



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ORILDO RIBEIRO DOS SANTOS

**TRATAMENTO TÉRMICO DA TORTA DE DENDÊ (*Elaeis guineensis*, Jacq) PARA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Belém - PA

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ORILDO RIBEIRO DOS SANTOS

**TRATAMENTO TÉRMICO DA TORTA DE DENDÊ (*Elaeis guineensis*, Jacq) PARA
PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Ferreira de França

Belém - PA

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Santos, Orildo Ribeiro dos , 1984-
Tratamento térmico da torta de dendê (elaeis
guineensis, jacq) para produção de biocombustíveis /
Orildo Ribeiro dos Santos. - 2016.

Orientador: Luiz Ferreira de França.
Dissertação (Mestrado) - Universidade
Federal do Pará, Instituto de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
Belém, 2016.

1. Biocombustíveis. 2. Biomassa. 3. Resíduos
sólidos. I. Título.

CDD 22. ed. 662.87

Membros da Banca Examinadora para a Avaliação da Dissertação de Mestrado do candidato **Orildo Ribeiro dos Santos** junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará

APROVADA EM ____/____/____

CONCEITO:_____

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Luiz Ferreira de França
(ORIENTADOR – PPGEQ/ITEC/UFPA)

Prof. Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro
(MEMBRO – PPGEQ/ITEC/UFPA)

Prof. Dr. Rene Francisco Boschi Gonçalves
(MEMBRO EXTERNO– PPGEQ/ITEC/UFPA)

Prof. Dr. Cristiane Maria Leal Costa
(Suplente – PPGEQ/ITEC/UFPA)

Dedico esse trabalho a Deus, em quem sempre me inspiro, à minha mãe Obeth Ribeiros dos Santos, aos meus avós Catarino Santos[†] e Francisca Ribeiro dos Santos pelo apoio e incentivo, e ao nosso país, Brasil, por me proporcionar educação pública de qualidade em todos os níveis de conhecimento.

AGRADECIMENTOS

A **Deus** pela vida, conhecimento e oportunidades que tens me concedido.

Sou muito grato ao meu orientador, **Professor Dr. Eng. Luiz Ferreira de França**, pela oportunidade, confiança, e orientação e aprendizagem. Agradeço pela paciência e apoio, pelas instruções, conselhos e sugestões ao longo destes dois anos e por contribuir para meu desenvolvimento pessoal e profissional. Muito obrigado professor, o senhor foi mais que um orientador, que Deus posso lhe abençoar sempre;

A **VALE**, pela bolsa de mestrado que possibilitou a execução do presente trabalho;

Ao **Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPGEQ)**, que me proporcionou ampliar os meus conhecimentos e oportunidades;

A minha a minha **Família**, pelas cobranças e incentivos, fazendo com que eu buscasse cada vez mais conhecimento, possibilitando ter uma visão mais crítica da vida;

Aos professores: **Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro** e **Prof. Dr. Rene Francisco Boschi Gonçalves**, por contribuir grandemente para este trabalho, com sugestões e correções;

Aos meus colegas de laboratório, em especial aos amigos **Rafael Rabelo, Brenda Honorato e Marcia Ferreira**, que contribuíram física e mentalmente para a realização desse trabalho;

Ao meu amigo **André Luiz**, pela sua disponibilidade em me ajudar nas disciplinas; aos meus amigos **Fernando Costa; Lucia Alves; Dilene Ver a Cruz; Jardson Lima**, por proporcionarem o nosso ambiente de trabalho mais agradável;

A Professora **Dra Eng. Nádia Corrêa**, pelos puxões de orelhas e incentivos;

A galera do "**MAL**", pelos momentos agradáveis;

Ao Técnico do Laboratório **Prof. Dr. José Luis**, pela parceria;

A todos que colaboram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Orildo Ribeiro dos Santos.

RESUMO

O aumento da plantação de dendê na região norte incentivada pela perspectiva de uso do óleo de palma como matéria-prima para produção de biodiesel, vem se expandindo rapidamente na região norte do Brasil, acarretando uma grande produção de resíduos sólidos e líquidos, buscando a utilização desse material como matéria-prima para a produção de biocombustíveis via processamento térmico é uma das alternativas viáveis para reduzir o impacto ambiental e valorizar a cadeia produtiva do dendê. Dentre estes resíduos sólidos está a torta do mesocarpo do dendê (TMD) que representa cerca de 25% da massa do fruto. Neste sentido foi feita uma avaliação das transformações termoquímicas da TMD nas temperaturas de 150°C, 250°C, 350°C, 450°C e 550°C. Para isto foi feita inicialmente a caracterização da matéria-prima através da Análise Imediata, Composição Lignocelulósica, Poder Calorífico e Análise Termogravimétrica (ATG). Os experimentos para determinação das transformações termoquímicas foram realizados em bateladas num equipamento contendo um reator cilíndrico de aço inox com capacidade volumétrica de 440 cm³, aquecido com resistência elétrica de 1,5 kW e tendo a temperatura medida e controlada através de sensor tipo K, e com saída de gases para um sistema de condensação, constituído de tubo de aço inox com diâmetros de 2,5 cm e comprimento de 15 cm, montados em série, onde ocorre a separação das frações líquida (condensáveis) e gasosa (incondensáveis). Os resultados mostraram que a TMD é um material lignocelulósico com 45% de 21% de hemicelulose e 34% de lignina, e com poder calorífico de 22,5 MJ/kg. No processamento térmico observou-se que o rendimento em produtos sólidos diminui enquanto a produção de líquido e gás aumenta com o aumento da temperatura. Os produtos líquidos formados mostraram uma similaridade na composição para as diferentes temperaturas de processamento, porém os produtos sólidos tiveram um aumento significativo no teor de carbono fixo. Nos produtos sólidos ocorreu a maior taxa de degradação da hemicelulose e da celulose nas temperaturas de até 250°C, tendo-se uma prevalência da lignina nos produtos obtidos a temperaturas superiores.

Palavras-chave: Torta do mesocarpo do dendê; Processamento térmico; Material lignocelulósico.

ABSTRACT

Encouraged by the prospect of using Palm oil as raw material for biodiesel production, the productive chain of the palm oil has been expanding quickly in the northern region of Brazil, leading to a large production of solid and liquid waste, that they need a suitable destination, so don't come harm the environment. The use of this material as raw material for biofuel production via thermal processing is one of the viable alternatives to reduce the environmental impact and enhance the productive chain of the oil palm. Among these is the solid waste of oil palm mesocarp pie (TMD) which represents about 25% of the mass of the fruit. In this sense was made an evaluation of thermochemical transformations of the TMD at temperatures of 150 °C Cabinet, 250 °C, 350 °C, 450 °C and 550° C. For it was made initially raw material characterisation through immediate analysis, Composition, heat capacity and Power Analysis Lignocellulosic Thermogravimetric (ATG). The experiments for determination of thermochemical transformations were carried out in a batch equipment containing a cylindrical stainless steel reactor with volumetric capacity of 440 cm³, heated with electrical resistance of 1.5 kW and having the temperature measured and controlled by sensor type K, and gas output to a condensing system, consisting of stainless steel pipe with diameter of 2.5 cm and 15 cm length , mounted in series, where the separation of the liquid fraction (condensable gases) and soda (incondensable). The results showed that the TMD is a lignocellulosic material with 45% 21% 34% of hemicellulose and lignin, and power heat capacity of 22.5 MJ/kg. Thermal processing noted that solid products yield decreases while the production of liquids and gases increases with increasing temperature. The liquid formed showed a similarity in composition for the various processing temperatures, but the solid products have had a significant increase in the fixed carbon content. Solid products the highest rate of degradation of hemicellulose and cellulose in temperatures up to 250° C, with a prevalence of lignin in the products obtained at temperatures above.

Keywords: Mesorcapo pie of palm oil; Thermal processing;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração esquemática da biomassa lignocelulósica.....	4
Figura 2 - Representação molecular da celulose	6
Figura 3 - Estrutura molécula da Hemicelulose.....	6
Figura 4 – Estrutura molécula da lignina	8
Figura 5 - Um diagrama conceptual de um pirolisador de leito fluidizado.	19
Figura 6 - Vista frontal do equipamento de processamento térmico	28
Figura 7 - Imagem da MEV com ampliações de a) 80, b) 300 e c) 800X para a TMD	38
Figura 8 - Corresponde à temperatura de 350°C, com amplificação de 80; 300 e 800X.....	50
Figura 9 - Corresponde à temperatura de 450°C, com amplificação de 80; 300 e 800X.....	50
Figura 10 - Corresponde à temperatura de 550°C, com amplificação de 80; 300 e 800X.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de Dendê no Mundo	12
Tabela 2 - Comparação do PCS com dados da literatura	39
Tabela 3 - Características dos produtos líquidos	41
Tabela 4 - Resultado e comparação do poder calorífico superior	48

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição lignocelulósica da TMD e comparação com outros autores	32
Quadro 2 - Resultados da análise imediata (%) confrontados com outros autores...	35

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Produção de Óleo de Palma no Brasil.....	14
Gráfico 2 - Composição dos componentes majoritários	33
Gráfico 3 - Análise imediata da TMD.....	35
Gráfico 5 - Rendimento dos produtos obtidos no processamento térmico da TMD ..	40
Gráfico 6 - Valores do PCS obtidos na fração dos produtos líquidos.....	43
Gráfico 7 - Espectrograma do líquido escuro da temperatura de 350°C	45
Gráfico 8 - Espectrograma do líquido escuro da temperatura de 450°C	45
Gráfico 9 - Espectrograma do líquido escuro da temperatura de 550°C	46
Gráfico 10 - Resultado da análise imediata.....	47
Gráfico 11 - Poder calorífico superior do sólido nas temperaturas de processamento	49
Gráfico 12 - Análise da matéria lignocelulósica do produto sólido	52

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL	3
1.1.1 Objetivos específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 BIOMASSA VEGETAL	4
2.1.1.1 <i>Celulose</i>	5
2.1.1.2 <i>Hemicelulose</i>	6
2.1.1.3 <i>Lignina</i>	7
2.1.2 Potencial da Biomassa para Produção de Energia	9
2.1.4 Cadeia Produtiva do Dendê	10
2.1.4.1 <i>Principais Produtos e Subprodutos do Dendê</i>	12
2.2 PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE SEGUNDA GERAÇÃO	15
2.3 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA	16
2.4 PRODUTOS DO PROCESSAMENTO TÉRMICO	20
2.4.1 O carvão vegetal	20
2.4.2 Bio-óleo	20
2.4.3 Gás de pirolise	21
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 MATÉRIA-PRIMA	22
3.1.1 Preparação da matéria-prima	22
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	22
3.2.1 Análise imediata da biomassa in natura	22
3.2.3 Determinação da Celulose, Hemicelulose e Lignina	23
3.2.4 Análise de TGA	26
3.3. PROCESSAMENTO TÉRMICO	27
3.3.1 Descrição do equipamento	27
3.3.2. Procedimento experimental	28
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SÓLIDOS	29
3.4.1 Análise imediata	29
3.4.2 Composição celulósica	29
3.4.3 Poder Calorífico superior	29
3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS	29

3.5.1 Densidade	29
3.5.2 Viscosidade Cinemática	30
3.5.4 Índice de Acidez	30
3.5.5. Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)	30
3.5.6. Teor de água	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 CARACTERÍSTICAS DA TMD USADA NOS EXPERIMENTOS.	32
4.1.1 Composição lignocelulósica da TMD.	32
4.1.2 Resultados da análise imediata.	34
4.1.3 Resultados da Análise Térmica Diferencial (TGA)	36
4.1.3 Resultados da MEV e EDS da TMD	38
4.1.4 PCS da TMD	39
4.2 PROCESSAMENTO TÉRMICO	39
4.2.1 Análises do Produto Líquido.....	41
4.2.2 Características de uma Fração do Produto Líquido.....	43
4.2.3 Análises do Produto Sólido.....	46
4.3 COMPORTAMENTO DA COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DOS PRODUTOS SÓLIDOS PROVENIENTE DO PROCESSAMENTO TÉRMICO.....	51
CONCLUSÃO	53
REFERENCIAS.....	54

1. INTRODUÇÃO

A utilização de biomassa para a produção de energia tornou-se uma importante estratégia destinada a reduzir o impacto ambiental nocivo, provocado pelo consumo dos recursos energéticos de origens fósseis. Assim, buscam-se investimentos em novas fontes de energia renováveis e menos poluentes, tal como a referida biomassa. Deste modo grandes pesquisas estão sendo voltada para a utilização dos resíduos agroindustriais como potencial para a geração de energia renovável.

As fontes de biomassa incluem muitos resíduos agrícolas, os quais estão disponíveis em grande quantidade no meio ambiente e apresentam uma grande vantagem em não competirem com o mercado de alimentos, juntando-se ao fato de possuírem grande quantidade de constituintes orgânicos e, com isso, grande quantidade de energia. A partir da biomassa podem ser produzidos combustíveis sólidos, líquidos e gasosos.

O processamento térmico da biomassa é uma das alternativas viável para converter resíduos das agroindústrias em biocombustíveis com alta eficiência energética. As cadeias produtivas do etanol e biodiesel, considerados combustíveis de primeira geração, geram resíduos aptos a serem convertidos em outros combustíveis via pirólise. Com a valorização destes resíduos poderá ser viável o uso total da biomassa, aumentando a eficiência dos processos produtivos e atribuindo maior viabilidade econômica às tecnologias de biomassa. Os combustíveis provenientes desses resíduos podem ser classificados como biocombustíveis de segunda geração.

Os principais processos de conversão termoquímica de biomassa em energia ocorrem através da combustão, pirólise e gaseificação. A combustão é um processo para produzir energia térmica diretamente, usando a biomassa como fonte de energia. A pirólise de biomassa é uma rota promissora para a produção de produtos sólido (carvão), líquido (alcatrão e outros orgânicos) e gasoso (H_2 , CO_2 , CO), com potencial para uso como combustível ou outro insumo químico. A gaseificação é um processo flexível que produz gases de composição e conteúdo energético variável, dependendo do agente de gaseificação e das condições de operação.

Os biocombustíveis provenientes da biomassa através do processamento térmico são os melhores, pois apresentam baixos índices de poluição, alta eficiência

energética, baixo custo de matéria-prima, pois são provenientes de fontes renováveis. Podendo ser empregados como fontes de matérias-primas para produções de diversos produtos com composições semelhantes ao de origem fósseis.

O Brasil está inserido no processo de desenvolvimento internacional com novas tecnologias, buscando aprimorar mais a produção de energia com a utilização de processamento térmico da biomassa, para diferentes tipos de combustíveis.

A cadeia produtiva do dendê vem ganhando grandes expansões na região norte, sendo incentivada pela perspectiva de uso do óleo de palma (óleo da polpa do dendê) como matéria-prima para produção de biodiesel. Mas a produção de óleo de palma acarreta em grande produção de resíduos sólidos e líquidos, resíduos esses que precisam de um destino adequado, para que não venha prejudicar o meio ambiente. A utilização desse material como matéria-prima para a produção de biocombustíveis via processamento térmico é a forma mais adequada encontrada, pois a utilização desse material como matéria-prima impede que esse resíduo seja desposto na natureza e através de processamento térmico possibilita a produção de energia limpa, contribuindo para melhor qualidade de vida das pessoas.

O Estado do Pará, como maior produtor de dendê do Brasil, com uma área plantada de 166.000 ha e expansão prevista para cerca de 330.000 ha até 2020, apresentará uma produção estimada em mais de 1,3 milhões de toneladas de óleo/ano, gerando anualmente cerca de 3 milhões de toneladas de subprodutos, sendo que cerca de 25% representa a torta resultante da prensagem do fruto ou TMD (VIEIRA, 2012). Esta grande quantidade de biomassa gerada a partir da extração de óleo de palma representa uma potencial fonte de energia renovável, logo o interesse em se fazer um estudo sobre as tecnologias de transformação desta biomassa em combustíveis de maior valor agregado.

1.1 OBJETIVO GERAL

Potencializar o aproveitamento da torta do mesocarpo de dendê (*Elaeis guineensis*) (TMD), oriunda da produção industrial de óleo de palma, como insumo para produção de gás de síntese por processos termoquímicos.

1.1.1 Objetivos específicos

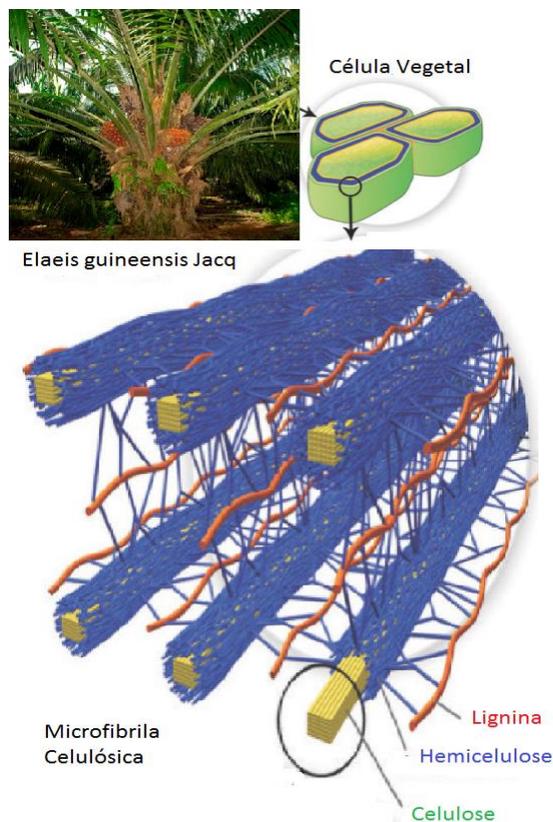
1. Caracterizar a torta do mesocarpo de dendê (*Elaeis guineensis*) quanto aos aspectos físico-químicos: umidade, voláteis, cinzas, carbono fixo e poder calorífico.
2. Determinar o rendimento dos produtos obtidos (sólido, líquido e gás) no processamento termoquímico da TMD visando definir os parâmetros que possibilite gerar o maior rendimento energético nos produtos sólido e líquido;
3. Caracterizar os produtos sólido e líquido quanto à qualidade combustível;
4. Avaliar a transformação termoquímica dos principais componentes lignocelulósicos da TMD nas temperaturas de 150^oC, 250^oC, 350^oC, 450^oC e 550^oC.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA VEGETAL

A biomassa é definida como a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura e indústrias afins (JUNG *et al.*, 2015). A biomassa lignocelulósica constitui a maior fonte de compostos orgânicos produzidos pela fotossíntese, composta pelas principais frações: celulose, hemicelulose e lignina (**Figura 1**). Essas frações, juntas, somam mais de 90% da biomassa seca total. Mas a dificuldade de converter a biomassa lignocelulósica em insumos químicos é atribuída às suas características químicas e morfológicas, devido a materiais lignocelulósicos serem constituídos de fibras de celulose envolvidos em uma matriz amorfa de polioses e lignina. A composição química da biomassa lignocelulósica geralmente contém 35-50% de celulose, seguido de 20-35% de hemicelulose, 10-25% de lignina e uma pequena quantidade de extrativos (SANTOS *et al.*, 2012).

Figura 1 - Ilustração esquemática da biomassa lignocelulósica



Fonte: Adaptado de KONDO, T. (1997).

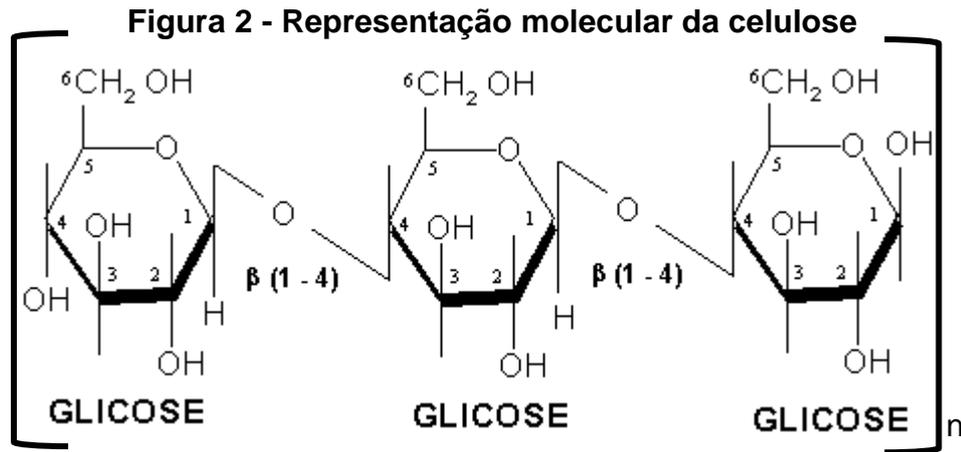
Segundo Vassilev *et al.*, (2010) as biomassas são biopolímeros constituídos principalmente por carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e em menores proporções, elementos como o enxofre. Porém as composições das espécies inorgânicas variam dependendo do tipo de biomassa. Em geral, a proporção dos elementos maiores (> 1%) na biomassa em ordem decrescente de abundância é: C > O > H > N > Ca e K e a de elementos menores (0,1-1%) é: Si>Mg> Al> S> Fe> P>Cl>Na.

2.1.1 Principais Componentes da Biomassa

2.1.1.1 Celulose

É o principal componente da parede celular dos vegetais, é um dos compostos orgânicos mais abundantes da natureza. A sua estrutura pode ser organizada em três níveis: o primeiro é definido pela sequência de resíduos β -D-glicopiranosídicos unidos por ligações covalentes, formando o homopolímero de anidroglicose com ligações β -D (1 \rightarrow 4) glicosídicas de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. O segundo nível descreve a conformação molecular, isto é, a organização espacial das unidades repetitivas, e é caracterizado pelas distâncias das ligações e respectivos ângulos e pelas ligações de hidrogênio intramoleculares. O terceiro nível define a associação das moléculas formando agregados com uma determinada estrutura cristalina (XU *et al.*, 2011). A unidade básica do polímero de celulose consiste de duas unidades de anidro e glicose, chamada de celobiose. A hidrólise total da celulose forma moléculas de glicose, enquanto a hidrólise parcial produz moléculas de celobiose (JUNG *et al.*, 2015).

A celulose é uma matéria-prima orgânica versátil, pois, além de ser a base para a produção de papel, os componentes presentes podem ser utilizados em diferentes indústrias com têxtil e plástico. A **Figura 2** apresenta a estrutura molecular da celulose.

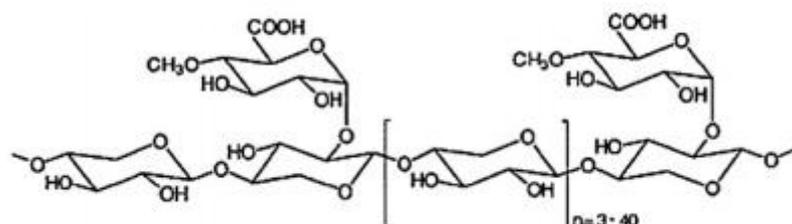


A celulose, polímero linear formado por unidades de glicose, produz por degradação térmica principalmente levoglucosan, glicolaldeído, 5-hidroximetil furfural, hidroxiacetaldeído, ácido acético, ácido fórmico e carvão, a maioria dos quais solúveis em água (GUEDES *et al.*, 2010)

2.1.1.2 Hemicelulose

O termo hemicelulose (**Figura 3**) compreende os polissacarídeos não celulósicos presentes na biomassa, denomina grupos distintos, constituídos por açúcares pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glucose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila. A união da hemicelulose com a celulose forma a molécula de holocelulose, essa molécula forma grupos hidroxilas os quais são responsáveis pela absorção da umidade e ligações de hidrogênio, contribuindo para o aumento da flexibilidade das fibras, assim como para o aumento da área específica ou de ligação das fibras (YANG *et al.*, 2007; HUBER *et al.*, 2006; MOHAN *et al.*, 2006).

Figura 3 - Estrutura molécula da Hemicelulose



Fonte: Adaptado de SANDERS, *et al.*, (2012)

A hemicelulose possui menor peso molecular e menor grau de polimerização em relação a celulose, atua como agente de ligação entre a celulose e a lignina nas paredes das plantas. Comparadas com a celulose, as hemiceluloses apresentam maior susceptibilidade à hidrólise ácida, pois oferecem uma maior acessibilidade aos ácidos minerais comumente utilizados como catalisadores. Esta reatividade é usualmente atribuída ao caráter amorfo destes polissacarídeos (SANTOS *et al.*, 2012)

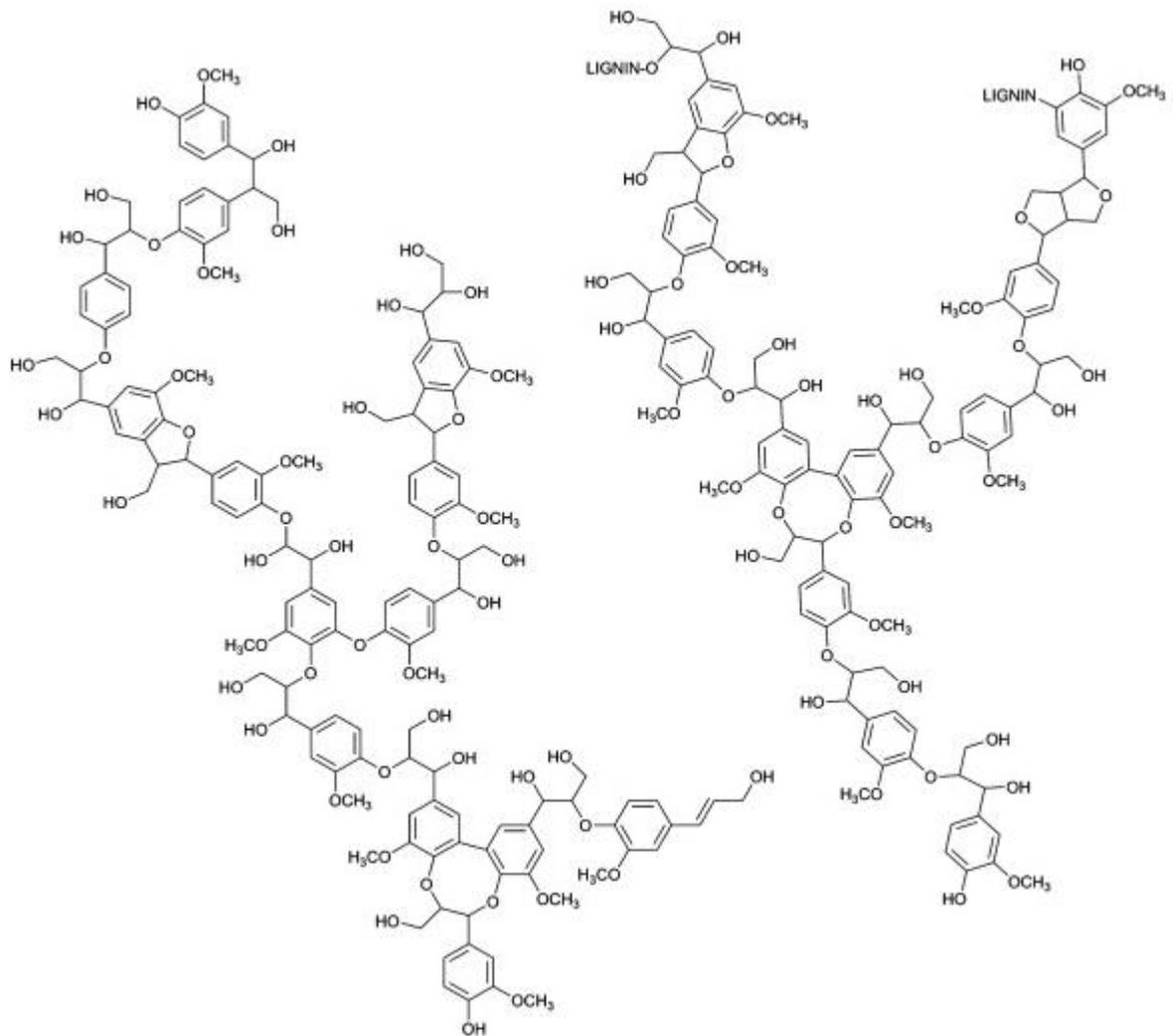
A hemicelulose, polímero ramificado baseado em hexose, pentose e ácido glicurônico, é menos resistente termicamente e sua degradação origina os ácidos carboxílicos, que são a base para a obtenção do biocombustível (GUEDES *et al.*, 2010).

2.1.1.3 Lignina

A lignina (**Figura 4**), polímero derivado de unidades fenilpropanóides denominadas C_6C_3 ou simplesmente unidades C_9 , repetidas de forma irregular, sendo fundamental no tecido das plantas, encontrada depositada na parede celular e nos tecidos intermoleculares. A lignina está associada com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos, é uma substância polifenólica de estrutura tridimensional altamente ramificada, constituído de guaiacila, siringila e *p*-hidroxifenila e fenil-propano, podendo ser substituídas com hidroxilas ou radicais metoxi. Esses polímeros aromáticos são responsáveis por originar os fenóis no bio-óleo e o carvão da pirólise (GUEDES *et al.*, 2010; VAMVUKA *et. at.*, 2011).

A lignina apresenta um importante papel para os vegetais, pois contribui para manter a estrutura de aglomeração da celulose e hemicelulose unidas; além desse papel, é responsável pelo transporte de água, nutrientes, metabólitos e por desenvolver a função de proteção contra-ataques microbiano e de microrganismos nas fibras da celulose. A lignina, apesar de apresentar importantes papeis na natureza, é um dos componentes menos abundante na maioria dos vegetais (HUBER *et al.*, 2006; MOHAN *et al.*, 2006).

Figura 4 – Estrutura molécula da lignina



Fonte: CRESTINI *et al.*, 2010

O calor é um dos fatores que contribuem para degradação dos componentes majoritários. A degradação térmica da hemicelulose dá origem aos ácidos carboxílicos (grupos - COOH), sendo menos resistente a degradação térmica (GUEDES *et al.*, 2010). A lignina quando pirolisada é responsável pela presença de compostos aromáticos no bio-óleo (em especial os derivados fenólicos) e contribui para a formação do carvão (BRIDGWATER *et al.*, 2002; MESA, 2004).

KIM *et al.*, (2010) realizaram análise termogravimétrica da casca de dendê para determinar a temperatura do processo de pirólise. A primeira perda de massa ocorreu a 100 °C, devido à evaporação da umidade e perda de voláteis; entre 200 - 400 °C ocorreu a decomposição da hemicelulose e celulose. A decomposição da lignina se

deu numa ampla faixa de temperatura, sendo difícil a separação do intervalo de decomposição de hemicelulose, celulose e lignina completamente. Contudo, a perda de massa acima 400 °C foi devido principalmente à decomposição da lignina, a taxa de decomposição foi baixa, até 800 ° C, em comparação com a região entre 230 e 400 °C. A temperatura mínima de reação de pirólise foi determinada a 430° C. Como a maioria da hemicelulose e celulose foi decomposta a esta temperatura, a taxa de decomposição acima de 430° C foi relativamente baixa.

2.1.2 Potencial da Biomassa para Produção de Energia

Atualmente tem-se investido em fontes de energias limpas como eólica, solar, geotérmica e outras, as quais têm impactos ambientais sustentáveis. A biomassa tem sido reconhecida como uma importante fonte de energia renovável, por gerar combustíveis de segunda geração, aonde complementa ou minimiza o uso de combustíveis derivados dos recursos fósseis (KIM *et al.*, 2010; ISAHAK *et al.*, 2012).

Dentre as principais fontes de biomassa para produção de energia de segunda geração, destacam-se os vegetais lenhosos e os de origem agrícola como matéria-prima. O uso da biomassa florestal e de resíduos agrícolas como fonte de energia é de extrema importância para as políticas públicas no desenvolvimento sustentável dos países desenvolvidos e emergentes. Por meio da utilização desse potencial energético oferecido pela biomassa, busca-se reduzir as dependências energéticas dos combustíveis fósseis. Dentre as vantagens no processo da gaseificação, aponta-se a utilização do resíduo agrícola como fonte de energia renovável, e a produção de bioetanol e biometanol como biocombustível renovável e sustentável (BASU, *et al.*, 2006).

As propriedades do biometanol produzido via gaseificação de biomassa não diferem em composição química do metanol produzido via petróleo, carvão e gás natural. As diferenças entre os compostos estão em seus processos de fabricação e no impacto que estes processos geram, a vantagem do biometanol sobre o metanol está na origem da matéria prima para produção, pois o biometanol provem de matéria-prima renovável, diminuindo a emissão de carbono na atmosfera e gases que potencializam o efeito estufa. (EICHLER *et al.*, 2015).

Uma das desvantagens é a dificuldade no transporte e no armazenamento da biomassa sólida, e outra que se pode atribuir à composição, pois não apresenta uma composição homogênea, levando a necessidade de maior número de processos tecnológicos, aumentando o custo dos processos (KAMM; GRUBER; KAMM 2012).

2.1.3 Principais Fontes de Biomassa Lignocelulósica

A biomassa pode ser obtida de várias fontes, tais como: vegetais não lenhosos, vegetais lenhosos, resíduos orgânicos, como também biofluidos. Há vários anos a biomassa lignocelulósica vem sendo usada na produção de energia pelo processo de combustão, mas com o investimento em novas tecnologias surgiram novas possibilidades do uso da biomassa, contribuindo para um grande crescimento da biorrefinaria. Processos que antes eram feitos com apenas fontes de origens fósseis como o petróleo, passaram a ser feitos com matéria-prima renovável, obtendo resultados semelhantes e, em alguns casos, até melhores (EICHLER *et al.*, 2015).

No Brasil, para fins de produção de energia, a biomassa já ocupa um lugar de destaque, com 24% da participação da oferta interna de energia em 2013. Nota-se que o petróleo e seus derivados representam cerca de 40% da oferta interna de energia, e percebe-se que há uma grande demanda por combustíveis fósseis e que substitutos renováveis desses combustíveis têm um grande potencial de mercado. Espera-se que os custos de recuperação da energia de biomassa se reduzam com os incentivos para a produção de biocombustíveis provenientes da biomassa. As principais fontes de biomassa resíduas da indústria agropecuária, como o bagaço de cana-de-açúcar, a palha de cana-de-açúcar, resíduo da indústria de óleo de palma, soja, milho e resíduos lenhosos, ganham destaque no processamento termoquímico (WERTHER *et al.*, 2000; EICHLER *et al.*, 2015).

2.1.4 Cadeia Produtiva do Dendê

O dendezeiro (*Elaeis guineensis* **Jacq**), pertence à família das Arecaceae e originário da Costa Ocidental da África (Golfo da Guiné). É uma planta perene de grande porte, que apresenta melhor desenvolvimento em regiões tropicais, com clima quente e úmido, precipitação elevada e bem distribuída ao longo do ano. A produção

do dendê inicia-se com três anos após o plantio e sua produção é distribuída ao longo de 25 anos ou mais consecutivos (CRUVINEL, 2004). A palmeira pode alcançar 15 m de altura, suas raízes são do tipo fasciculado, tronco (estipe) ereto e escuro anelado e sem ramificações, pela abundância de frutos no cacho é considerada uma das oleaginosas de maior produtividade (SEAGRI, 2011).

Na Amazônia pode ser encontrado o dendê nativo da espécie *Elaeis oleifera*, chamado de caiaué. A espécie africana foi inserida na Amazônia Brasileira em 1942 por meio de sementes provenientes da Bahia. A espécie amazônica é menos produtiva em óleo, mas, apresenta este produto com melhor qualidade, e maior resistência a algumas pragas e doenças que ocorrem na espécie africana (MÜLLER *et al.*, 2006). O primeiro registro de produção comercial na região Norte do Brasil ocorreu em Benevides, Pará, em 1968 (MULLER, 1980; BRASIL, 1998).

Apesar da boa produção brasileira, a Indonésia e a Malásia são os maiores produtores de dendê, correspondendo a mais de 80% da produção mundial de óleo de palma (**Tabela 1**). O Brasil encontra-se na 12^a colocação nesse *ranking* de produção (ADUSA, 2014). Os Estados que produzem mais óleo de palma no Brasil são os Estados do Pará e da Bahia. (CUENCA & NAZÁRIO, 2005).

Tabela 1 - Produção de Dendê no Mundo

Colocação	País	Produção (ton)
1	Indonésia	33.000,00
2	Malásia	20,500.00
3	Tailândia	2.200,00
4	Colômbia	1,130.00
5	Nigéria	970,00
6	Nova Guiné	580,00
7	Equador	575,00
8	Gana	510,00
9	Honduras	500,00
10	Guatemala	470,00
11	Costa do Marfim	415,00
12	Brasil	340,00
13	Camarões	270,00
14	Costa Rica	250,00
15	Congo,	215,00
16	Filipinas	135,00

Fonte: Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, ano 2015

Na indústria do biodiesel, o dendezeiro vem se destacando, por ser uma cultura perene e apresentar bom teor de óleo para produção de biodiesel (SLUSZZ & MACHADO, 2006). Desta forma, seu cultivo e beneficiamento vêm crescendo consideravelmente. Mas, com o crescimento da produção há também uma maior geração de resíduos, aumentando a preocupação em relação ao impacto ao meio ambiente. Com intuito de se evitar tal impacto ambiental, busca se dá um destino adequado, conforme Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Lei nº 6.938, (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

2.1.4.1 Principais Produtos e Subprodutos do Dendê

O dendezeiro apresenta grande importância econômica mundial, devido apresenta frutos ricos em óleo. Dois tipos de óleos podem ser extraídos dos frutos, um é extraído industrialmente da polpa dos frutos e o outro das amêndoas (BOARI, 2008; KONAN *et al.*, 2005). Comercialmente, estes dois tipos de óleos são utilizados em várias áreas na indústria. O óleo de palma possui ampla utilização na alimentação

humana, na fabricação de margarinas, panificação, biscoito, massas, tortas entre outros. O óleo de palmiste é valorizado nas indústrias farmacêutica, cosmética e de perfumaria (BOARI, 2008; VEIGA *et al.*, 2000; KONAN *et al.*, 2005).

Na produção de óleo de dendê, estima-se que 1,0 ha de dendê, aos quinze anos, tenham sequestrado 35,87 toneladas de carbono ou 90 ton de matéria seca, além de permitir a co-geração de energia, em função do potencial energético dos resíduos da extração do óleo representado por: 1271,5 kg de cachos vazios, 710,5 kg de fibra e 222,5 kg de casca, para cada tonelada de óleo de palma produzido. Nas usinas de processamento do dendê, os resíduos sólidos do processo de extração do óleo (torta do mesocarpo e cachos vazios), têm sido utilizados como combustíveis nas caldeiras. Para produção de vapor. São utilizados em diversos processos na fábrica, inclusive para cogeração de energia, diminuindo, assim, a aquisição de energia elétrica da rede (SHINOJ *et al.*, 2011)

O dendezeiro é considerado como uma das matérias-primas promissoras para biorrefinaria, uma vez que contém 67- 84% de carboidratos e 15 - 33% de lignina nos frutos, sendo também viável para a produção de bioetanol de segunda geração, produtos químicos e energia, devido a apresentar 44 - 45% de triglicerídeos no mesocarpo (DELIVAND & GNANSOUNOU, 2013).

O óleo de soja e girassol são os mais utilizados atualmente para a produção de biocombustíveis. No entanto, o óleo de palma vem apresentando uma forte tendência como fonte de matéria-prima para o biocombustível, já sendo utilizado em alguns países tropicais como: Tailândia, Malásia e Colômbia (GUTIÉRREZ; SÁNCHEZ & CARDONA, 2015).

O Biocombustível é um termo que indica normalmente combustíveis líquidos ou gasosos. A partir da biomassa é classificado como de primeira geração ou de segunda geração. Essa fonte de energia conhecida como energia limpa certamente é um importante tópico que está chamando atenção do mundo.

O Brasil vem investindo há vários anos para o domínio tecnológico da produção de biocombustíveis, tanto no âmbito agrônomo como industrial, contribuir para um forte impacto na economia brasileira e na política de inclusão social do país (ABDALLA *et al.*, 2008). Dados do ano de 2014 (**Gráfico 1**) mostram o país com uma taxa de

produção de óleo de 10,58% ao ano, taxa de exportação de 9,68% ao ano, e uma taxa de importação de -14,68% ao ano.

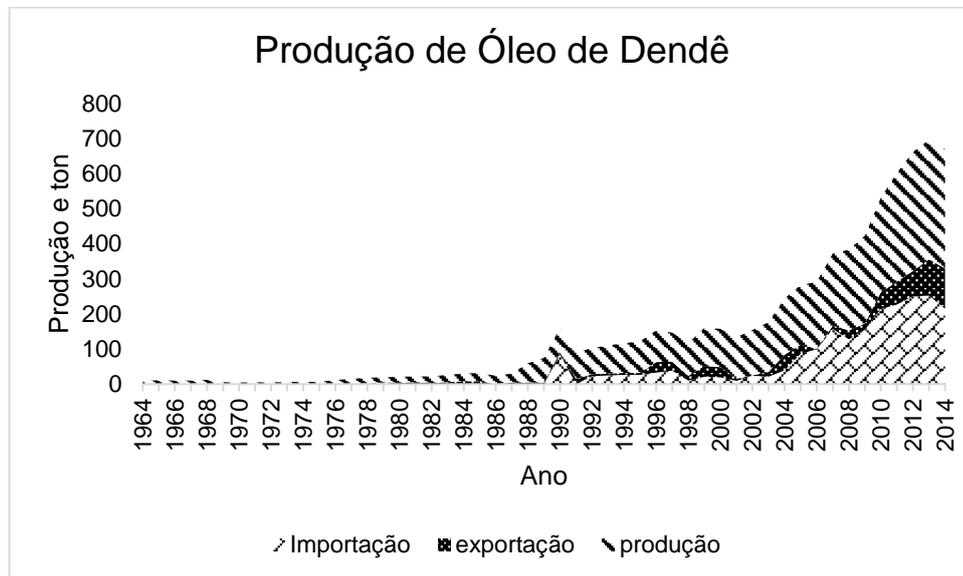


Gráfico 1 - Produção de Óleo de Palma no Brasil

Fonte: <http://www.indexmundi.com> 2016

A extração do óleo de dendê acarreta em uma grande produção de insumo. A fim de evitar futuro danos ao meio ambiente, algumas ações já vêm sendo tomadas, como a utilização do insumo produzido como matéria-prima, a qual vem sendo empregada no processamento termoquímico para gerar energia limpa ou biocombustível. Esse é um processo viável para o insumo produzido na agroindústria, pois não agride severamente o meio ambiente, contribuindo para economia com a geração de energia limpa (DEMIRBAŞ, 2001).

O Brasil vem apresentando forte tendência para a produção de óleos de origem vegetal, principalmente óleo de dendê. Para Monteiro (2013), as agroindústrias são os pequenos e médios proprietários, e estão localizados em 3 polos de expansão e produção de óleo de palma: o primeiro localiza-se ao sul da Região Metropolitana de Belém e compreende os municípios de Acará, Concórdia, Moju, Tomé-Açu e Tailândia; o segundo localiza-se no nordeste do Estado e abrange os municípios de Benevides, Santa Isabel do Pará, São Domingos do Capim, Castanhal, Igarapé-Açu; e um terceiro polo de produção, em fase de implantação, localiza-se na Região do

Baixo Tocantins, e compreende os municípios de Baião, Igarapé Miri, Mocajuba, Cametá, dentre outros.

As maiores empresas produtoras de óleo de palma da Região Norte do Brasil se encontram no Estado do Pará, tais como: Agropalma, ADM Brasil, Biopalma/Vale, Denpasa, Dentauá, Marborges, Mejer, Palmasa e P BIO/GALP. A empresa Agropalma foi a primeira a dominar o mercado paraense por mais de duas décadas, mas nos últimos anos algumas empresas como a norte americana ADM, a portuguesa GALP e investidores chineses, vêm dividindo mercado atual (SAGRI, 2013).

2.2 PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE SEGUNDA GERAÇÃO

É considerado biocombustível de segunda geração o bioetanol produzido a partir de materiais lignocelulósicos que precisam de um tratamento preliminar para produção dos açúcares fermentescíveis ou aqueles provenientes de síntese de moléculas menores como o gás de síntese. Sendo chamados de “biocombustíveis de segunda geração” que são fabricados por meio deste tipo de material facilmente encontrado em madeira, lixos orgânicos, bagaços, grama e resíduos da agricultura dando-se preferência para matérias-primas que não são utilizadas na alimentação humana (DAMASCENO 2012). Os combustíveis de segunda geração podem utilizar todas as formas de biomassa lignocelulósica e envolvem uma mudança na bioconversão, pelo fato de serem produzidos a partir da biomassa lignocelulósica, composta principalmente pelos polímeros: celulose, hemicelulose e lignina (BALAT *et al.*, 2008).

A produção de energia baseada na matriz lignocelulósica é uma importante rota alternativa que vem sendo mundialmente estudada. A biomassa em geral é convertida seguindo duas rotas: bioquímica ou termoquímica. A rota bioquímica conta com enzimas e/ou microrganismos, responsáveis por quebrar as estruturas de celulose e lignina, liberando os açúcares contidos na biomassa, resultado na formação do “etanol celulósico”. A rota termoquímica converte a biomassa em biocombustível, utilizando os processos chamados de gaseificação e pirólise rápida. A gaseificação dá origem aos biocombustíveis sintéticos limpos, podendo ser liquefeitos; essa rota é chamada de “biomassa-para-líquidos” (BTL – *biomass-to-liquids*) (SUBRAMANI & GANGWAL, 2008; ANURADHA *et al.*, 2014).

O processamento da pirólise e a conversão de produtos de estados sólido em líquido e gás para produzir combustíveis ou bio-óleo e/ou óleo de pirólise, sendo refinado em vários combustíveis também chamados de combustíveis de segunda geração (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; MOHAN; PITTMAN; STEELE. 2006)

Alternativamente, o bio-óleo e o resíduo (carvão) podem ser tratados como uma matéria-prima para produção de combustível BTL. Esses biocombustíveis sintéticos e o etanol celulósico têm um excelente balanço de carbono, podendo reduzir emissões de gás carbônico em até 90%, quando comparados aos combustíveis de petróleo (DENA, 2007). Além disso, eles são ultra-limpos e reduzem as emissões dos outros poluidores importantes (NOx, SOx) (WU *et al.*, 2006).

2.3 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

Produtos provenientes de biomassa e de seus resíduos podem ser convertidos em uma valiosa forma de energia, através de alguns processos térmicos (BRIGDWATER, 2011). Esses processos para transformação da biomassa em energia podem ser classificados tais como: gaseificação, pirólise, liquefação, combustão e torrefação (MIRANDA *et al.*, 2009). Estas conversões são responsáveis por gerar energia renovável diretamente sob a forma de calor ou eletricidade, ou ainda, em forma de gás e/ou bio-óleo.

- **Combustão**

De acordo com Pollutionissues, (2010), o processo de combustão se caracteriza por meio da temperatura do forno, tempo de residência e a turbulência. Os resíduos são basicamente cinzas e gases de combustão. As cinzas são formadas por constituintes inorgânicos, que em grande parte provém do resíduo incinerado.

Os gases de combustão são formados pela queima do combustível, havendo a necessidade de um tratamento adequado, para reduzir suas concentrações de forma a não prejudicar o meio ambiente quando forem liberados na atmosfera. Para Renosam, (2006), os combustores reduzem o volume dos resíduos em até 95% do total.

- **Torrefação**

Torrefação é o processo térmico utilizado para pré-tratamento da biomassa na produção de bio-carvão, podendo ser chamado de pirólise incompleta. Torrefação é um regime distinto, usado na produção de carvão vegetal em uma atmosfera de baixo teor de oxigênio, de modo que as reações de combustão são suprimidas (AGAR & WIHERSAARI, 2012).

A torrefação da biomassa origina um combustível com melhores características energéticas, proporcionando um produto intermediário entre a biomassa anidra e o carvão vegetal. O produto principal é um material sólido que mantém 75-95% do conteúdo energético inicial (PRINS *et al.*, 2006). Durante a torrefação, a biomassa perde oxigênio e hidrogênio, em quantidade superior em relação ao carbono. A quebra dos grupos OH na biomassa por meio de reações de desidratação contribui para a formação da biomassa hidrofóbica (USLU *et al.*, 2008).

- **Pirólise**

A pirólise ocorre através da decomposição térmica na ausência de oxigênio ou presença de atmosfera modificada, sendo umas das primeiras etapas do processo de gaseificação (ZHANG *et al.* 2007). O gás é composto de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves (STREZOV *et al.*, 2008).

A pirólise de biomassa é classificada em três categorias principais, lenta (convencional), rápida e pirólise flash (KAN *et al.*, 2016). A pirólise lenta ocorre a baixas temperaturas e alto tempo de residência favorecendo a produção de carvão vegetal. Temperaturas moderadas e baixo tempo de residência, favorecem a produção de líquidos (bio-óleo). Altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a formação de gases. (BALAT *et al.*, 2009).

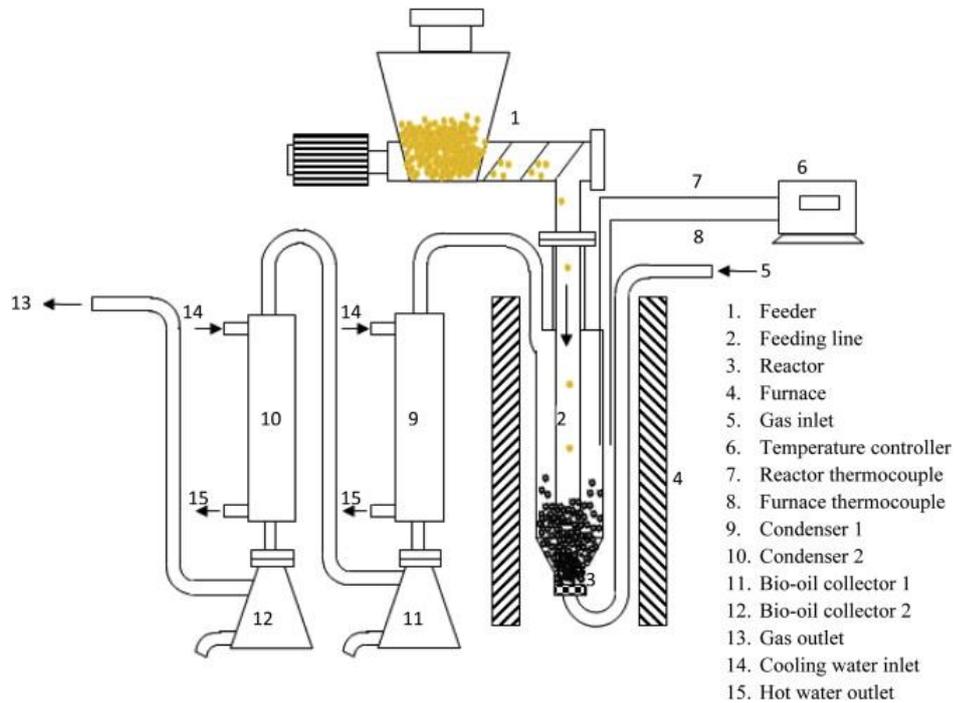
O processo de pirólise rápida compreende uma etapa de secagem da biomassa, favorecendo a formação de líquidos (fase aquosa e bio-óleo), formando como produto duas fases: gasosa e resíduos sólidos (carvão vegetal). Para ocorrer esse processo é necessário que a biomassa apresente granulometria de aproximadamente 2 mm por partícula para leitos fluidizados; essa granulometria possibilita o aumento na superfície de contato, acelerando a reação de pirólise para se obter melhores resultados na separação do carvão, gases, condensação rápida dos vapores e coleta do bio-óleo. (AMUTIO *et al.*, 2012; BRIDGWATER, 1999; 2004).

A biomassa passa por algumas fases dentro do reator pirolítico como: 1- zona de secagem, ocorrendo em uma faixa de temperatura de 100 a 150°C; 2- zona de pirólise, aonde ocorre em uma faixa acima de 150°C havendo as reações químicas como a fusão, evaporação e oxidação. Acima dessa temperatura ocorre a formação dos subprodutos, como álcoois e alcatrão, sendo retirados ou evaporados com a pressão interna para o meio externo (NEVES *et al.*, 2011).

A fração líquida dos produtos de pirólise consiste em duas fases: fase aquosa contendo variedade de compostos orgânicos, oxigênio composto de baixo peso molecular, e fase aquosa mais densa, contendo compostos orgânicos insolúveis (principalmente aromáticos) de alto peso molecular chamado de bio-óleo ou alcatrão. A segunda fase contém o produto de maior interesse, devido apresentar alto poder calorífico. A parte sólida e escura, chamada de carvão vegetal ou de carvão residual é composta de centenas de compostos orgânicos (REZAEI *et al.*, 2014).

Produtos como o bio-óleo, são retidos juntos com os álcoois e alcatrão na zona de resfriamento, enquanto que os gases não condensáveis são liberados para atmosfera, aonde se encerra todo o processo térmico de pirólise. Martini, (2009) afirma que durante a pirólise ocorrem sucessivas reações de craqueamento, isomerização, desidratação, polimerização, aromatização e coqueificação.

Figura 5 - Um diagrama conceitual de um pirolisador de leito fluidizado.



Fonte: ASADULLAH *et al.*, 2013

• Gaseificação

A gaseificação é definida como a conversão da biomassa em gases combustíveis, através das reações parciais de oxidação em altas temperaturas (JENKINS *et al.*, 2015). Durante a gaseificação, moléculas simples (H_2 , CO) são produzidas enquanto a biomassa é convertida em gás. Vários são os tipos de biomassa empregados no processo de gaseificação, tais como: matéria vegetal, óleos vegetais, resíduos agroindustriais, agrícola, urbanos e dentre outros (DEMIRBAS, 2004).

A gaseificação da biomassa é uma alternativa sustentável para geração de energia com baixa emissão de poluentes, permitindo no ciclo global de crescimento e consumo (queima) dos vegetais um equilíbrio entre consumo e produção de gás carbônico. Esse processo apresentou diversas vantagens em comparação à combustão direta (alta eficiência térmica, queima dos gases produzidos, produção de energia limpa parcialmente livre de odores e fumaças), não sendo necessária a utilização de equipamentos controladores de poluição, nem trocadores de calor. A

gaseificação e a pirólise muitas vezes é considerada variações de um mesmo processo (BRIDGWATER, 2001).

Para Martns, (2000) a biomassa é a quarta fonte de energia do planeta, representando o principal combustível utilizado por três quartos da população mundial. Esta energia contribui substancialmente para o provimento energético de vários países do mundo, sendo a principal fonte em alguns países em desenvolvimento.

2.4 PRODUTOS DO PROCESSAMENTO TÉRMICO

Os componentes da biomassa lignocelulósica, hemicelulose, celulose e lignina, possuem diferentes constituições e o processamento térmico desses componentes obterá produtos que pertencerão a diferentes classificações (YANG, 2007).

2.4.1 O carvão vegetal

Para Trompowsky, (2006) o carvão vegetal, descrito como um material sólido de cor negra, com densidade entre 180 a 300 kg/m³, friável, resultante da carbonização da biomassa, apresenta composição diferente da composição da biomassa. A biomassa é normalmente rica em umidade, compostos voláteis, Ca, Cl, H, K, Mg, Mn, Na, O, e P, possui menores teores de cinzas, carbono fixo, Al, Fe, N, Si, S, e Ti, quando comparada ao carvão vegetal (VASSILEV *et al.*, 2010).

2.4.2 Bio-óleo

O Bio-óleo é uma fonte renovável de energia promissora que vem recebendo grande reconhecimento mundial por suas características combustíveis. O bio-óleo é a fração líquida ou produto líquido derivado do processamento térmico, com diferentes faixas de temperatura e tempo de permanência. Estudos apontam que esse produto pode ser empregado em caldeiras, motores, turbinas a gás e outros ramos da indústria química. No entanto, não pode ser empregado diretamente como combustível em substituição ao diesel em motores à combustão, visto que algumas características ainda se diferem dos combustíveis fosseis. Bridgwater *et al.*, (2002) encontrou a densidade para o bio-óleo em média de 1.220 kg/m³ a (15°C), descreveu o material líquido como sendo uma mistura homogênea de compostos orgânicos e água em fase única. Bayer bach & Meier (2009) classificou o bio-óleo, em quatro frações distintas:

monômeros meso-polares (40%), monômeros polares (12%), água derivada de reações e do teor de umidade inicial da biomassa (28%) e materiais oligoméricos.

O bio-óleo também conhecido como óleo de pirólise, bio-óleo bruto, alcatrão pirolítico, alcatrão pirolenhoso, licor pirolenhoso, líquido de madeira, óleo de madeira, condensado da fumaça, destilado da madeira, é uma mistura complexa de compostos oxigenados, com um elevado teor de água oriunda da própria umidade da biomassa, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos provenientes das cinzas. A sua composição depende do tipo de biomassa, das condições de processo, do equipamento e da eficiência na separação do carvão e na condensação (BRIDGWATER, 2003; 2007).

O bio-óleo contém um número elevado de compostos oxigenados (mais de 200), incluindo ácidos, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos, guaiacóis, seringóis (HUBER *et al.*, 2006). O bio-óleo é instável, podendo sofrer polimerização e condensação ao longo do tempo, sendo influenciada pelo aumento da temperatura e a presença de ar e luz, resultando em um aumento de viscosidade (BRIDGWATER, 2003). O bio-óleo, muitas vezes, possui diversos usos por não ter um composto principal, mas sim famílias de compostos, no entanto para utilização como produtos de interesse comercial é necessário o passa por refino, pois como o melhoramento destes permite a obtenção de vários produtos como fertilizantes, adesivos, flavorizantes e combustíveis.

2.4.3 Gás de pirolise

O gás obtido através da pirolise ou gaseificação da biomassa é denominado de gás de síntese. Gás de síntese é o nome dado a uma mistura de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO), produzido a partir de gás natural, carvão, petróleo, biomassa e até dos resíduos orgânicos. O gás de síntese, representa uma fonte potencialmente crescente de combustíveis limpos e também para a síntese de produtos químicos, sendo um combustível importante para a produção de eletricidade isenta de poluentes atmosféricos, tais como óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x) (WENDER, 1996).

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA-PRIMA

A TMD usada como matéria-prima foi obtida pelo processo de produção industrial de óleo de palma bruto na usina da empresa BIOPALMA, localizada na cidade de Moju-PA, à 150 km de Belém -PA. A TMD retirada diretamente do processo foi transportada em embalagem plástica até o Laboratório de Operações e Separações (LAOS), na Universidade Federal do Pará (UFPA).

3.1.1 Preparação da matéria-prima

A matéria-prima, logo que recebida no LAOS, foi submetida a processo de secagem em estufa de recirculação (FABBE, Mod. 170) a 70°C por 24 horas, utilizou-se essa temperatura e esse tempo com intuito de não danificar os extrativos e os lipídios contidos na TMD, visto que essa temperatura não danifica esses componentes, os quais possam vim a ser extraídos para futuros trabalhos. Após a secagem foi armazenado em sacos plásticos de polietileno e mantido em temperatura ambiente até sua utilização nos experimentos. Uma amostra deste material foi retirada aleatoriamente para as análises de caracterização da matéria-prima.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

As análises utilizadas para caracterização da matéria-prima foram: Análise imediata, Composição lignocelulósica, Poder calorífico, Análise termogravimétrica (ATG) e Processamento térmico.

3.2.1 Análise imediata da biomassa in natura

Para análise imediata (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo) foram utilizados os métodos descritos conforme NBR 8112 e complementadas pelas normas ASTM D-3175, E871, E872 e D1102.

A análise de umidade foi determinada pelo cálculo da perda de massa em estufa, (QUIMIS, Q314M242), à temperatura de 105°C até peso constante. Esse procedimento foi baseado no método ASTM E871-82.

Para o teor de voláteis foi utilizado o método ASTM E872-82 com adaptação para mufla (QUIMIS, Q-3181424), as amostras foram submetida a uma temperatura de 950°C por um tempo de 6 minutos em cadinho com tampa.

O teor de cinzas foi determinado baseado no método ASTM E1535-93, permanecendo por 6 horas em mufla (QUIMIS, Q-3181424) aquecida a 750°C. A análise de carbono fixo foi determinada por diferença utilizando as análises anteriores de acordo com o método ASTM Standart D3172.

3.2.2 Poder calorífico superior

O poder calorífico superior (PCS) obteve-se por leitura direta num calorímetro isoperibólico (PARR, 6200), padronizado pela norma ASTM D4809 – 13. Aproximadamente 1 g de amostra foi colocado dentro de uma cápsula de combustão (ou cadinho), montada no suporte da bomba de combustão do aparelho, colocando-se um pavio para permitir o contato da resistência do aparelho com a amostra, em seguida, a bomba de combustão foi fechada e carregada com oxigênio a pressão constante de 3 MPa.

Montou-se a bomba de combustão no calorímetro conectando-se os terminais de ignição da bomba aos cabos de ignição do calorímetro. A análise começou com a combustão da amostra e o resultado foi obtido por leitura observada diretamente no equipamento, utilizando unidade de leitura de Mj/kg^{-1} .

3.2.3 Determinação da Celulose, Hemicelulose e Lignina.

A determinação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina foi realizada usando os resultados das análises de Fibra Detergente Ácido (FDA), Fibra detergente Neutro (FDN) e digestão de celulose usando o ácido sulfúrico concentrado.

Os métodos de FDA e FDN descritos respectivamente por Van Soest (1967) e por Van Soest & Wine (1968) são fundamentados na digestão de constituintes orgânicos que acompanham a celulose, hemicelulose e lignina. Por meio de detergente neutro, o conteúdo celular solúvel, constituído de proteínas, gorduras, carboidratos solúveis, pectinas e outros constituintes solúveis em água, é separado da parede celular, que é insolúvel (FDN) e basicamente constituída de celulose, hemicelulose, lignina e proteína lignificada. O método propõe também um detergente ácido a fim de solubilizar a fração solúvel mais hemicelulose, obtendo-se, assim, um resíduo insolúvel, constituído basicamente de lignina e celulose.

Análise de FDA

Utilizou-se amostra de aproximadamente 1 g (triplicata), em pequenos sacos fabricados em tecido TNT, os quais foram submersos em água destilada dentro de um béquer de 500 ml, sendo agitado por 15 minutos para evitar formação de “grumos”. Em seguida as amostras foram retiradas da água e colocadas no suporte do analisador de fibras (TECNAL, TE-149), sendo adicionados 3,0 L de Solução Detergente Ácido, permanecendo por 60 minutos a uma temperatura de 100°C. A solução foi drenada e procedeu-se a lavagem das amostras por quatro vezes com água destilada na temperatura de 100°C por 5 minutos. Em seguida, as amostras foram retiradas e lavadas com etanol P.A em um béquer com agitação manual por 3 minutos. Depois foram lavadas com acetona P.A, colocadas em cadinho de vidro poroso (Gooch) e posteriormente secas em estufa (QUIMIS, Q314M242) a 105°C por 4 horas. Após esse tempo os cadinhos foram acondicionados no dessecador até a temperatura ambiente e pesou-se em balança analítica (SHIMADZU, AUY220), obtendo-se P₁. Continuando, as amostras foram colocadas dentro de frascos de vidro contendo 50 mL de H₂SO₄ a 72% (p/p). Estes foram colocados no bloco digestor (Químis-Q327M242) sob temperatura de 112°C por 30 minutos, sendo agitado vigorosamente a cada 10 minutos. Posteriormente as amostras foram colocadas de volta nos cadinhos, submetidas a três lavagens com água destilada e uma lavagem com etanol PA, depois secas em estufa a 105°C, resfriadas em dessecador e pesadas em balança analítica, obtendo-se P₂. Após esse tempo os cadinhos com as amostras foram submetidos a temperatura de 550°C, por 2 horas, na mufla (QUIMIS, Q-3181424). Depois de resfriadas em dessecador foram pesados, obtendo-se P₃.

Análise de FDN

O procedimento é semelhante ao usado na análise de FDA, sendo que as amostras no suporte do analisador de fibras (TECNAL, TE-149), foram adicionados 3,0 L de Solução Detergente Neutro, permanecendo por 60 minutos a uma temperatura de 100°C. As lavagens, secagem e pesagem foram feitas da mesma forma, obtendo-se P₄. Neste ponto os cadinhos contendo as amostras foram levados à mufla a 550°C por 2 horas depois e depois resfriados em dessecador e pesados, obtendo-se P₅.

Preparação das soluções

As soluções usadas nas análises de FDA e FDN foram preparadas previamente.

Solução Detergente Neutro: pesa-se 18,61g de EDTA dissódico ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) e 6,81g de borato de sódio ($Na_2 B_4 O_7 \cdot 10H_2O$), transfere-se o conteúdo para béquer de 50mL contendo cerca de 300mL de água destilada (H_2O); a mistura é aquecida até a dissolução; adicionam-se 39g de lauril sulfato de sódio ($CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_nOSO_3Na$) e 10mL de trietilenoglicol ($C_6H_{14}O_4$) (solução (a)). Pesam-se 4,56g de fosfato dissódico (Na_2HPO_4) e transfere-se o conteúdo para outro béquer de 500mL, contendo cerca de 300mL de água destilada. Aqueceu-se a solução até a dissolução (solução (b)). Em um balão volumétrico de 1000mL, misturam-se a solução "a" e "b", completando o volume com água destilada e homogeneiza-se suavemente. O pH deve se manter em torno de 6,9 a 7,1. Necessário, o pH é corrigido com solução de ácido clorídrico (HCl) 10% ou solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10%.

Solução Detergente Ácido: Pesa-se 20g de Brometo de cetil trimetilamônio (CTAB), ($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$) adicionados em 1000mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1N. Agitar até a completa dissolução. Solução de H_2SO_4 1N: medir 30mL de H_2SO_4 P.A e transferir para balão volumétrico de 100mL contendo aproximadamente 500mL de água destilada. Esfria-se e completa-se o volume e homogeneizar-se. Corrigir a normalidade, se necessário.

Cálculo dos teores de celulose, hemicelulose e lignina

A FDN e FDA foram calculadas pelas Eq. 5 e 6, respectivamente. O teor de celulose foi calculado pela Eq. 7, o de lignina pela Eq. 8 e o de hemicelulose pela Eq. 9.

$$\text{FDN} = 100 \left[\frac{P_4 - P_5}{m_{aN}} \right] \quad (5)$$

$$\text{FDA} = 100 \left[\frac{P_1 - P_3}{m_{aA}} \right] \quad (6)$$

$$\text{CEL} = 100 \left[\frac{P_1 - P_2}{m_{aA}} \right] \quad (7)$$

$$\text{LIG} = 100 \left[\frac{P_2 - P_3}{m_{aA}} \right] \quad (8)$$

$$\text{HEM} = \text{FDN} - \text{FDA} \quad (9)$$

Onde:

m_{aN} = peso da amostra sob detergente neutro, g.

m_{aA} = peso da amostra sob detergente ácido, g.

P_1 = peso do cadinho contendo amostra e saco após detergente ácido, g.

P_2 = peso do cadinho contendo amostra e saco após digestão em ácido, g.

P_3 = peso do cadinho contendo resíduos minerais após digestão em ácido, g.

P_4 = peso do cadinho contendo amostra e saco após detergente neutro, g.

P_5 = peso do cadinho contendo resíduos minerais após detergente neutro, g.

3.2.4 Análise de TGA

As análises termogravimétricas da matéria-prima foram realizadas usando 20 mg de cada amostra em um aparelho TGA (NETZSCH F1 LIBRA, TG 209). As análises foram realizadas sob atmosfera inerte (gás nitrogênio), a uma razão de aquecimento de 10 °C/min, de 25 a 800 °C, com fluxo de gás de purga de 20 mL/min.

3.3. PROCESSAMENTO TÉRMICO

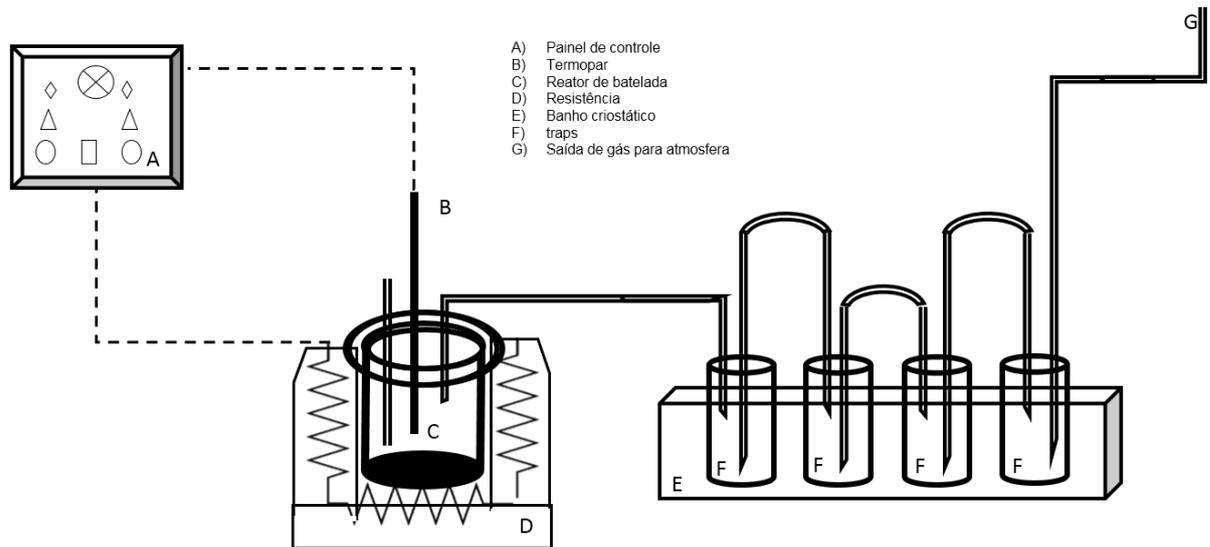
O tempo de operação de cada processamento térmico foi com base nos experimentos realizado por Rabelo, (2016):

- As temperaturas finais dos processamentos térmicos foram de 400, 500, 600 e 700 °C em virtude do perfil de degradação térmica da biomassa;
- A taxa de aquecimento seguiu o padrão de pirólise convencional onde utilizou-se uma taxa de 10 a 20 °C min;
- Não foi usado gás de arraste.

3.3.1 Descrição do equipamento

O equipamento utilizado no processamento térmico é composto por um reator com diâmetro de 7,5 cm e comprimento de 10,0 cm, com capacidade volumétrica de 440 cm³, construído em aço inoxidável com tampa flangeada, contendo oito parafusos e junta de vedação por gaxetas de fibra cerâmica, envolto em uma coleira cerâmica de aquecimento elétrico de 1,5 kW, tendo a temperatura medida e controlada através de sensor tipo K, com *plug swagelok*. As conexões de entrada e saída de gases também são compostas com *plug swagelok*. Todo este conjunto está acomodado em uma câmara de isolamento térmico. Na saída da câmara de isolamento tem-se um sistema de condensação dos gases, constituído de um conjunto de quatro *traps* (tubo de aço inox com diâmetros de 2,5 cm e comprimento de 15 cm), montados em série. Esses *traps* são submersos em água com gelo com temperatura aproximadamente de 6 °C. Neste sistema ocorre a separação das frações líquida (condensáveis) e gasosa (incondensáveis). Os gases incondensáveis são descarregados para a atmosfera. O equipamento dispõe ainda de um quadro elétrico com uma chave geral, alimentação elétrica dos medidores de fluxo e controles de aquecimento do reator. A Figura 5 mostra a imagem do equipamento.

Figura 6 - Vista frontal do equipamento de processamento térmico



Fonte: autor

3.3.2. Procedimento experimental

Para cada experimento utilizou-se cerca de 30 g de matéria-prima no reator, colocou-se o reator dentro da câmara de isolamento térmico e conectou-se linha de saída para o sistema de condensação. Para completar o isolamento da câmara, utilizou-se lã de vidro. Cubos de gelos foram adicionados dentro da caixa do sistema de condensação de gases para baixar a temperatura, a fim de reter o máximo de material condensável. Considerou-se o início do processo quando a temperatura de operação desejada foi atingida. A partir desse momento, mais 30 minutos foram considerados e em seguida o equipamento foi desligado.

Ao final do processamento térmico, a câmara de isolamento foi aberta para aumentar a troca de calor com o meio até que o reator atingisse a temperatura ambiente, esse processo variava de 60 a 240 minutos. Depois de atingida a temperatura ambiente, a massa remanescente de sólido contida dentro do reator era pesada em balança analítica (SHIMADZU, AUY220). O rendimento foi então calculado em termos percentuais com relação à massa de matéria-prima usada.

O conjunto de *traps* era aberto e o líquido contido era colocado em frascos de vidro de 25 cm³, os quais eram pesados em balança analítica (SHIMADZU, AUY220),

obtendo-se assim o rendimento em termos percentuais com relação à massa de matéria-prima usada.

O rendimento em gás foi calculado pela diferença entre a massa da matéria-prima usada e a massa dos produtos, sólido e líquido, obtidos no processamento térmico. Todos os experimentos foram feitos em triplicata.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SÓLIDOS

3.4.1 Análise imediata

Os produtos sólidos obtidos dos experimentos nas condições operacionais estudadas foram submetidos à Análise Imediata (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo) seguindo a metodologia descrita no item 3.2.1.

3.4.2 Composição celulósica

A composição celulósica fora determinada a partir dos teores de celulose, hemicelulose e lignina usando o procedimento descrito no item 3.2.3.

3.4.3 Poder Calorífico superior

Neste procedimento as amostras já carbonizadas seguiram o mesmo processo do item 3.2.2

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

MEV foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV/LSP/LEQ/ITEC/UFGA), sob a voltagem de aceleração de 10kV para cada análise, com intuito de observa-se a estrutura das fibras.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS

3.5.1 Densidade

A densidade do produto líquido foi determinada pelo “Método do picnômetro”.

3.5.2 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática do produto líquido foi analisada com auxílio de viscosímetro Canon Fensk (QUIMIS, Q303SR26), de acordo com ASTM 446, a uma temperatura de 40°C. Para determinar a viscosidade, usou-se o tubo capilar de nº 100. A viscosidade foi calculada pela Eq. 14.

$$\nu = Kt \quad (14)$$

Onde:

K é uma constante, obtida a partir do tamanho do capilar usada, igual a 0,01541 mm²/s² e t é o tempo de residência do óleo dentro do equipamento em s.

3.5.3 pH

Os valores de pH para o produto líquido foram obtidos por leitura direta em pHmetro (Hanna, HI221).

3.5.4 Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez (IA), dado em mg KOH. g⁻¹ do óleo, foi realizada por titulação colorimétrica, baseada na norma ASTM D-664, utilizando solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L padronizada com solução de Biftalato de potássio e utilizando solução alcoólica 1% m/v de fenolftaleína como indicador. Cerca de 2 g de amostra foi pesada e solubilizada em uma mistura 2:1 (v/v) de Éter etílico e Tolueno. O resultado foi calculado conforme Equação 15.

$$IA = \frac{56,1(V_a - V_b)N}{m} \quad (15)$$

Onde:

V_a = volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação da amostra, mL.

V_b = volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação do branco, mL.

N = concentração real do NaOH, mol/L.

m = massa da amostra, g.

3.5.5. Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Os produtos líquidos resultantes das temperaturas de 350,450 e 550°C foram analisados por espectroscopia vibracional sob altas pressões, para determinação dos grupos orgânicos em amostras de bio-óleo. Utilizou-se o equipamento (BRUKER,

VERTEX 70v), com 32 leituras e resolução de 4 cm em célula de diamante, realizado no **Laboratório de Espectroscopia vibracional e altas pressões (PPGF/ICEN/UFPA)**.

3.5.6. Teor de água

O teor de água foi determinado por titulação Karl-Fischer no Laboratório de Caracterização de Biomassa (LACBIO/FEM/ITEC/UFPA), para as temperaturas de 350 e 450°C. Na análise foi utilizado aproximadamente 0,2 g do bio-óleo de cada amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS DA TMD USADA NOS EXPERIMENTOS.

O conhecimento das características físico-químicas da matéria-prima é um fator de extrema importância quando se tem como objetivo realizar o processamento da TMD, com intuito de se obterem produtos com capacidades energéticas elevadas. No caso de processamento termoquímico, as características principais podem ser evidenciadas através da composição química, análise imediata, poder calorífico e análise térmica diferencial (TGA).

4.1.1 Composição lignocelulósica da TMD.

A composição química da TMD em termos de celulose, hemicelulose e lignina, é mostrada no **Quadro 1** em conjunto com resultados de outros autores. Observa-se o teor de celulose na TMD próximo dos valores citados por Singh, (2014) para palha de milho e por Santos (2012) para o bagaço de cana, sendo que os teores de hemicelulose são próximos aos valores encontrados por Garcia (2014) para casca do eucalipto.

Biomassa Lignocelósica	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina	Autor
TMD	42	23	35	Presente trabalho
Dendê	42-65	17,1-33,5	13,2-25,3	Shinoj, <i>et al.</i> , 2011
Talos de pimentões	37,5	28,3	17,3	Garcia <i>et al.</i> , 2014
Palha de milho	38	26	19	Singh <i>et al.</i> , 2014
Bagaço de cana	32-48	30-32	22-25	Santos <i>et al.</i> , 2012
Palha de trigo	30	50	15	Santos <i>et al.</i> , 2012
Espiga de milho	45	35	15	Santos <i>et al.</i> , 2012
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45	Santos <i>et al.</i> , 2012

Quadro 1 - Composição lignocelulósica da TMD e comparação com outros autores

Dentre os componentes majoritários encontrados, a celulose apresentou o maior percentual, acompanhada da lignina e hemicelulose, visto no **Gráfico 2**. A

composição lignocelulósica é capaz de mostrar a capacidade que o material vegetal possui para formar produtos. Isso ocorre devido à quebra das estruturas pelo processamento térmico, formando produtos derivados dos três componentes majoritários, o alto teor de celulose contribuir para o favorecimento da produção de fração aquosa (bio-óleo) e gás.

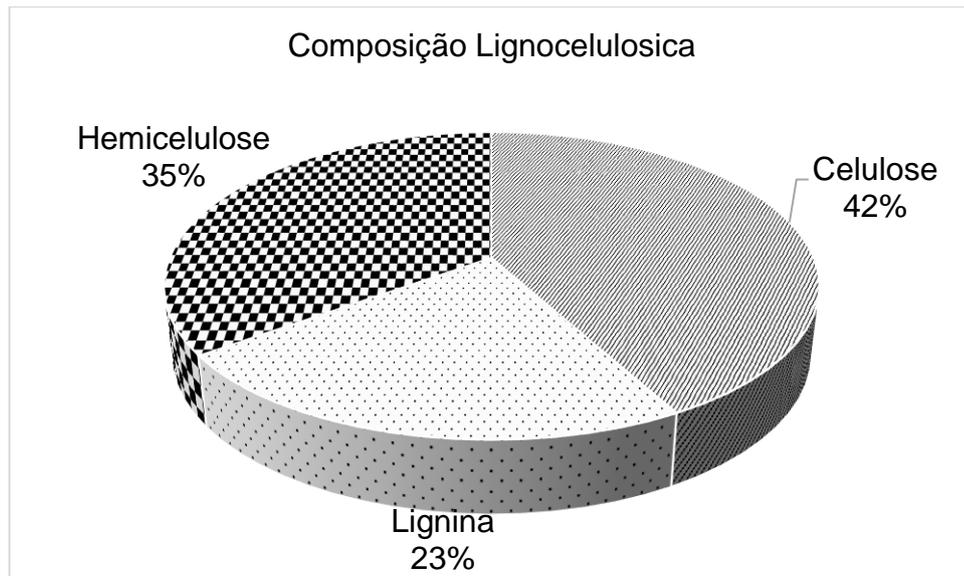


Gráfico 2 - Composição dos componentes majoritários

Comparando os percentuais de celulose, hemicelulose e lignina obtidos neste trabalho para a TMD e comparar com os dados descritos por Shinoj *et al.*, (2011), percebe-se que os valores de celulose e hemicelulose apresentaram-se na faixa obtida pelo autor. No entanto, a lignina apresentou resultado superior, quando comparada ao dendê, talos de pimentões, palha de milho, bagaço de cana, palha de trigo e espiga de milho, entretanto, mas sendo menor quando comparado à fibra de coco. Verificou-se ainda que os resultados para a celulose foram maiores quando comparados aos valores obtidos em talos de pimentões, palha de milho e palha de trigo.

Os estudos de Scheufele, (2012) mostraram que a composição e a proporção dos constituintes dos resíduos lignocelulósicos alteram-se com o tipo do resíduo, assim como fatores relacionados à origem botânica, idade da planta e fatores ambientais. Além do mais, esses teores podem diminuir gradualmente com o tempo

de estocagem, devido à ação dos microrganismos, a incidência de luz e à oxidação, que podem contribuir para a diminuição dos teores de alguns desses componentes.

Os fatos apresentados justificam a importância dos estudos da TMD. Para Gao; Sun; Zhu, (2004) a celulose decompõe-se em uma mistura cujo constituinte majoritário é a levoglucosana, a qual se decompõe em produtos voláteis inflamáveis. A taxa de degradação da biomassa pode ser considerada como a soma da contribuição dos seus principais componentes (celulose, hemiceluloses e lignina).

Os valores obtidos pelas análises Lignocelósica da TMD, comprovar a importância da utilização da mesma no processamento térmico, para aquisição de um alto teor de produto líquido e gás, justificado pelo alto teor de celulose que a TMD apresentou, sendo o mesmo predominante em relação aos demais.

4.1.2 Resultados da análise imediata.

Os resultados das análises imediatas feitas na matéria-prima usada nos experimentos são mostrados no **Quadro 2** em conjunto com dados obtidos por outros autores. Todas as medidas foram feitas em triplicata e os resultados estão representados pela média dos valores obtidos.

Matéria	TA ¹	MV ²	CZ ³	CF ⁴	Autor
TMD	2,64±1,03	84,42±0,93	3,35±0,41	9,58±0,79	Presente trabalho
Cacho de Dendê	7,95	83,86	5,36	10,35	Sulaiman & Abdullah, 2011
TMD	7,92	71,84	4,28	16,00	Razuan <i>et al.</i> , 2011
Bagaço de cana	4,42	81,66	5,10	8,82	Ortiz <i>et al.</i> , 2013
Pinho	-	81,85	2,14	16,01	Nsaful <i>et al.</i> , 2015
Bambu	-	76,11	2,44	21,45	Nsaful <i>et al.</i> , 2015
Palha de milho	-	75,3	7,85	16,85	Nsaful <i>et al.</i> , 2015
Rejeitados de resíduos urbanos	8,69	69,76	10,78	10,78	Prasityousil & Muenjina, 2016
Serragem	6,74	67,43	6,12	19,71	Prasityousil & Muenjina, 2016

¹ Teor de água; ² Matéria volátil; ³ cinzas; ⁴ carbono fixo

Quadro 2 - Resultados da análise imediata (%) confrontados com outros autores

A título de ilustração, estes resultados são mostrados no **Gráfico 3**, aonde se destaca a predominância de matéria volátil em torno de 85%, mostrando também um teor de carbono fixo em torno de 10%, sendo compatível com alguns materiais lignocelulósicos presente no quadro 2.

Maiores quantidades de matéria volátil melhoram a ignição da biomassa no processo de combustão. Porém, esta característica é uma propriedade favorável para sua aplicação em processos de conversão termoquímicas como pirólise e gaseificação.

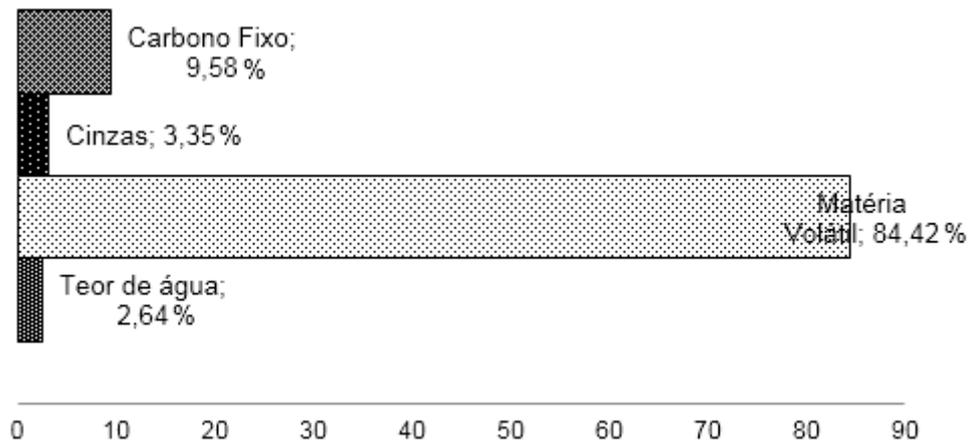


Gráfico 3 - Análise imediata da TMD

O teor de água está menor em relação aos valores citados na literatura, esse valor é justificado pelo pré-tratamento de secagem de 72 horas a uma temperatura de 70°C, o qual foi submetida a TMD. Esta secagem branda por um tempo prolongado deve ter favorecido a retirada de água sem o fechamento de poros do material.

O teor de carbono fixo encontrado na TMD foi menor em relação aos outros autores, mas esse valor varia entre diferentes espécies de plantas que compõem a bioflora.

O teor de cinzas encontrado para a TMD na análise imediata está coerente com o nível esperado para materiais vegetais, sendo inferior de 5%, os quais são compatíveis com os valores reportados por Razuan *et al.*, (2011) e Nsaful *et al.*, (2015). Para Brand & Klautau, (2008), as cinzas são consideradas material abrasivo, podendo causar problemas de corrosão em equipamentos metálicos, além de interferir

no poder calorífico, provocando a perda de energia ou prejudicar a transferência de calor.

A análise imediata da TMD demonstrou um alto teor de matéria volátil, apontando a TMD como uma excelente matéria-prima para ser usada no processamento térmico para obtenção de produtos mais energéticos.

4.1.3 Resultados da Análise Térmica Diferencial (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é um método de alta precisão para o estudo de pirólise a baixas razões de aquecimento, sob condições bem definidas na cinética. Ela pode fornecer informações sobre a cinética dos processos da reação.

No **Gráfico 4** são apresentadas as curvas resultantes da TGA realizada na TMD a uma razão de aquecimento de 10 °C/min, conforme descrito no item 3.2.4, mostrando a curva de perda de massa, TG (%) X T (°C), gerada pelo analisador térmico e a respectiva curva da derivada de TG pela temperatura, denominada DTG. Os pontos de mínimo observados nesta curva indicam as temperaturas de máxima volatilidade de cada constituinte, isto é, aquelas em que o fenômeno térmico de degradação ocorre com maior taxa de perda de massa.

Percebe-se que a curva DTG apresenta três picos. O primeiro pico ocorre entre 0-100°C e é associado à perda de água; o segundo está entre 180-280°C correspondendo da degradação da hemicelulose, e o terceiro, associado à degradação da celulose, na faixa de 280-350°C. Como a lignina se degrada em uma ampla faixa de 150°C até temperaturas mais altas do que 800°C não é mostrado nenhum pico referente à taxa máxima de degradação da lignina.

A TG indica uma perda de massa durante o processamento térmico da TMD, principalmente de dois componentes majoritários, hemicelulose e celulose, com a elevação da temperatura, a lignina apresenta uma perda parcial durante o processo, mostrando-se mais resistente do que os demais componentes majoritários.

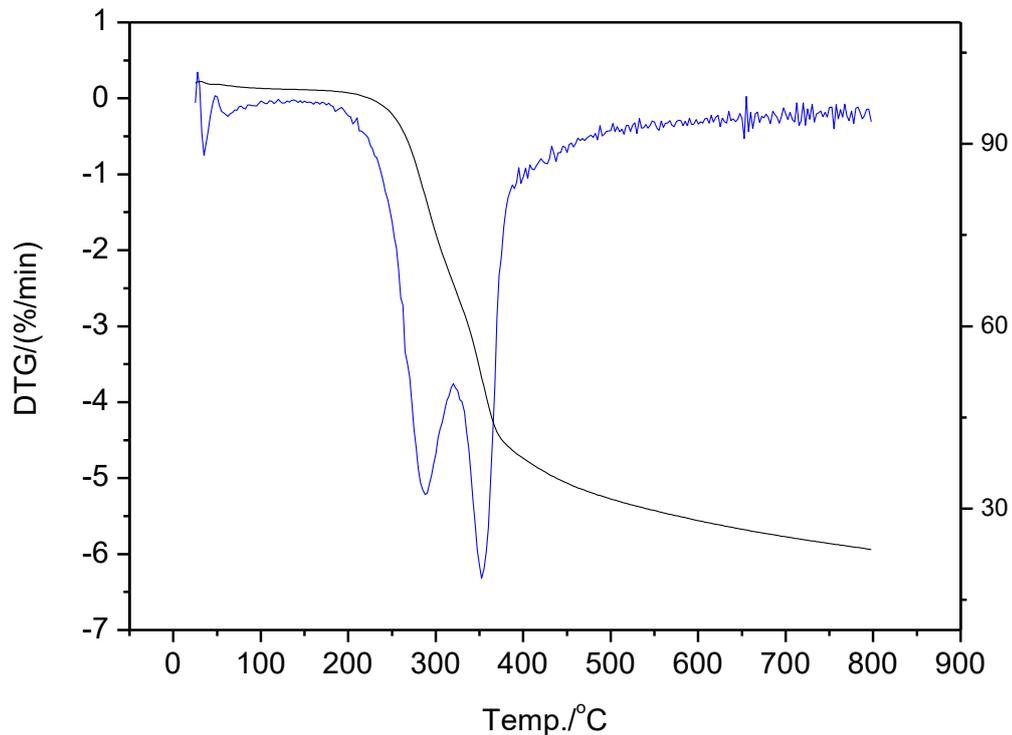


Gráfico 4 - Mostra análise termogravimétrica para TMD com taxa de aquecimento de 10°C/min

Esta interpretação, entretanto, não é consenso na literatura. Segundo Shen *et al.*, (2009) o processo de decomposição térmica sob atmosfera oxidativa é dividida em dois estágios. O primeiro é considerado ser a volatilização dos principais constituintes da biomassa e o segundo é a combustão das partículas sólidas formadas no primeiro estágio. Porém, o material que tem maior teor de lignina produz resíduos de carvão, aumentando a faixa de temperatura do segundo estágio.

Os estágios de perda de massa relativos às amostras estão diretamente relacionados à degradação térmica da hemicelulose, celulose e lignina, que constituem a biomassa lignocelulósica. A hemicelulose, devido ao seu caráter fortemente amorfo, decompõe-se em uma faixa de temperatura de 200 a 260°C, a celulose degrada-se entre 240 e 260°C e a lignina, que apresenta uma estrutura altamente aromática e polimerizada, decompõe-se termicamente em uma faixa de temperatura mais alta, de 280 a 460°C (YAO, 2008).

Comparando-se com o trabalho de Elyounssi *et al.*, (2010), com madeira de eucalipto, o autor relata a decomposição da hemicelulose nas temperaturas em torno de 200 a 300 °C. A celulose apresenta a maior faixa de decomposição nas temperaturas de 300 a 400°C e a lignina começa a se decompor na mesma faixa da hemicelulose, mas, uma menor fração se decompõe a temperatura menor do que 400°C e se estendendo por elevadas temperaturas.

Para Thomsen *et al.*, (2011), a hemicelulose e celulose são os constituintes de biomassa que dão origem aos voláteis formados na pirólise, enquanto que a lignina é responsável pela formação de “bio-carvão”.

4.1.3 Resultados da MEV e EDS da TMD

A utilização do MEV na fibra bruta demonstra as principais características que as fibras apresentam antes de passar pelo processamento termico. Essa análise mostra os principais elementos que compoem a matéria e a estrutura apresentada pela fibra.

A **Figura 7** mostra imagens da MEV feita para a TMD em três ampliações de 80, 300 e 800 X. A utilização das três ampliações é para buscar o máximo de detalhes que o MEV pode fornecer.

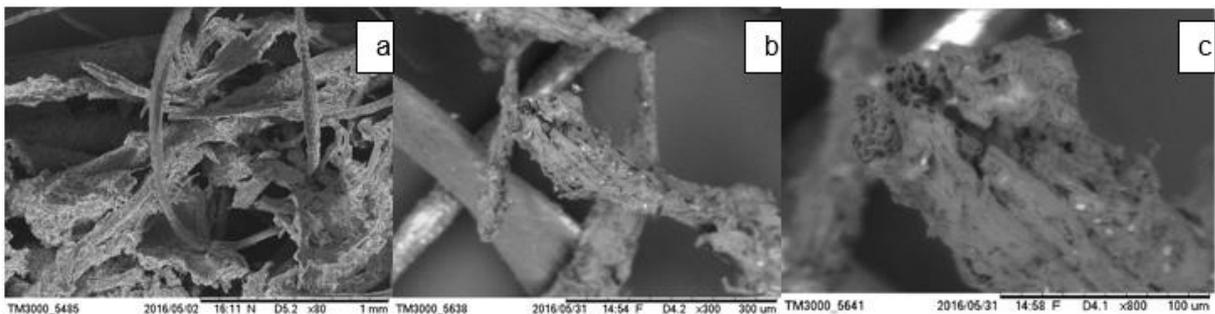


Figura 7 - Imagem da MEV com ampliações de a) 80, b) 300 e c) 800X para a TMD

Atráves das imagens observa-se as fibras alongadas que compoe a TMD, as quais formam feixes de fribras solidas, mostrando também ao longo das fibras algumas cavidades ou poros rodeados por materiais celulares e componentes refratários não identificados pela MEV.

4.1.4 PCS da TMD

O poder calorífico é uma importante propriedade a ser observada na biomassa, pois representa a sua capacidade de produzir energia. Na **Tabela 2** é apresentado o PCS da TMD usada nos experimentos, confrontando dados da literatura. O resultado obtido para o poder calorífico apresenta-se maior se comparados com as das matérias-primas mencionadas e, como está no nível de madeiras energéticas, já vêm sendo utilizada como combustível sólido na combustão direta em caldeiras. No entanto, pode-se explorar mais esse material através do processamento térmico para a produção de produtos mais versáteis e de maior potencial energético, como combustível líquido e gasoso, agregando-lhe maior valor energético.

Tabela 2 - Comparação do PCS com dados da literatura

Matéria	PCS (MJ/kg)	Autor
TMD	22,05 ± 0,39	Presente trabalho
TMD	18,67 - 28	Razuan <i>et al.</i> , 2011
Bagaço de cana	18,89	Protásio <i>et al.</i> , 2012
Casca de arroz	16,176	Protásio <i>et al.</i> , 2012
Serragem	14,34	Prasityousil & Muenjina, 2016

4.2 PROCESSAMENTO TÉRMICO

No processamento térmico, o tempo e a temperatura são as principais variáveis que influenciam na operação, proporcionando a produção de vários produtos como gás, líquido e sólido. Esses produtos provenientes do processamento térmico apresentam valor energético mais alto do que a própria matéria inicial.

Foram realizados experimentos nas temperaturas de 150, 250, 350, 450 e 550°C. O tempo de processamento foi de 30 minutos, mas houve um tempo inicial de cerca de 10 minutos para o reator térmico atingir esta temperatura. No final foram calculados os rendimentos dos produtos sólido, líquido e gasoso, com base na massa de matéria-prima usada.

No **Gráfico 5** mostra-se a configuração dos produtos obtidos nas temperaturas usadas no processamento térmico. Observa-se que o rendimento em produtos sólidos diminui com o aumento de temperatura, enquanto a produção de líquido e gás aumenta com o aumento da temperatura. Esse fenômeno ocorre devido a taxa de conversão aumentar com o aumento da temperatura para a formar os produtos líquidos e gás.

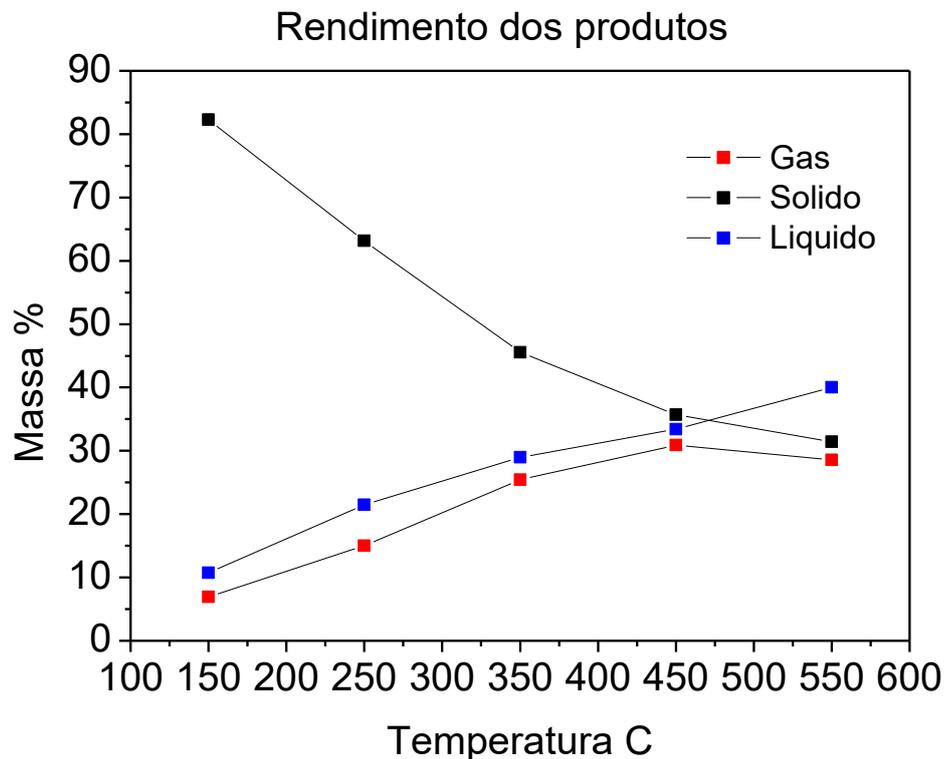


Gráfico 5 - Rendimento dos produtos obtidos no processamento térmico da TMD

As temperaturas utilizadas nos experimentos para a TMD se demonstraram propícias para produção de líquido, conseqüentemente formando maior teor de “bio-óleo”. Para Qu *et al.*, (2011), a liberação da matéria volátil começa rapidamente com o aumento da temperatura, produzindo um rendimento máximo de bio-óleo, em seguida diminui mesmo com o aumento da temperatura. O autor diz que: quando a temperatura é baixa, a matéria volátil evapora-se lentamente e a reação de carbonização domina. Em seu trabalho realizado com faixas de temperaturas que variaram de 350 a 650°C, os rendimentos máximos para produção de bio-óleo ocorreram nas temperaturas de 400,450 e 500°C.

Segundo Kan *et al.*, (2016), o rendimento de bio-óleo alcança os maiores teores nas temperaturas a 400 e 550°C, e após essas temperaturas o rendimento diminuiu. Segundo Li *et al.*, (2007), nas temperaturas maiores que 600°C, o produto líquido é convertido em gás, devido às reações de cisão secundárias dominantes. Para Akhtar, N.S. Amin (2012), as frações polares, alifáticos e aromáticos nos bio-óleos melhoram com o aumento das temperaturas 300-500°C e 600-800°C.

4.2.1 Análises do Produto Líquido

Visando determinar as características físicas e químicas dos produtos líquidos obtidos nos experimentos, foram realizadas as análises do índice de acidez, viscosidade, densidade e pH. Os resultados são mostrados na **Tabela 3**, observam-se as variações destas características com a temperatura de processamento.

Tabela 3 - Características dos produtos líquidos

Temperatura	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Viscosidade (mm ² /s)	Densidade (kg/m ³)	pH
150°C	9,05±0,52	1,00±0,21	1163±0,81	2,30±0,12
250°C	11,85±0,48	1,15±0,12	1164±0,02	2,50±0,41
350°C	11,5±0,71	1,48±0,16	1163±0,73	2,89±0,08
450°C	14,38±0,39	1,80±0,07	1165±0,06	2,76±1,02
550°C	16,02±0,47	1,94±0,10	1165±0,02	3,48±0,32

Os valores do I.A. aumentaram com a elevação da temperatura de processamento. Maior temperatura maior são os números de compostos que são liberados, acarretando neste caso o aumento do I.A., mas observa-se que a o I.A se comportou de fora inesperada para as temperaturas de 250 e 350°C, pois a média de suas viscosidades foram próximas, assim pode supor que outros fatores além da temperatura pode estar influenciando no I.A. Almeida, (2008) encontrou índice de acidez de 67,2 mg KOH/g para o bio-óleo proveniente da palha da cana-de-açúcar em temperatura de 500°C, justificando este valor elevado com a quantidade de amina decomposta ser diretamente relacionada à acidez de Brönsted.

A viscosidade apresentou valores inferiores à dos combustíveis para motores de combustão regulamentados pela ANP (Agencia Nacional de Petróleo), 3 a 6 mm²/s 40°C para o biodiesel e 2 a 5 mm²/s 40°C para o diesel, mas na faixa dos valores encontrados por Abnisa *et al.*, (2013). Observou-se, no entanto, um aumento da viscosidade do produto líquido com a temperatura de processamento, justificado pelo craqueamento da matéria e à formação de quantidades de alcatrão, e outros compostos formados no processo.

Abnisa *et al.*, (2013) obteve-se resultados para viscosidade cinemática de bio-óleo em pirólise com temperatura de 550°C, correspondendo: 1,99; 1,88 e 1,75 (mm²/s) para tronco, caule e folhas de dendezeiro respectivamente. Variando a temperatura de pirólise entre 280 a 500°C para casca da amêndoa, cacho sem fruto e TMD, obtive-se os seguintes resultados de 1,9, 1,7 e 1,5, (mm²/s).

Os resultados encontrados por Abnisa *et al.*, (2013) para tronco, caule e folhas de dendezeiro se mostram equivalentes aos resultados obtidos no processamento térmico para as temperaturas de 350, 450 e 550°C, mas os valores das viscosidades obtidas nas temperaturas de 150 e 250°C foram menores, esses valores podem atribui-se à falta de ocorrências de grandes cisões no processamento, fazendo com que não houvesse liberação significativa dos componentes da matéria-prima.

Os valores de densidade foram maiores do que a do biodiesel (820 a 880 kg/m³) e diesel (853 kg/m³) estabelecido pela ANP, os dados obtidos no processamento térmico não foram influência diretamente pela temperatura do processo. Mullen *et al.*, (2010) encontrou para bio-óleo proveniente da pirolise com espiga de milho e palha de milho, respectivamente, 1177 e 1245 kg/m, valores equivalentes aos do produto líquido obtido neste trabalho.

Os resultados encontrados para o pH são compatíveis com os da literatura. Para palha da cana-de-açúcar, Almeida (2008) encontrou teor de pH de 3,2 a 700°C, e para cachos vazios de dendê, Mantilla (2014) encontrou 3,94 a 540°C.

Apesar dos dados estarem de acordo com os encontrados na literatura, mas a utilização de produto nesses teores de pH é prejudicial para estrutura metálica dos motores, podendo trazer vários problemas graves de manutenção. Nota que, as temperaturas mais baixas demonstram um pH mais ácido, devido à liberação do

hidrogênio, com as quebras das moléculas da água, porém, esse é um fator que precisa ser melhor investigado.

4.2.2 Características de uma Fração do Produto Líquido

Os produtos líquidos obtidos nas temperaturas de 350, 450 e 550°C, quando submetidos a uma temperatura de aproximadamente 5°C formaram duas fases, tendo-se cerca de 30% de produto sólido de cor escura e 70% de produto líquido incolor, aparentando ser uma fase aquosa. A fração mais escura, que aparenta ser orgânica, foi submetida à análise de PCS, teor de água e espectroscopia em infravermelho. As temperaturas de 150°C e 250°C, não foram possíveis obter duas fases de líquidos e nem o PCS.

Os resultados da análise de PCS são mostrados no **Gráfico 6**. Observa-se os valores encontrados, são superiores aos da matéria-prima relatada anterior, esses valores estão relacionados às altas temperaturas de operação. Mantilla *et al.*, (2014) encontrou valores parecidos para o líquido proveniente do cacho de dendê (34,91MJ/kg) e valores menores (25,22 MJ/kg) para o líquido proveniente bagaço de cana de açúcar a 540°C e 560°C, respectivamente.

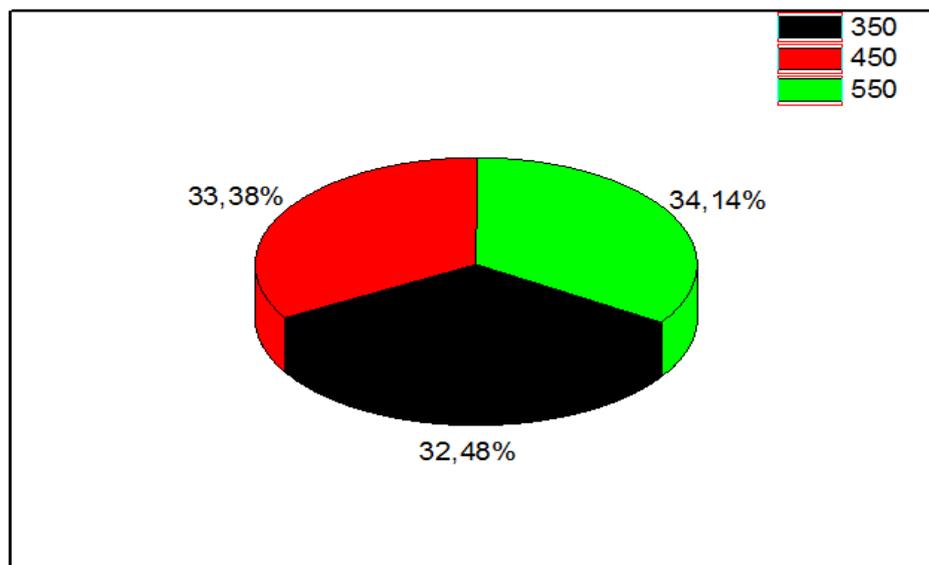


Gráfico 6 - Valores do PCS obtidos na fração dos produtos líquidos

Pelos resultados observados na fração líquida, o maior valor energético corresponde a maior temperatura empregada no processamento térmico. O teor de água medido pelo titulador Karl Fisher, obteve-se valores de 5,57 e 3,93 ppm para as temperaturas de 350 e 450°C respectivamente. Visto que o teor de água influencia negativamente no poder calorífico, com isso pode-se justificar o maior PCS para a temperatura de 450°C em relação à temperatura de 350°C, infelizmente não foi possível a realização do teor de água do líquido proveniente da temperatura de 550°C. No entanto essa fração do produto líquido se demonstrou-se com grande capacidade energética, podendo ser uma alternativa viável para a produção de combustível líquido oriundo da biomassa. Além da característica energética a apresenta uma composição heterogênea e rica em compostos orgânicos, outro benéfico é o nível de poluição relativamente baixo se comparado com os combustíveis de origem fósseis, ou seja, menos prejudicial ao meio ambiente.

Através da análise do infravermelho foi possível averiguar compostos relacionados com os comprimentos de ondas, tais como: amins secundárias; hidrocarbonetos alifáticos; grupo de cetonas; grupos éteres; grupo etila. Os espectrogramas resultantes são mostrados nos Gráficos 7, 8 e 9. O espectrograma no **Gráfico 7** apresentou o maior pico corresponde ao comprimento de onda de 2.927 e o menores próximo de 600 cm^{-1} . Esses comportamentos são encontrados nos gráficos 8 e 9, correspondendo as temperaturas 350, 450 e 550°C.

Os picos que compõem os gráficos estão associados aos comprimentos de ondas, observa-se que os picos são similares. O primeiro pico está associado as amins secundárias (NH), correspondendo ao comprimento de onda de 3.400 a 3.100 cm^{-1} , os picos correspondentes ao comprimento de onda de 2.960 a 2.865 cm^{-1} , caracteriza-se por hidrocarbonetos alifáticos (C-H), os picos entre 1.720 a 1.700 cm^{-1} corresponde ao grupo de cetonas (cetonas acíclicas); os picos entre 1.275 a 1.020 cm^{-1} correspondem os grupos éteres e os picos entre 790 a 730 cm^{-1} estão na faixa dos grupos de etila.

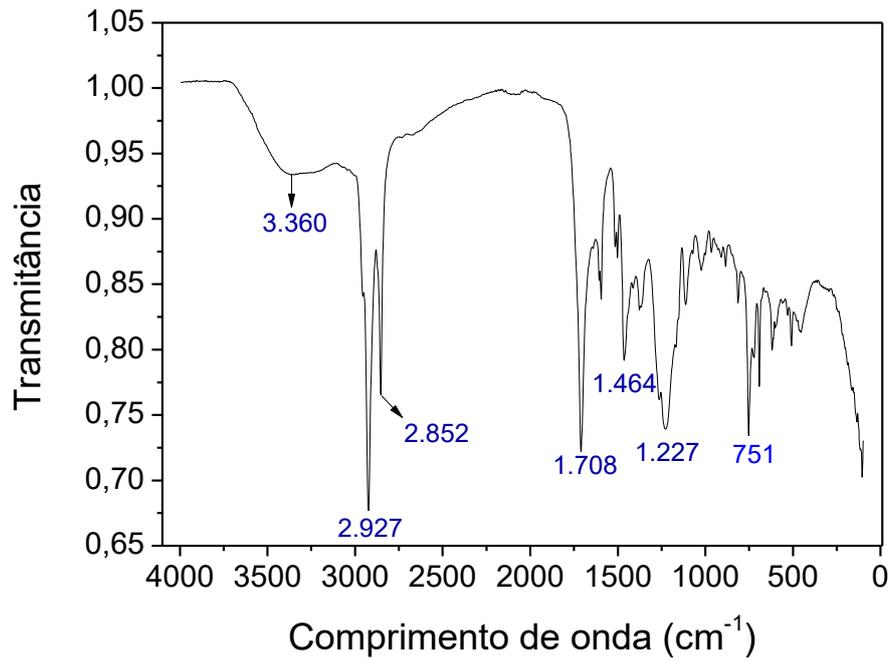


Gráfico 7 - Espectrograma do líquido escuro da temperatura de 350°C

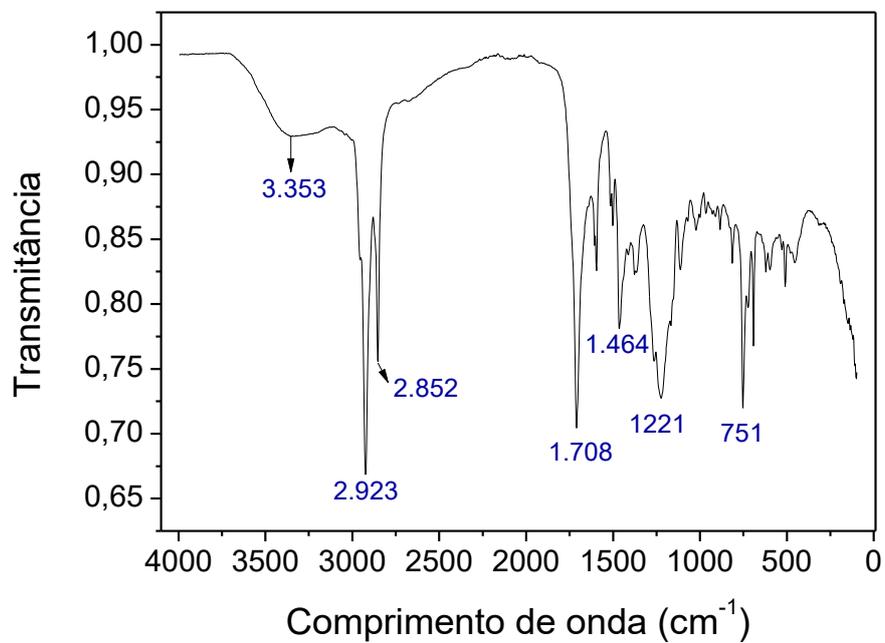


Gráfico 8 - Espectrograma do líquido escuro da temperatura de 450°C

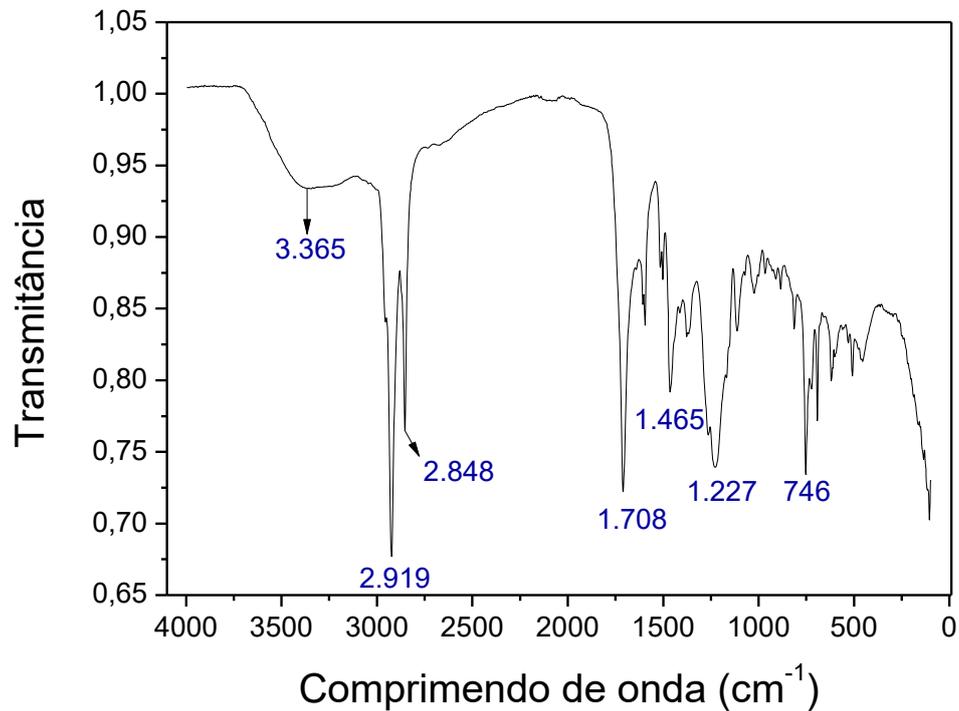


Gráfico 9 - Espectrograma do líquido escuro da temperatura de 550°C

Os produtos líquidos formados durante o processamento térmico mostram uma similaridade na composição para as diferentes temperaturas de processamento, todavia a semelhança deve ser porque a matéria-prima apresentar a mesma origem vegetal. Os gráficos apresentam comportamentos similares para as diferentes temperaturas, contudo os espectros não se diferiram em relação os principais comprimentos de ondas presentes, podendo ser justificados pelas formações dos grupos orgânicos principais ainda ter sido concluída.

4.2.3 Análises do Produto Sólido

As características físicas e químicas dos produtos sólidos obtidos nos experimentos realizados nas temperaturas de 150 – 550°C foram determinadas através da análise imediata, PCS, MEV e EDS. Os resultados são mostrados sequencialmente no **Gráfico 10**, **Tabela 4**, **Figuras 7-9** e **Tabela 5**, aonde se comparam os resultados obtidos com os resultados relatados pela literatura para as diferentes temperaturas de processamento.

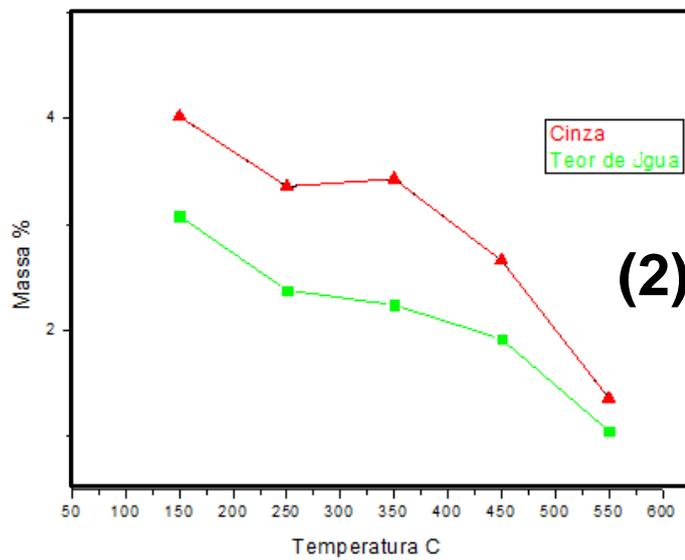
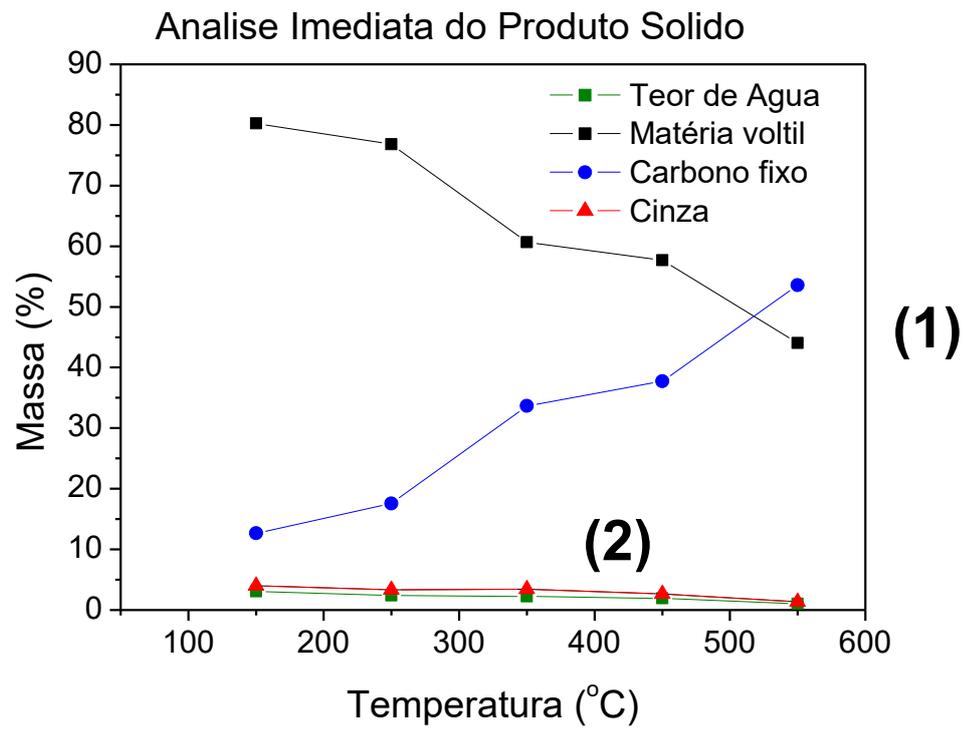


Gráfico 10 - Resultado da análise imediata

No **Gráfico 10** é mostrado o resultado da análise imediata, observa-se a influência da temperatura na liberação da matéria volátil com o consequente aumento do teor de carbono fixo.

Os resultados da análise imediata mostram que quanto maior a temperatura menor é o teor de material volátil, ocorrendo uma inversão do teor de matéria volátil e do teor de carbono fixo entre a temperatura de 450 e 550°C. Nessas condições de temperatura a matéria se mostrou mais energética, sendo comprovada com o valor máximo obtido no PCS. Portanto para se produzir um produto sólido a ser explorado como matéria energética, o processamento térmico da TMD precisa ser realizado a temperaturas entre 450 e 550°C.

Comportamento similar foi observado por Tingting Qu (2011) usando as faixas de temperaturas de 350 a 650°C. A justificativa usada pelo autor é que com o aumento da temperatura a liberação da matéria volátil é reduzida passando a prevalecer as reações de carbonização nas temperaturas mais altas.

Tabela 4 - Resultado e comparação do poder calorífico superior

Matéria-prima	Poder calorífico (MJ/kg)	Autores
PPT ² (150°C)	23,3	Presente trabalho
PPT (250°C)	29,15	Presente trabalho
PPT (350°C)	30,71	Presente trabalho
PPT (450°C)	32,49	Presente trabalho
PPT (550°C)	30,47	Presente trabalho
Carvão vegetal	28,47	Gavronski, 2007
Carvão metalúrgico	33,159	Gavronski, 2007

Os valores encontrados para o PCS variaram de 23,3 a 32,49 MJ/kg para a faixa de temperatura usada. Observa-se um aumento do PCS acentuado da 150°C

² Produto do Processamento térmico

para 250°C, mantendo-se este patamar com uma leve elevação até 450°C, a partir dessa última temperatura citado o PCS começa a decrescer, tendo-se um valor menor a temperatura de 550°C, ilustrado no gráfico 11. Comparando os valores encontrados neste estudo com os valores mencionado por Gavronski (2007) observam-se os valores de PCS nas temperaturas de 350, 450 e 550°C são maiores do que o encontrado para o carvão vegetal, e é comparável até ao carvão metalúrgico, que provem de fonte mineral, sendo um combustível tradicional.

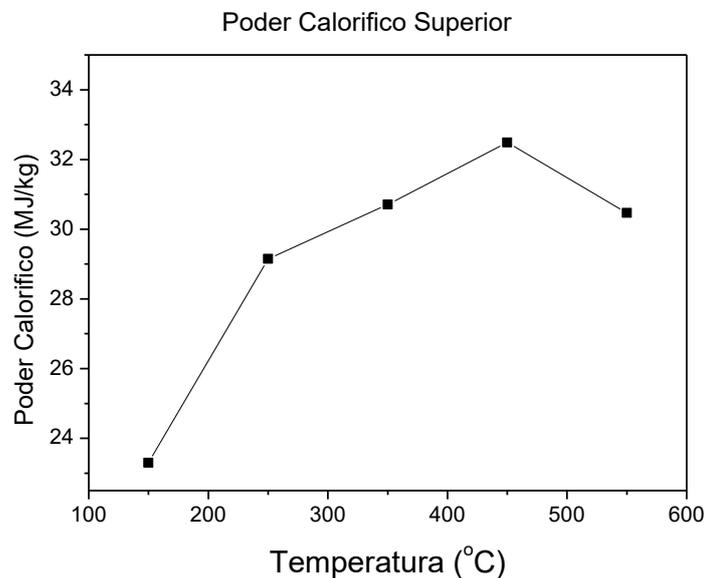


Gráfico 11 - Poder calorifico superior do sólido nas temperaturas de processamento

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para os produtos sólidos, resultante do processamento termoquímico nas temperaturas de 350, 450 e 550 °C. As figuras 8, 9 e 10 mostram às imagens com ampliação de 80; 300 e 800 vezes como resultado da MEV.

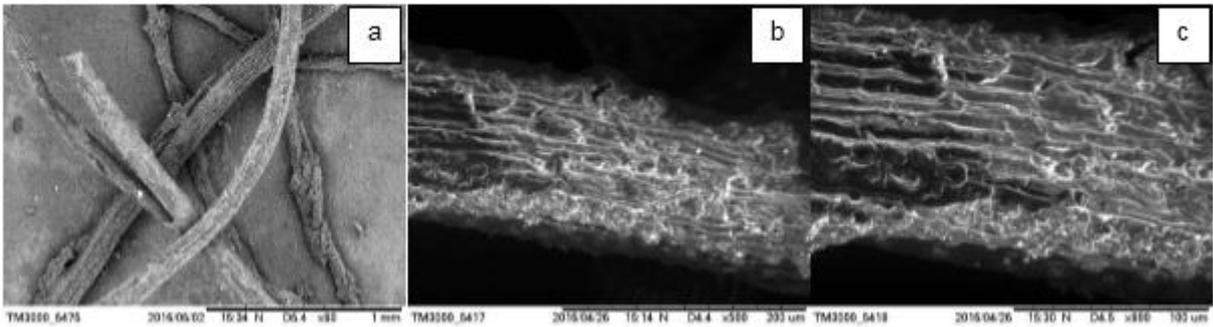


Figura 8 - Corresponde à temperatura de 350°C, com amplificação de 80; 300 e 800X

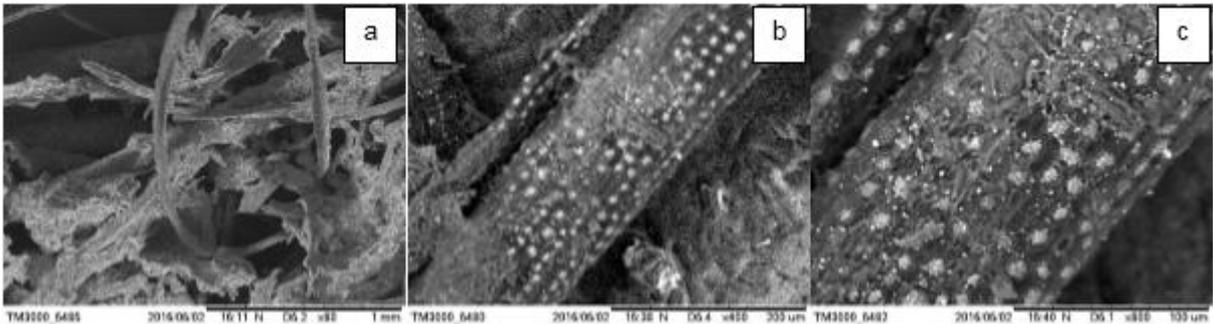


Figura 9 - Corresponde à temperatura de 450°C, com amplificação de 80; 300 e 800X

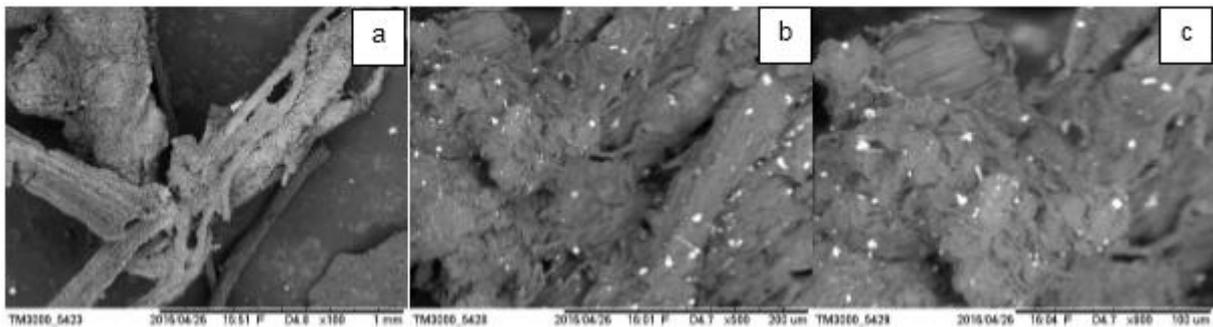


Figura 10 - Corresponde à temperatura de 550°C, com amplificação de 80; 300 e 800X

Observam-se as estruturas físicas da TMD após o processamento termico, e comparadas com às da TMD (**Figura 6**), visivelmente essas estruturas estão parcalmente degradadas, justificada pela elevação da temperatura do processamento termoquímico, haja visto, que maior a temperatura mais degrada às fibras se mostram, no entanto é possível a visualização de alguns compostos celulares formando os

feixes de fibras, destacando-se os poros rodeados por materiais celulares não identificados, podendo ser possíveis contaminantes. Estas cavidades ou poros apresentaram-se com uma abertura maior na superfície da TMD (**Figura 6**). Comportamento semelhante foi relatado por Cetin *et al.*, (2005) na produção de carvão de pinheiro.

Para Hossain *et al.*, (2016) observando a pirólise da fibra de palmeira *inatura* a 500 °C observou-se que os poros naturais permitem as partículas da fibra liberarem os materiais voláteis, facilmente durante o processo, apresentando certa deformação estrutural do carvão vegetal resultante. O trabalho realizado por Yunus, (2012) com TMD, foi observado depósitos de sílica incrustados nos poros ao longo das fibras.

Estas análises mostram o desempenho do reator termico na degradação das fibras, pelas as Imagens do MEV o reator não opera de forma homogênea, pois muitas fibras não foram degradadas uniformemente. Tal fator pode ser justificado por ser um reator de leito fixo e o aquecimento ser por condução, com isso conclui-se que a temperatura não chegou igualmente para todo o tubo fibrila, ou fator pode está relacionado com a natureza do material, a qual apresenta certa heterogeneidade.

4.3 COMPORTAMENTO DA COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DOS PRODUTOS SÓLIDOS PROVENIENTE DO PROCESSAMENTO TÉRMICO

No processamento térmico de biomassa lignocelulósica, a decomposição de hemicelulose ocorre por volta de 250 e 350°C, seguida pela decomposição da celulose, ocorrendo entre 325 e 400°C, tendo como principal componente presente no produto levoglucosano (RICHARDS; STEFANIDIS, 2014). A lignina, componente mais estável, a degradação ocorre em maiores faixas de temperaturas, 300-550°C (ELBABA; WILLIAMS, 2013).

O **Gráfico 12** mostra os teores da matéria lignocelulósica proveniente do processamento térmico para as cinco temperaturas diferentes. Através das análises lignocelósicas para os produtos, observa-se o grau de degradação dos componentes majoritários celulose, hemicelulose e lignina, para o produto sólido oriundo do processamento térmico nas faixas de 150, 250, 350, 450 e 550°C.

Observar-se a maior taxa de degradação da hemicelulose e da celulose ocorrendo nas temperaturas de até 250°C. Após essa temperatura o produto é constituído principalmente de lignina. A lignina apresenta uma ampla faixa de degradação, conforme citado por Williams & Besler, (1996). Richards & Stefanidis (2014) mostram a degradação da hemicelulose na faixa de 250 a 350°C e a celulose entre 325 e 400°C. Para o produto resultante do processamento da TMD a lignina se mostrou resistente em uma ampla faixa, iniciando sua degradação na faixa de 150°C, e se estendendo até as temperaturas maiores que 550°C.

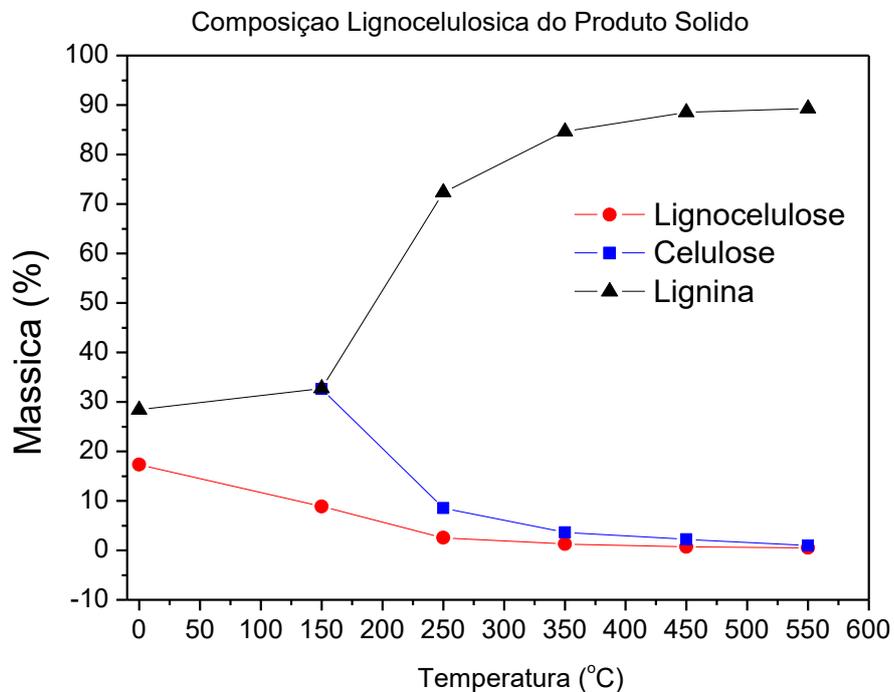


Gráfico 12 - Análise da matéria lignocelulósica do produto sólido

Comparando-se com os resultados da TGA obtidos para a TMD, observa-se que os valores estão próximos. Na TGA observa-se só a temperatura ideal para a degradação de dois componentes da matéria lignocelulósica (hemicelulose e celulose) em duas faixas de temperatura. No processamento térmico observa-se a degradação da matéria ao longo das temperaturas estabelecidas no processo. Mas nenhuma das temperaturas estabelecidas mostra o ponto de degradação da lignina.

CONCLUSÃO

A TMD usada como matéria prima tem uma constituição lignocelulósica equilibrada em seus constituintes, com 42% de celulose, 23% de hemicelulose e 35% de lignina, com característica apropriada para fracionamento termoquímico, pois apresentou cerca de 85% de matéria volátil, aproximadamente 10% de carbono fixo e menos de 3,5% de resíduo mineral fixo. Isto é comprovado pela ATG que mostrou uma perda de massa de cerca de 50% entre as temperaturas de 250 e 350°C, faixa de degradação da celulose e hemicelulose.

O processamento termoquímico apresentou frações equivalentes de produtos sólido, líquido e gasoso nas temperaturas de 450 e 550°C, tendo-se a prevalência de produto sólido nas temperaturas mais baixas (250 e 350°C). Entretanto, todos os produtos sólidos apresentaram em sua constituição quantidades quase nulas de celulose e hemicelulose, indicando que estes constituintes são degradados rapidamente a partir da temperatura de processamento de 250°C.

Os produtos sólidos dos processos termoquímicos mostraram um aumento significativo nos valores de carbono fixo e poder calorífico, evidenciando assim a viabilidade de utilização dos mesmos como coque siderúrgico, carvão ativado ou carvão vegetal para a produção de energia.

Os produtos líquidos obtidos nos experimentos realizados, apesar de representar em rendimento cerca de 30% da massa da matéria prima, possuem uma fração aquosa e uma fração oleosa, sendo esta constituída de muitos compostos químicos que podem ser utilizados como combustíveis ou tratados e utilizados como matéria-prima para a síntese de outros produtos. Os principais constituintes detectados pela espectroscopia de infravermelho são hidrocarbonetos alifáticos e cetonas cíclicas, compostos ricos em carbono e hidrogênio.

De maneira geral pode-se afirmar que a transformação termoquímica da TMD por meio do processamento térmico se mostrou viável para a geração de produtos como o carvão vegetal e bio-óleo, sendo, portanto, uma alternativa para a preservação do meio ambiente devido à reutilização de matérias lignocelulósicas para a produção de biocombustíveis.

REFERENCIAS

- ABNISA, F.; ARAMI-NIYA, A.; DAUD, W. M. A. W.; SAHU, J. N. Characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of palm oil wastes. **BioEnergy Res** v.6, p.830–840, 2013.
- AGAR; D.; WIHERSAARI, M. Bio-coal, torrefied lignocellulosic resources e Key properties for its use in co-firing with fossil coal e Their status, **Biomass and Bioenergy**, v.44 p.1 0 7 -1 1 1, 2012.
- AKHTAR, J.N.S.; AMIN. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis, **Renew Sustain Energy Rev**, v. 16, p. 5101–5109, 2012.
- ALÉ, R.; KOTILAINEN, R.; ZAMAN, A. Thermochemical Behavior of Norway Spruce (*Picea abies*) at 180-225 °C. **Wood Science and Technology**, Nova York, v. 36, n.1, p. 71-163, 2002.
- AMUTIO, M.G.; LOPEZ, R.; AGUADO, J.; BILBAO, M.; OLAZAR. Biomassa de Pirólise de oxidativo do flash: Operação autotérmica, OS rendimentos e como Propriedades do Produto **Energéticos Combustíveis**, v. 26, p. 1353-1362, 2012.
- ANP. Boletim Mensal do Biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=46649>>. Acessado em 20/04/16.
- ANURADHA JABASINGH, S.; VARMA, P.; GARRE. Production and purification of cellulase from *Aspergillus nidulans* AJSU04 under solid-state fermentation using coir pith **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 28, p. 143–151, 2014.
- ASADULLAH, M.; RASID, N. S. A.; KADIR, S. A. S.; AZDARPOUR, A. Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm kernel shell, **Biomass and Bioenergy**, v. 59, p. 316–324, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10520**. Informação e documentação – Apresentação de citações em documentos. Rio de Janeiro, 2002. 7p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**. Informação e documentação – Trabalhos acadêmicos – Apresentação. Rio de Janeiro, 2002. 6 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**. Informações e documentação – Referências – Elaboração. Rio de Janeiro, 2002. 24 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6024**. Numeração progressiva das seções de um documento. Rio de Janeiro, 2012. 2 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6027**. Sumário. Rio de Janeiro, 2003. 2 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6028**. Resumos. Rio de Janeiro, 2003. 3 p.

Association of Official Analytical Chemists - A.O.A.C. **Official Methods of Analysis.15th** Ed., Inc., Virginia, USA, 1990.

BALAT M.; BALAT, H. O. Z. C .Progress in bioethanol processing. **Prog Energy Combust Sci** 34:551–573 biomass and refuse. Report to UK DTI (ETSU B/T1/00207/REP), 1993.

BASU, P.; Combustion and Gasification in Fluidized Beds; Basu, P.; CRC Press, 2006, cap. 3-8.

BOARI, A. J. **Estudos sobre o amarelecimento fatal do dendezeiro (ElaeisguineensisJacq.)**. Belém: EMBRAPA, 2008.

BRAND, M. A. Análise da qualidade energética de resíduos madeiráveis ao longo de seis meses de armazenamento. In: Congresso Internacional de Bioenergia, 2004, Campo Grande – MS. Disponível em: <<http://www.solumad.com.br/artigos/201011171814161.pdf>>. Acesso em: 27.Jan.2016.

BRIDGWATER, A. V.; TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable & Sustainable**, v 6, p. 181-246, 2002.

BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE. Fast pyrolysis processes for biomass Renew Sustain Energy Rev, 4 (2000), pp. 1–73 application to electricity and fuel production. **Biomass and Bioenergy**, vol. 32, p. 573-581, 2008.

CALEGARI, L.; FOELKEL, C. E. B.; HASELEIN, C. R.; ANDRADE, J. L. S.; SILVEIRA P.; SANTINI, E. J. Características de Algumas Biomassas Usadas na Geração de Energia no Sul do Brasil. **Biomassa e Energia**. v.2, n.1, p. 37-46, 2005.

CETIN, E.; GUPTA, R.; MOGHTADERI, B. Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity. **Fuel**, v;84: 1328-1334, 2005.

CHERUBINI, F.; STROMMAN, H. A. Avaliação do ciclo de vida dos Sistemas de bioenergia: estado da arte e Desafios Futuros. **Bioresour Technol**, v. 102, p. 437-451, 2011.

CRESTINI, C.; CRUCIANELLI, M.; ORLANDI, M.; SALADINO, R. Oxidative strategies in lignin chemistry: A new environmental friendly approach for the functionalisation of lignin and lignocellulosic fibers. **Catalysis Today**, v. 25, p. 8-22, 2010
CRUVINEL, P. E. Agronegócios do biodiesel e oportunidades para o Brasil. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Ciência, Tecnologia e Inovação** – CGEE, 2004, p.15.

DAMASCENO, C. Etanol de segunda geração: nova possibilidade de combustível renovável. Disponível em:

<http://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/sucroenergetico/105842-etanol-de-segundageracao-nova-possibilidade-de-combustivel-renovavel.html#.VFef5_nF8QU>. Acesso em: 03 agosto. 2016.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels Prog. **Energy Combust. Sci**, v. 30, p. 219–230, 2004.

DEMIRBAŞ, A., Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p 1357–1378, 2001

DENA. “Biomass to Liquid – BtL Implementation Report”, Disponível em: www.dena.de, 2007.

ELBABA, I. F.; WILLIAMS, P. T. High yield hydrogen from the pyrolysis–catalytic gasification of waste tyres with a nickel/dolomite catalyst, **Fuel**, v. 106 p. 528–536, 2013.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood Chemistry, Ultra Structure, Reactions. Berlim, Walter de Gruyter Publisher, 1984.

FISHER, T. M.; HAJALIGOL, B.; WAYMACK, D.; KELLOG, G. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials **J Anal Appl Pyrol**, v. 62, p. 331–349, 2002.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MAURO, E.D.; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, D. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Quím. Nova**, v.33, n.4, p.781-786, 2010.

HOSSAIN, M. K.; DEWAN, M. W.; HOSUR, M.; JEELANI, S. Mechanical performances of surface modified jute fiber reinforced biopol nanophased green composites - **Compos. Part B**, v. 42, p.1701, 2011.

HUBER, G. W. S.; IBORRA, A. Corma Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering **Chem Rev**, v.106, p. 4044–4098, 2006.

International Renewable Energy Agency; *Production of Bio-Methanol: Technology Brief*, 2013.

ISAHAK, W.N.R.; W, HISHAM, M.W.; YARMO, M.A.; HIN, T.V.Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.16, p. 5910–5923, 2012

JUNG, S, J.; KIM, S.H.; CHUNG, I.M: Comparison of lignin, cellulose, and hemicellulose contents for biofuels utilization among 4 types of lignocellulosic crops. **Biomass and Bioenergy**, v. 83 p. 322-327, 2015.

KAMM, B.; GRUBER, P.R.; KAMM, M. Industrial processes and products. **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, Weinheim, v. 5, p. 659-688, 2012.

KAN, T. N.; STREZOV, V.; EVANS, T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.57 p.1126–1140, (2016).

KHOR, K. H.; LIM, K. O.; ZAINAL, Z. A. Characterization of Bio-Oil: A By-Product from Slow Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches. **American Journal of Applied Sciences**, v. 6, p. 1647-1652, 2009.

KIM, JOO-SIK; KIM, JIN. S.; JUNG, S.A. Fast pyrolysis of palm kernel shells: Influence of operation parameter on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds. **Bioresource Technology**, 2010, v. 101, p. 9294–9300.

KIM, S. S.; KIM, J. PARK, Y. H.; PARK, Y. K. Pyrolysis kinetics and decomposition characteristic of pine trees. **Bioresource Technology**, v.101, p. 9797–9802, 2010

KONAN, E. E.; DURAND-GASSELIN, T.; KOUADIO, J. Y.; FLORI, A.; RIVAL, A. A modeling approach of the *in vitro* conversion of oil palm (*Elaeis guineensis*) somatic embryos. **Plant Cell, Tissue and Organ Culture**, v. 84, n.1, p. 99-112, 2005

Kondo, T. (1997). The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 35: 717–723.

LORA, E. E. S.; AYARZA, J. A. C. Gaseificação. CORTEZ, Luís Augusto Barbosa (Org.). In: **Biomassa Para Energia**. Campinas-SP: Editora Unicamp, 2008. p. 241-327.

LORA, S. E.; VENTURINI, J.O. **Biocombustível**, ed. Interciência, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 411-496, 2012

MACEDO, I. C. Biomass as a Source of Energy. Unpublished paper commissioned for the InterAcademy Council study report, *Lighting the Way: Toward a Sustainable Energy Future*, 2005, IAC, Amsterdam.

MANTILLA, S. V.; MARADEI, G. P.; GIL, A. P.; CÁRDENAS, T. S. Comparative study of bio-oil production from sugarcane bagasse and palm empty fruit bunch: Yield optimization and bio-oil characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 284–294, 2014.

MESA, M. L. R. Estudo da pirólise de cana-de-açúcar integral. 2011. 102f. **Dissertação** - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

MARTINI, P. R. R. Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos. **Tese de Mestrado** - Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review; **Energy & Fuels**, v. 20, p. 848-889, 2006.

MONTEIRO, K. F. G. Análise de indicadores de sustentabilidade socioambiental em diferentes sistemas produtivos com palma de óleo no Estado do Pará. **Tese** (Doutorado em Ciências Agrárias/Agroecossistemas da Amazônia) – Universidade Federal Rural da Amazônia/Embrapa Amazônia Oriental, Belém, 2013. 205 p

MULLEN, A. C.; BOATENG, A. A.; GOLDBERG, N. M.; LIMA, I. M.; LAIRD, D. A.; HICKS, K. B. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. **Biomass and bioenergy**, v34 p. 67-74, 2010.

MÜLLER, A.; FURLAN JR., J.; CELESTINO FILHO, P. A Embrapa Amazônia Oriental e o agronegócio do dendê no Pará. **Documentos Embrapa Amazônia Oriental**, 257, 67p., 2006.

NEVES, D. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, 2011. In press.

NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; BAREA, A.G. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products, **Progress in Energy and Combustion Science**, v.37, p.611-630, 2011.

ORTIZ, L. A.; SEGURA, N.F. J.; JABALERA, S. R.; PAULA, M. M.; CAMPO, D. A. E.; GUTIÉRREZ, S. J.; BRETADO, E. A. M.; MARTÍNEZ, C. V. Low temperature sugar cane bagasse pyrolysis for the production of high purity hydrogen through steam reforming and CO₂ capture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 12580–12588, 2013.

ÖZBAY, N.; PÜTÜN, A. E.; UZUN, B. B.; PÜTÜN, E. **Renewable Energy** ,v. 24, p. 615, 2001.

P.T. WILLIAMS, S. BESLER, D.T. TAYLOR. The pyrolysis of scrap automotive tyres, **Fuel**, v. 69 p. 1474–1482, 1990.

PAULO EICHLER, P.; SANTOS, F.; TOLEDO, M.; ZERBIN, P.; SCHMITZ, G.; ALVES, C.; RIES, L. GOMES, F. Produção do biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica, **Quim. Nova**, v. 38, n. 6, p. 828-835, 2015.

POLLUTIONISSUES. Incineration - Pollution Issues, 2010. Disponível em: <<http://www.pollutionissues.com/Ho-Li/Incineration.html>>. Acesso em: 10 de setembro de 2016.

PRINS, M. J.; PTASINSKI K, J.; JANSSEN, F. Torrefaction of wood part 1: weight loss kinetics. **J Anal Appl Pyrol**, v.77 p.28–34, 2006.

PROBSTEIN, R. F.; HICKS, R. E. Synthetic Fuels. 1st Edition. New York: McGraw Hill Book Company, 1982, p. 490, 1982.

PROTÁSIO, T. P.; TONOLI, G. H. D.; JÚNIOR, M.G.; BUFALINO, L.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P.F. Correlações Canônicas entre as Características Químicas e Energéticas de Resíduos Lignocelulósico, **Cerne**, Lavras, vol. 18, n. 3, p. 433-439, 2012.

RAZUAN, R.; FINNEY, K. N.; CHEN, Q.; SHARIFI, V. N.; SWITENBANK, J. Pelletised fuel production from palm kernel cake. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 609–615, 2011.

RENOSAM, The most efficient waste management system in Europe. **Waste-to-energy in Denmark**. 2006.

REZAEI, P.S. H.; SHAFAGHAT, W. M.; DAUD, A. W. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: a review **Appl Catal A-Gen**, v. 469, p. 490–511, 2014.

ROFFAEL, R.; SCHALLER, K. Einfluss Thermischer Behandlung auf Cellulose. **Holz Roh-Werkst**, v. 29, p. 275-278, 1971.

SAFI, M.J.; MISHRA, I.M.; PRASAD, B. **Thermochim Acta**, n. 412 p.155-62, 2004.

SANDERS, J. P. M.; CLARK, J. H.; HARMSSEN, G.J. H.J.; HEERES, G. J. J.; HEIJNEN, J. J.; KERSTEN, S. R. A.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; MOULIJN, J. A. Process intensification in the future production of base chemicals from biomass. **Chemical Engineering and Processing**. v.51, p.117–136, 2012.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S.T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol; **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. Q.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; SEBASTIÃO, T. Rezende Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol, **Quim. Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SCHNIEWIND, A. P. Concise Encyclopedia of Wood and Wood-Based Materials. Nova York: **Pergamon Press**, p. 271-273, 1985..

SEAGRI. Disponível em: <http://www.seagri.ba.gov.br/Dende.htm>, acessado em: 21/06/2016.

SECRETARIA DE AGRICULTURA DO PARÁ. (SAGRI). Programa Dendê do Estado do Pará. In: I Workshop do Programa de Produção Sustentável de Óleo de Palma no Brasil: Agricultura familiar e PD&I. Embrapa Amazônia Oriental. Belém, 2013. 20 p

SHINOJ, S.; VISVANATHAN, R.; PANIGRAHI, S.; KOCHUBABU, M. Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review. **Industrial Crops and Products**. v. 33, p. 7-22. 2011.

SHINOJ, S.; VISVANATHAN, R.; PANIGRAHI, S.; KOCHUBABU, M. Oil palm fiber (OPF) and its composites: **A review**. *Industrial Crops and Products*, n.33, p.7–22, 2010.

SOUZA, M. M. Caracterização e viabilidade econômica do uso energético de resíduos da colheita florestal e do processamento de *Pinus taeda* L. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Florestal da Universidade federal do Paraná), Curitiba – PR, 2010. 77p. Disponível em: <http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/24932/Marina%20Moura_77paginas.pdf?sequence=1>. Acesso em: 06. Jan. 2016.

STREZOV, V. T.J.; EVANS, C.; HAYMAN. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal **Bioresour Technol**, v. 99, p. 8394–8399, 2008.

SUBRAMANI, V.S.; GANGWAL, K. A review of recent literature to search for an efficient catalytic process for the conversion of syngas to ethanol; **Energy Fuels**, v. 22, p. 814–839, 2008.

SULAIMAN, F. N.; ABDULLAH. Optimum conditions for maximising pyrolysis liquids of oil palm empty fruit bunches. **Energy**, v 36, p. 2352-2359, 2011.

THOMSEN, T.; HAUGGAARD-NIELSEN, H.; BRUUN, E. W.; AHRENFELDT. J. The potential of pyrolysis technology in climate change mitigation – influence of process design and – parameters, simulated in SuprPro Designer Software. **Technical University of Denmark**, 2011.

USLU, A. ANDRE, F.P.C. BERGMAN, P.C.A. Pre-Treatment technologies and their effects on the international bioenergy supplychain logistics - Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation. *Energy*, v.33, p.1206-1223, 2008.

VAMVUKA, D: Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes – an overview *Int J Energy Res*, v. 35, p. 835–862, 2011.

VAN SOEST, P. J. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. II. A rapid method for the determination of fiber and lignin. *J. Assoc. Official Agron. Chem.* v. 46, p.829-835, 1963.

VASSILEV, S. V. BAXTER, D. ANDERSEN, L. K. e VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89 (5), 913-933, 2010.

VAZ JÚNIOR, S. Biorrefinarias: cenários e perspectivas. Brasília: Athalaia, 2011.

VEIGA, A.S. FURLAN JÚNIOR, J. KALTNER, F.J. Situação atual e perspectivas futuras da dendeicultura nas principais regiões produtoras: A experiência do Brasil. In: Seminário Internacional "Agronegócio do dendê: uma alternativa social, econômica e ambiental para o desenvolvimento da Amazônia". Belém, 2000. Resumos. Belém. Embrapa Amazônia Oriental, 2000. P. 23. (Embrapa Amazônia. Oriental. Documentos, 60). (a)

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. Dissertação - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, PR, 2012. 56f.

WANG, C. M. LEI, W. YAN, S. WANG, L. JIA. Combustion characteristics and ash formation of pulverized coal under pressurized oxy-fuel conditions **Energy Fuels**, v. 25 p. 4333–4344, 2011.

WENDER, I. Reactions of synthesis gas. **Fuel Processing Technology**, v. 48, p. 189-297, 1996.

WERTHER J. SAENGER, M. HARTGE, E. U. OGADA, T. SIAGI, Z. Combustion of agricultural residues. **Progress in energy and combustion science**. Alemanha: Pergamon, v.26, p. 1-27, 2000.

WU, M. WU, Y. WANG, M. "Energy and Emission Benefits of Alternative Transportation Liquid Fuels Derived from Switchgrass: A Fuel Life Cycle Assessment", **Biotechnol. Prog.**, v. 22, p. 1012-1024, 2006.

Xu, Q. LUO, Y. DING, S.Y. HIMMEL, M.E. BU, L. ALEIJOU, R. BAYER, E. A. Multifunctional Enzyme Systems for Plant Cell Wall Degradation, **Comprehensive Biotechnology**, v. 3 p. 15-25, 2011.

XU, J.; JIANG, J.; DAI, W.; ZHANG, T.; XU, Y. Bio-Oil Upgrading by Means of Ozone Oxidation and Esterification to Remove Water and to Improve Fuel Characteristics. **Energy & Fuels**, v.25, p. 1798-1801, 2011.

YANG, H. P R.; YAN, H.P.; CHEN, D.H.; LEE, C.G.; ZHENG. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis **Fuel**, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

YUNOS, N.S.H.Md.; BAHUDDIN, A.S.; YUNOS, K.F.Md.; NAIM, M.N.; NISHID, H. Physicochemical property changes of oil palm mesocarp fibers treated with highpressure steam. **BioResources**, v.7, 5983-5994, 2012.

ZHANG, Q. J.; CHANG, T.J.; WANG, L.; XU, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research **Energy Convers Manag**, v. 48, p. 87–92, 2007.

ZOU, C. L.; ZHANG, S.; CAO, C. ZHENG. A study of combustion characteristics of pulverized coal in O₂/H₂O atmosphere **Fuel**