber que este aparentemente parece com o bio-óleo obtido na pirólise térmica (Figura 4.5), indicando assim que pode ter acontecido desativação do catalisador.

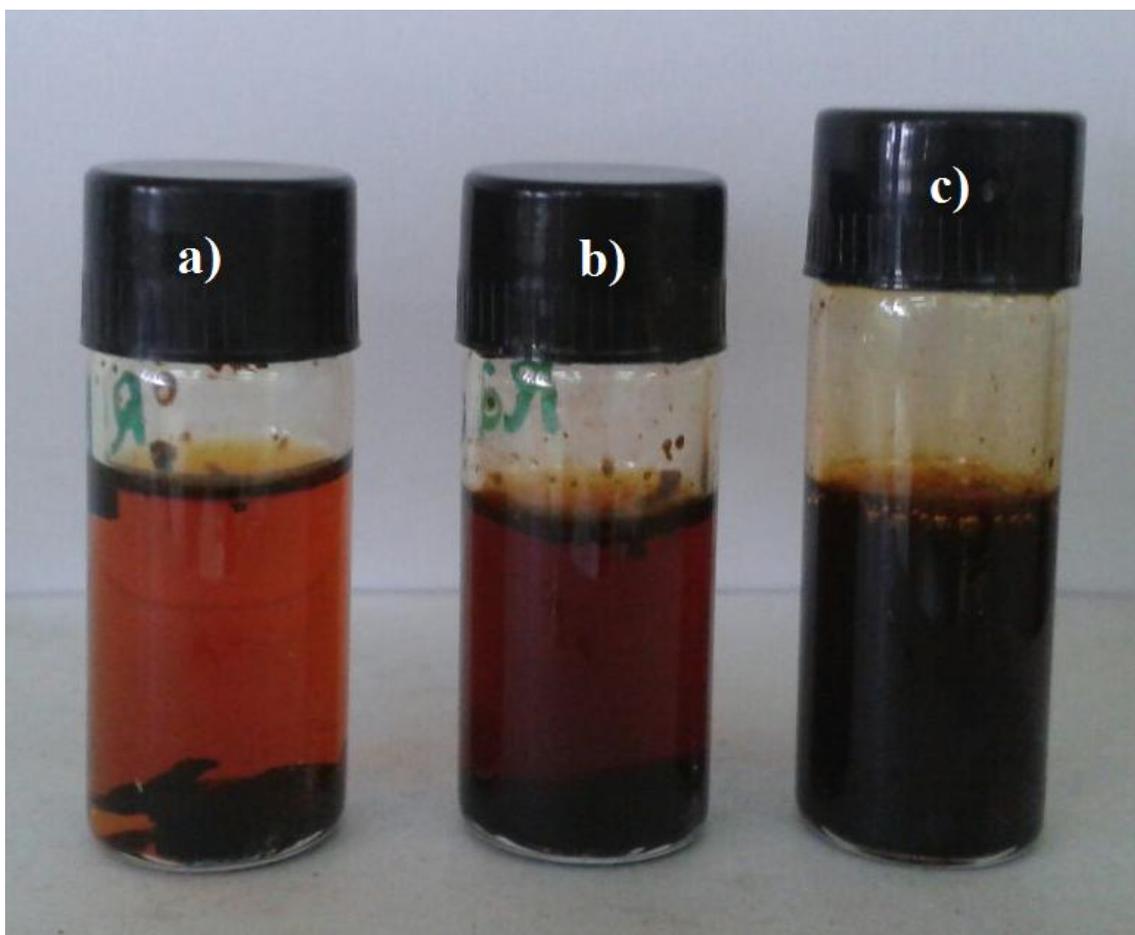


Figura C. 1. Bio-óleos obtidos na reações de pirólise catalítica sucessivas, usando como catalisador $\text{SO}_4/\text{SnO}_2_{2x}$: a) 1ª reação; b) 2ª reação e c) 3ª reação.