



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROENERGIA
CAMPUS PALMAS**

JORDANA KRAN FALEIRO

**PROCESSOS TERMOCATALÍTICOS APLICADOS AO APROVEITAMENTO
SUSTENTÁVEL DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DA PALHA DA CANA-DE-
AÇÚCAR PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA ALTERNATIVA**

**PALMAS - TO
2019**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROENERGIA
CAMPUS PALMAS**

JORDANA KRAN FALEIRO

**PROCESSOS TERMOCATALÍTICOS APLICADOS AO APROVEITAMENTO
SUSTENTÁVEL DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DA PALHA DA CANA-DE-
AÇÚCAR PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA ALTERNATIVA**

Dissertação de mestrado apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Agroenergia pela Universidade Federal do Tocantins (UFT), Campus Palmas.

Orientadora: Prof. Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira

**PALMAS - TO
2019**

FALEIRO, Jordana Kran.

Processos termocatalíticos aplicados ao aproveitamento sustentável dos resíduos agroindustriais da palha da cana-de-açúcar para produção de energia alternativa. / Jordana Kran Faleiro. – Palmas: Universidade Federal do Tocantins (UFT), 2019.

86 p.

JORDANA KRAN FALEIRO

PROCESSOS TERMOCATALÍTICOS APLICADOS AO APROVEITAMENTO
SUSTENTÁVEL DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DA PALHA DA CANA-DE-
AÇÚCAR PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA ALTERNATIVA

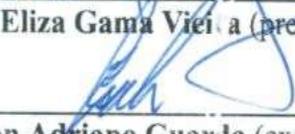
Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Agroenergia. Foi avaliada para obtenção do título de mestre em 23/05/2019 e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca examinadora.

Data da aprovação 23/05/2019.

Banca Examinadora:



Dr.^a. Gláucia Eliza Gama Vieira (presidente e orientador)



Dr. Emerson Adriano Guarda (examinadora interna)



Dr.^a. Magale Karine Diel Rambo (CIAAMB-UFT) (examinadora externa)

DEDICATÓRIA

À minha família, por todo amor e apoio.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo seu imenso amor, carinho e atenção para com minha vida, e para com minha família. Por ser o refúgio e o descanso, as mãos poderosas que sempre estão estendidas para me ajudar. Por ser meu amigo de todas as horas. Meu pai eterno. A Ti Senhor seja a honra e a glória.

Aos meus pais Laurindo Faleiro e Dulce Kran, por todo amor e dedicação, por todo esforço pra sempre colocar a educação das suas filhas como prioridade, pelos valores e admiração que sinto por vocês.

À minha irmã Lorena e à minha sobrinha Ana Gabriela, por todo amor, compreensão e apoio nessa jornada. Aos meus avôs Verter Kran e Ana Maria (*in memoriam*), por todo amor, valores e por todo apoio.

Aos meus amigos Cláudio Kran e Victor Hugo, por todo apoio e por tornar essa caminhada menos árdua.

À professora Dr^a. Glaucia Eliza Gama Vieira por ter aceitado e me orientado neste trabalho.

Aos ilustres professores que aceitaram compor a banca examinadora, e a todo o corpo docente do programa de mestrado em Agroenergia da UFT - Palmas. Muito obrigada.

EPÍGRAFE

*“Aquele que habita no esconderijo do Altíssimo, à sombra do
Onipotente descansará”
Salmo 91:1*

RESUMO

FALEIRO, Jordana Kran. **Processos termocatalíticos aplicados ao aproveitamento sustentável dos resíduos agroindustriais da palha da cana-de-açúcar para produção de energia alternativa**. Palmas: UFT, 2019. 87p. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, 2019.

Devido à grande produção agrícola o Brasil dispõe de uma quantidade considerável de resíduos agrícolas e agroindustriais cujo bioprocessamento pode ser de grande interesse econômico e social. O uso da palha da cana para a produção de energia surge como um uso alternativo de um resíduo agrícola. A aplicação de tecnologias que possam agregar valor a palha da cana-de-açúcar são de grande relevância. Nesse contexto, para este estudo, foi aplicado o processo de pirólise termoquímica a biomassa palha da cana-de-açúcar em reator de pirólise de leito fixo. A biomassa foi caracterizada por análise imediata e instrumental (Análise Elementar, Bomba calorimétrica C-200 e Análise Termogravimétrica). Um estudo de pirólise simulada por análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a estabilidade térmica e de degradação da matéria orgânica em atmosfera inerte. No processo de pirólise termoquímica foram estudados a influência das variáveis: temperatura final (450 °C), taxa de aquecimento (10 °C/min à 30 °C/min) e tempo de pirólise (120 min). O bio-óleo obtido foi caracterizado por técnicas instrumentais. O rendimento máximo do bio-óleo foi na ordem de 39,50% (m/m) obtido nas condição de taxa de aquecimento de 10 °C/min. O menor rendimento da fração sólida foi na ordem de 43,75% (m/m) na condição de taxa de aquecimento de 30 °C/min. O bio-óleo apresentou as seguintes características: pH (1,15 para taxa de aquecimento 10 °C/min e 1,11 para taxa de aquecimento 30 °C/min), densidade (1,07 g.cm⁻³ para taxa de aquecimento 10 °C/min e 1,09 g.cm⁻³ e para taxa de aquecimento 30 °C/min), viscosidade (2,23 mm².s⁻¹ para taxa de aquecimento 10 °C/min e 2,18 mm².s⁻¹ para taxa de aquecimento 30 °C/min), poder calorífico (11,98 à 15,84 MJ.kg⁻¹) e corrosividade (1b para ambas taxa de aquecimento). Os resultados da análise termogravimétrica mostraram que o bio-óleo contém uma quantidade considerável de compostos leves com ponto de ebulição <350 °C, o que corresponde a 71,68% da massa do bio-óleo. A aplicação de processo termocatalítico a palha de cana-de-açúcar para a obtenção de biocombustíveis mostra-se como alternativa de aproveitamento e agregação de valor a esse resíduo transformando-o em matéria prima, bem como, diminuindo os impactos ambientais causados pelos resíduos agrícolas e agroindustriais da palha de cana-de-açúcar.

Palavras Chave: Pirólise; Palha De Cana-De-Açúcar; Resíduos; Bio-óleo; Biomassa.

ABSTRACT

FALEIRO, Jordana Kran. **Thermo-catalytic processes applied to the sustainable use of the agroindustrial residues of sugarcane straw for the production of alternative energy.** Palmas: UFT, 2019. 87p. Dissertation (Masters in Agroenergy) - Federal University of Tocantins, 2019.

Due to the large agricultural production Brazil has a considerable amount of agricultural and agroindustrial residues whose bioprocessing can be of great economic and social interest. The use of sugarcane straw for energy production appears as an alternative use of an agricultural residue. The application of technologies that can add value to sugarcane straw are of great relevance. In this context, for this study, the thermochemical pyrolysis process was applied to sugarcane straw biomass in a fixed-bed pyrolysis reactor. Biomass was characterized by immediate and instrumental analysis (Elementary Analysis, C-200 Colorimetric Pump and Thermogravimetric Analysis). A simulated pyrolysis study by thermogravimetric analysis was performed to evaluate the thermal stability and degradation of organic matter in an inert atmosphere. The influence of the variables: final temperature (450 °C), heating rate (10 °C/min at 30 °C/min) and pyrolysis time (120 min) were studied in the thermochemical pyrolysis process. The bio-oil obtained was characterized by instrumental techniques. The maximum yield of the bio-oil was on the order of 39.50% (m/m) obtained in the heating rate condition of 10 °C/min. The lowest yield of the solid fraction was in the order of 43.75% (m/m) at the heating rate condition of 30 °C/min. The bio-oil had the following characteristics: pH (1.15 for heating rate 10 °C/min and 1.11 for heating rate 30 °C/min), density (1.07 g.cm⁻³ for rate heating rate 10 °C/min and 1.09 g.cm⁻³ and for heating rate 30 °C/min), viscosity (2.23 mm.s⁻¹ for heating rate 10 °C/min and 2,18 mm².s⁻¹ for heating rate 30 °C/min), calorific value (11.98 to 15.84 MJ.kg⁻¹) and corrosivity (1b for both heating rates). The results of the thermogravimetric analysis showed that the bio-oil contains a considerable amount of light compounds with a boiling point <350 °C, corresponding to 71.68% of the mass of the bio-oil. The application of thermo-catalytic process to sugarcane straw to obtain biofuels is shown as an alternative to recover and add value to this residue, transforming it into raw material, as well as, reducing the environmental impacts caused by the agricultural and agroindustrial residues of sugarcane straw.

Keywords: Pyrolysis; Sugarcane Straw; Waste; Bio-Oléo; Biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais componentes da biomassa lignocelulósica	23
Figura 2: Constituintes da lignina (a) Guaiacol, (b) Siringol e (c) Hidroquinona	24
Figura 3: Estrutura da celulose, formada por monômeros de glicose	25
Figura 4: Estrutura de alguns componentes da hemicelulose (a) Glicose (b) Galactose (c) Manose (d) Xilose (e) Arabinose (f) Ácido Glucurônico	25
Figura 5: Celulose, hemicelulose e lignina, em células de plantas	26
Figura 6: Nomes dados as partes da cana-de-açúcar	28
Figura 7: Estimativa de produção de cana-de-açúcar por região	31
Figura 8: Mecanismos de pirólise	37
Figura 9: Principais aplicabilidades para o produto bio-óleo	41
Figura 10: A análise térmica (TGA) dos componentes da biomassa	43
Figura 11: Usina Pedro Afonso	45
Figura 12: Fluxograma do processo de secagem da biomassa	46
Figura 13: Secagem das amostras na estufa (a); Amostras após a secagem e com peso constante (b)	47
Figura 14: Elaborado pela Autora. Amostra titorada em moinho de facas (a); Amostra sendo homogenizada (b); Amostra homogenizada (c)	47
Figura 15: Desenho esquemático da unidade de pirólise em escala laboratorial do LEDBIO – UFT. (1) cilindro de nitrogênio; (2) cabeça de entrada de gás inerte; (3) tubo reator de quartzo; (4) forno; (5) condensador de bolas; (6) junta de saída de gases; (7) funil de separação de líquidos; (8) lavadores de gases; e (9) saída de gases	50

Figura 16: “Barquinha” de alumínio artesanal com amostra de palha de cana de açúcar	50
Figura 17: Curvas TGA / DTG obtido da palha da cana-de-açúcar	58
Figura 18: Curva de DTA obtida da palha da cana-de-açúcar	58
Figura 19: Curvas TGA da palha da cana-de-açúcar para taxa de 10°C/min com e sem catalisador	60
Figura 20: Curvas DTA da palha da cana-de-açúcar para taxa de 10°C/min com e sem catalisador	60
Figura 21: Curvas TGA da palha da cana-de-açúcar para taxa de 30°C/min com e sem catalisador.....	61
Figura 22: Curvas DTA da palha da cana-de-açúcar para taxa de 30°C/min com e sem catalisador.....	61
Figura 23: Curvas TGA da palha da cana-de-açúcar para as taxas de 10°C/min e 30°C/min com e sem catalisador	62
Figura 24: Curvas DTA da palha da cana-de-açúcar para as taxas de 10°C/min e 30°C/min com e sem catalisador	62
Figura 25: Curvas TGA do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar para as taxas de 10°C/min e 30°C/min com e sem catalisador	67
Figura 26: Curvas DTA do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar para as taxas de 10°C/min e 30°C/min com e sem catalisador	68
Figura 27: Avaliação das propriedades térmicas por comparação da Curva TGA	69
Figura 28: Curvas DTA dos óleos e dos bio-óleos.....	70

Figura 29: Lâminas de cobre utilizada no teste de corrosão do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar74

Figura 30: Referência de corrosividade ao cobre do método ASMT D130.....74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teores de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos para a palha integral e partes componentes da palha	26
Tabela 2: Prospectiva da oferta de biomassa de cana (Mt)	29
Tabela 3: Produção de etanol no estado do Tocantins	32
Tabela 4: Tipos de rotas tecnológicas para os processos de pirólises	34
Tabela 5: Amostragem que foram realizadas na Usina Pedro Afonso por período	45
Tabela 6. Análise descritiva dos teores de umidade, sólidos voláteis, cinzas e carbono fixo da amostra da palha de cana-de-açúcar	55
Tabela 7: Análise elementar de biomassas	56
Tabela 8: Análise termogravimétrica da palha de cana-de-açúcar	58
Tabela 9: Análise termogravimétrica da palha de cana-de-açúcar	63
Tabela 10. Rendimentos das frações obtidas no processo termoquímico da palha da cana-de-açúcar	65
Tabelas 11. Análise de variância para o rendimento sólido (carvão) da palha da cana-de-açúcar – Taxa de aquecimento de 10°C/min e 30°C/min	66
Tabelas 12. Análise de variância para o rendimento líquido (bio-óleo) da palha da cana-de-açúcar – Taxa de aquecimento de 10°C/min e 30°C/min	66
Tabelas 13. Análise de variância para o rendimento gasosos da palha da cana-de-açúcar – Taxa de aquecimento de 10°C/min e 30°C/min	67
Tabela 14: Análise termogravimétrica do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar	68

Tabela 15: Distribuição dos pontos de ebulição de óleo e bio-óleo por faixa de temperatura ..70

Tabela 16. Poder calorífico das amostras da palha da cana-de-açúcar71

Tabela 17. Valores de pH, densidade, viscosidade cinemática e teste de corrosão do bio-óleo de pirólise da palha da cana-de-açúcar72

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

IEA - Agência Internacional de Energia

TEP - Tonelada equivalente de petróleo

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

UDOP - União dos Produtores de Bioenergia

GC/MS - Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

TGA - Análise termogravimétrica

DTG - Termogravimetria derivada

DTA - Análise térmica diferencial

B - Biomassa

Tcz - Teor de cinzas

N - Nitrogênio

C - Carbono

H - Hidrogênio

S - Enxofre

O - Oxigênio

T. inicial (°C) - Temperatura inicial

T. final (°C) - Temperatura final

ΔM - Perda de massa

R (%)S - Rendimento sólido

R (%)L - Rendimento líquido

R (%)G - Rendimento Gasoso

SQ - Soma de quadrados

Gl - Grau de liberdade

MQ - Quadrado médio

SUMÁRIO

1. Introdução	18
2. Objetivos	20
2.1 Objetivo geral	20
2.2 Objetivos específicos	20
3. Fundamentação Teórica	21
3.1 Biomassa	23
3.2 Cana-de-açúcar	27
3.2.1 A palha da cana-de-açúcar	27
3.3 A produção de cana-de-açúcar no Brasil	30
3.4 A produção de cana-de-açúcar no Tocantins	31
3.5 Pirólise	33
3.6 Bio-óleo	40
3.7 Análise Termogravimétrica (TGA) da biomassa	42
4 Metodologia	45
4.1 Área de coleta da palha da cana-de-açúcar	45
4.2 Organização das amostras coletadas	45
4.3 Preparo da amostra	46
4.4 Caracterização Físico-Química	47
4.4.1 Análise Imediata	47
4.4.1.1 Determinação da Umidade	47

4.4.1.2 Determinação do teor de voláteis	48
4.4.1.3 Determinação do teor de cinzas	48
4.4.1.4 Determinação do teor de carbono fixo	49
4.4.2 Reator de pirólise da palha da cana-de-açúcar	49
4.4.3 Determinação da Densidade do Bio-óleo	51
4.4.4 Determinação da viscosidade cinemática do Bio-óleo	51
4.4.5 Determinação do pH do Bio-óleo	51
4.4.6 Determinação de corrosividade ao cobre do Bio-óleo	51
4.4.7 Propriedades térmicas da biomassa e do bio-óleo	52
4.4.8 Análise elementar – CNHS da biomassa	52
4.5 Planejamento Experimental	53
5. Resultados e discussão	54
5.1 Análises Imediatas	54
5.2 Análise Elementar da biomassa da palha da cana-de-açúcar	56
5.3 Análise Termogravimétrica e análise térmica diferencial da Palha da cana-de-açúcar	57
5.4 Estudo Termogravimétrico da Pirólise da palha da cana-de-açúcar	59
5.5 Rendimento dos produtos obtidos na pirólise termocatalítica da palha da cana-de-açúcar	64
5.6 Análise Termogravimétrica do Bio-óleo da Palha da cana-de-açúcar	67
5.7 Poder calorífico Superior	71
5.8 Caracterização físico-química do Bio-óleo	72
6. Conclusão	75
7. Referências Bibliográficas	77

1. Introdução

Devido ao rápido aumento da população mundial e do desenvolvimento tecnológico, a demanda de energia está aumentando rapidamente e os recursos energéticos convencionais estão esgotando. Nos últimos 30 anos, a biomassa responde individualmente por 56% dos estudos totais de pesquisas voltadas para fontes de energia renováveis, seguido por 26, 11, 5 e 2% para a energia solar, eólica, geotérmica e hidrelétrica respectivamente (AHMED et al., 2018).

A Biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou microrganismos, suscetível a ser transformada em energia ou bioenergia. O uso da mesma se apresenta como uma boa opção energética, pois é renovável e gera baixas quantidades de poluentes (SOUSA, 2017; PEDROZA, 2017; VIEIRA, 2014; VIEIRA, 2004). A biomassa é rica em hemicelulose, celulose e lignina, possuindo elevados teores de energia. Por utilização de diferentes técnicas, térmicas e biológicas, podem ser convertidos em combustíveis líquidos, sólidos, gasosos e energia (ARNOLD et al., 2018).

De acordo com Trombeta e Caixeta Filho (2017), a cana-de-açúcar consiste em uma fonte alternativa de energia que pode complementar a matriz energética do país, com vantagens ambientais. Além disso, esta mesma matéria-prima pode gerar compostos, ou misturas de compostos, que sejam empregados para produção de produtos de maior valor agregado.

Segundo a Conab (2018), a área plantada de cana-de-açúcar da safra 2017/2018 atingiu 8,73 milhões de hectares, o equivalente a 633,26 milhões de toneladas, sendo na região norte-nordeste 44,60 milhões de toneladas, na região centro-sul 133,66 milhões de toneladas e na região sul-sudeste 454,99 milhões de toneladas. Desse total, cerca de 140 kg de palha são geradas a cada tonelada de cana processada. O Brasil não é apenas o maior produtor de cana, mas também o responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo, o País deve alcançar taxa média de aumento da produção de 3,25% até 2018/19 (MAPA, 2016). Diante do exposto, verifica-se que há uma grande quantidade de resíduo sendo gerado anualmente, o que potencializaria sua utilização em larga escala para fins promissores.

A pirólise é uma alternativa promissora para a degradação e recuperação deste material, sendo uma técnica termodegradação que ocorre na ausência de oxigênio e a conversão de biomassa em três produtos: líquido (bio-óleo e água); sólido (biocarvão e cinzas); e gases não condensáveis (BARROS et al., 2018). A transformação termoquímica (gaseificação e pirólise) representa certamente mais do que 95% de valorização energética de biomassa (SOUSA, 2017;

MADEIRA, 2017; VIEIRA, 2014; MORAES et al., 2012). Nesse contexto, a aplicação do processo de pirólise à palha de cana-de-açúcar para a obtenção de biocombustíveis, mostra-se uma alternativa de aproveitamento e agregação de valor ao resíduo, transformando-o em matéria prima e, diminuindo os impactos ambientais.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar o aproveitamento da palha de cana-de-açúcar em processo termocatalítico, em escala laboratorial, para obtenção de bio-óleo combustível, a fim de estudar sua aplicação como fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis.

2.2 Objetivos específicos

- a) Determinar e avaliar as características químicas e físico-químicas da palha da cana-de-açúcar;
- b) Otimizar a produção do bio-óleo;
- c) Estudar a influência das taxas de aquecimento no processo de pirólise e no rendimento do bio-óleo;
- d) Avaliar e caracterizar o bio-óleo produzidos na reação de pirólise da palha da cana-de-açúcar;
- e) Estudar as propriedades térmicas da biomassa e do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar.

3 Fundamentação Teórica

Os combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural, são atualmente principais fontes de energia do mundo e respondem por mais de 80% do consumo de energia, resultando em aumento dos preços e caindo reservas de petróleo (FERREIRA et al., 2018).

Segundo Charusiri e Vitidsant (2017), outro fator relevante é o aumento contínuo das emissões de dióxido de carbono e aumento da consciência do aquecimento global que têm atraído mais atenção a alternativas de bioenergia aos combustíveis fósseis. As energias alternativas e limpas são compostas principalmente por energia solar, eólica e processos baseados na biomassa lignocelulósica, ou seja, a pirólise, a combustão, gasificação e a hidrólise (RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2018). Um resíduo lignocelulósica da colheita agrícola e de produção industrial é considerado como uma fonte de energia alternativa e pode ser um potencial de reserva de energia com um impacto ambiental mínimo (CHARUSIRI; VITIDSANT, 2017).

Os biocombustíveis são os líquidos ou gases produzidos a partir de biomassa, que pode ser queimado para a obtenção de energia. A primeira geração de biocombustíveis é composta por biodiesel e bioetanol, onde são produzidos a partir de biomassa, tais como culturas comestíveis e não comestíveis, resíduos agrícolas e plantas aquáticas. A segunda geração de biocombustíveis será baseada em recursos de biomassa processados a partir de bio-refinarias integradas, cobrindo não só a produção de biocombustíveis, calor e eletricidade, mas também os biomateriais. Apesar de ter um teor baixo de carbono, biocombustíveis são compatíveis com o ambiente, uma vez que têm conteúdo negligenciável de enxofre, azoto e cinzas; o que conduz a uma emissão inferior de SO₂ (DHYANI; BHASKAR, 2018).

De acordo com Swain (2017), a crescente demanda por biocombustíveis, especialmente nos países ricos desenvolvidos estão colocando pressão sobre culturas alimentares, como milho, soja e sorgo. Agricultores em ambos os países desenvolvidos e em desenvolvimento estão substituindo culturas alimentares com as culturas para o etanol, à medida que os preços mais altos e muitas vezes com incentivos para estas culturas de biocombustíveis. A produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósica de baixo custo que não competem com as culturas de alimentos são fonte de energia economicamente viável e sustentável. Como resultado, o interesse no cultivo de culturas lignocelulósicos.

A Agência Internacional de Energia (IEA) sugere que a bioenergia tem o potencial de fornecer 10% da oferta de energia primária (como o petróleo, o gás natural, o xisto, o carvão mineral, os resíduos vegetais e animais, a energia solar e a eólica e os produtos da cana-de-açúcar, como o caldo de cana, o melaço e o bagaço) do mundo em 2035, e os biocombustíveis podem substituir até 27% do combustível para transporte mundial em 2050 (WANG et al., 2017).

3.1 Biomassa

A crescente demanda energética em virtude do crescimento populacional e a dependência dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) pelo sistema energético internacional, tem incentivado a busca por fontes de energia renováveis e por processos energeticamente eficientes para a produção sustentável de combustíveis e de produtos químicos. Com essa demanda energética tornaram-se necessárias iniciativas no sentido do uso de fontes renováveis, principalmente para minimizar a exploração desenfreada de reservas naturais e reduzir a instabilidade dos preços do petróleo, além de minimizar os efeitos ambientais negativos. Nesse contexto, insere-se a biomassa (MOLIN, 2015).

A biomassa é uma fonte renovável de energia que tem recebido bastante investimento em pesquisa. Para termos uma ideia do potencial energético da biomassa, uma tonelada de matéria orgânica seca possui em média cinco gigas calorias ($5\text{Gcal}=5\times 10^9\text{cal}$) que correspondem a 0,6 TEC - tonelada equivalente de carvão - ou 0,4 TEP - tonelada equivalente de petróleo (DUVIGNEAUD, 1980).

Segundo Barros et al. (2018), durante as duas últimas décadas, a biomassa surgiu como uma alternativa renovável, o que representa um grande potencial para energia sustentável, minimizando os impactos ambientais. Além disso, a biomassa pode ser uma fonte de produtos químicos de alto valor agregado e um recurso importante que, em adição à energia, pode ser explorado para outros fins industriais. A grande vantagem desta fonte de energia é o fato que pode ser produzido a partir de resíduos que estão prontamente disponíveis e tipicamente desperdiçados, tais como resíduos agrícolas e florestais. Assim, surge como uma fonte alternativa de energia e também contribui para a gestão dos resíduos.

De acordo com Feroso et al. (2017), a biomassa lignocelulósica é amplamente disponível com um elevado potencial para a produção de combustíveis líquidos, sólidos e gasosos. São constituídos principalmente de hemicelulose, celulose e lignina e contem baixas quantidades de extrativos e cinzas, como mostra na Figura 1 (HADDAD et al., 2017).

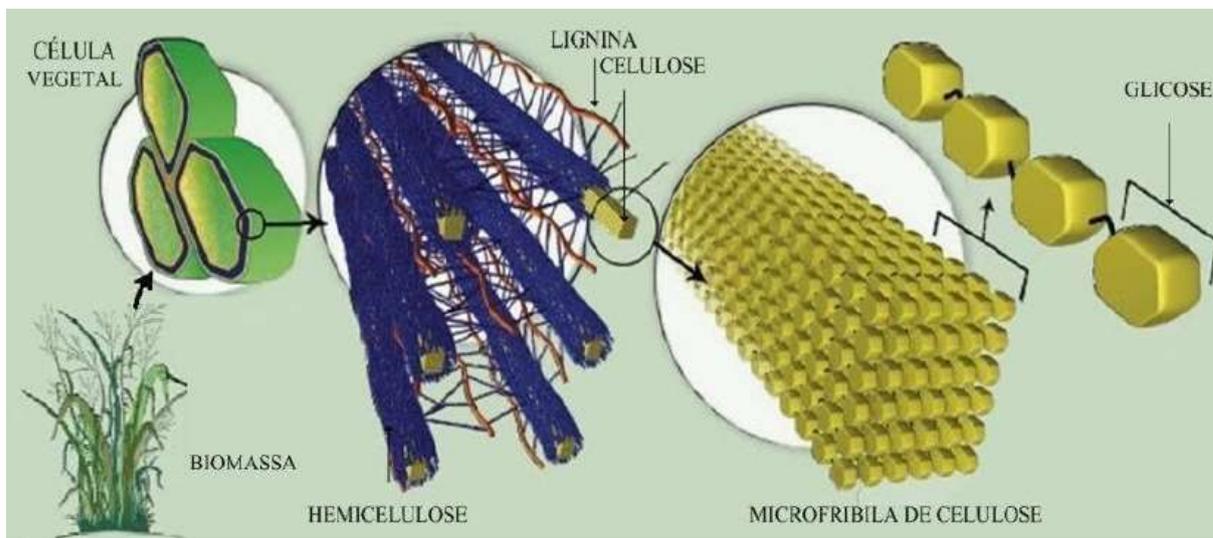


Figura 1: Principais componentes da biomassa lignocelulósica

Fonte: Mota et al. (2015)

O dióxido de carbono atmosférico, a água e a energia solar são precursores para a síntese de tecidos de biomassa de lignocelulose fotossíntese. A hemicelulose e a celulose são açúcares polissacarídico; assim sendo, a biomassa de lignocelulosia é composta principalmente de lignina e carboidrato. A lignina é uma macromolécula que tem sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico, derivado de unidades aromáticas fenilpropano, que se arranjam de forma desordenada, apresentando estrutura amorfa, altamente complexa e apresenta comportamento termofixo. Essas unidades de fenilpropano monoméricas exibem a estrutura de guaiacol, siringol e hidroquinona (KABIR; HAMEED, 2017), que estão representadas na Figura 2.

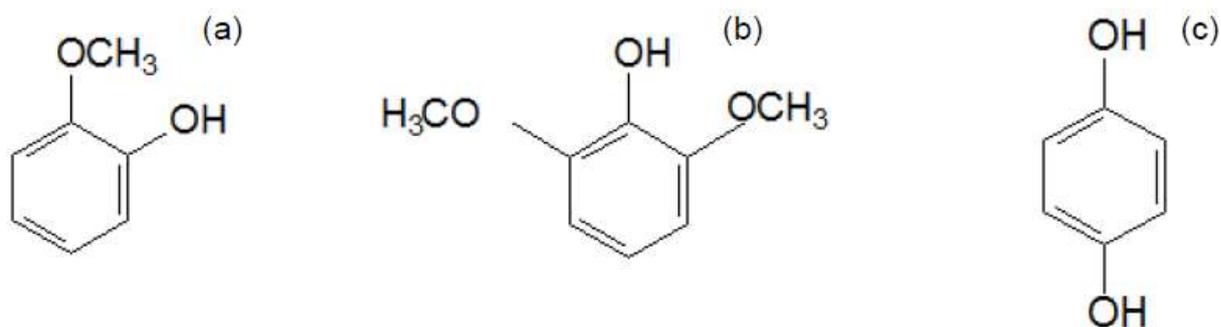


Figura 2: Constituintes da lignina (a) Guaiacol, (b) Siringol e (c) Hidroquinona

A estrutura da lignina se origina em toda a estrutura da planta, fornece a força mecânica e defesa contra patógenos. Além disso, ela envolve tanto a hemicelulose como a celulose para dar força para todas as partes da planta. A lignina é uma fração não fermentável da biomassa que termicamente decompõe em uma ampla faixa de temperatura de 160 - 900°C (GENG, 2013).

De acordo com Kabir e Hameed (2017), a hemicelulose e a celulose são os componentes de carboidratos da biomassa de lignocelulose, onde a hemicelulose envolve a celulose. A hemicelulose é um polímero amorfo orgânico que se decompõe mais rapidamente do que a celulose sob os efeitos de produtos químicos ou calor. A fração de hemicelulose na biomassa lignocelulósica é geralmente de 20 a 40% da biomassa seca total. No entanto, a celulose é comumente 30 a 50% da matéria seca total da lignocelulósica. A celulose é um polímero cristalino que consiste em cadeias estáveis.

Segundo Mohanty e Abdullahi (2016), a celulose é composto por unidades de repetição de açúcar de glicose ligados por ligações B-1,4glicosídico, enquanto a hemicelulose é um heteropolímero de D-xilose, arabinose, D-glicose, D-galactose, D-manose e Ácido Glucurônico. A Figura 3 e a Figura 4 mostram a estrutura polimérica da celulose e os principais componentes da hemicelulose, respectivamente.

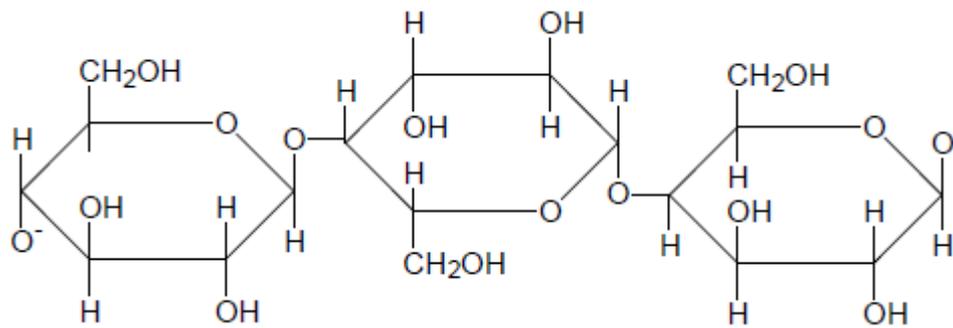


Figura 3: Estrutura da celulose, formada por monômeros de glicose

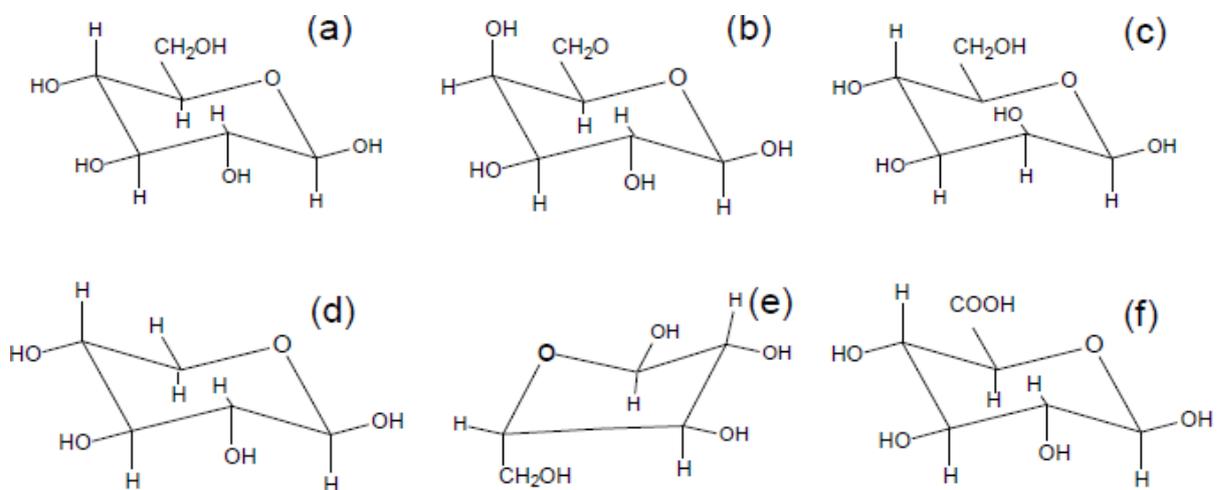


Figura 4: Estrutura de alguns componentes da hemicelulose (a) Glicose (b) Galactose (c) Manose (d) Xilose (e) Arabinose (f) Ácido Glucurônico

A celulose é insolúvel na maioria dos solventes, incluindo álcalis fortes, atribuídos à sua estrutura cristalina. A hemicelulose contém uma quantidade considerável de carboxila, mas a celulose contém tanto o grupo carboxila quanto o carbonila (KABIR; HAMEED, 2017). Na Figura 5, mostra como a celulose, hemicelulose e lignina são distribuídos de forma desigual na parede celular como esqueleto.

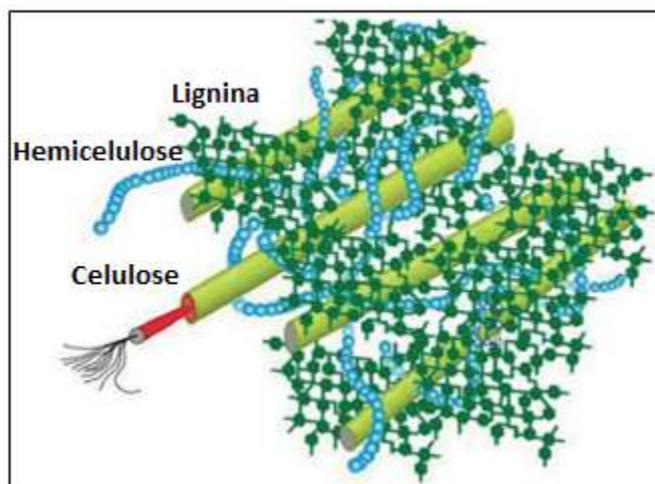


Figura 5: Celulose, hemicelulose e lignina, em células de plantas
 Fonte: WANG et al. (2017)

De acordo com os estudos de Jacome (2014), foi analisado os teores dos materiais lignocelulósicos de cada parte da cana-de-açúcar, de materiais amostrados a partir das duas formas de colheita, manual onde foram separadas as partes: folhas verdes; folhas secas e colmo, e mecanizada: palha integral (misturada, resultado da colheita mecanizada). Os dados dos teores estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Teores de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos para a palha integral e partes componentes da palha

	Colheita Mecanizada		Colheita Manual	
	Palha Integral	Folhas Secas	Folhas Verdes	Pontas
Celulose (%)	32,90	37,20	33,30	34,10
Hemicelulose (%)	20,90	24,70	23,00	24,50
Xilanas	16,77	19,80	18,10	19,76
Arabinanas	2,50	3,10	3,37	3,13
Galactanas	0,85	1,00	0,95	0,92
Mananas	0,75	0,76	0,58	0,64
Lignina (%)	30,60	25,40	22,60	23,20
Insolúvel	27,93	23,30	18,30	19,80
Solúvel	2,60	2,20	4,29	3,46
Extrativos (%)	10,70	7,60	17,10	13,80
Total	95,10	94,90	96,00	95,60

Fonte: Adaptado de (JACOME, 2014)

3.2 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp*) é uma gramínea semi-perene e expressa um bom desenvolvimento em solos onde há boa aeração, boa drenagem, o que exige solos com profundidade superior a um metro. O desenvolvimento da cana se deve em dois ciclos. O primeiro ciclo da cultura é chamado de cana-planta, ou seja, quando a cultura ainda não teve o primeiro corte. O período da cana-planta pode ser de 12 ou 18 meses, conforme a variedade (CONAB, 2015).

A cana-de-açúcar é conhecida por suas características peculiares: uma planta fina de formato cilíndrico, folhas grandes e pode alcançar até seis metros de altura. A altura que essa espécie atinge está diretamente ligada à quantidade de sol que ela recebe diariamente. Cultivados em locais de clima tropical ou subtropical, os pés de cana-de-açúcar são da mesma família de plantas como o milho, o arroz e a cevada. A cultura pode se desenvolver até em solos sem muitos recursos, como o cerrado (NOVACANA, 2016).

Uma das características das gramíneas é a capacidade de perfilhamento. O perfilhamento é o processo no qual a planta emite brotações, colmos ou hastes laterais na mesma planta, os quais recebem a denominação de perfilhos, sendo que esta é a razão mais importante para a produtividade de culturas, como a cana-de-açúcar. A cultura perfilha nos primeiros meses após o plantio (ou após a rebrota) e os fatores que são responsáveis inicialmente pelo perfilhamento são a temperatura e a radiação solar, mas a variedade utilizada, a densidade do plantio, o ciclo (cana-planta ou soca), assim como a disponibilidade de água e a de nitrogênio no solo também podem ser determinantes pela intensidade do perfilhamento (CONAB, 2015).

É importante ressaltar que a cana-de-açúcar está constituída principalmente de água com aproximadamente 65-75%, fibra 8-14% e diferentes tipos de açúcares com predominância de sacarose com 10-17% em peso (JACOME, 2014).

3.2.1 A palha da cana-de-açúcar

De acordo com Pires (2017), a palha da cana-de-açúcar inclui as folhas secas, folhas verdes e ponteira chamada também de palmito, que são separadas do colmo (parte importante

da planta para as indústrias) na limpeza após a colheita. As partes da cana-de-açúcar estão mostradas na Figura 6.

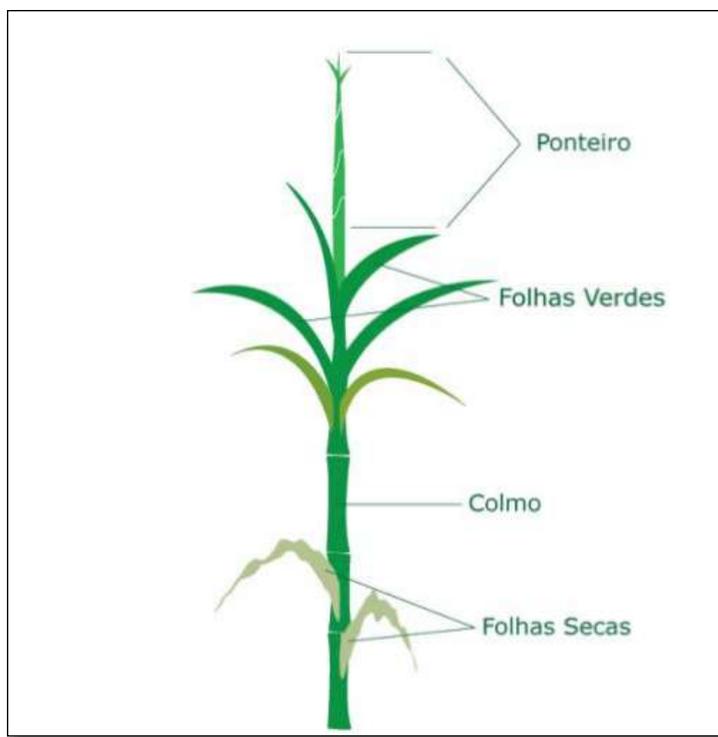


Figura 6: Nomes dados as partes da cana-de-açúcar

Segundo Rossetto et al. (2010), diversos estudos demonstram os benefícios da manutenção da palhada nos canaviais de forma a minimizar a degradação do solo, que pode se dar de forma física, química e biológica. Neste caso, a manutenção da palha no solo forma um colchão e contribui de forma a minimizar os efeitos de degradação em cada um desses diferentes processos, entretanto, aponta-se também que este processo colabora para a manutenção e desenvolvimento de pragas, dificuldade na realização da colheita mecânica, risco de incêndio e atraso na brotação. Dentre os principais benefícios, destacam-se: a redução da erosão (remoção das partículas mais finas do solo pela ação da chuva e do vento), a manutenção da umidade do solo (redução da evaporação de água), melhor controle das ervas daninhas e a reposição de nutrientes. Entretanto, este ainda é um tema controverso, uma vez que não foram devidamente conduzidos estudos e pesquisas sobre os reais benefícios e malefícios da manutenção da palha no solo, bem como, a determinação da quantidade mínima e ideal de material a ser deixado no campo.

No processo de produção de cana-de-açúcar, a palha apresenta grandes perspectivas industriais, devido ao abandono progressivo das práticas de queima dos canaviais como técnica

de pré-colheita de cana. Isto começa a disponibilizar gradualmente uma maior parcela de material lignocelulósico (JACOME, 2014). Apesar do elevado potencial energético da palha, o seu uso como fonte energética ainda é incipiente, por ser considerado inviável e pouco atrativo seu emprego no ciclo de cogeração. Os altos custos de recuperação e transporte são apontados como os principais entraves, aliado ao pouco interesse pela produção e comercialização de energia elétrica excedente pelas usinas, similarmente ao ocorrido com o bagaço (BALDASSIN, 2015).

Entretanto, a falta de interesse energética na palha já vem sofrendo mudanças, haja vista os esforços, bem como as expectativas na produção do etanol de segunda geração (hidrólise). Nesse cenário, a palha é apontada como uma possível fonte energética substituta do bagaço no sistema de cogeração, ou ainda, para ser usada conjuntamente com o bagaço na produção de etanol de segunda geração (BALDASSIN, 2015). Espera-se que para 2030 a evolução de recuperação de palha seja de 20%. Na Tabela 2 mostra a prospectiva da oferta de biomassa de cana.

Tabela 2: Prospectiva da oferta de biomassa de cana (Mt)

	2005	2010	2020	2030
Produção de Cana	431	516	849	1140
Biomassa Produzida	117,8	141,9	233,5	313,5
* Bagaço	57,8	69,7	114,6	153,9
* Palha	60	72,2	118,9	159,6
Biomassa Ofertada	57,8	73,3	132,3	185,8
* Uso do Bagaço	100%	100%	100%	100%
* Recuperação da Palha	0,00%	5,00%	14,90%	20,00%

Fonte: Adaptado de (JACOME, 2014)

Desta forma, a palha converte-se numa variável fundamental na rota energética da cana-de-açúcar, sendo que, tanto as legislações ambientais como o aproveitamento do bagaço para etanol de segunda geração, fazem da disponibilização dela uma perspectiva real.

3.3 A produção de cana-de-açúcar no Brasil

A produção de cana no Brasil cresceu de forma acelerada após o estabelecimento do Proálcool, em novembro de 1975, passando de um patamar de pouco menos de 100 milhões de toneladas por ano para um novo patamar em torno de 220 milhões de toneladas por ano, em 1986/87 (NOVACANA, 2016).

A cana-de-açúcar é considerada uma das grandes alternativas para o setor de biocombustíveis devido ao grande potencial na produção de etanol e aos respectivos subprodutos. Além da produção de etanol e açúcar, as unidades de produção têm buscado operar com maior eficiência, inclusive com geração de energia elétrica, auxiliando na redução dos custos e contribuindo para a sustentabilidade da atividade. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, tendo grande importância para o agronegócio brasileiro. O aumento da demanda mundial por etanol oriundo de fontes renováveis, aliado às grandes áreas cultiváveis e condições edafoclimáticas favoráveis à cana-de-açúcar, tornam o Brasil um país promissor para a exportação dessa commodity (CONAB, 2018).

As unidades sucroalcooleiras, particularmente as situadas em São Paulo, listadas entre as maiores do setor, voltam gradativamente a elevar seus investimentos em projetos ligados à melhoria da produtividade, maximização na produção de açúcar, aumento da disponibilidade de cana-de-açúcar, produção de biogás e em novos projetos de logística e infraestrutura para açúcar e etanol, buscando aproveitar o bom momento dos preços no mercado internacional de açúcar e numa menor escala para o etanol hidratado no mercado interno, objetivando minimizar a forte alavancagem existente no setor (CONAB, 2018). Na Figura 7, mostra a estimativa de produção de cana-de-açúcar por região.

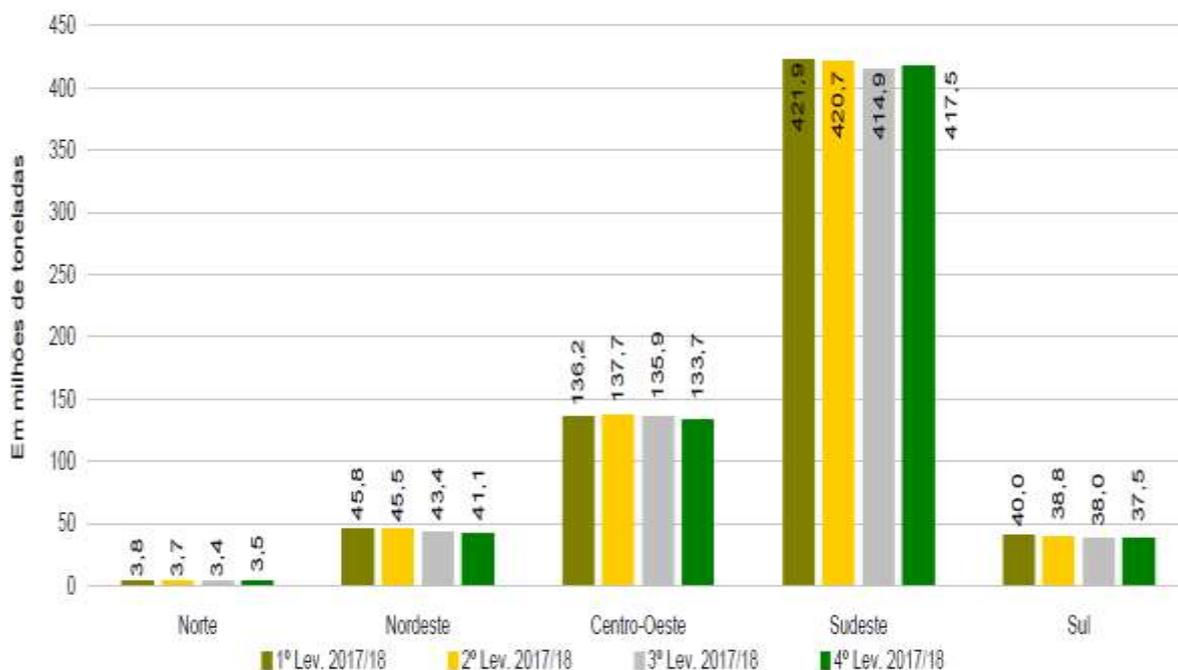


Figura 7: Estimativa de produção de cana-de-açúcar por região

Fonte: Conab

Nota: estimativa em abril/2018

A produção de cana-de-açúcar, na safra 2018/19, deverá apresentar um incremento de (0,4%) em relação à safra passada. Em números absolutos, estima-se 635,51 milhões de toneladas de cana-de-açúcar produzidos, ante os 633,26 milhões da safra 2017/18 (CONAB, 2018).

3.4 A produção de cana-de-açúcar no Tocantins

O estado do Tocantins, localizado na região Norte do País, tem se destacado na produção de cana-de-açúcar, de acordo com dados levantados pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2014).

Nesse cenário, faz-se importante ressaltar que o município de Pedro Afonso, conhecido por ser destaque na produção de grãos, especialmente, a soja, tem se tornado responsável pelo crescimento da participação do Estado na produção de cana-de-açúcar. Em 2011, a empresa BUNGE instalou-se nesse município com a finalidade de produzir etanol, sendo que, em 2013, foram cultivados mais de 30 mil hectares destinadas a essa empresa (PORTAL G1, 2013). No cadastro da União dos Produtores de Bioenergia (UDOP), fala que a capacidade de processamento é de 2,5 milhões de toneladas anualmente. O empreendimento já criou mais de

1.200 empregos diretos no município. Além disso, a usina traz diversos aspectos inovadores, entre eles o maior pivô central para irrigação já produzido no mundo, com um raio de cobertura de 1.300 metros.

De acordo com dados da Secretaria da Agricultura do Tocantins (TOCANTINS, 2010), o estado do Tocantins possui uma área total de 27.842.070 ha, dos quais 50%, ou seja, 13.921.035 ha, tem vocação para a produção agrícola. Ele, além de apresentar condições favoráveis de clima, solo e oferta de água para irrigação dos plantios, oferece outras vantagens adicionais como a logística de transporte que permitirá exportar etanol pelo porto de Itaqui (São Luís – MA), pelos trilhos da ferrovia Norte-Sul, utilizando o sistema multimodal de transportes.

Nos canaviais da usina de Pedro Afonso, atualmente, utiliza-se uma tecnologia ainda pouco adotada no setor sucroenergético, porém, interessante e muito promissora, porque permite que 70% da cana, que abastece a usina, seja irrigada por pivô central (com água) ou fertirrigação (com vinhaça), sistema que pode gerar aumentos de produtividade (UNICA, 2011).

A Tabela 3 mostra a produção de etanol no estado do Tocantins em mil m³, entre as safras 2005/2006 a 2013/2014, e apresenta números para comparação do mesmo período com a produção do estado do Pará, um dos produtores da região Norte (UNICA, 2014b).

Tabela 3: Produção de etanol no estado do Tocantins

Produção de etanol total em mil m³		
Safra	Tocantins	Pará
2005/06	4	42
2006/07	12	52
2007/08	0	36
2008/09	3	45
2009/10	2	38
2010/11	16	26
2011/12	111	39
2012/13	157	33
2013/14	196	38

Fonte: União da Indústria de Cana-de-Açúcar (2014b)

Comparando os dados da Tabela 3, a qual apresenta a produção de etanol total dos estados do Tocantins e Pará, ambos pertencentes à região Norte, percebe-se que a produção de etanol no Tocantins era pequena, em relação a do Pará, observando-se um considerável crescimento, a partir da safra de 2010/11, devido à instalação da usina Bunge, no município de Pedro Afonso. E, a partir da safra 2011/12, a produção do estado do Tocantins superou a do Pará, sendo esse o maior produtor de etanol da região Norte até a safra 2010/11. A produção de cana-de-açúcar nesse Estado é destinada à indústria sucroalcooleira. Para a safra 2014/15, a região Norte do País produzirá 243.512,1 mil litros de etanol, sendo o Tocantins responsável por, aproximadamente, 74,28% da produção, correspondendo a 180.887,3 mil litros de etanol (CONAB, 2014).

Na safra 2015/16 houve um aumento da área colhida (8,5%), porém, teve uma queda na produtividade (7,1%), atribuída às condições climáticas, uma vez que houve temperaturas acima do normal e menor volume de chuvas (CONAB, 2016).

Nesta safra de 2016/2017 a área de cana-de-açúcar colhida em Tocantins cresceu 1,8 mil hectares em relação à safra passada, o que representa um acréscimo de 5,8%. Em reflexo às condições pluviométricas desfavoráveis, a produtividade dos canaviais foi 16,7% inferior à da safra passada, quando se alcançou cerca de 78.274 kg/ha, contra apenas 65.227 kg/ha nesta safra. Outro fator que contribuiu para queda de rendimento foi o elevado número de cortes registrado em alguns talhões, visto que a cada corte se reduz o potencial produtivo da lavoura de cana-de-açúcar (CONAB, 2017).

A área cultivada na safra 2017/18 foi de 30,6 mil hectares, 1,4 mil hectares a menos do que na safra passada, o que representa uma redução de cerca de 4,3%. A produtividade média alcançou 71.467 kg/ha. O volume de cana-de-açúcar produzido nessa temporada foi 4,8% superior à safra passada, atingindo 2.187,6 mil toneladas (CONAB, 2018).

3.5 Pirólise

A pirólise é uma técnica de destilação destrutiva de materiais orgânicos, os compostos mais leves são convertidos em frações líquidas que conseqüentemente sofrem um processo de condensação em fase gasosa favorecendo a formação de novas substâncias. Os processos de

pirólise podem ser divididos em: pirólise convencional ou lenta e pirólise rápida, dependendo das condições operacionais usadas (SOUSA, 2017, VIEIRA, 2000, 2004, 2014).

De acordo com os autores Sousa (2017), Madeira (2017) e Vieira (2014), a pirólise é a decomposição térmica na ausência de oxigênio. É a primeira etapa dos processos de combustão e gaseificação. A pirólise da biomassa produz gás, líquido e sólido. O gás é composto de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves. O líquido de coloração escura é chamado de bio-óleo e o sólido de carvão vegetal. Os rendimentos e a qualidade dos produtos são influenciados pelas condições operacionais empregadas.

Existem diferentes tipos de pirólise citados na Tabela 4. E entre eles está a convencional (pirólise lenta) e a pirólise rápida. A pirólise lenta opera com uma taxa de aquecimento lento e com um longo tempo de residência e é comumente usados para produzir carvão ativado, em vez de produtos de energia (bio-óleo ou gás combustível). A diferença entre a pirólise convencional, rápida, flash e hidro é o tempo de residência e a temperatura do processo, (Tabela 4), o que permite que o carvão, o óleo ou biogás ser predominantemente produzido (SOUSA, 2017).

Tabela 4: Tipos de rotas tecnológicas para os processos de pirólises

Variantes do processo	Tempo de residência	Temperatura do processo °C	Produtos obtidos
Carbonização	Horas/dia	400 – 450	Carvão vegetal
Convencional	5 – 120min	400 – 600	Bio-óleo, carvão e gás
Rápida	0,5 – 5s	500 – 550	Bio-óleo
Flash-líquido	<1s	<650	Bio-óleo
Flash-gás	<1s	>650	Gás combustível
Vácuo	2 – 30s	400	Bio-óleo
Metano-pirólise	<10s	>700	Produtos químicos
Hidro pirólise	<10s	<500	Bio-óleo e produtos químicos

Fonte: Tabela adaptada de Sousa (2017)

De acordo com Baldassin (2015), de modo geral, observam-se que baixas temperaturas e altos tempos de residência propiciam a formação de sólidos, enquanto que, altas temperaturas e baixos tempos de residência propiciam a formação de gases. Assim, entre esses extremos (temperaturas e tempos de residência intermediários), propicia-se a produção de líquidos, com é o caso da pirólise rápida. Diante disso, as influências das condições do processo podem ser entendidas da seguinte forma:

- temperatura de operação: altas temperaturas proporcionam uma maior concentração de carbono na fração sólida (carvão) e liberações mais intensas de oxigênio e hidrogênio, tendo como resultado a redução da fração sólida final, com leve aumento do poder calorífico superior devido à maior concentração de carbono, quando comparado à biomassa in natura;

- taxa de aquecimento: a velocidade com que o calor (temperatura) atinge os diferentes polímeros (celulose, hemicelulose e lignina) propicia a ocorrência de reações químicas com liberações mais intensas de voláteis (gases e vapores) ou de forma a concentrar as propriedades na fração sólida;

- Tempo de residência: a manutenção dos voláteis por longos períodos no reator propiciam as ocorrências de reações secundárias, reações estas caracterizadas pelo craqueamento dos compostos voláteis e a formação de compostos de baixa massa molecular não-condensáveis e carvão, promovendo assim a redução da produção de líquidos, logo, a produção de bio-óleo;

- Dimensão da partícula (granulometria): grandes dimensões dificultam e tornam mais lentos o processo de degradação térmica (quebra das ligações químicas) por imprimir maiores resistências às trocas de calor. Como os tempos de residência são elevados, as taxas de aquecimento são reduzidas e as grandes dimensões de biomassa proporcionam maiores aprisionamentos dos voláteis produzido no interior do sólido (favorecendo assim a ocorrências das reações secundárias), de modo geral, os rendimentos de produção de líquidos são inversamente proporcionais a dimensão da partícula a ser pirolisada;

- Pressão no reator: as altas pressões no interior do reator propiciam o aumento da produção de frações sólidas e reduções consideráveis das frações gasosas, tendo como justificativas a água formada no processo e a umidade da biomassa agirem como catalisador das reações secundárias

(por tornar possível um maior tempo de contato dos vapores com o material sólido), transformando assim os voláteis em carvão;

- Características físico-químicas da biomassa: tem papel fundamental nas características e rendimentos dos produtos da pirólise, pois grande parte dos voláteis produzidos são originários da celulose e da hemicelulose e a lignina contribuiu por cerca de 50% do carbono fixo da fração sólida

Segundo Rueda-ordóñez e Tannous (2015), o processo de pirólise de biomassa é composto por três fases: secagem, desvolatilização e carbonização. A secagem ou desidratação é a fase que ocorre na gama de temperaturas entre a temperatura ambiente e 150 °C. A fase de desvolatilização é caracterizado pela hemicelulose e pela celulose, conteúdo volátil, na qual a perda de massa superior é registados no intervalo de temperatura entre 150 °C e 400 °C. A temperatura de desvolatilização da hemiceluloses é entre 200 °C e 300 °C. A celulose é composta por uma longa rede de ligações de hidrogénio, que liga as cadeias longas um para o outro, proporcionando estabilidade térmica e resistência. A temperatura de desvolatilização de celulose situa-se entre 250 °C e 350 °C. Acima de 400 °C, começa a fase de carbonização e a formação de carvão, o qual é o principal componente do resíduo sólido final no processo de pirólise. A lignina é o maior precursor de carvão, cerca de 50% de rendimento, enquanto que a contribuição da celulose e hemicelulose são muito baixos, 1% de celulose e 7% de hemicelulose.

A composição química das frações obtidas no processo de pirolise podem apresentar variações nos compostos formados, obtendo-se frações líquidas orgânicas, compostas por ácidos graxos, fenóis, hidrocarbonetos alifáticos saturados, insaturados de cadeia longa e aromáticos (VIEIRA, 2004, 2014).

O calor fornecido a biomassa provoca ruptura e recombinações de ligações químicas e de interações físicas, fracionando assim a estrutura molecular da biomassa, liberando compostos de carbono na forma líquida, sólida e gasosas, que poderão ser utilizados como combustíveis ou insumos químicos (MADEIRA, 2017; DINIZ, 2005). Na Figura 8 mostra o mecanismo de pirólise.

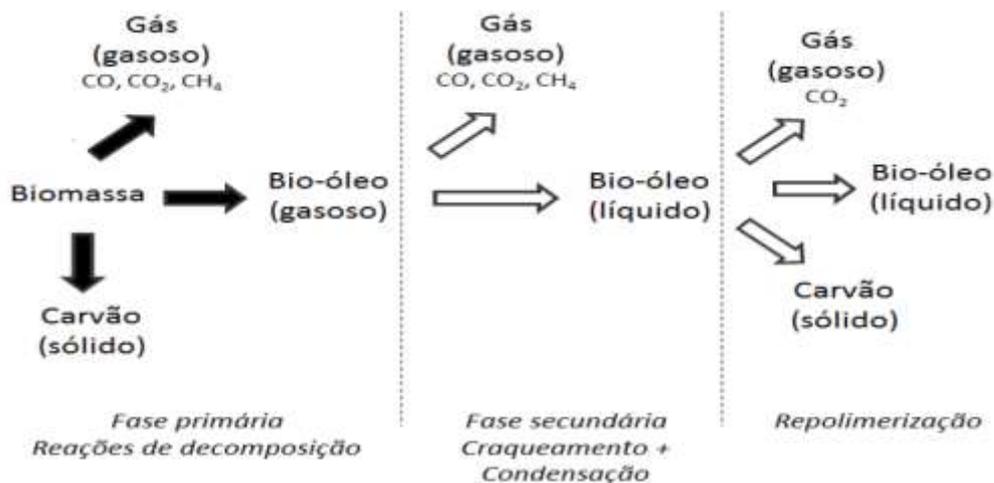


Figura 8: Mecanismos de pirólise

Os produtos da pirólise podem ser usados em diversas aplicações. Os gases (normalmente CO₂, CO, CH₄ e H₂) são queimados visando à geração de energia para o próprio processo. O carvão pode ser usado como combustível, também gerando energia para o processo ou para processos metalúrgicos onde pode substituir o coque. Além disso, o carvão também pode ser usado ou como sumidouro de carbono (capturando-o da atmosfera) ou como fertilizante, uma vez que melhora a textura do solo, retém e libera lentamente nutrientes e água para as plantas, e age como suporte para microrganismos (SOUSA, 2017; BRIENS et al., 2008). E já o bio-óleo pode ser utilizado como matéria-prima para o combustível e como uma matéria-prima para a indústria química e farmacêutica. É uma mistura complexa contendo compostos orgânicos de várias características formadas pela degradação térmica de biomassa (BARROS et al., 2018).

Várias técnicas de melhoria alternativa de pirólise têm sido tentadas para produzir o bio-óleo a partir de uma biomassa em bruto em uma única fase, tal como co-alimentação com um catalisador alcalino ou o uso da base catalítica, para melhorar a qualidade de bio-óleo (CHARUSIRI; VITIDSANT, 2017).

Catalisadores podem ser usados para melhorar a qualidade da pirólise produtos, por duas rotas. Uma é a atualização catalítica do bio-óleo como o processo a jusante, usando metal ou bifuncional e catalisadores acídicos. A outra rota compreende de melhoramento in-situ por pirólise catalítica integrada, em que o catalisador é adicionado ao sistema de pirólise. Os vapores produzidos na reação de pirólise passam por craqueamento dentro dos poros do

catalisador para formar baixa molecular compostos de peso. Embora o rendimento de compostos orgânicos condensáveis tende a diminuir neste sistema, há uma significativa aumento da qualidade do produto em termos de baixo teor de oxigênio e um aumento do valor calórico. A seletividade do produto também é uma atraente característica da pirólise catalítica, sendo a seletividade dependente do tamanho do poro do catalisador e da natureza dos locais ativos (DHYANI; BHASKAR, 2018).

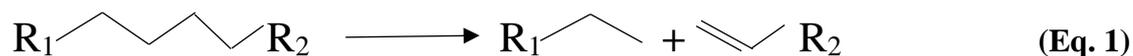
Vários catalisadores têm sido utilizados no processo de pirólise, por exemplo, tanto o ácido e catalisadores de base. O Zeolite HZSM-5 foi amplamente estudado para a pirólise de biomassa lignocelulósica e verificou-se intensamente alterar o componente dos bio-óleos, tanto reduzindo as quantidades de compostos oxigenados a partir de bio-óleo através de reações de desoxigenação através de desidratação, descarbonilação e descarboxilação (Fermoso et al, 2017; MESSINA; BONELLI; CUKIERMAN, 2017). Além disso, o zeólito tem algumas características como a forma seletiva devido ao seu pequeno / médio tamanho de poro e forte sítio ácido para sua atividade de catalisador em relação ao craqueamento e simultaneamente aumentando a aromatização que obteve alta proporção de benzeno e naftalenos alquil-substituídos, mas estas reações catalíticas resultaram em um menor rendimento de bio-óleo, gases voláteis de vapor e formação de coque (carbono solidificado) (Fermoso et al., 2017).

Os óxidos metálicos também são muito utilizados na pirólise. Um óxido é um composto químico binário formado por átomos de oxigênio, um sítio ativo básico, com outro elemento menos eletronegativo. Nas reações de pirólise eles também podem desidrogenar carboidratos (FERREIRA, 2014).

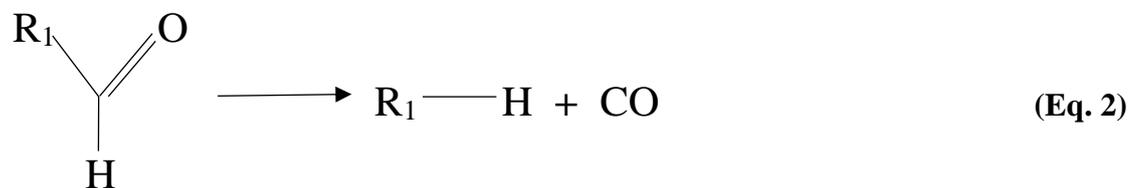
De acordo com o estudo de Chen et al. (2017) o teor de cetona no bio-óleo líquido aumentou, e o teor de ácido diminuiu, onde isso é devido ao CaO agindo como um reagente, enquanto o conteúdo de furano e de hidrocarbonetos aumentou, o éster diminuiu e aumentaram as quantidades de fenol, ciclopentanona, hidrocarboneto e cíclico compostos de hidrocarbonetos, devido ao papel de catalisador. O CaO poderia atuar como um reagente, de um absorvente e catalisador. Dependendo das condições de pirólise, o uso de CaO promove reações de descarbonilação durante a pirólise da biomassa, conduzindo à formação aumentada de CO.

A seguir são apresentadas algumas das reações que acontecem durante a pirólise, e que podem ser catalisadas por zeólita, óxido metálico e por um óxido básico:

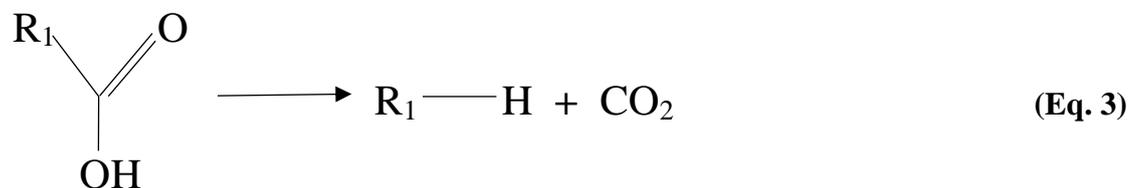
- **Craqueamento:**



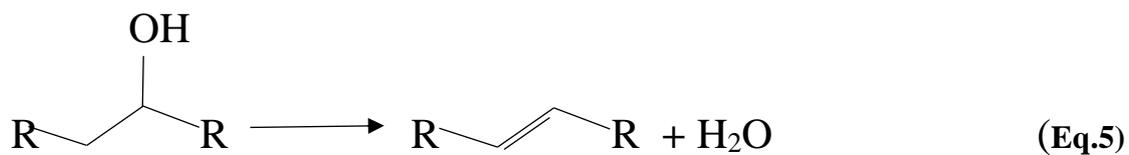
- **Decarbonilação:**



- **Descarboxilação:**



- **Desidratação:**



Os catalisadores básicos e ácidos e aqueles com características bifuncionais exibem alta atividade, seletividade e estabilidade térmica na produção de combustível renovável e outros produtos químicos. A presença de catalisadores em pirólise de biomassa lignocelulósicos melhoraram a qualidade como por exemplo da quantidade do bio-óleo e de produtos químicos (KABIR; HAMEED, 2017).

3.6 Bio-óleo

O bio-óleo é um líquido de coloração marrom escura com odor característico e com composição elementar próxima da biomassa de origem. Ele é composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e com apreciável percentual de água (entre 15 a 30%), que varia de acordo com a umidade natural da biomassa, com as condições de processo e com o tipo de pirolisador utilizado. O bio-óleo é miscível em solventes polares como metanol e acetona, mas totalmente imiscível em solventes derivados do petróleo, o que se deve ao alto teor de compostos oxigenados presentes, em torno de 35-40% (MOLIN, 2016). É constituído de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, juntamente com mais de 200 compostos identificados e tem um alto valor energético (PEDROZA, 2017).

O bio-óleo produzido a partir da pirólise apresenta uma série de características que o configura com baixa qualidade se comparado ao petróleo, assim torna-se necessário submetê-lo a processos de melhoramento para sua utilização como substituto do diesel ou gasolina. O bio-óleo possui elevada quantidade de oxigênio, uma característica indesejável, dessa forma é necessário reduzir essa quantidade e manter ou elevar a razão hidrogênio/carbono, para que se possa utilizá-lo como substituto do diesel de petróleo (SOUSA, 2017; VIEIRA, 2014; ALEXANDRE, 2013).

A composição e rendimento dos bio-óleos variam segundo a tecnologia utilizada, assim, produtos com maior massa molar podem ser obtidos a partir de pirólise lenta e produtos com menor massa molar a partir de pirólise rápida. O tipo e características físico-químicas de biomassa também influenciam as características e rendimentos dos líquidos condensados. Moléculas grandes provocam grande viscosidade do bio-óleo, o que dificulta sua aplicação como combustível (Bridgwater, 1999).

O produto bio-óleo possui uma série de aplicações, o mesmo pode ser aprimorado com o intuito de ser utilizado como combustível para transporte como substância química, em turbinas e motores de geração de eletricidade ou em caldeiras pra gerar calor (MOTA, 2015). Como mostra a Figura 9.

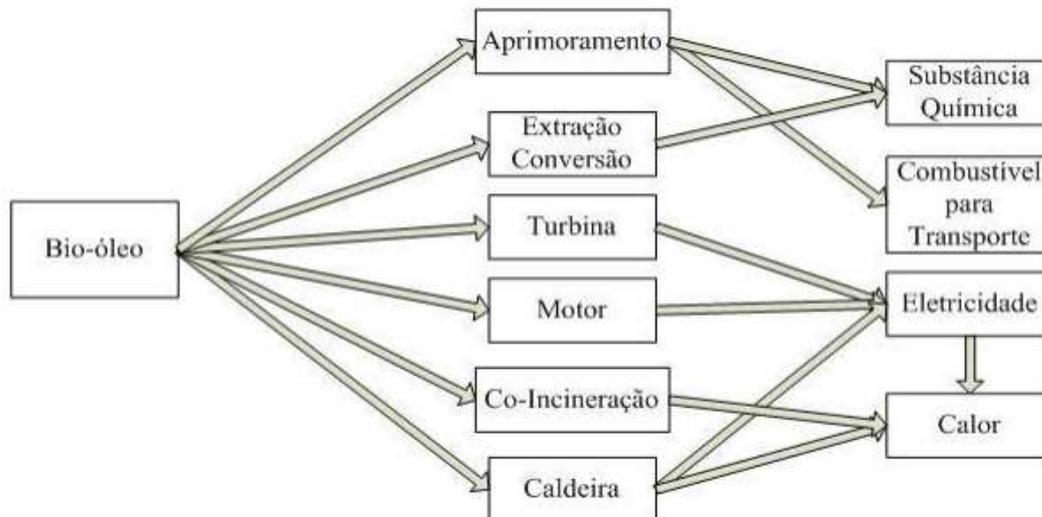


Figura 9: Principais aplicabilidades para o produto bio-óleo

Fonte: Adaptado de MOTA (2015)

O processo de envelhecimento (oxidação) do óleo é devido principalmente à presença de grande quantidade de compostos orgânicos oxigenados, que são muito reativos. Altas temperaturas, presença de partículas de carvão vegetal, assim como a acidez do meio podem acelerar o envelhecimento do bio-óleo. Durante o envelhecimento, reações de esterificação e/ou esterificação ocorrem entre compostos que contém hidroxila, carbonila e grupo carboxila. A água do bio-óleo pode vir da umidade natural da biomassa e de reações de desidratação que ocorrem durante a pirólise (FERREIRA, 2014).

A separação da água do óleo pode ser conseguida por frações condensadas em diferentes temperaturas, ou extração líquido-líquido entre as duas fases, aquosa e orgânica. Componentes oxigenados significam alta polaridade e resultam em baixa densidade energética e baixa miscibilidade em combustíveis fósseis que são compostos em sua maioria por hidrocarbonetos e componentes apolares. A extração líquido-líquido auxilia na retirada desses componentes altamente polares da fase orgânica (Yin, 2013).982483240

O óleo pirolíticos apresentam elevado nível de complexidade e muitos são os métodos usados para a sua caracterização, dentre os quais se podem citar: cromatografia gasosa acoplada

a espectrometria de massas (GC/MS), cromatografia gasosa FID, espectroscopia de infravermelho, Análise termogravimétrica (TGA) entre outras (SOUSA, 2017).

3.7 Análise Termogravimétrica (TGA) de biomassa

TGA é a técnica mais comum usada para analisar a cinética de desvolatilização. É uma técnica utilizada para estudar a cinética de decomposição térmica de biomassa, normalmente levada a cabo sob atmosfera de azoto, árgon, ar sintético, e atmosferas de oxigénio (RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2016). Há vários relatos na literatura que descrevem a análise TGA entre vários materiais, tais como plásticos, evaporação de água, fibras naturais e diferentes tipos de biomassa no processo de degradação (FERREIRA et al., 2018).

De acordo com Baldassin (2015), os modelos obtidos até então, baseados nos fundamentos químicos e nos fenômenos físicos das partículas, são capazes de descrever tendências e auxiliar na compreensão dos conceitos fundamentais da pirólise, mas dificilmente podem (ou poderão) ser usados na predição de variáveis quantitativas, devido à grande complexidade das reações e das diferentes características das biomassas.

Os dados de TGA pode ser utilizado para: (1) análise do material através da comparação com padrões de decomposição característicos, (2) formulação de cinética da reação, (3) análise centesimal, (4) análise da estabilidade térmica, etc (DHYANI; BHASKAR, 2018).

Vários estudos de processos de pirólise da palha da cana-de-açúcar, entre os quais podemos (RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2018); (FERREIRA et al., 2018); (CHARUSIRI; VITIDSANT, 2017) vem sendo realizado com o uso da Análise Termogravimétrica (TGA), com o objetivo de compreender esse processo de conversão térmica. A Análise Termogravimétrica nos permite determinar a variação de massa em função da temperatura em uma determinada atmosfera controlada, podendo assim definir a temperatura ideal para a pirólise da amostra.

Na Figura 10, mostra as curvas TGA de amostras de celulose, hemicelulose e lignina. Pode ser observado os três biopolímeros decompondo a espectros distintos de temperatura. A hemicelulose começa uma decomposição mais cedo, com a maior decomposição tendo lugar na gama de temperaturas de 220 e 315 °C. A decomposição de celulose é principalmente na gama de temperaturas de 315 e 400 °C, com muito menos resíduo sólido remanescente após

400°C. Entre os três componentes, a lignina é o mais difícil para se decompor. A sua decomposição ocorre lentamente sob uma ampla gama, desde a temperatura ambiente até 900°C. Também maior resíduo sólido é deixado após pirólise da lignina. As diferenças nas estruturas moleculares e na natureza química dos três componentes representam os comportamentos diferentes observados (DHYANI; BHASKAR, 2018).

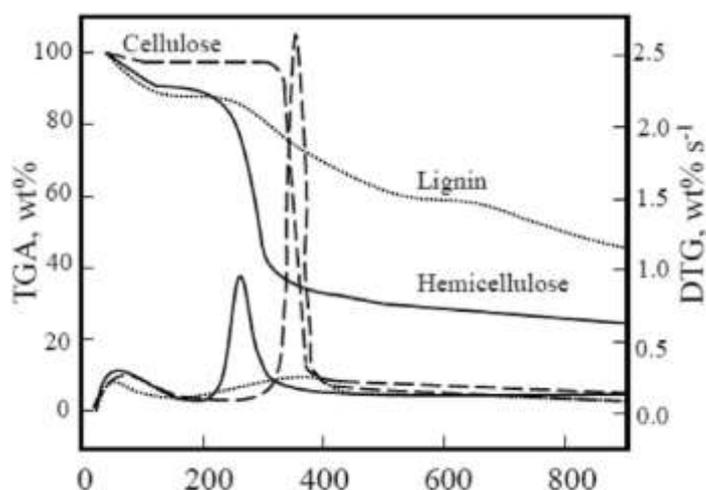


Figura 10: A análise térmica (TGA) dos componentes da biomassa
Fonte: Dhyani e Bhaskar (2018)

Dentre alguns estudos divulgados na literatura sobre o comportamento térmico da palha da cana-de-açúcar em atmosfera inerte, pode-se citar (RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2018); (FERREIRA, 2018); (CHARUSIRI; VITIDSANT, 2017); (CHAGAS, 2016), nos quais a faixa de temperatura de degradação da matéria orgânica da palha ocorreu na temperatura entre 25 – 900 °C. Nesta faixa de temperatura pode ser observado por esse estudo que o primeiro pico aparece por volta de 100 °C, referente à evaporação de água e o segundo pico apresenta a maior perda de massa correspondendo à temperatura onde o conteúdo lignocelulósica das biomassas é esgotado (hemicelulose e celulose) entre a faixa de temperatura de 200 – 500 °C, indicando um perfil pirolítico semelhantes para as biomassas estudadas entre as faixas 200- 500 °C. A lignina, porém, é mais difícil de se decompor completamente, isso ocorre nas temperaturas acima de 400 °C até 900 °C (CHAGAS, 2016).

Segundo Sousa (2017), a TGA desempenha um papel importante na caracterização da evaporação, da decomposição térmica e das propriedades de combustão do bio-óleo. Uma vez

que um produto mais leve é normalmente melhor para a combustão, a TGA de biomassa e bio-óleo geralmente produz dados que podem ser usados para melhorar a qualidade do bio-óleo e o conteúdo energético.

Portanto, a TGA da biomassa e do bio-óleo produzido da palha da cana-de-açúcar, juntamente com as informações obtidas das caracterizações químicas e físico-químicas, é possível conhecer o comportamento da amostra quando submetida a aquecimento em atmosfera controlada e o potencial de aplicação de diferentes condições.

4 Metodologia

4.1 Área de coleta da palha da cana-de-açúcar

As amostras da palha de cana-de-açúcar foram coletadas de acordo com os padrões estabelecidos pela norma técnica NBR 10.007 e NBR 10.004, na Usina Pedro Afonso, da Bunge Brasil, localizada no município de Pedro Afonso – TO, nas coordenadas geográficas latitude: 08° 58' 03" S, longitude: 48° 10' 29" W, na altitude: 201 m, com uma área de 2050,3 Km².



Figura 11: Usina Pedro Afonso

4.2 Organização das amostras coletadas

Segue a Tabela 5 que demonstra como foi a realização e organização das coletas com os códigos de cada amostra de palha que se iniciou com a P1, ou seja, PALHA 1. As amostras foram até a P6.

Tabela 5: Amostragem que foram realizadas na Usina Pedro Afonso por período

Identificação das amostras	Mês/ano
P1	Março de 2016
P2	Abril de 2016
P3	Mai de 2016
P4	Junho de 2016
P5	Julho de 2016
P6	Agosto de 2016

De acordo com o estudo Faleiro (2016), foram feitas análises Químicas e Físico-químicas de cada amostra de P1 a P6, em seus resultados não houveram diferenças significativas entre as amostras, utilizando a estatística descritiva Anova pelo teste F, que foi baseado em um intervalo de 95% de confiança. Devido a isso, neste presente estudo, foi realizada uma composta das seis amostras (P1 a P6), dessa forma, prosseguiu-se com os procedimentos seguintes.

4.3 Preparo da amostra

A pré-secagem da amostra composta foi feita em estufa a 60 °C até peso constante segundo a metodologia AOAC (1997), e em seguida foi armazenado em sacos herméticos. O processo de secagem da amostra da biomassa constitui-se as etapas do fluxograma abaixo:

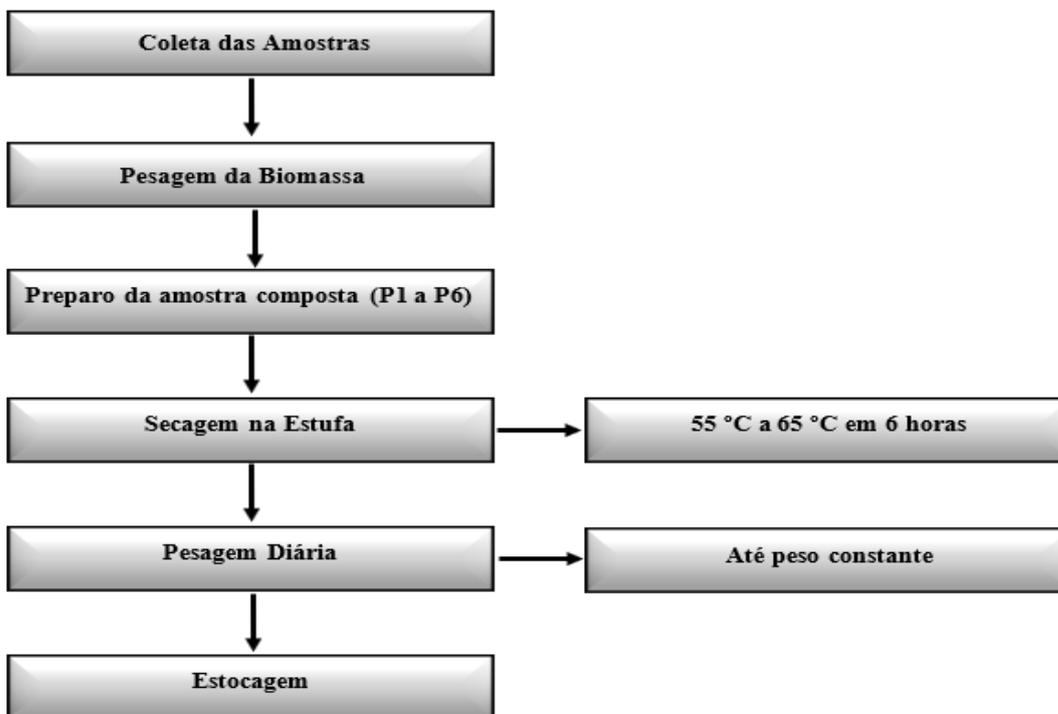


Figura 12: Fluxograma do processo de secagem da biomassa

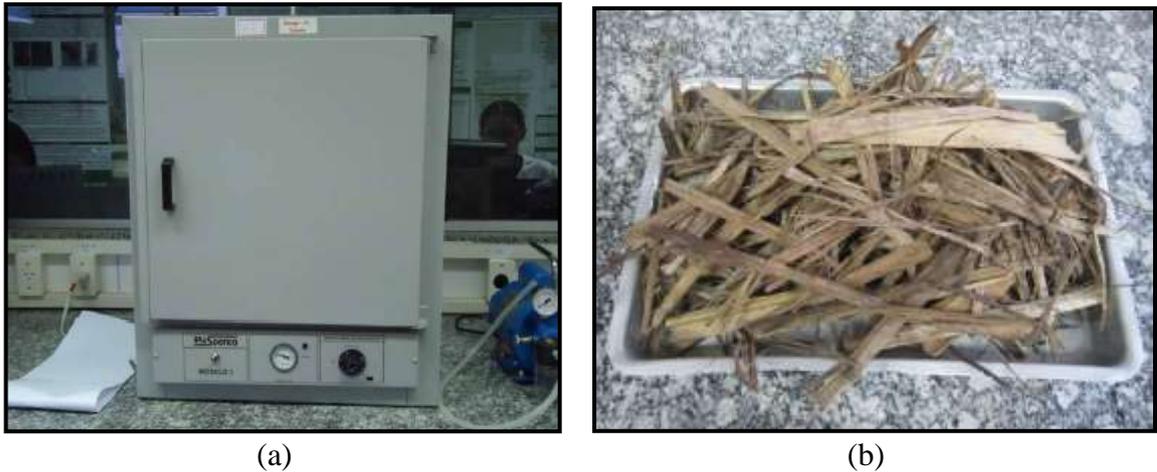


Figura 13: Secagem das amostras na estufa (a); Amostras após a secagem e com peso constante (b)

Após pré-secagem a amostra foi triturada em um moinho de facas e homogeneizadas em peneiras com abertura de 0,59 mm (ABNT 30/Tyler 28), com a finalidade de facilitar os procedimentos analíticos, de acordo com a metodologia utilizada por Colen (2011).

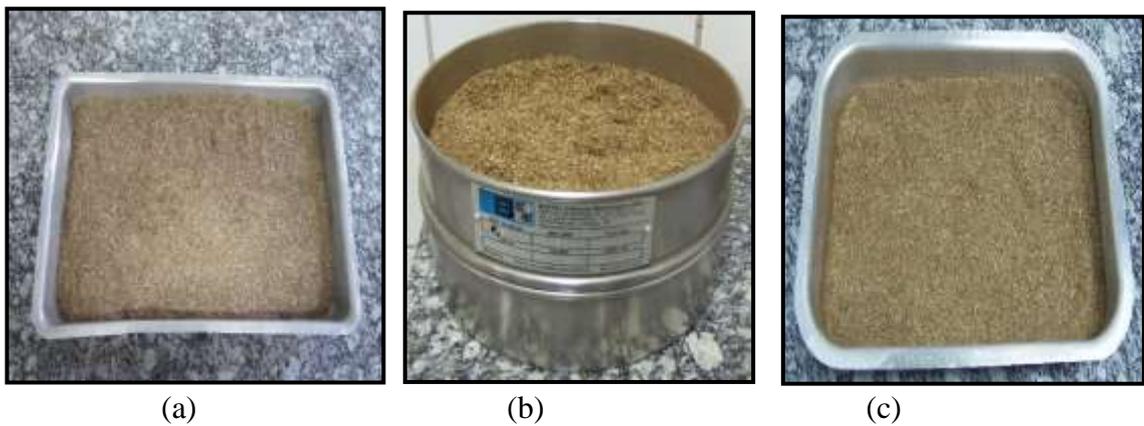


Figura 14: Elaborado pela Autora. Amostra triturada em moinho de facas (a); Amostra sendo homogeneizada (b); Amostra homogeneizada (c)

4.4 Caracterização Físico-Química

4.4.1 Análise Imediata

4.4.1.1 Determinação da Umidade

O teor de umidade foi determinado de acordo com o método ASTM D3173-85, que consiste em uma amostra de 1g da palha em triplicata num cadinho de porcelana com peso

constante já pré-determinado. Em seguida a amostra foi aquecida em estufa à de 110°C durante 1 hora. Os cadinhos em seguida foram colocados em um dessecador por 30 minutos para o resfriamento e em seguida pesados. Esta operação foi repetida até o peso constante do cadinho com amostra, para que possa assim determinar a perda de água.

O teor de umidade foi determinado de acordo com a Equação 6.

$$\text{Umidade (\%)} = [(P_o + C) - P_1] / C \times 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

onde:

P_o = Peso do cadinho sem amostra;

P₁ = Peso do cadinho + amostra após o aquecimento;

C = Peso da amostra.

4.4.1.2 Determinação do teor de voláteis

Os sólidos voláteis (SV), que é a porção que se perde dos sólidos totais (suspensos ou dissolvidos), após a ignição ou calcinação da amostra em uma mufla com o tempo e temperatura que foram definidos de acordo com a metodologia estabelecida pela norma ASTM D 2415-66.

O teor de material volátil foi calculado segundo a Equação 7.

$$\% \text{ material volátil} = [(P_o + C) - P_1] / C \times 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

onde:

P_o = Peso do cadinho sem amostra;

P₁ = Peso do cadinho + amostra após o aquecimento;

C = Peso da amostra.

4.4.1.3 Determinação do teor de cinzas

Para a determinação do teor de cinzas, que é resíduo que resulta quando a parcela da matéria orgânica é carbonizada, foi utilizado 4g de palha em triplicata e aquecimento em mufla,

onde a temperatura e tempo de permanência foi preconizada de acordo com a norma ASTM D 2415-66.

O teor de cinzas foi calculado segundo a Equação 8:

$$\% \text{ Cinzas} = (P1 - P0) / C \times 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

onde:

P1 = Peso do cadinho + cinzas;

P0 = Peso do cadinho vazio;

C = Peso da amostra inicial.

4.4.1.4 Determinação do teor de carbono fixo

O Carbono fixo foi calculado de forma simultânea ao andamento das análises através da fórmula de medida indireta direcionada por Salgado (2005), demonstrada na Equação 9.

$$\% \text{ Carbono fixo} = 100 - (\text{Umidade (\%)} + \% \text{ material volátil} + \% \text{ Cinzas}) \quad (\text{Eq. 9})$$

4.4.2 Reator de pirólise da palha da cana-de-açúcar

O processo de pirólise foi realizado em um reator de leito fixo em escala de bancada, constituído por forno modelo FTHI-40 bipartido da marca EDG, tubo de alumina, tubo de quartzo, sistema de alimentação de gás inerte, sistema de condensação, sistema de separação de fração líquida e lavadores de gases (Figura 15).

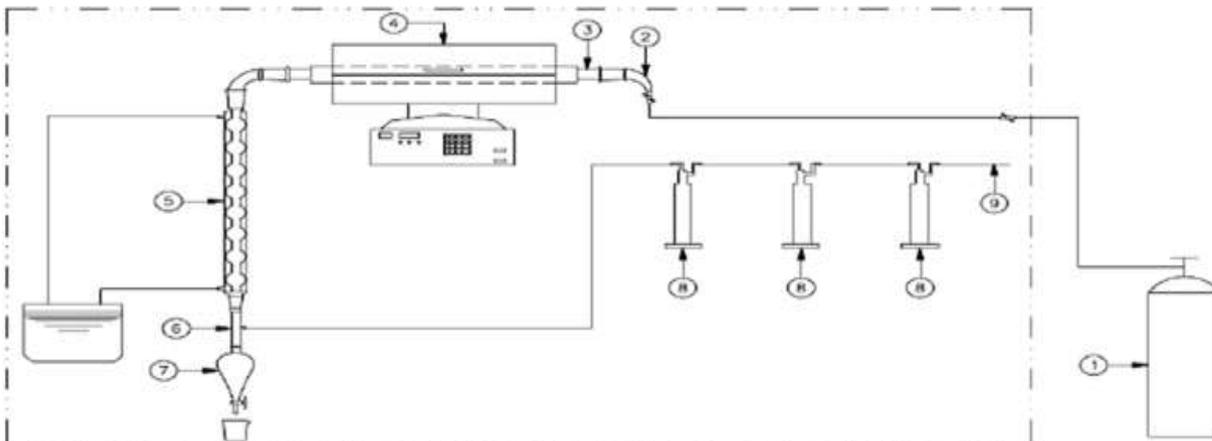


Figura 15: Desenho esquemático da unidade de pirólise em escala laboratorial do LEDBIO – UFT. (1) cilindro de nitrogênio; (2) cabeça de entrada de gás inerte; (3) tubo reator de quartzo; (4) forno; (5) condensador de bolas; (6) junta de saída de gases; (7) funil de separação de líquidos; (8) lavadores de gases; e (9) saída de gases. Fonte: Correia (2013).

Para os experimentos de pirólise com palha de cana de açúcar foram utilizadas 16 gramas de amostra, adicionados em uma “barquinha” de alumínio artesanal, introduzido até o centro do tubo de quartzo que compõe o reator de pirólise.



Figura 16: “Barquinha” de alumínio artesanal com amostra de palha de cana de açúcar

Os experimentos foram realizados em duplicata, de acordo com os parâmetros de processo de pirólise com taxa de aquecimento de 10 e 30 °C/min, temperatura de 450 °C e tempo de 120 min. Ao final do processo, a fração líquida foi coletada a partir do funil de separação de fases, a fração sólida retida dentro da barquinha no interior do tubo foi recuperada e os gases formados durante o processo foram conduzidos a dois lavadores de gases, o primeiro com água destilada e o segundo com 7% Hidróxido de Sódio (NaOH). As frações foram quantificadas para cálculo de rendimento do processo.

4.4.3 Determinação da Densidade do Bio-óleo

A densidade foi realizada por um densímetro portátil da marca DMA 35 (Anton Paar), na temperatura de 28 °C, utilizando 5 mL de amostra obtida no processo termocatalítico da palha da cana de açúcar.

4.4.4 Determinação da viscosidade cinemática do Bio-óleo

A viscosidade cinemática, foi determinada em amostras de bio-óleo, em triplicata, com 20 mL de bio-óleo, utilizando um banho cinemático modelo EL-BC/219-S. O teste foi realizado fazendo-se escoar, por gravidade, o bio-óleo através de um tubo capilar de vidro tubo de (cannon-fenske 200) fixado em uma garra, calibrado de tal forma que o tempo mínimo de escoamento fosse 200 s sob temperatura constante de 40 °C e mantida constante no banho cinemático termostático de acordo com o método padrão ASTM D446 com as amostras compostas de bio-óleo.

4.4.5 Determinação do pH do Bio-óleo

O pH da fração líquida da palha que foi obtida no processo termocatalítico da cana-de-açúcar, foi medido em suspensão de uma mistura palha/água nas proporções 1:5 m/v descrito na literatura (YUAN et al., 2011). Para isso, foi utilizado o equipamento pHmetro modelo MB10 da marca marte com eletrodo combinado Ag/AgCl e precisão relativa de 0,01% (Fe).

4.4.6 Determinação de corrosividade ao cobre do Bio-óleo

Seguindo a metodologia padrão ASTM D130, foi verificado a corrosividade do bio-óleo de pirólise. Uma placa de cobre foi lixada usando uma esponja de aço e, depois, foi inserida em um tubo de ensaio onde ocorreu a deposição de 20 ml da amostra, de modo que a lâmina ficou parcialmente submersa. O tudo foi adicionado em um banho, a temperatura de 100 °C. Após um período de 3 horas foi observado o grau de corrosividade da lâmina de cobre, utilizando o método ASMT D130.

4.4.7 Propriedades térmicas da biomassa e do bio-óleo

A análise termogravimétrica (TGA) foi usada para determinar a estabilidade térmica de acordo com a medição da variação da perda de massa biomassa da palha e do bio-óleo em função da temperatura, ou a avaliação da perda de massa em função do tempo para uma temperatura fixa. As análises de TGA foram realizadas num equipamento da marca TA, modelo: SDTQ600. A amostra cuja a massa é de 5 mg, foi colocada em um recipiente apropriado (cadinho de alumínio sem tampa) e aquecida a uma taxa constante de 10 °C/min partindo da temperatura ambiente até 900 °C. Foram realizados ensaios em atmosfera inerte (Nitrogênio). O gás N₂ foi regulado com uma vazão do fluxo de 100 mL.min⁻¹.

4.4.8 Análise elementar – CNHS da biomassa

Os teores de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) da amostra da biomassa e do bio-óleo da palha, foi determinado em analisador elementar CHNS, Marca: VARIO modelo: MACRO Vario Cube, onde foi pesado amostras de 40 mg de biomassa da palha embaladas em folhas zinco 35x35 mm e prensada em uma prensa manual. Em seguida as amostras foram posicionadas no carrossel onde permaneceram até o momento de sua análise seguindo o método *pastic wetes*. O porcentual de oxigênio foi determinado por diferença conforme Equação 10.

$$T(O\%) = 100 - [S(\%) + H(\%) + N(\%) + C(\%)] \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde:

S: Teor de enxofre;

O: Teor de oxigênio;

C: Teor de carbono;

H: Teor de hidrogênio;

N: Teor de nitrogênio.

4.5 Análise dos dados

Para análise estatística dos dados foi utilizado o software BioEstatistic 5.0 em todas as análises com o acompanhamento do software Microsoft Office Excel para tabulação do estudo. Os dados foram analisados a partir da estatística descritiva para análises imediatas, análise elementar, para poder calorífico e para caracterização físico-química do bio-óleo, e pela estatística descritiva Anova para os rendimentos das frações obtidas no processo termoquímico da palha da cana-de-açúcar, onde o teste F foi baseado em um intervalo de 95% de confiança.

5. Resultados e discussão

5.1 Análises Imediatas da palha da cana-de-açúcar

A caracterização físico-química através das análises imediatas da palha da cana-de-açúcar é fundamental para o estudo da rota tecnológica de reaproveitamento de resíduos. As análises de teor de umidade, sólidos voláteis, cinza e carbono fixo apresentaram os resultados descritos no Tabela 6.

A determinação do teor de umidade é de grande importância na avaliação do consumo energético durante processos térmicos, pois quanto maior o teor de umidade no material, maior será o gasto energético envolvido no processo, implicando assim em um aumento do seu custo total, tornando necessária a necessidade de secagem prévia da biomassa (FALEIRO, 2016). O teor médio de umidade da amostra do presente estudo (palha da cana-de-açúcar) foi de (3,98% m/m), próximo ao valor encontrado da biomassa da palha da cana-de-açúcar por Charusiri e Vitidsant (2017) que obteve um teor de umidade de (4,01% m/m) e superior aos resultados apresentados por alguns pesquisadores como o de Faleiro (2016) e Ferreira et al. (2018) que tiveram um teor de umidade da palha da cana-de-açúcar de (2,07 – 3,69 % m/m) e (3,12% m/m) respectivamente. Essa diferença pode estar associada a fatores como condições climáticas, sazonalidade, coleta e processamento do material, que interferem diretamente no teor de umidade de uma amostra.

A análise de voláteis mostrou que a palha de cana-de-açúcar em estudo apresentou resultado de (80,0% m/m), muito próximos as análises de palha de cana-de-açúcar encontrados por Faleiro (2016) (78,81 - 81,71 % m/m), superior ao resultado apresentados pelo pesquisador Charusiri e Vitidsant (2017) (73,41% m/m) e inferior aos resultados apresentado por alguns pesquisadores como o de Ferreira et al. (2018) e Rueda-ordóñez e Tannous (2015) (87,61 % m/m) e (86,64% m/m) respectivamente. De acordo com Vieira (2004), quanto maior for o teor de material volátil usados em processos de pirólise, espera-se maior quantidade de bio-óleo, pois as substâncias orgânicas agregadas no resíduo, constituintes da fração de material volátil, sofrem desorção na primeira etapa da pirólise e, posteriormente, sofrem craqueamento e rearranjo químico, estágio de reações radicalares de adição, hidrogenação e moleculares, formando novos compostos químicos que constituirão o bio-óleo ao serem condensados.

O teor de carbono fixo na amostra de palha de cana-de-açúcar analisada foi de (3,05 % m/m), valor inferior aos que foram encontrado por alguns autores que analisaram a palha de

cana-de-açúcar como por Pires (2017) e Jacome (2014) que obtiveram o mesmo valor (16,0% m/m), por Charusiri e Vitidsant (2017) relatou o valor encontrado de (18,20% m/m) que foi semelhante ao valores encontrado pelos autores Ferreira et al. (2018) (3,22% m/m) e por Faleiro (2016) (3,45 – 4,81% m/m). A autora Teixeira (2014), relacionou o teor de carbono com a quantidade de carvão formado na pirólise, que juntamente com o teor de cinzas e matéria orgânica não degradada termicamente irão compor a fração sólida do processo pirolítico.

Em análises da palha da cana-de-açúcar realizada por Faleiro (2016) relatou 10,62 – 13,37% (m/m) de teor de cinzas, valores aproximados ao obtido nesse trabalho que foi de (12,97% m/m). Já os autores que também analisaram a palha da cana-de-açúcar como o Charusiri e Vitidsant (2017), Rueda-ordóñez e Tannous (2015), Baldassin (2015) e Jacome (2014) obtiveram valores inferiores desse trabalho que foram de (2,38% m/m), (3,85% m/m), (4,56% m/m) e (5,7% m/m) respectivamente. Segundo Teixeira (2014), o teor de cinzas é uma variável de grande interesse nos estudos de pirólise, por estar relacionado ao rendimento das frações sólida, gasosa e líquida. À medida que o teor de cinzas aumenta, o rendimento da fração sólida diminui, em detrimento do aumento no rendimento da fração gasosa.

A Tabela 6 apresentam a análise descritiva gerada respectivamente a partir dos teores de umidade, sólidos voláteis, cinzas e carbono fixo da amostra de palha de cana de açúcar.

Tabela 6. Análise descritiva dos teores de umidade, sólidos voláteis, cinzas e carbono fixo da amostra da palha de cana-de-açúcar

Análises	Teor de umidade (%)	Teor de voláteis (%)	Teor de cinzas (%)	Carbono Fixo (%)
Média	3,9818	79,9974	12,9743	3,0533
Desvio padrão	0,0883	0,1373	0,1094	0,0404

5.2 Análise Elementar da biomassa da palha da cana-de-açúcar

A determinação elementar da palha da cana-de-açúcar nos mostra a relação do carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio (CHNSO) no material. A Tabela 7 apresenta a análise elementar de biomassas de diferentes literaturas.

Tabela 7: Análise elementar de biomassas

Literatura	B	Tcz	N%	C%	H%	S%	O%**
Presente trabalho	P	12,9 (±0,11)*	0,56 (±0,24)*	42,36 (±1,50)*	6,07 (±0,22)*	0,1 (±0,04)*	37,94 (±1,85)*
Santos et al. (2017)	P	2,29	0,16	42,43	6,43	1,60	47,09
Ferreira et al. (2018)	P	9,17	0,47	41,88	5,87	-	41,72
BIZZO, et al. (2014)	P	7,50	0,60	42,50	6,02	0,24	50,20
Dhyani e Bhaskar (2018)	c	-	1,75	45,04	5,78	-	47,43

Legenda: B: Biomassa, Tcz: Teor de cinzas, N: Nitrogênio, C: Carbono, H: Hidrogênio, S: Enxofre, O: Oxigênio, P: Palha da cana-de-açúcar, c: cana-de-açúcar, * Desvio padrão, **Determinado por diferença Eq. 10

De acordo com Fermoso et al. (2017), todos os materiais típicos de lignocelulose possuem nas suas composições elementares C e S na gama de 47,8 - 51,3 e 42,7 - 45,8% em peso, respectivamente, ao passo que o teor de H é de cerca de 6% em peso para todas as amostras.

Os valores da análise elementar para a palha de cana mostraram valores de 42,36%, 6,07%, 0,56%, 0,1% e 37,94%, para carbono, hidrogênio, nitrogênio, teor de enxofre e oxigênio, respectivamente. Estes teores representam principalmente a matéria orgânica dos combustíveis que reage na combustão produzindo calor. Estes elementos estão presentes na biomassa lignocelulósica na forma de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina (polímero complexo composto de grupos metoxi e fenilpropânicos).

Esses valores estão dentro das faixas para carbono e hidrogênio encontrado pelos autores Santos et al. (2017) que foi de 42,43% para carbono e 6,43% para hidrogênio e por Ferreira et al. (2018) que obteve valores de 41,88% e 5,87% para carbono e hidrogênio, respectivamente. BIZZO, et al. (2014) teve um valor de enxofre que mais se aproximou do valor obtido neste trabalho que foi de 0,24%, já o autor Santos et al. (2017) alcançou um valor

dezesseis vezes superior. Em relação ao teor de nitrogênio dos autores Ferreira et al. (2018) e BIZZO, et al. (2014) obtiveram valores semelhantes ao que foi encontrado (0,56%) que foram 0,47% e 0,6%, respectivamente. E os pesquisadores Dhyani e Bhaskar (2018) que trabalharam com a biomassa cana-de-açúcar alcançou um teor de nitrogênio superior em relação a biomassa de palha de cana-de-açúcar que foi de 1,75% e a da palha da cana-de-açúcar foi na faixa de (0,16 – 0,6%).

De acordo com Jacome (2014), estes teores representam principalmente a matéria orgânica dos combustíveis e que reage na combustão produzindo calor. Estes elementos estão presentes na biomassa lignocelulósica na forma de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina (polímero complexo composto de grupos metoxi e fenilpropânicos). Os elementos correspondentes ao: nitrogênio, enxofre e cloro, apresentaram diferenças significativas e que definem a qualidade da combustão com relação à quantidade de emissões de gases poluentes, assim como, ao comportamento da matéria inorgânica (cinzas). Não obstante, o teor de enxofre foi consideravelmente menor ao obtido em carvões. Desta forma se garante uma combustão mais limpa, em relação às emissões poluentes quando comparado com o carvão.

5.3 Análise Termogravimétrica e análise térmica diferencial da Palha da cana-de-açúcar

O comportamento térmico da palha da cana-de-açúcar do presente estudo foi analisado por termogravimetria (TGA), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). As curvas TGA permitem a avaliação e cálculo da perda de massa em função da temperatura, já curvas DTG, obtidas a partir da derivada das curvas TGA em função do tempo, possibilitam medir a taxa de perda de massa, a qual representa a velocidade das diversas transformações físicas e/ou químicas que ocorrem durante a análise. As curvas DTA caracterizam um fenômeno endotérmico ou exotérmico, através de picos gerados por essas transformações (DWECK, 2008).

O comportamento térmico da palha da cana-de-açúcar representada nas curvas de TGA/DTG e DTA das figuras 19 e 20 foram obtidas em atmosfera inerte de N₂ (N₂ analítico 5.5 White Martins) com fluxo 100ml/min. A amostra foi aquecida de 26,83 °C a 900 °C a 10 °C/min. A Tabela 8 apresenta as principais perdas de massa registradas na Figura 17.

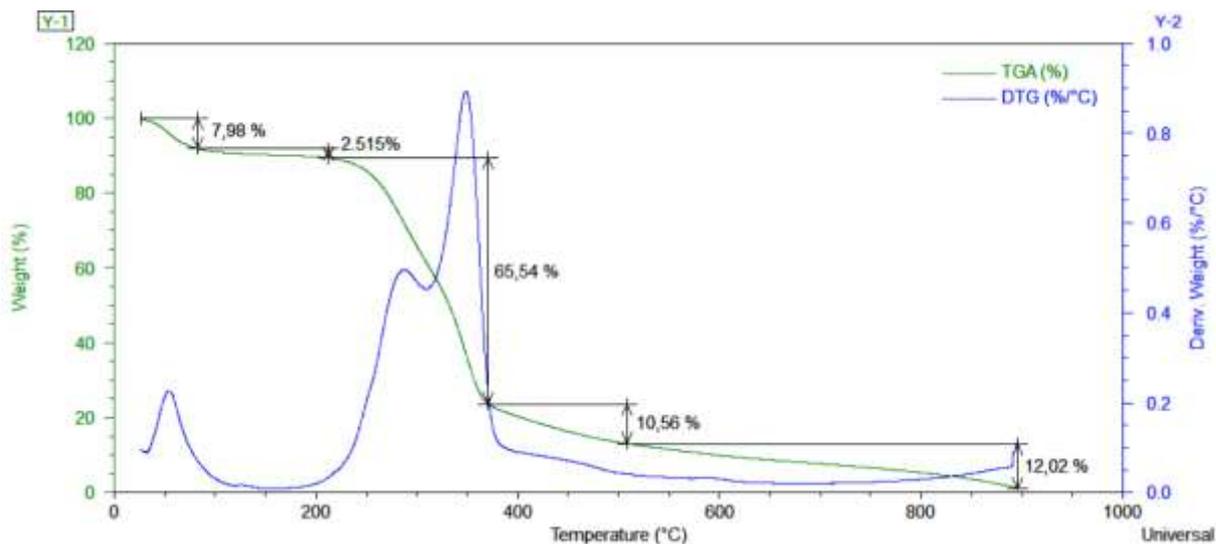


Figura 17: Curvas TGA / DTG obtido da palha da cana-de-açúcar

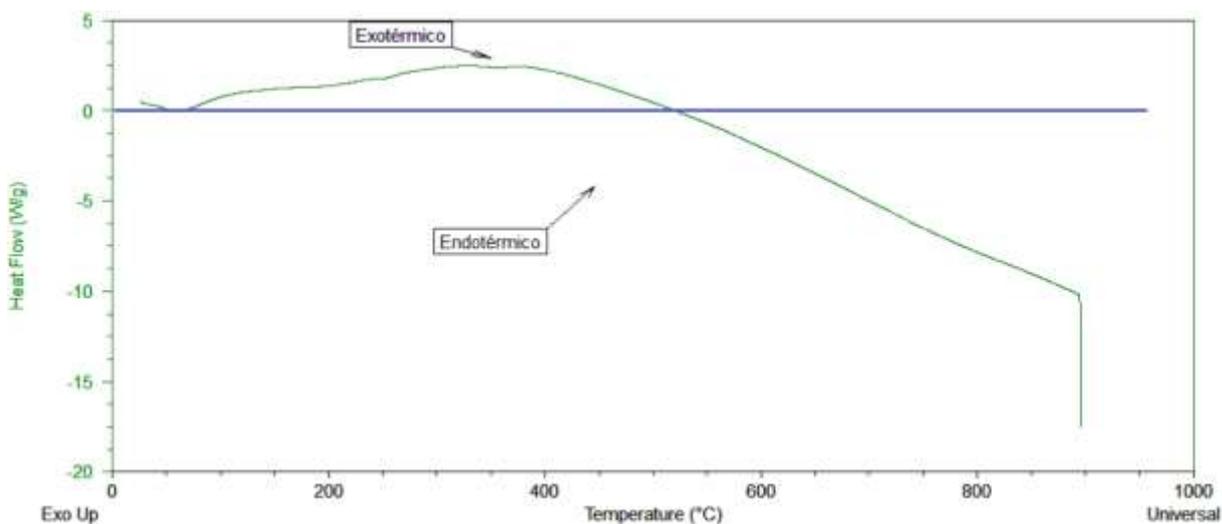


Figura 18: Curva de DTA obtida da palha da cana-de-açúcar

Tabela 8: Análise termogravimétrica da palha de cana-de-açúcar

Estágios	T. inicial (°C)	T. final (°C)	ΔM (%)	Ocorrência	Pico DTA
01	26,83	82,02	7,98	CO ₂ e água	Exotérmico
02	82,02	212,16	2,51	Água	Exotérmico
03	212,16	370,02	65,54	Voláteis orgânicos	Exotérmico
04	370,02	508,98	10,56	Semi-voláteis orgânicos	Exotérmico
05	508,98	900,00	12,02	Orgânico fixo	Endotérmico
Resíduo			1,28	Resíduo inorgânico (cinzas)	

Legenda: T. inicial (°C) - Temperatura inicial, T. final (°C) - Temperatura final, ΔM - Perda de massa

Durante o processo de queima da biomassa, o comportamento de perda de massa em função da temperatura mostra que, até aproximadamente 82 °C ocorre a perda de água e CO₂. Na sequência, até aproximadamente 212 °C ocorre a eliminação do residual de água (~2%) e inicia-se a degradação da biomassa. A partir daí, compostos orgânicos mais voláteis começam ser eliminados, bem como alguns semivoláteis, até aproximadamente 370 °C. De acordo com Dhyani e Bhaskar (2018), na gama de temperaturas (220 a 315 °C) que se encontra no terceiro estágio, ocorre a decomposição da hemicelulose da biomassa e a decomposição da celulose inicia-se no terceiro estágio e termina no quarto estágio que se encontra na gama de temperaturas de (315 a 400 °C). No quarto estágio, a eliminação de compostos semivoláteis prossegue e somente após 509 °C, os compostos orgânicos fixos são degradados, restando quase 1,28% de massa residual inorgânica, que contém carvão e cinzas. Desta forma, a queima total da biomassa pode ser efetuada em temperaturas inferiores a 700 °C. Segundo Dhyani e Bhaskar (2018), a lignina é o mais difícil para se decompor, onde a sua decomposição ocorre lentamente sob uma ampla gama, desde a temperatura ambiente até 900 °C. De acordo com o termograma da palha de cana, apresentado na Figura 17, observa-se a perda de massa relativa à degradação térmica da palha de cana-de-açúcar (curva em verde) e de sua derivada (curva em azul). A decomposição térmica da palha acontece em cinco estágios entre 26,83 a 900 °C. A importância deste tipo de análise está na comprovação da temperatura ideal para processo de pirólise, fazendo com que toda a matéria orgânica presente nas amostras sofra degradação térmica gerando bio-óleo e o carvão.

Observa-se a partir da análise da curva DTA a predominância de processos exotérmicos, do primeiro estágio referente a perda da umidade ao quarto estágio de degradação da palha da cana-de-açúcar analisando de 26,83 a 508,98 °C. A partir de 508,98 a 900 °C, os eventos estão relacionados com reações endotérmicas da amostra da palha da cana-de-açúcar.

5.4 Estudo Termogravimétrico da Pirólise da palha da cana-de-açúcar

A redução do volume da fração sólida é um dos indicadores importantes para o processo de pirólise termocatalítica. O comportamento térmico da palha da cana-de-açúcar representada nas curvas de TGA e DTA das Figuras 19 a 24, apresentam os eventos de perda de massa ocorridos em temperatura ambiente até 450 °C, com as taxas de 10 °C/min e 30 °C com e sem catalisador. Foram obtidas em atmosfera inerte de N₂ (N₂ analítico 5.5 White Martins) com

fluxo 100ml/min. A Tabela 9 apresenta os eventos e as principais perdas de massa registradas na Figura 19 a 24.

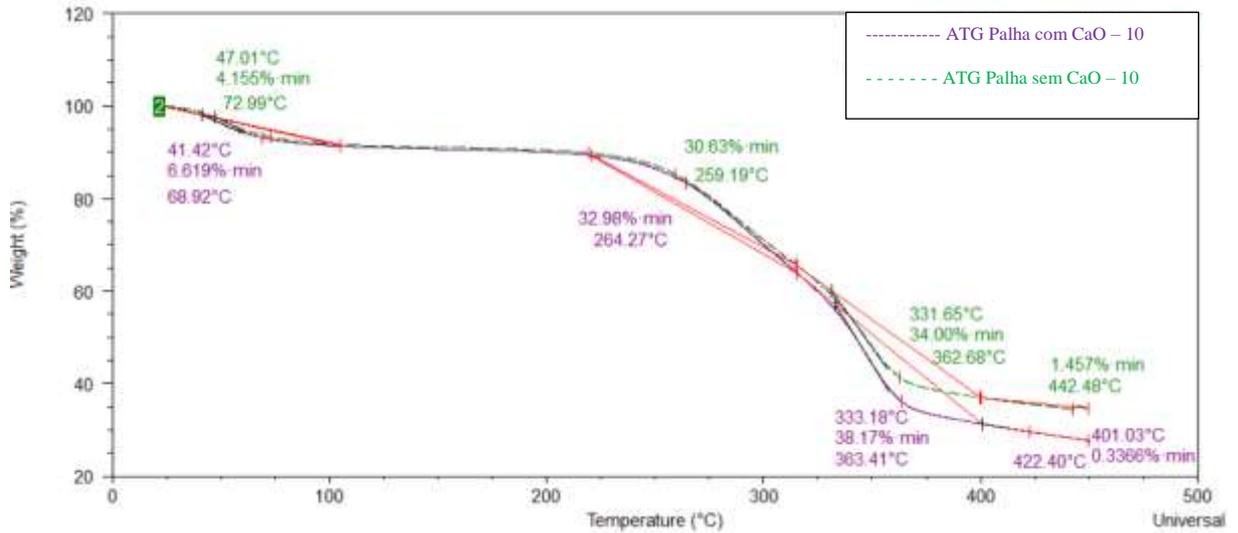


Figura 19: Curvas TGA da palha da cana-de-açúcar para taxa de 10°C/min com e sem catalisador

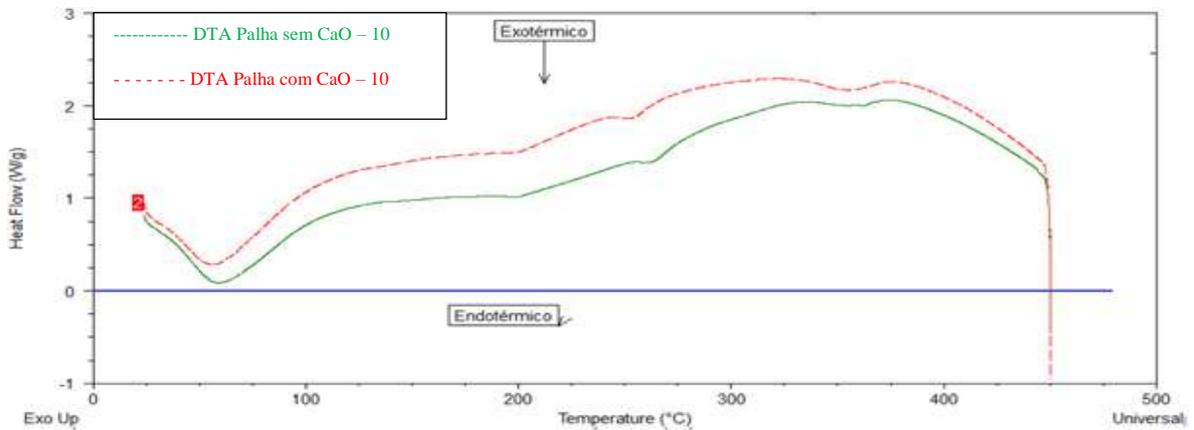


Figura 20: Curvas DTA da palha da cana-de-açúcar para taxa de 10°C/min com e sem catalisador

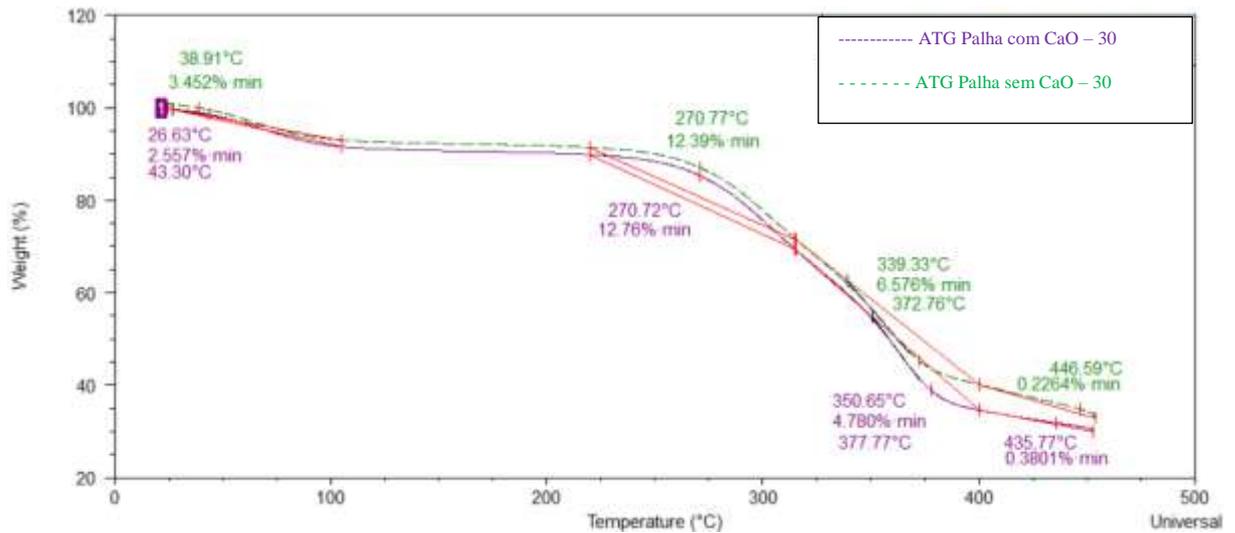


Figura 21: Curvas TGA da palha da cana-de-açúcar para taxa de 30°C/min com e sem catalisador

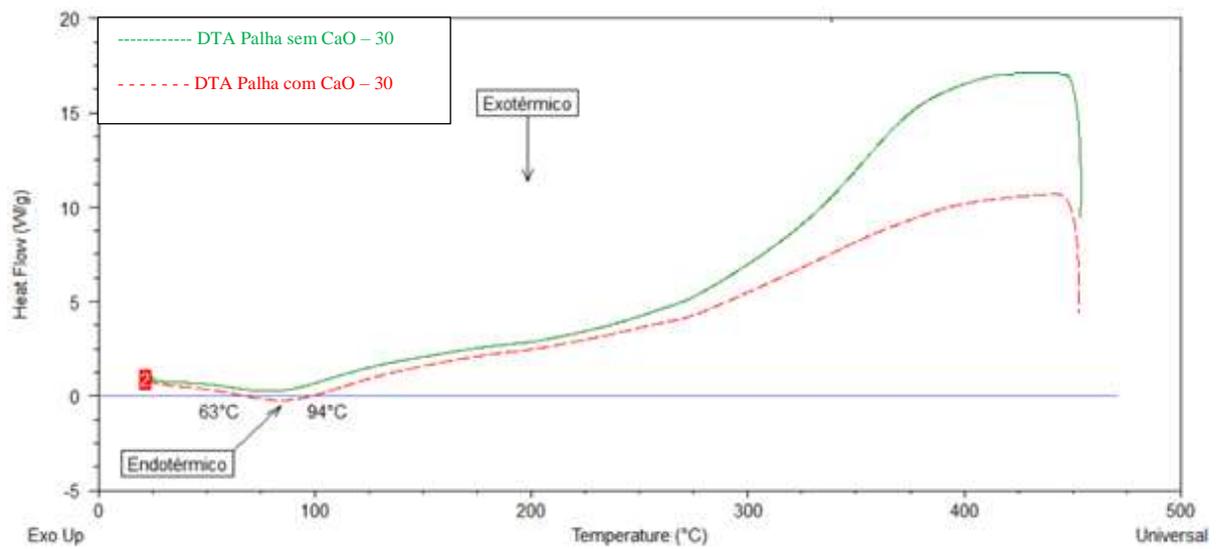


Figura 22: Curvas DTA da palha da cana-de-açúcar para taxa de 30°C/min com e sem catalisador

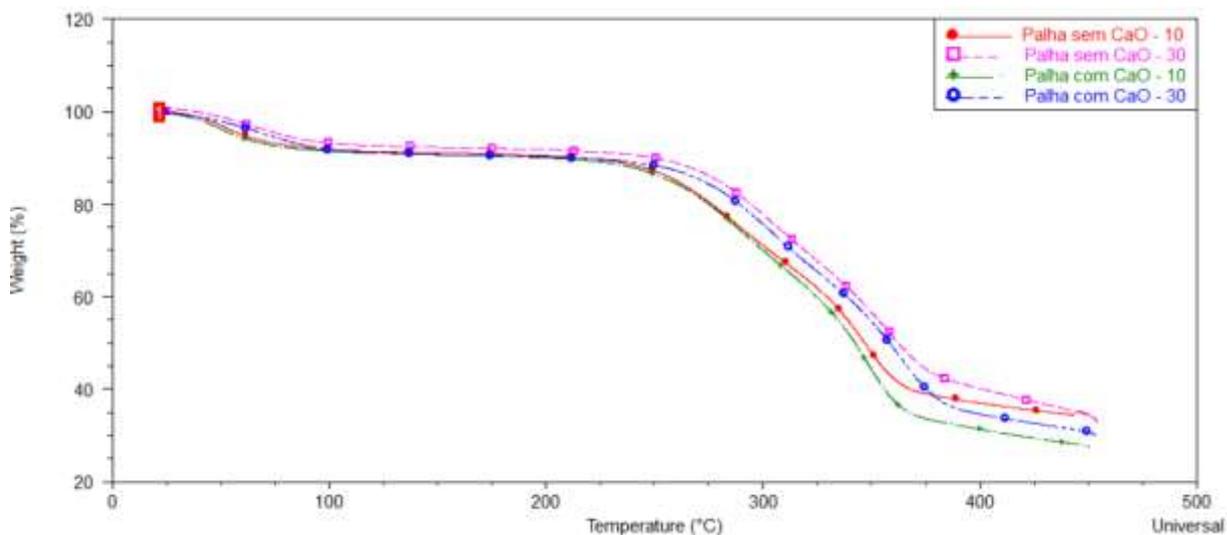


Figura 23: Curvas TGA da palha da cana-de-açúcar para as taxas de 10°C/min e 30°C/min com e sem catalisador

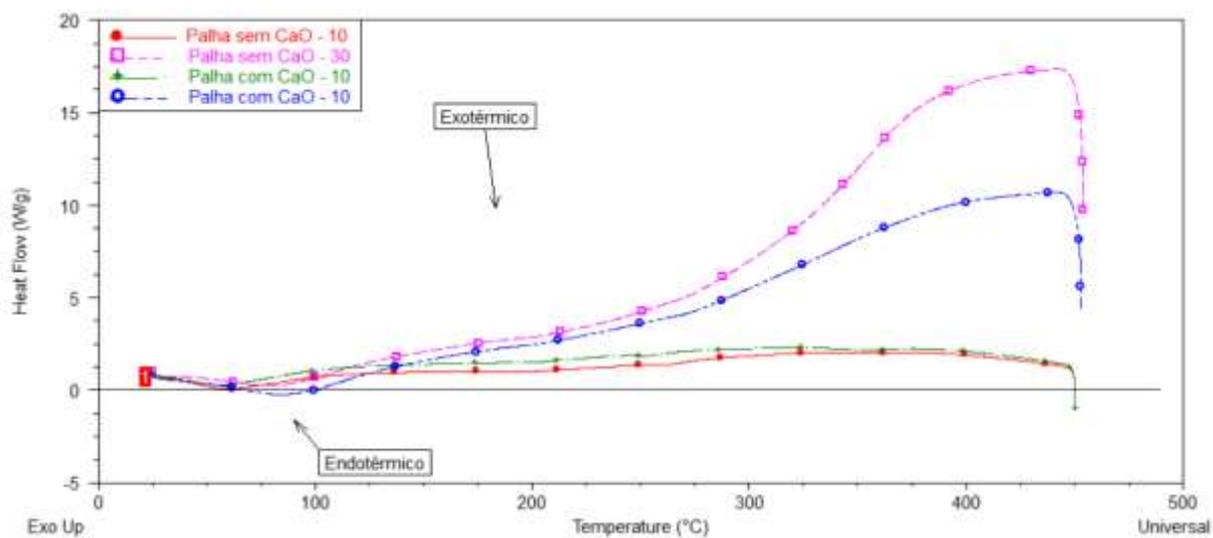


Figura 24: Curvas DTA da palha da cana-de-açúcar para as taxas de 10°C/min e 30°C/min com e sem catalisador

Tabela 9: Análise termogravimétrica da palha de cana-de-açúcar

Parâmetros	Estágios	T. inicial (°C)	T.max(°C)	T. final (°C)	ΔM (%)	Pico DTA
Análise sem catalisador						
Temp. Final	01	24,09	72,99	105,00	04,15	Exotérmico
450°C	02	220,00	259,19	315,00	30,63	Exotérmico
Tempo: 120	03	315,00	362,68	400,00	34,00	Exotérmico
min	04	400,00	442,48	450,00	01,46	Exotérmico
Taxa: 10°C/min						
Temp. Final	01	25,11	38,91	105,00	03,45	Endotérmico
450°C	02	220,00	270,77	315,00	12,39	Exotérmico
Tempo: 120	03	315,00	372,76	400,00	06,58	Exotérmico
min	04	400,00	446,59	450,00	00,23	Exotérmico
Taxa: 30°C/min						
Análise com catalisador						
Temp. Final	01	26,14	68,92	105,00	06,62	Exotérmico
450°C	02	220,00	264,27	315,00	32,98	Exotérmico
Tempo: 120	03	315,00	363,41	400,00	38,17	Exotérmico
min	04	400,00	422,40	450,00	00,34	Exotérmico
Taxa: 10°C/min						
Temp. Final	01	26,63	43,30	105,00	02,56	Endotérmico
450°C	02	220,00	270,72	315,00	12,76	Exotérmico
Tempo: 120	03	315,00	377,77	400,00	04,78	Exotérmico
min	04	400,00	435,77	450,00	00,38	Exotérmico
Taxa: 30°C/min						

Legenda: T. inicial (°C) - Temperatura inicial, T. final (°C) - Temperatura final, ΔM - Perda de massa

A taxa de aquecimento é um parâmetro chave na pirólise da palha da cana-de-açúcar. Pode ser observado nos quatro estágios analisados, o efeito da taxa de aquecimento sobre a redução do volume da palha, em que para taxa de aquecimento (10 °C/min com catalisador) obteve a maior perda de massa que foi de 78,11%, onde nesse processo sua maior perda de carga foi de 38,17% no estágio 3, no qual ocorreu a decomposição da celulose que se encontra na gama de temperaturas de (315 a 400 °C). Segundo Aysu & Kuçuk (2014), a relação do volume da biomassa é influenciado pela taxa de aquecimento, uma vez que, quanto maior o fluxo de calor, maior é a despolimerização do material sólido e sua conversão em compostos voláteis.

Para a taxa de aquecimento 10 °C/min em relação ao catalisador, o processo com CaO obteve uma perda de massa de 7,87% superior em relação ao sem CaO. Já para a taxa de

aquecimento 30°C/min o processo sem CaO obteve uma perda de massa de 2,17% superior em relação com o processo com CaO.

A DTA é uma das técnicas usadas para determinar o fluxo de calor através de uma amostra em relação à uma temperatura, onde este método oferece o perfil de fluxo de calor, fornece informação quantitativa e qualitativa sobre as mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos ou exotérmicos. Observa-se a partir da análise da curva DTA a predominância de processos exotérmicos. Para a taxa de 10 °C/min com e sem catalisador o processo foi 100% exotérmico e para a taxa de 30 °C/min com e sem catalisador obteve-se um processo endotérmico no primeiro estágio. Yang et al (2007) estudaram a decomposição térmica de celulose, hemicelulose e lignina usando DTA e concluíram que os picos exotérmicos no padrão de decomposição de hemicelulose e lignina pode ser atribuída à sua natureza de alta carbonização.

5.5 Rendimento dos produtos obtidos na pirólise termocatalítica da palha da cana-de-açúcar com 5% de CaO

Na pirólise das amostras da palha da cana-de-açúcar foram obtidas três frações: fração líquida (composta por uma fase oleosa e aquosa de difícil separação), sólida e gasosa. Os dados de rendimento obtidos nos experimentos com palha de cana de açúcar são mostrados abaixo na Tabela 10.

Tabela 10. Rendimentos das frações obtidas no processo termoquímico da palha da cana-de-açúcar com 5% de CaO

Experimentos	Fator			Rendimento		
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Taxa (°C.min ⁻¹)	R (%)S	R (%)L	R (%)G
1	450	120	10	48,48	31,37	20,15
			30	48,87	35,71	15,42
2	450	120	10	51,03	28,73	20,24
			30	45,81	28,27	25,92
3	450	120	10	47,39	34,79	17,82
			30	48,67	38,16	13,17
4	450	120	10	45,46	38,97	15,57
			30	46,09	30,31	23,59
5	450	120	10	50,59	39,50	9,90
			30	43,75	36,82	19,43

Legenda: R (%)S - Rendimento sólido, R (%)L - Rendimento líquido, R (%)G - Rendimento Gasoso

De acordo com Charusiri e Vitidsant, (2017) as temperaturas elevadas de pirólise, o rendimento de bio-óleo e produtos aquosas varia de 30 a 60% em peso. O bio-óleo é composto de compostos muito complexas, principalmente derivados de fenol e de benzeno e compostos oxigenados. O rendimento e a composição também dependem das características da biomassa de pirólise e condições (temperatura, taxa de aquecimento e de tempo de residência).

Os valores verificados para rendimento nesse estudo que estão na Tabela 10, estão dentro da faixa de resultados encontrados na literatura por Barros et al. (2018) no rendimento de bio-óleo 32,5-41,5%, por Faleiro (2016) obteve um rendimento médio de bio-óleo, carvão e de gases de (17,84 – 27,09%), (40,58 – 51,41%) e (20,53 – 34,67%) respectivamente, pelo autor Charusiri e Vitidsant (2017) foi de 36,15% de rendimento de bio-óleo, 36,92% de carvão e 26,93% de gás e nos estudos realizados por Bispo et al. (2014) obteve 36,1% de rendimento de bio-óleo, 44,5% de carvão e 19,4% de gás.

De acordo com Charusiri e Vitidsant (2017) usando um catalisador, aumenta tanto os rendimentos líquidos e de gases, devido à sua influência sobre a degradação térmica, a reação de craqueamento secundário do vapor e do carvão e a desvolatilização dos voláteis. O rendimento de produto gasoso aumentada e o rendimento líquido diminuiu à medida que a temperatura aumenta devido a influência da degradação térmica e gasificação na reação primária de vapor produzido voláteis. Em seguida, a porosidade e a área de superfície com o auxílio do catalisador e com a formação de reações secundárias de craqueamento o vapor de

pirólise, e a reação de carvão secundário pode produzir um pequeno rendimento gasoso a temperaturas mais elevadas, contribuindo para o aumento dos rendimentos gasosos. Em particular, o CaO encoraja reações de descarbonilação e descarboxilação durante a pirólise da biomassa, conduzindo à formação aumentada de CO e CO₂.

Pode-se observar que com a taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, ocorre a formação de reações secundárias, elevando a formação de gases, enquanto a taxa de aquecimento de 30°C.min⁻¹ diminui o rendimento do produto líquido. Isto ocorre devido ao seu resfriamento, impossibilitando uma boa condensação dos gases, ocasionando perda de produto líquido. Obteve-se melhor rendimento de bio-óleo com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

As Tabelas 11, 12 e 13 apresentam a análise de variância (ANOVA) geradas respectivamente para produção das frações de bio-óleo, sólida e gasosa das amostras de palha de cana de açúcar e a significância dos resultados foram analisadas segundo o Teste 'F'.

Tabelas 11. Análise de variância para o rendimento sólido (carvão) da palha da cana-de-açúcar – Taxa de aquecimento de 10 °C/min e 30 °C/min

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	9,512491	1	9,512491	1,917843	0,203489	5,317655
Dentro dos grupos	39,67996	8	4,959995			
Total	49,19245	9				

F_{tabelado} (1;8;0,05) = 5,32

Legenda: SQ: Soma de quadrados; gl: Grau de liberdade; MQ: Quadrado médio.

Tabelas 12. Análise de variância para o rendimento líquido (bio-óleo) da palha da cana-de-açúcar – Taxa de aquecimento de 10 °C/min e 30 °C/min

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,667742	1	1,667742	0,082108	0,781741	5,317655
Dentro dos grupos	162,4918	8	20,31148			
Total	164,1596	9				

F_{tabelado} (1;8;0,05) = 5,32

Legenda: SQ: Soma de quadrados; gl: Grau de liberdade; MQ: Quadrado médio.

Tabelas 13. Análise de variância para o rendimento gasosos da palha da cana-de-açúcar – Taxa de aquecimento de 10 °C/min e 30 °C/min

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	19,14626	1	19,14626	0,81539	0,392908	5,317655
Dentro dos grupos	187,8488	8	23,4811			
Total	206,995	9				

$F_{\text{tabelado}}(1;8;0,05) = 5,32$

Legenda: SQ: Soma de quadrados; gl: Grau de liberdade; MQ: Quadrado médio.

A partir da análise de variância para o rendimento sólido (carvão), líquido (bio-óleo) e gasosos da palha da cana-de-açúcar para as taxas de aquecimento de 10 °C/min e 30 °C/min, o teste F mostrou que o valor do F crítico (tabelado) foi maior que o F calculado obtido segundo os dados experimentais, não havendo assim diferença significativa entre os rendimentos sólidos, líquidos e gasosos da palha da cana-de-açúcar.

5.6 Análise Termogravimétrica do Bio-óleo da Palha da cana-de-açúcar

O comportamento térmico do bio-óleo da cana-de-açúcar representada nas curvas de TGA e DTA das Figuras 25 e 26, apresentam os eventos de perda de massa ocorridos em temperatura ambiente até 450 °C, com as taxas de 10 °C/min e 30 °C com e sem catalisador. Foram obtidas em atmosfera inerte de N₂ (N₂ analítico 5.5 White Martins) com fluxo 100 ml/min. A Tabela 14 apresenta os eventos e as principais perdas de massa registradas na Figura 27 e 28.

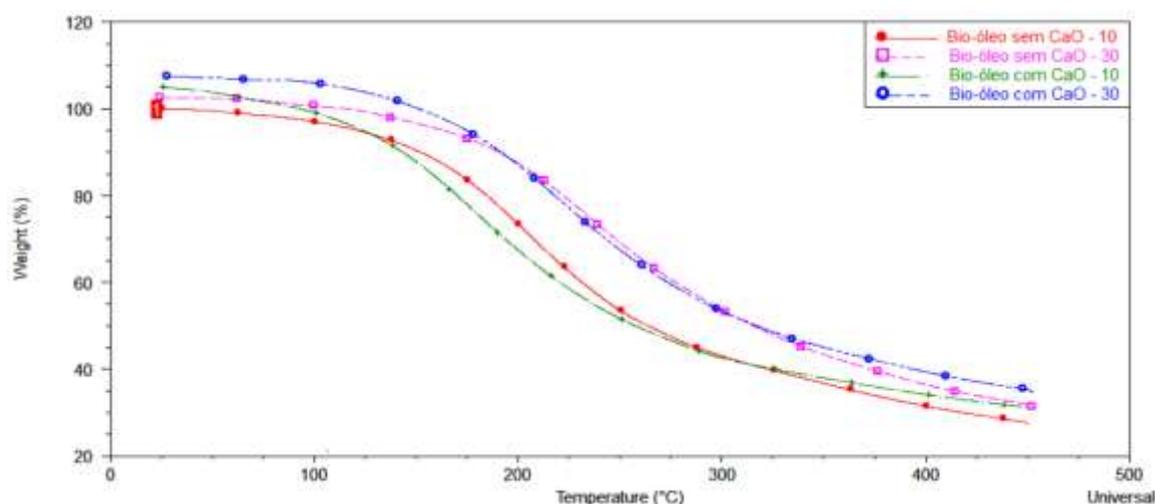


Figura 25: Curvas TGA do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar para as taxas de 10°C/min e 30°C/min com e sem catalisador

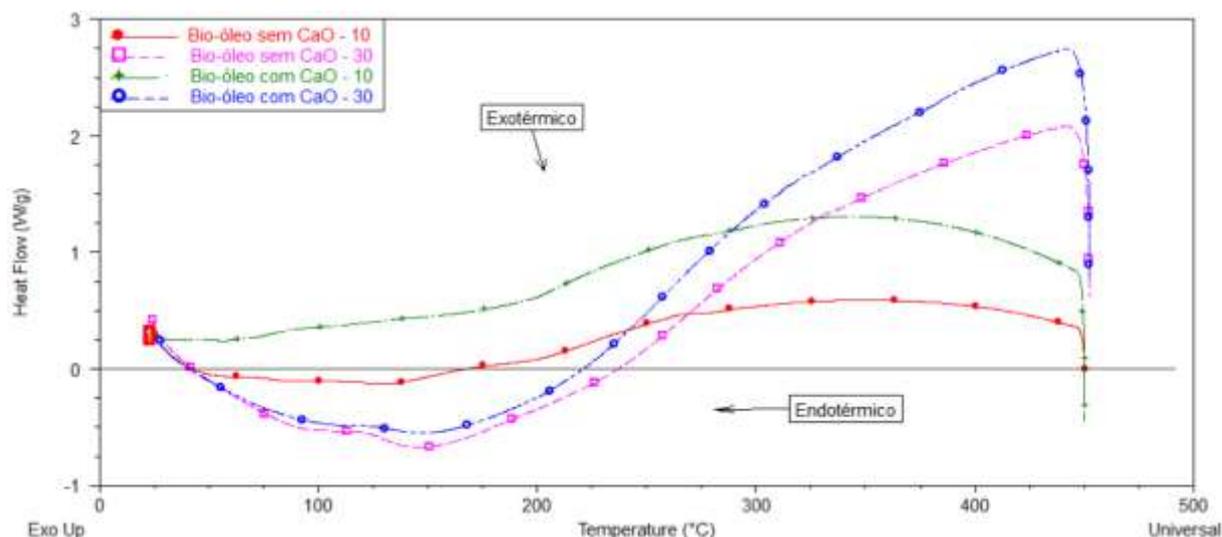


Figura 26: Curvas DTA do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar para as taxas de 10°C/min e 30°C/min com e sem catalisador

Tabela 14: Análise termogravimétrica do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar

Parâmetros	Estágios	T. inicial (°C)	T. max(°C)	T. final (°C)	ΔM (%)	Pico DTA
Análise sem catalisador						
Temp. Final 450°C Tempo: 120 min Taxa: 10°C/min	01	25,21	73,86	105,00	04,04	Endotérmico
	02	220,00	259,48	315,00	22,77	Exotérmico
	03	315,00	365,06	400,00	02,12	Exotérmico
	04	400,00	433,95	450,00	00,79	Exotérmico
Temp. Final 450°C Tempo: 120 min Taxa: 30°C/min	01	24,57	63,94	105,00	01,55	Endotérmico
	02	220,00	269,13	315,00	04,69	Exotérmico
	03	315,00	348,05	400,00	02,09	Exotérmico
	04	400,00	433,15	450,00	00,86	Exotérmico
Análise com catalisador						
Temp. Final 450°C Tempo: 120 min Taxa: 10°C/min	01	28,08	52,31	105,00	05,79	Exotérmico
	02	220,00	262,23	315,00	17,01	Exotérmico
	03	315,00	354,13	400,00	01,39	Exotérmico
	04	400,00	429,34	450,00	00,57	Exotérmico
Temp. Final 450°C Tempo: 120 min Taxa: 30°C/min	01	27,83	86,14	105,00	00,98	Endotérmico
	02	220,00	266,12	315,00	06,15	Exotérmico
	03	315,00	346,08	400,00	01,53	Exotérmico
	04	400,00	433,42	450,00	00,69	Exotérmico

Legenda: T. inicial (°C) - Temperatura inicial, T. final (°C) - Temperatura final, ΔM - Perda de massa

Observa-se nos quatros estágios analisados na Tabela 14, o efeito da taxa de aquecimento sobre a perda de massa no bio-óleo, para taxa de aquecimento de 10 °C/min sem catalisador obteve a maior perda de massa que foi de 22,77% no estágio 2, onde se encontra na faixa de temperatura de 220 a 315 °C, seguido pela taxa de aquecimento de 10 °C/min com catalisador que obteve 17,01% que também se encontra no estágio 2.

A Figura 26 apresenta as curvas de DTA do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar, onde pode-se observar que o bio-óleo da taxa de 10 °C/min com catalisador tem um comportamento exotérmico em todo o seu processo, ou seja, liberando energia em todo seu processo. Já para os bio-óleos da taxa de 10 °C/min sem catalisador e 30 °C/min com e sem catalisador no início do processo na faixa de temperatura de 24,57 °C a 247,0 °C apresenta um comportamento endotérmico, tendo assim um gasto energético durante seus processos de queima.

Para comparar o bio-óleo com fluxos de refinaria clássicos, as TGAs do petróleo pesado iraquiano (BARNETO et al. 2015), óleo diesel (HASHIMOTO et al. 2015), bem como um óleo de ciclo leve e um gasóleo pesado brasileiros (GONÇALVES et. Al 2006) em muitos casos são comparados no mesmo gráfico como apresentado na Figura 27. Observa-se que a cruva TGA dos bio-óleos de pirólise se assemelha à curva do Diesel. A Tabela 15 lista a distribuição do ponto de ebulição dos óleos e dos bio-óleos.

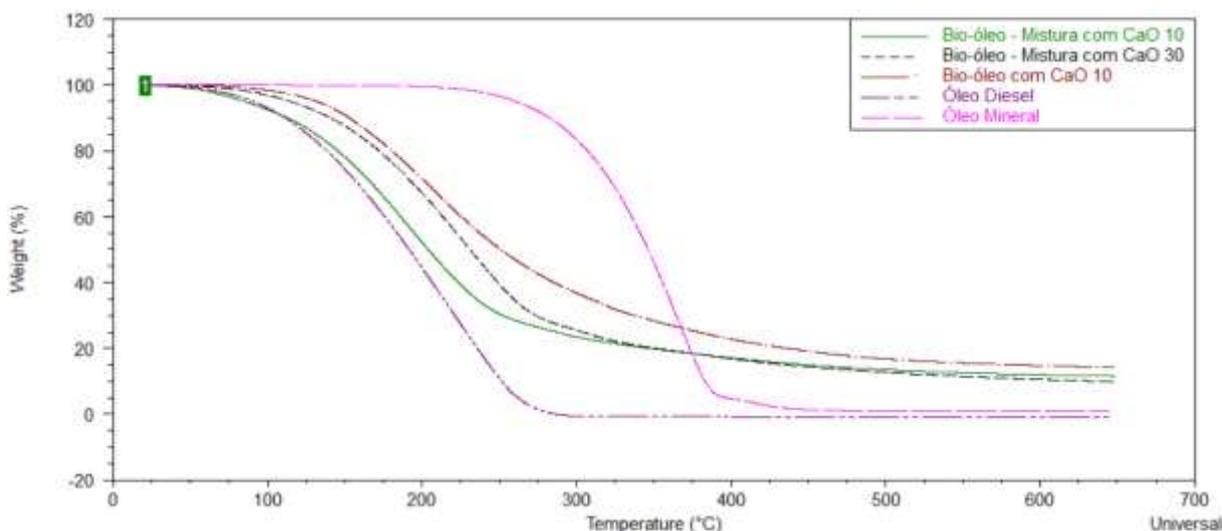


Figura 27: Avaliação das propriedades térmicas por comparação da Curva TGA

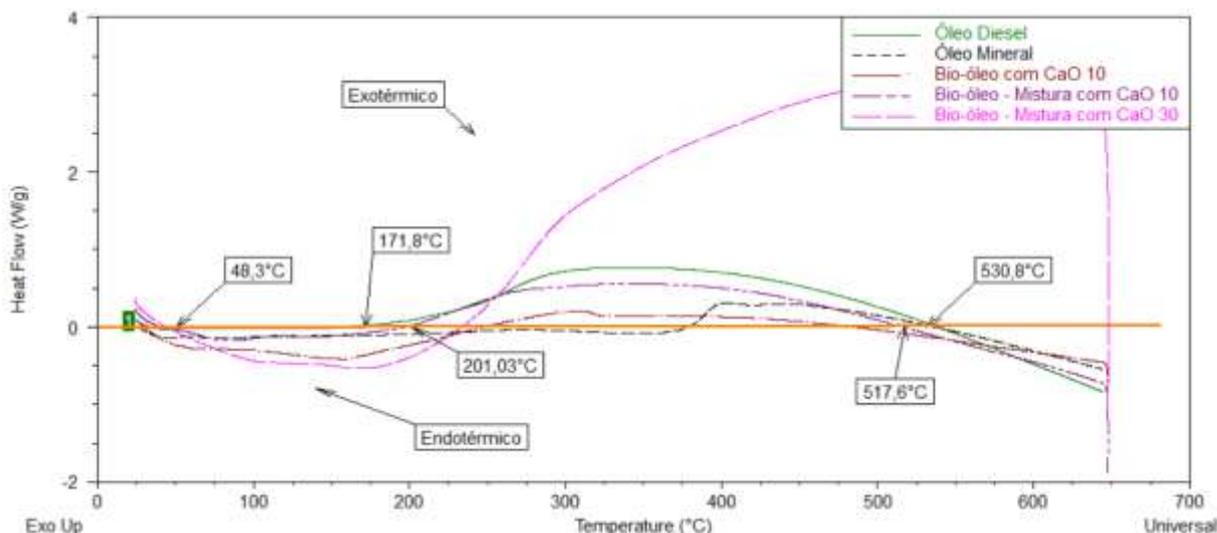


Figura 28: Curvas DTA dos óleos e dos bio-óleos

Tabela 15: Distribuição dos pontos de ebulição de óleo e bio-óleo por faixa de temperatura

Bio-óleos	Faixa de ponto de ebulição (°C)					
	25 – 150	150 - 200	200 - 250	250 - 350	350 - 500	>500
Bio-óleo	09,36%	19,07%	21,58%	21,68%	11,41%	02,66%
Mistura I	21,56%	26,17%	21,82%	10,56%	06,33%	01,99%
Mistura II	12,40%	20,71%	28,01%	18,77%	07,37%	02,94%
Diesel comum	25,09%	30,07%	34,15%	11,28%	00,09%	00,02%
Óleo-mineral	00,06%	00,40%	02,88%	49,70%	45,97%	00,08%

Legenda: Mistura I - Bio-óleo com a taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com CaO misturado (1:1) com Diesel, Mistura II - Bio-óleo com a taxa de $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com CaO misturado (1:1) com Diesel

De acordo com Sousa (2017), a curva de TGA fornece uma estimativa da área de ponto de ebulição dos bio-óleos. Pode-se observar na Tabela 15 que o bio-óleo obtido por pirólise da palha da cana-de-açúcar tem grande fração que é destilável em temperatura inferior a 250°C , representando 49,73%, muito superior ao óleo mineral (3,34%) e inferior ao Diesel comum (89,31%), a Mistura I (69,55%) e Mistura II (61,12%), o que indica que existem mais compostos com menor peso molecular no bio-óleo de pirólise. Constata-se que para o bio-óleo de pirólise e para as Mistura I e II que seus pontos de ebulição que foram de 71,68%, 80,11% e 79,89%, respectivamente, das suas massas possuem peso molecular semelhante ao Diesel comum, ou seja, podem ser classificados por fração leve com ponto de ebulição ($<350^{\circ}\text{C}$), o que indica que o bio-óleo de pirólise da palha da cana-de-açúcar e das Misturas I e II tem potencial para separação unitária e produzir combustíveis e produtos químicos.

A Figura 28 apresenta as curvas de DTA do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar, dos óleos e das misturas, onde pode-se observar que óleo diesel tem duas faixa de temperaturas que possuem dois comportamentos endotérmicos, onde a primeira inicializa em 48,3 °C e finaliza em 171,8 °C e o segundo comportamento endotérmico que se inicializa na temperatura 530,8 °C até 650 °C e possui um único momento exotérmico que vai da faixa de temperatura 171,8 °C a 530,8 °C. Já para o óleo mineral possui apenas dois comportamentos distintos, onde se inicializa com comportamento endotérmico na temperatura ambiente e vai até 389 °C e em seguida inicializa o comportamento exotérmico até a temperatura final (650 °C). Dentre os óleos, o que mais se aproximou com a curva DTA do óleo diesel foi a Mistura I (Bio-óleo com a taxa de 10 °C.min⁻¹ com CaO misturado (1:1) com Diesel) que também possui dois comportamentos endotérmicos, aonde a primeira inicializou em 48,3 °C a 201,03 °C e o segundo inicializou na temperatura 517,6 °C a 650 °C e possui também um único momento exotérmico que vai da faixa de temperatura 201,03 °C a 517,6 °C.

5.7 Poder calorífico Superior

O poder calorífico é um parâmetro importante na caracterização de bio-óleo como combustível. O poder calorífico é a quantidade de energia liberada na queima completa de uma amostra de combustível. A Tabela 16 apresenta o poder calorífico das amostra da biomassa, dos bio-óleos e dos carvões obtidos no processo termocatalítico da palha da cana-de-açúcar.

Tabela 16. Poder calorífico das amostras da palha da cana-de-açúcar

Amostras	Poder calorífico (MJ.kg ⁻¹)	D. padrão (±%)
Biomassa	15,84	0,41
Bio-óleo (10°C)	11,98	0,57
Bio-óleo (30°C)	12,67	0,49
Carvão (10°C)	15,54	0,61
Carvão (30°C)	14,97	0,37

O poder calorífico da biomassa da palha da cana-de-açúcar foi de 15,85 MJ.kg⁻¹. Ferreira et al. (2018) apresentou 16,42 MJ kg⁻¹ de poder calorífico, Rueda-ordóñez e Tannous (2015) obteve 15,72 MJ kg⁻¹ e por Santos et al. (2017) com 16,9 MJ kg⁻¹, onde estes valores encontrado por esses autores foram semelhantes ao valor encontrado nesse presente trabalho. O poder calorífico correspondeu às faixas encontradas por diversos estudos e abaixo do

encontrado em outras biomassas lignocelulósicas, como de bagaço de cana-de-açúcar de 16,2 MJ kg⁻¹, o de tucumã com 22,62 MJ kg⁻¹ e o de mamona com 22,75 MJ kg⁻¹ encontrado por Santos et al. (2017).

O bio-óleo da biomassa agroresidual da palha da cana-de-açúcar apresentou o poder calorífico de 11,98 MJ.kg⁻¹ para o bio-óleo da amostra na taxa de aquecimento 10°C/min e 12,67 MJ.kg⁻¹ para amostra na taxa de aquecimento 30 °C/min. O poder calorífico correspondeu a faixa encontrada pelo estudos de Faleiro (2016) que obteve o poder calorífico de 11,73 MJ.kg⁻¹, já Santos et al. (2017) apresentou um poder calorífico com um valor superior aos valores obtidos nesse trabalho que foi de 22,4 MJ.kg⁻¹. O poder calorífico pode ser associado ao alto teor de oxigênio do bio-óleo, presença de água proveniente da umidade e à desidratação da biomassa no tratamento termoquímico.

O poder calorífico pode ser afetado pelo tipo da amostra, composição química como a umidade e o teor de cinzas e se a matéria orgânica foi ou não digerida (VIEIRA, 2004). Isso pode ser observado nas diferentes amostras apresentadas na Tabela 16 por diferentes poderes calorífico obtidos. O aumento observado no PCS dos carvões em relação ao bio-óleo, possivelmente deve-se ao fato do teor de carbono fixo ter aumentado após a pirólise.

5.8 Caracterização físico-química do Bio-óleo

Foi realizada a caracterização físico-química do bio-óleo através das análises de viscosidade, densidade, pH e teste de corrosão ao cobre, os resultados são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17. Valores de pH, densidade, viscosidade cinemática e teste de corrosão do bio-óleo de pirólise da palha da cana-de-açúcar

Amostras	pH	Densidade (g.cm ⁻³)	Viscosidade (mm ² .s ⁻¹)	Corrosão ao cobre
Bio-óleo 10°C	1,15 (±0,02%)*	1,07 (±0, 0002%)*	2,23 (±0,03%)*	1b
Bio-óleo 30°C	1,11 (±0,05%)*	1,09 (±0,002%)*	2,18 (±0,03%)*	1b

Legenda: * Desvio padrão

O bio-óleo apresentou um pH de caráter ácido. Segundo Jesus (2017), a elevada acidez do bio-óleo (pH entre 2-3) é devida à quantidade significativa de ácidos carboxílicos, principalmente ácidos fórmico e acético, que torna os bio-óleos extremamente instáveis. O bio-óleo da biomassa agroresidual da palha da cana-de-açúcar apresentou o pH de 1,15 da amostra

da taxa de aquecimento de 10 °C/min e 1,11 da amostra da taxa de aquecimento de 30 °C/min. Faleiro (2016) relatou valores de pH de bio-óleo obtidos de palha de cana-de-açúcar de 1,80 e 1,90, Treedet e Suntivarakorn (2017) e Sohaib, Muhammad e Younas (2017) obtiveram pH 2,0 e 3,31 respectivamente para bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar. Esta característica torna o bio-óleo corrosivo se usado diretamente em motores. Além disso, essa alta concentração de ácidos torna o bio-óleo mais suscetível à evaporação e, conseqüentemente, mais instável em aplicações de combustão (JESUS, 2017).

O conhecimento de propriedades como a viscosidade e a densidade é de grande importância, pelo seu efeito no sistema de bombeamento e injeção de um combustível. A densidade média do bio-óleo foi de 1,07 g.cm⁻³ para a taxa de aquecimento de 10 °C/min e 1,09 g.cm⁻³ para a taxa de aquecimento de 30 °C/min, valor semelhante ao encontrado por Faleiro (2016) que foi de 1,11 g.cm⁻³ e 1,14 g.cm⁻³, por Santos et al. (2017) que obteve o valor de densidade de 1,05 g.cm⁻³, por Yin et al. (2013) que encontrou a densidade de bagaço de sorgo de 1,09 g.cm⁻³ e por Varma e Mondal (2017) e Treedet e Suntivarakorn (2017) que relataram valores encontrados de densidade de 1,04 g.cm⁻³ e 1,26 g.cm⁻³ respectivamente para bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar. De acordo com Faleiro (2016), o processo termoquímico tem como objetivo principal obter produtos com densidade energética mais alta e melhores propriedades do que àquelas da biomassa inicial. Esses produtos podem ser usados para abastecer energeticamente o próprio processo ou serem comercializados como produtos químicos ou combustíveis.

O conhecimento da viscosidade de um óleo é de relevante para projetar adequadamente o sistema de bombeamento ou injeção do combustível no motor, assim como sua temperatura e condições de armazenamento (TEIXEIRA, 2014). A eficiência de um motor depende, dentre outros fatores, do alcance da sua potência máxima, que por sua vez, está ligada a viscosidade na etapa de queima do combustível (HEYWOOD, 1988). O bio-óleo apresentou a viscosidade de 2,23 mm².s⁻¹ para a taxa de aquecimento de 10 °C/min e de 2,18 mm².s⁻¹ para a taxa de aquecimento de 30 °C/min. Faleiro (2016) relatou valores semelhantes de viscosidade de palha de cana-de-açúcar de 2,25 mm².s⁻¹ e 2,28 mm².s⁻¹. De acordo com Varma e Mondal (2017), Treedet e Suntivarakorn (2017) e Sohaib, Muhammad e Younas (2017) encontraram valores de viscosidades de bagaço de cana-de-açúcar superiores aos que foram encontrados neste presente trabalho que foram de 14,20 mm².s⁻¹, 24,54 mm².s⁻¹ e 14,08 mm².s⁻¹ respectivamente.

O grau de corrosão do bio-óleo ao cobre está relacionado com as peças metálicas produzidas com ligas de cobre, as quais se encontram presentes em veículos e equipamentos movidos a combustível, assim como instalações de armazenamento. A corrosividade ao cobre é causada pela presença de enxofre no combustível (TEIXEIRA, 2014). O resultado do teste de corrosão do bio-óleo, como mostra a Figura 29, a letra a) representa a análise feita com o bio-óleo da taxa de aquecimento de 10 °C/min, a letra b) representa a lâmina de cobre lixada e a letra c) representa a análise feita com o bio-óleo da taxa de aquecimento de 30 °C/min. Quando comparada ao padrão ASTM D130, apresentada na Figura 30, o bio-óleo encontra-se descrito como 1b, tido como não corrosivo.

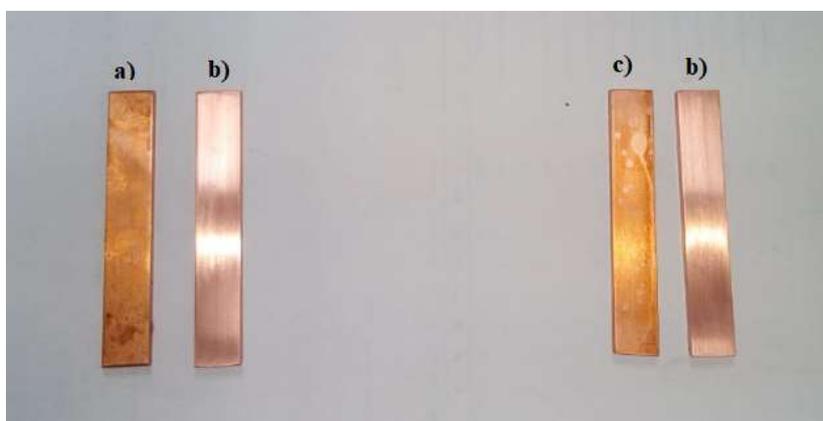


Figura 29: Lâminas de cobre utilizada no teste de corrosão do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar

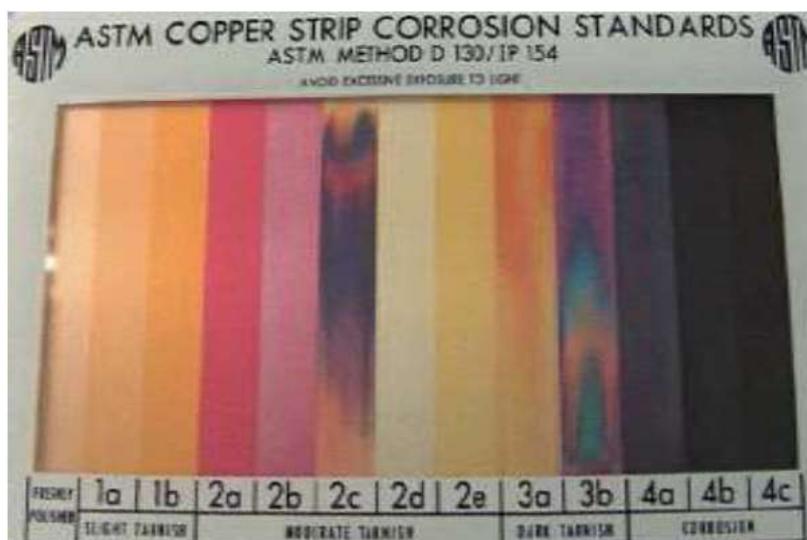


Figura 30: Referência de corrosividade ao cobre do método ASMT D130

6. Conclusão

A palha da cana-de-açúcar mostrou-se uma matéria-prima que pode ser aproveitada de forma energética e industrial, uma vez que o Brasil (o maior produtor mundial de cana) produz milhares de toneladas de palha por ano, gerando resíduos agrícola com um impacto ambiental considerável. A partir dos resultados obtidos na análise imediata é possível concluir que a amostra de palha de cana-de-açúcar do presente trabalho qualifica para o processo de pirólise, pois possui um alto teor de voláteis e o bom PCS.

As análises de caracterização TGA (pirólise) da palha da cana-de-açúcar foram de grande importância para avaliar o potencial de pirólise deste resíduo, além de contribuir para a definição de algumas variáveis importantes do processo como o da taxa de aquecimento e ao uso do catalisador e tiveram efeitos significativos na formação de voláteis.

A pirólise tem sido considerada como uma tecnologia adequada para reutilização de produtos agrícolas resíduos para a conversão de energia e também para a produção de matéria-prima importante para a indústria química. Na pirólise da palha de cana-de-açúcar, o maior rendimento de bio-óleo e fração sólida foi obtido utilizando a taxa de aquecimento de 10 °C/min e a fração gasosa teve maior rendimento na taxa de aquecimento de 30 °C/min.

As análises de caracterização TGA e DTA das amostras dos bio-óleos foram de grande importância para analisar seus comportamentos de perda de massa e os seus comportamentos endotérmicos e exotérmicos. A partir dessas análises podemos concluir que o bio-óleo na taxa de aquecimento de 10 °C/min com CaO obteve uma boa perda de massa em relação aos outros bio-óleos analisados e obteve um comportamento exotérmico em todo o seu processo, mostrando assim que possui um bom potencial para produzir combustíveis e produtos químicos.

O bio-óleo de pirólise da palha da cana-de-açúcar e as Misturas I e II em relação aos fluxos de refinaria clássicos, mostrou-se que tem potencial para separação unitária, para produzir combustíveis e produtos químicos. Constata-se que para o bio-óleo de pirólise e para as Mistura I e II possuem peso molecular semelhante ao Diesel comum, podendo serem classificados por fração leve. Dentre eles o que mais se assemelhou ao Diesel comum foi a Mistura I, o que reafirma o bom potencial do bio-óleo na taxa de aquecimento de 10°C/min com CaO para produzir combustíveis e produtos químicos.

A biomassa estudada mostrou grande potencial como geradores de matérias-primas como bio-óleo e o carvão para a indústria e também para finalidades energéticas, possibilitando uma destinação final adequada aos resíduos da palha da cana-de-açúcar e assim contribuindo para a melhoria do meio ambiente.

7. Referências Bibliográficas

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D446**. Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers, 1997.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D 2415-66**: Standard Test Method for ash Determination. Astm, 1986.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D 3173-85**: Standard Test of Humidity, 1985.
- ASTM D 1762-64. **American Society for Testing and Materials**. (Reapproved 1977).
- ASTM D7042-04. **Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer** (and the Calculation of Kinematic Viscosity), (2004).
- AOAC - **Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of AOAC international**. 16.ed. Maryland: AOAC, 1997. 1141p
- ABNT – **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. NBR 10004 Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, ABNT, 1987.
- ABNT, **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. NBR 10.007 - Amostragem de Resíduos. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.
- AIE, 2012 a, **CO₂ Emissions from Fuel Combustion**. Disponível em: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2emissionfromfuelcombustionHIGHLIGHTS.pdf>. Acesso em: 15 de novembro de 2012.
- AHMED, Naveed et al. Investigation on bio-oil yield and quality with scrap tire addition in sugarcane bagasse pyrolysis. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 196, p.927-934, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.142>.
- ALEXANDRE, G. P. Avaliação da produção de Bio-óleo por Termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico. 2013. 124 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) **Universidade Federal do Tocantins, Palmas**, 2013.
- ALMEIDA, M. B. B. de. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**. 2008.

167 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

AYSU, Tevfik; KÜÇÜK, M. Maşuk. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. **Energy**, [s.l.], v. 64, p.1002-1025, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.11.053>.

BARROS, Jamilly A.s. et al. Chromatographic characterization of bio-oils from fast pyrolysis of sugar cane residues (straw and bagasse) from four genotypes of the Saccharum Complex. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 137, p.30-36, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.09.015>.

BALDASSIN JUNIOR, Ricardo. **PIRÓLISE RÁPIDA DE CANA-DE-AÇÚCAR INTEGRAL EM REATOR PILOTO DE LEITO FLUIDIZADO**. 2015. 191 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Agrícola, Unicamp, Campinas, 2015.

BISPO, M. D. et al. PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO DE COCO VERDE, PALHA DE CANA, BORRA DE CAFÉ VIA PIRÓLISE. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis/sc. **Anais**. Florianópolis: Cobeq, 2014. p. 1 - 8.

BIZZO, W. A., LENÇO, P. C., CARVALHO, D. J., & VEIGA, J. P. The generation of residual biomass during the production of bio-ethanol from sugarcane, its characterization and its use in energy production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**,v.29, pp.589-603, 2014.

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

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

BRIDGWATER, A.V.; CZERNIK, S.; PISKORZ, J. An Overview of Fast Pyrolysis. In: BRIDGWATER, A.V. (ed). **Progress in thermochemical biomass conversion**. Blackwell Science Ltd, Oxford, UK. 2008. doi: 10.1002/9780470694954.ch80

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

BRIDGWATER, A.V.; Principles and Practice of Biomass Fast Pyrolysis Processes for Liquids. **Journal of Analytical And Applied Pyrolysis**, Vol. 51, p.3–22, 1999.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO: Cana-de-açúcar tem queda de 3,6% fecha safra 2017/18 em 633,26 milhões de t. Brasília: Conab, 2018.

COLEN, A. G. N. **Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em processo de pirólise.** 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas. 2011.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar**, safra 2014/15. Terceiro levantamento, dezembro/2014. Brasília, 2014. 32 p.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar**, safra 2015/16. Quarto levantamento, Abril/2016. Brasília, 2016. 76 p.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira: Cana-de-açúcar**, Safra 2016/2017. Quarto levantamento, Abril de 2017. Brasília, 2017. 56p.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira: Cana-de-açúcar**, Safra 2017/2018. Quarto levantamento, Abril de 2018. Brasília, 2018. 46p.

CHARUSIRI, Witchakorn; VITIDSANT, Tharapong. Upgrading bio-oil produced from the catalytic pyrolysis of sugarcane (*Saccharum officinarum* L) straw using calcined dolomite. **Sustainable Chemistry And Pharmacy**, [s.l.], v. 6, p.114-123, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2017.10.005>.

CHAGAS, Bruna Maria Emerenciano das. **Pirólise rápida da cianobactéria *Spirulina* para produção de biocombustíveis e químicos.** 2016. 138 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/ Rn, 2016.

CHEN, Xu et al. Fast pyrolysis of cotton stalk biomass using calcium oxide. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 233, p.15-20, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.070>.

DWECK, J. Qualitative and quantitative characterization of brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, p. 129–135, 2008.

DHYANI, Vaibhav; BHASKAR, Thallada. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 129, p.695-716, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: Produção de bióleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. Tese apresentada ao curso de doutorado do programa de pós-graduação em Química, área de concentração em química analítica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS). Santa Maria, 2005.

DUVIGNEAUD, P.; **A Síntese Ecológica**; Instituto Piaget; Lisboa, Portugal; 1980. ENCYCLOPEDIA AIR LIQUIDE. **Lista de gases: Metil Silano**. Disponível em: <https://encyclopedia.airliquide.com/?languageid=9&3BGasID=456&3BCo=> Acesso em: 10 de junho de 2018.

FALEIRO, Jordana Kran. **Processos termocatalíticos aplicados ao aproveitamento sustentável dos resíduos agroindustriais da palha da cana-de-açúcar**. 2016. 38 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2016.

FERREIRA, Rondinele Alberto dos Reis et al. Heat required and kinetics of sugarcane straw pyrolysis by TG and DSC analysis in different atmospheres. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 132, n. 3, p.1535-1544, 12 mar. 2018. Springer Nature America, Inc. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-018-7149-3>.

FERREIRA, Nathália de Lima. **Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo**. 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

FERMOSO, Javier et al. Bio-oil production by lignocellulose fast-pyrolysis: Isolating and comparing the effects of indigenous versus external catalysts. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 167, p.563-574, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.08.009>.

FIGUEIREDO, A. L. **Pirólise termoquímica de pós de fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo.** 2011. 127 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2011.

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

GENG, Anli. Conversion of Oil Palm Empty Fruit Bunch to Biofuels. **Liquid, Gaseous And Solid Biofuels - Conversion Techniques**, [s.l.], v. 13, n. 16, p.479-490, 20 mar. 2013. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/53043>.

GUEDES, C. L. B. et al. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

H. Yang, R. Yan, H. Chen, DH Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignina pyrolysis, **fuel** 86 (2007) 1781 e178.

HADDAD, Khoulood et al. Combined NMR structural characterization and thermogravimetric analyses for the assessment of the AAEM effect during lignocellulosic biomass pyrolysis. **Energy**, [s.l.], v. 134, p.10-23, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.022>.

HEYWOOD, J. B. **Internal combustion engine fundamentals.** New York: McGraw-Hill Science, 1988. 930 p.

JESUS, Nicole Alexandra Leitão de. **Biomassas alternativas para a produção de bio-óleo por pirólise catalisada.** 2017. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2017.

KABIR, G.; HAMEED, B.h.. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 70, p.945-967, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.001>.

KIMURA, L. M. **Uma contribuição à pirólise de biomassa:** avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa. 2010. 87 f. (Dissertação Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

LEVANTAMENTO SISTEMÁTICO DA PRODUÇÃO AGRÍCOLA – IBGE, 2016. **Pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil**. Disponível em: [ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_\[mensal\]/Fasciculo/lspa_201612.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201612.pdf), acessada em abril 2018.

JACOME, Diego Luis Franco. **Caracterização Físico-Química das Cinzas de Palha de Cana-de-Açúcar Através de Análises Térmicas Simultâneas (STA)**. 2014. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Faculdade de Engenharia Mecânica, Engenharia Térmica e Fluidos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

MACHADO, Marta Albuquerque. **Produção e tratamentocatalítico de bio-óleo produzido a partir da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MADEIRA, Carla Suely Pereira. **Obtenção de ecocarvão de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso**. 2017. 1 v. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de PÓS-graduaÇÃO em Agroenergia, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2017.

MAPA **Cana-de-açúcar**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>. Acesso em: 27 jan. 2016.

MESSINA, L.i. Gurevich; BONELLI, P.r.; CUKIERMAN, A.l.. In-situ catalytic pyrolysis of peanut shells using modified natural zeolite. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 159, p.160-167, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.01.032>.

MOLIN, Daniela dal. **Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise rápida de serragem de lignocel e de bagaço da cana- de-açúcar e avaliação da influência do uso do catalisador nos produtos obtidos pela pirólise catalítica do bagaço da cana-de-açúcar empregando a gc×gc/tofms**. 2015. 94 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2015

MORAES, M. S. A.; GEORGES, F.; ALMEIDA, S. R.; DAMASCENO, F. C.; MACIEL, G. P. S.; ZINI, C. A.; JACQUES, R. A.; CAMARÃO, E. B. Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw. **Fuel Processing Technology**, v. 101, p. 35–43, 2012.

MOTA, F. A. S. et al. PIRÓLISE DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA: UMA REVISÃO. **Revista Gestão Inovação e Tecnologias**, [s.l.], v. 5, n. 4, p.2511-2525, 3 dez.

2015. Associação Acadêmica de Propriedade Intelectual. <http://dx.doi.org/10.7198/s2237-0722201500040003>.

NOVACANA. **Cana-de-Açúcar — Tudo sobre esta versátil planta**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/cana-de-acucar/>>. Acesso em: 14 jan. 2016.

PADILLA, Elias Ricardo Durango. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: caracterização físico – química e produção de carvão para energia**. 2018. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2018.

PEDROZA, Marcelo Mendes et al. APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS EM PROCESSO DE PIRÓLISE. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, Palmas - To, v. 6, n. 2, p.184-207, jan. 2017.

M.M. Pedroza, G.E.G. Vieira, J.F. Sousa, **Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, Desarrollo y Práctica** 4 (2011) 2.

PELLEGRINI, M.C. **Inserção de centrais cogeneradoras à bagaço de cana no parque energético do estado de São Paulo: exemplo de aplicação de metodologia para análise dos aspectos locacionais de integração energética**. 2002. Dissertação (Mestrado Interunidades de Pós- em Energia PIPGE) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

PIRES, Isis Cristina de Souza Adhmann. **Produção e caracterização de biochar de palha de cana-de-açúcar (Saccharum sp.)**. 2017. 45 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais, Centro de Ciências e Tecnologias para a sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017.

ROSSETTO, R.; DIAS, F.J.F.; VITTI, A.C.; CANTARELLA, H. Manutenção da Fertilidade e Recuperação dos Solos na Cultura da Cana-de-Açúcar. In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para a Produtividade e Sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010. p. 381- 404.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Yesid Javier; TANNOUS, Katia. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 196, p.136-144, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.062>.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Yesid Javier; TANNOUS, Katia. Thermal decomposition of sugarcane straw, kinetics and heat of reaction in synthetic air. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 211, p.231-239, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.035>.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Yesid Javier; TANNOUS, Katia. Drying and thermal decomposition kinetics of sugarcane straw by nonisothermal thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 264, p.131-139, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.064>.

SANTOS, M. S. R. 2014. **Estudo de pré - tratamentos de palha e sabugo de milho visando a produção de etanol 2G**. 75p. Dissertação de mestrado – UFAL, Maceió - AL.

SANTOS, Nadiene A. V. et al. Biomass Wastes from Biofuel Chains in Brazil: Bio-oil Production and Byproducts. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 9, n. 1, p.52-72, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170007>.

SOUSA, José Fernandes de. **Estudo do processo de pirólise termoquímica para produção de bio-óleo a partir do lodo de esgoto**. 2017. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Agroenergia, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2017.

SOHAIB, Qazi; MUHAMMAD, Amir; YOUNAS, Mohammad. Fast pyrolysis of sugarcane bagasse: Effect of pyrolysis conditions on final product distribution and properties. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, [s.l.], v. 39, n. 2, p.184-190, 17 jan. 2017. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2016.1212292>.

STEFANIDIS, S.D.; KALOGIANNIS, K.G.; ILIOPOULOU, E.F.; MICHAILOF, C.M.; PILAVACHI, P.A.; LAPPAS, A.A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.105, p.143-150, 2014.

SWAIN, Pravat K.. Utilisation of Agriculture Waste Products for Production of Bio-Fuels: A Novel Study. **Elsevier Ltd.: Materials Today: Proceedings 4, India**, v. 4, n. 4, p.11959-11967, jan. 2017.

TEIXEIRA, Luana Fagundes. **Estudo do processo de pirólise termocatalítica como alternativa ao aproveitamento do lodo de esgoto doméstico**. 2014. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Agroenergia, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2014.

TREEDET, Wasakorn; SUNTIVARAKORN, Ratchaphon. Fast Pyrolysis of Sugarcane Bagasse in Circulating Fluidized Bed Reactor - Part A: Effect of Hydrodynamics Performance to Bio-Oil Production. **Energy Procedia**, [s.l.], v. 138, p.801-805, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.072>.

TROMBETA, Natália de Campos; CAIXETA FILHO, José Vicente. Potencial e Disponibilidade de Biomassa de Cana-de-açúcar na Região Centro-Sul do Brasil: indicadores agroindustriais. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, [s.l.], v. 55, n. 3, p.479-496, set. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1234-56781806-94790550304>.

TOCANTINS. Secretaria de Agricultura e Pecuária. **Agricultura**. 2010. Disponível em: <<http://seagro.to.gov.br/conteudo.php?id=18>>. Acesso em: 28 ago. 2018.

UNICA – União da indústria de cana-de-açúcar. **Nova usina da Bunge em Tocantins reforça compromisso de crescimento do setor sucroenergético**. 2011. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticia/344444693920327850689/nova-usina-da-bunge-em-tocantinsreforca-compromisso-de-crescimento-dosetor-sucroenergetico/>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

UNICA – União da indústria de cana-de-açúcar. **Produção de cana-de-açúcar dos cinco maiores estados produtores do Brasil entre as safras de 2010/11 a 2013/14**. (2014b). Disponível em: <<http://www.unica.com.br/unicadata>>. Acesso em: 11 agosto 2018.

VARMA, Anil Kumar; MONDAL, Prasenjit. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 95, p.704-717, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.039>.

VIEIRA, G. E. G. Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica. 2004. 181 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica). **Universidade Federal Fluminense**, Rio de Janeiro, 2004.

VIEIRA, G. E. G. Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçoado de conversão térmica. 2000. 288p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Instituto de Química, **Universidade Federal Fluminense**, Rio de Janeiro.

VIEIRA, G. E. G., NUNES A. P. TEIXEIRA. L. F., COLEN. A. G. N. Biomasa: uma visão dos processos de pirólise **Revista Liberato, Novo Hamburgo**, v. 15, n. 24, p. 105 – 212, jul./dez.2014.

WANG, Shurong et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress In Energy And Combustion Science**, [s.l.], v. 62, p.33-86, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>.

Yin, R.; Liu, R.; Mei, Y.; Fei, W.; Sun, X.; Characterization of Bio-Oil and Bio-Char Obtained From Sweet Sorghum Bagasse Fast Pyrolysis With Fractional Condensers, **Fuel**, Vol.112, p.96-104. 2013.