

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ

EDUARDO DIEDOVIEC

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA
DE BIO-ÓLEOS DE BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR POR
PIRÓLISE CONVENCIONAL E CATALÍTICA,
EMPREGANDO REATORES DE LEITO FIXO**

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, outubro de 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ

EDUARDO DIEDOVIEC

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA
DE BIO-ÓLEOS DE BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR POR
PIRÓLISE CONVENCIONAL E CATALÍTICA,
EMPREGANDO REATORES DE LEITO FIXO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do Grau de Mestre em Química

Prof^ª. Dr^ª. Cláudia Alcaraz Zini
Orientadora

Porto Alegre, outubro de 2016

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

A presente Dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações, às quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período de setembro de 2014 a outubro de 2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Prof^a Dr^a. Cláudia Alcaraz Zini.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha fonte de inspiração Divina que é DEUS, através de minha crença e fé católica. Aos meus pais, Ieda e Jorge, pelo apoio e amor incondicionais

AGRADECIMENTOS

- A Profa. Dra. Cláudia Alcaraz Zini, meu muito obrigado por aceitar ser orientadora e por ter me dado a oportunidade de desenvolver este trabalho;
- A doutoranda Francieli Mayer pelo comprometimento a este estudo;
- A Profa. Dra. Elina Bastos Caramão por acreditar na idealização deste projeto;
- Ao Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti pelo auxílio e esclarecimentos técnicos;
- A todos colegas do Laboratório de Química Analítica e Oleoquímica (LAAO): iniciantes científicos, mestrandos, doutorandos e pós-doc, pela convivência nessa trajetória;
- A cachaçaria *Unser Schnaps*, em Presidente Lucena/RS, a Juliana e o Régis, pelo atendimento acolhedor à fábrica e também pela doação do bagaço de cana de açúcar;
- A Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos relacionada ao meu Mestrado;
- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) pela contribuição à minha formação.

SUMÁRIO

DECLARAÇÃO DE AUTORIA	ii
DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	iv
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Objetivo geral	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 BIOMASSA	4
2.2 BIO-ÓLEO: DEFINIÇÃO, QUALIDADE E SUAS APLICAÇÕES	6
2.3 PIRÓLISE	7
2.3.1 Características	7
2.3.2 Principais tipos de reações	8
2.3.2.1 Reação do tipo primário	8
2.3.2.2 Reação do tipo secundário	9
2.3.3 Processo de pirólise	9
2.3.4 Principais produtos obtidos em pirólise	9
2.3.5 Parâmetros operacionais da pirólise	11
2.3.5.1 Rendimentos e composição da biomassa	11
2.3.5.2 Taxa de aquecimento e temperatura de processo	12
2.3.5.3 Tempo de residência de vapor	12
2.3.5.4 Pressão	12
2.3.5.6 Tamanho das partículas	13
2.3.5.7 Teor de umidade	13
2.4 REATORES	13
2.4.1 Reatores de pirólise rápida	13
2.4.2 Reator de pirólise lenta	14
2.4.3 Reator de pirólise intermediária	15
2.5 CATALISADORES	19

2.5.1 Catalisadores empregados neste estudo	19
2.5.1.1 Óxidos metálicos	20
2.5.1.2 Cloretos	21
2.5.1.3 Nanomateriais	22
2.5.2 Pirólise catalítica rápida com vistas à obtenção de hidrocarbonetos	23
3.1 BIOMASSA DE BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR	24
3.1.1 Coleta e pré-tratamento e tratamento da amostra	24
3.1.2 Caracterização da biomassa de bagaço de cana de açúcar pré-tratado	24
3.1.2.1 Espectroscopia no infravermelho	24
3.1.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)	24
3.1.2.3 Poder calorífico	25
3.1.2.4 Umidade	25
3.2 DESCRIÇÃO DO REATOR “A” E DESCRIÇÃO E CONSTRUÇÃO DO REATOR “B”	25
3.3 PIRÓLISES DE BIOMASSA TRATADA	28
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS POR EXTRAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS QUADRUPOLAR (GC/qMS)	30
3.5 TESTES ESTATÍSTICOS APLICADOS	33
3.5.1 Análise hierárquica de agrupamentos (HCA)	33
3.5.2 Comparação da média de dois conjuntos independentes de dados- (<i>two samples t test</i>)	33
4 RESULTADOS	34
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA PRÉ-TRATADA	34
4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho (IR)	34
4.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	34
4.1.3 Umidade e poder calorífico	35
4.2 COMPARAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DOS REATORES “A” E “B”	36
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS NAS ETAPAS 1 E 2 DE PIRÓLISE TENTATIVAMENTE IDENTIFICADOS EM CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR QUADRUPOLAR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS	37
4.4 ETAPA 1: RESULTADOS DOS PROCESSOS DE PIRÓLISE OBTIDOS DOS REATORES “A” e “B”, SEM EMPREGO DE CATALISADOR	40
4.4.1 Rendimentos dos produtos das pirólises convencionais nos reatores A e B	40
4.4.2 Caracterização dos bio-óleos provenientes dos reatores A e B através de cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas	42
4.5 ETAPA 2: RESULTADOS DOS PROCESSOS DE PIRÓLISE OBTIDOS COM APLICAÇÃO DE CATALISADORES UTILIZANDO O REATOR B	48

4.5.1 Comparação da composição dos bio-óleos obtidos por pirólise no reator B, sem catalisador e com catalisador nano ouro	48
4.5.2 Comparação da composição dos bio-óleos obtidos por pirólise no reator B, sem catalisador e com óxidos como catalisador	54
4.5.3 Comparação da composição dos bio-óleos obtidos por pirólise no reator B, sem catalisador e com cloretos como catalisador	61
4.5.4 Comparação geral dos rendimentos dos produtos obtidos nas pirólises catalíticas de biomassa tratada	68
4.5.5 Comparação geral entre a composição dos bio-óleos de biomassa tratada provenientes das pirólises convencionais e catalíticas	70
5 CONCLUSÃO	76
6 REFERÊNCIAS	77
7 ANEXOS	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmulas estruturais das três unidades originárias de uma única unidade formadora de fenilpropano. Adaptado de Collard et al. (2014) ^[26]	4
Figura 2: Representação da fórmula estrutural de um monômero formador da celulose. Adaptado de Klemm et al. (2005) ^[27]	5
Figura 3: Representação de parte da estrutura molecular do xilano. Adaptado de Shen e Bridgwater (2010) ^[28] Xyl: xilopirranose; 4-OmG: ácido 4-O-metil glucurônico; Ac: acetila.	5
Figura 4: Esquema representativo de reações de despolimerização que ocorrem durante o processo de pirólise, formando diferentes produtos. Adaptado de Guedes et al. (2010) ^[61]	10
Figura 5: Representação esquemática da formação de fenóis e catecóis através da decomposição pirolítica da lignina. Adaptado de Greenhalf et al. (2012) ^[60]	10
Figura 6: Principais produtos obtidos da decomposição da celulose. Adaptado de Shen et al. (2009) ^[62] HAA: hidroxiacetaldeído; HA: hidroxialdeído; 5-HMF: 5-hidroximetilfurfural; LG: levoglucosano	11
Figura 7: Esquema representativo de reator de leito fluidizado borbulhante acoplado a ciclones e precipitador eletrostático (ESP). Modificado de Bridgwater (2012) ^[13]	14
Figura 8: Desenho de um reator de pirólise que recebe calor dentro uma mufla convencional. Adaptado de Doumer et al.(2015) ^[16]	15
Figura 9: Esquema de sistema utilizado para pirólise intermediária composto de três estágios de condensação de vapores. Adaptado de Kim et al. (2016) ^[85]	18
Figura 10: Fotos dos sistemas de processo de pirólise: sistema que acomoda o reator convencional (a) e sistema que acomoda o reator novo (b).	25
Figura 11: Vistas do forno que abriga o reator novo (reator B): apenas vista externa (a) e vistas externa e interna (b).	26
Figura 12: Desenho esquemático do reator A, formado por duas partes de vidro de quartzo cilíndricas.	27
Figura 13: Desenho do reator B e vareta de transporte de gás.	28
Figura 14: Esquema empregado nas análises de bio-óleos obtidos pelas pirólises realizadas nos reatores A e B, empregando-se cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas quadrupolar	32
Figura 15: Esquema empregado nas análises de bio-óleos obtidos pelas pirólises catalíticas, realizadas no reator B, empregando-se cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas quadrupolar.	32
Figura 16: Espectrograma de infravermelho da biomassa de bagaço de cana de açúcar pré-tratada	34
Figura 17: Termograma da biomassa de bagaço de cana de açúcar pré-tratada.	35
Figura 18: Cromatograma representativo da solução diclorometânica de bio-óleo obtido por pirólise de biomassa tratada, no reator B, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	43
Figura 19: Cromatograma representativo da solução diclorometânica de bio-óleo obtido por pirólise de biomassa tratada, no reator A, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	43
Figura 20: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de componentes de bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada nos reatores A e B, agrupando-se os mesmos por “funções simples” para fins de facilitação da interpretação dos dados.	45
Figura 21: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de componentes de bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada nos reatores A e B, agrupando-se os mesmos por “funções gerais”. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	46

- Figura 22: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médios de componentes tentativamente identificados nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada nos reatores A e B. Os números no eixo x correspondem aos compostos listados na Tabela 5. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 48
- Figura 23: Cromatograma representativo da solução diclorometânica de bio-óleo obtido por pirólise catalítica de biomassa tratada com catalisador de nanopartículas de ouro, no reator B, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 50
- Figura 24: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de compostos tentativamente identificados nos bio-óleos, designados pelas funções simples, e obtidos por pirólises de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisador de nanopartículas de ouro. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 52
- Figura 25: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de compostos tentativamente identificados, pertencentes às funções gerais, presentes nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisador de nanopartículas de ouro. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 53
- Figura 26: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de compostos tentativamente identificadas nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisador de nanopartículas de ouro. Os números no eixo x correspondem aos compostos listados na Tabela 5. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 54
- Figura 27: Cromatograma representativo da solução diclorometânica de bio-óleo obtido por pirólise catalítica de bagaço de biomassa tratada, com catalisador óxido de cálcio, no reator B, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 56
- Figura 28: Cromatograma representativo da solução diclorometânica de bio-óleo obtido por pirólise catalítica de bagaço de biomassa tratada, com catalisador óxido de zinco, no reator B, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 56
- Figura 29: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias dos compostos tentativamente identificados pertencentes às funções simples, nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisadores de óxido de zinco e óxido de cálcio. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 58
- Figura 30: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias dos compostos tentativamente identificados pertencentes às funções gerais, nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisadores de óxido de zinco e óxido de cálcio. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 59
- Figura 31: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de compostos tentativamente identificadas nos bio-óleos, obtidos por pirólises de bagaço de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisadores de óxido de zinco e óxido de cálcio. Os números no eixo x correspondem aos compostos na Tabela 5. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 61
- Figura 32: Cromatograma representativo da solução diclorometânica de bio-óleo obtido por pirólise catalítica de biomassa tratada, com catalisador cloreto de cobre, no reator B, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 63
- Figura 33: Cromatograma representativo da solução diclorometânica de bio-óleo obtido por pirólise catalítica de biomassa tratada, com catalisador cloreto de níquel, no reator B, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 63

- Figura 34: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de funções simples tentativamente identificadas nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisadores de cloretos de níquel e de cobre. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 65
- Figura 35: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de funções gerais identificadas nos bio-óleos obtidos por pirólises de bagaço de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisadores de cloretos de níquel e de cálcio. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 66
- Figura 36: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de compostos tentativamente identificadas nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisadores de cloretos de níquel e de cobre. Os números no eixo x correspondem aos compostos listados na Tabela 5. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 68
- Figura 37: Comparação das funções simples obtidas em todos os ensaios catalíticos. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 72
- Figura 38: Dendograma de comparação das áreas cromatográficas absolutas dos compostos dos bio-óleos obtidos através de pirólises de bagaço de cana de açúcar com e sem o emprego de catalisadores, pertencentes a funções simples. 73
- Figura 39: Comparação das funções gerais obtidas em todos os ensaios catalíticos. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 74
- Figura 40: Comparação das áreas cromatográficas percentuais dos compostos identificados em bio-óleos obtidos em todas as pirólises realizadas neste estudo. As condições experimentais estão descritas no item 3.4. 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Rendimento percentual dos produtos obtidos nos três tipos de pirólise. Adaptado de Bridgwater (2012) ^[13] (T: temperatura; t: tempo de residência)	8
Tabela 2: Rendimentos mássicos encontrados através diferentes biomassas em pirólise do tipo intermediária. Adaptado de Tinwala et al. (2015) ^[87]	18
Tabela 3: Variação do percentual de área cromatográfica de grupos funcionais e de alguns compostos nos bio-óleos obtidos por pirólise, sem e com catalisador óxido de cálcio, empregando-se cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas. Adaptado de de Case et al. (2014) ^[20]	20
Tabela 4: Comparação entre processo de pirólise envolvendo reator A e reator B.	36
Tabela 5: Compostos tentativamente identificadas nos bio-óleos, por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas quadrupolar, referentes às etapas 1 e 2 dos processos pirolíticos de bagaço de cana de açúcar. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	38
Tabela 6: Rendimentos das fases líquida, sólida e gasosa obtidos em dez pirólises convencionais realizadas nos reatores A (cinco) e B (outras cinco). As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	40
Tabela 7: Compostos tentativamente identificados nos bio-óleos, provenientes dos reatores A e B, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	42
Tabela 8: Somatório total dos percentuais de áreas cromatográficas dos compostos tentativamente identificados nos bio-óleos, provenientes dos reatores A e B classificados por funções simples. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	44
Tabela 9: Somatório total dos percentuais de áreas cromatográficas dos compostos tentativamente identificados nos bio-óleos, provenientes dos reatores A e B classificados por funções gerais. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	44
Tabela 10: Compostos tentativamente identificados nas soluções de bio-óleo de bagaço de cana de açúcar proveniente de pirólise catalítica com nanopartículas de ouro em comparação aos compostos do bio-óleo obtido de pirólise não-catalítica. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	49
Tabela 11: Somatório total dos percentuais de áreas cromatográficas dos compostos tentativamente identificados pertencentes a funções simples nos bio-óleos provenientes de pirólise com e sem catalisador partícula de nanopartículas de ouro. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	51
Tabela 12: Somatório total dos compostos tentativamente identificados em funções gerais dos bio-óleos provenientes de pirólise com e sem catalisador partícula de nanopartículas de ouro. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	51
Tabela 13: Áreas cromatográficas médias e percentuais de áreas de compostos tentativamente identificados nas soluções de bio-óleos de bagaço de cana de açúcar, provenientes de pirólise catalítica com óxidos em comparação aos compostos do bio-óleo obtido de pirólise não-catalítica. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	55
Tabela 14: Somatório total dos percentuais de áreas cromatográficas dos compostos tentativamente identificados pertencentes às funções simples nos bio-óleos provenientes de pirólise de bagaço de cana de açúcar, com e sem catalisadores óxidos. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	56
Tabela 15: Somatório total dos percentuais de áreas cromatográficas dos compostos tentativamente identificados pertencentes às funções gerais dos bio-óleos provenientes de pirólise de bagaço de cana de açúcar, com e sem catalisadores óxidos. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	57

Tabela 16: Compostos tentativamente identificados nas soluções de bio-óleo de bagaço de cana de açúcar, proveniente de pirólise catalítica com cloretos em comparação aos compostos do bio-óleo obtido de pirólise não-catalítica. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	61
Tabela 17: Somatório total dos compostos tentativamente identificados em funções simples dos bio-óleos provenientes de pirólise com e sem catalisador cloreto de metal. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	64
Tabela 18: Somatório total dos compostos tentativamente identificados em funções gerais dos bio-óleos provenientes de pirólise com e sem catalisadoresde cloretos de metal. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	64
Tabela 19: Rendimentos de produtos líquidos, sólidos e gases obtidos nas pirólises de bagaço de cana de açúcar, com e sem catalisador. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	69
Tabela 20: Somatório total dos compostos tentativamente identificados como funções simples dos bio-óleos provenientes de pirólise com e sem os catalisadores empregados neste estudo. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	71
Tabela 21: Caracterização cromatográficos componentes da solução de bio-óleo proveniente da pirólise não catalítica de biomassa tratada, realizada no reator B. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	85
Tabela 22: Caracterização cromatográfica dos componentes da solução de bio-óleo proveniente da pirólise não catalítica de biomassa tratada, realizada no reator A. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	86
Tabela 23: Caracterização cromatográfica dos componentes da solução de bio-óleo proveniente da pirólise de biomassa tratada, catalisada por nanopartículas de ouro e realizada no reator B. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	87
Tabela 24: Caracterização cromatográfica dos componentes da solução de bio-óleo proveniente da pirólise de biomassa tratada, catalisada por óxido de cálcio e realizada no reator A. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	88
Tabela 25: Caracterização cromatográfica dos componentes da solução de bio-óleo proveniente da pirólise de biomassa tratada, catalisada por óxido de zinco e realizada no reator B. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	89
Tabela 26: Caracterização cromatográfica dos componentes da solução de bio-óleo proveniente da pirólise de bagaço de cana de açúcar, catalisada por cloreto de cobre e realizada no reator B. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	90
Tabela 27: Caracterização cromatográfica dos componentes da solução de bio-óleo proveniente da pirólise de bagaço de cana de açúcar, catalisada por cloreto de níquel e realizada no reator B. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.	91
Tabela 28: Registro das temperaturas do reator ao longo do tempo para cálculo da taxa de aquecimento, em triplicata, no Reator A (testes 1, 2 e 3)	93
Tabela 29: Registro das temperaturas do reator ao longo do tempo para cálculo da taxa de aquecimento, em triplicata, no Reator B (testes 1, 2 e 3)	95

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

CFP: pirólise catalítica rápida (*catalytic fast pyrolysis*)

CP: pirólise catalítica (*catalytic pyrolysis*)

ESP: precipitador eletrostático (*electrostatic precipitator*)

ETE: estação de tratamento de efluentes

GC ou 1D-GC: cromatografia gasosa ou cromatografia gasosa monodimensional (*gas chromatography or one-dimensional gas chromatography*)

GC×GC: cromatografia cromatografia gasosa bidimensional (*comprehensive two-dimensional gas chromatography*)

HCA: Análise hierárquica de cluster (*hierarchical cluster analysis*)

HAP: Hidrocarbonetos Poliaromáticos

IR: espectroscopia no infravermelho (*infrared spectroscopy*)

LAAO: Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica

LTPRI: índice de retenção com programação linear de temperatura (*linear temperature programmed retention index*)

LTPRI_{exp}: índice de retenção com programação linear de temperatura obtido experimentalmente

LTPRI_{lit}: índice de retenção com programação linear de temperatura reportado na literatura

NIST: Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (*National Institute of Standards and Technology*)

OLED: diodo emissor de luz orgânico (*organic light-emitting diode*)

PA: para análise

qMS: detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar (*quadrupole mass spectrometric detector*)

TGA: Análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis*)

TIC: indicador de controle de temperatura (*temperature indicator control*)

TOFMS: detector de espectrometria de massas com analisador por tempo de voo (*time-of-flight mass spectrometry detector*)

RESUMO

São apresentados os rendimentos mássicos dos produtos: líquido, sólido e gasoso, de pirólises intermediárias de bagaço de cana de açúcar em reatores de leito fixo, sendo os bio-óleos caracterizados via GC/qMS para fins de comparação de resultados. Um novo design de reator propiciou uma taxa de transferência de calor maior do que a de um reator pré-existente, levando a um menor rendimento em biocarvão e maior percentual de área cromatográfica de furanos no bio-óleo obtido. Em ambos os reatores, ocorreu a produção de 5-hidroxi metilfurfural (5-HMF, 11,69 e 14,85%, para reator convencional e novo, respectivamente), cuja produção seletiva é de interesse econômico. Cinco catalisadores foram empregados em pirólises de bagaço de cana de açúcar, no reator novo: CaO, ZnO, CuCl₂, NiCl₂ e nanopartículas de ouro. O CaO aumentou a área cromatográfica percentual de compostos fenólicos, enquanto que o ZnO aumentou a produção de 2,3-di-hidro-benzofurano (20,87%) e as nanopartículas de ouro propiciaram uma maior produção de 5-HMF (17,41%). O uso dos catalisadores CuCl₂ e NiCl₂ levaram a um aumento da área percentual de compostos fenólicos sem outros grupamentos químicos em suas estruturas moleculares, bem como a uma diminuição na área dos furanos.

ABSTRACT

Liquid, solid and gas mass yields of intermediate pyrolyses of sugar cane bagasse in fixed bed reactors are reported and characterization of bio-oils through via GC/qMS was performed for the purpose of comparison among results. A new design of reactor is proposed, where the heat transfer rate is higher than the one of a pre-existing reactor, leading to less biochar production and to a higher chromatographic percentage area of furanes in the bio-oils. The production of 5-hydroxy-methyl-furfural (5-HMF), which is an economically interesting compound, occurred in both reactors (11.69 e 14.85%, to conventional and new reactor, respectively). Five catalysts were employed in the pyrolysis of sugar cane bagasse in the new designed reactor: CaO, ZnO, CuCl₂, NiCl₂, and nanoparticles of gold. Calcium oxide provided an enhancement in the chromagraphic area percent of phenolic compounds, ZnO improved the production of 2,3-dihydro benzofurane (20.87%), while nanoparticles of gold provided a higher production of 5-HMF (17.41%). The use of CuCl₂ and NiCl₂ lead to a higher percentage of phenolic compounds with no other chemical groups in their chemical structure, while the percentage of furanes was lowered.

1 INTRODUÇÃO

Segundo o recente relatório final do Balanço Energético Nacional de 2015 a produção de cana de açúcar do ano de 2014 alcançou 631,8 milhões de toneladas.^[1] O Brasil é responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo e deve alcançar uma taxa média de aumento de produção anual de 3,25%, até 2018/19. Para as exportações, o volume previsto para 2019 será de 32,6 milhões de toneladas.^[2] A cana de açúcar possui potencial energético bastante elevado e cálculos mostram que uma tonelada de cana equivale a 1,2 barris de petróleo. Entretanto, esta monocultura gera quantidades enormes de resíduos agrícolas que são mal aproveitados energeticamente.^[3] O foco de muitas pesquisas atualmente é o desenvolvimento de biocombustíveis de 2ª geração, ou seja, oriundos de biomassa sem fins alimentares, tais como palha de cereais, bagaços, resíduos florestais, dentre outros.^[4]

De acordo com o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES, 2008)^[5], para cada tonelada de cana cultivada, são produzidos 140 kg de palha, 140 kg de bagaço e 150 kg de açúcar. O bagaço da cana é comumente empregado para geração de bioeletricidade nas usinas, apresentando também alguns outros usos alternativos, como por exemplo, o de matéria-prima para a indústria de celulose e papel. Entretanto, a busca de novos processos de transformação deste resíduo em produtos de maior valor agregado é uma meta importante, tanto sob o ponto de vista ambiental, como também econômico.^[6,7]

A cana-de-açúcar é uma planta pertencente ao gênero *Saccharum*, da família das gramíneas, composta de espécies de gramas perenes. Esta planta é constituída de três componentes principais, sendo eles: o colmo, o bagaço e o palhiço, cujos teores energéticos são similares entre si.^[5] O bagaço é constituído de material fibroso, que resta após a moagem da cana-de-açúcar para extração do caldo e produção de açúcar e etanol.^[8]

O crescimento da produção de etanol, nos últimos anos, tem efeitos bastante significativos para a geração de emprego e renda no país, constituindo-se em um importante vetor do desenvolvimento econômico brasileiro. No entanto, tal expansão traz grandes desafios, especialmente no que se refere à sustentabilidade ambiental e social dos projetos do setor; questão também associada a certificações socioambientais que se tornarão cada vez mais necessárias para a exportação do etanol, principalmente para os países desenvolvidos, que importam esse produto.^[9]

A pirólise da biomassa pode ser uma alternativa tecnológica adequada para a reutilização destes resíduos agrícolas para geração de energia e de outros produtos químicos

de maior valor agregado. A pirólise é um processo térmico que consiste na decomposição da matéria orgânica na ausência de oxigênio em um reator, podendo ser uma alternativa promissora para a produção de combustíveis líquidos, sólidos e gasosos. O produto líquido obtido desse processo é denominado, bio-óleo, o qual pode ser usado como matéria-prima para produção de combustíveis ou para obtenção de produtos importantes para a indústria química como fenóis e furanos e seus derivados.^[10] A aplicação de catalisadores a esse processo, irá determinar a obtenção do produto final, onde os catalisadores zeólitas representam a tecnologia mais recente e aplicada para remoção de compostos oxigenados e aumento no teor de hidrocarbonetos, quando se tem a produção de combustíveis como meta, pois transforma a biomassa em um produto mais próximo aos derivados fósseis.^[11,12] Catalisadores como óxidos e cloretos metálicos apresentam a grande vantagem de serem economicamente viáveis, além da possibilidade de aumento da contribuição, principalmente de fenóis, furanos e derivados, no bio-óleo. Além disso, vários parâmetros nesse processo influenciam nos resultados da pirólise, como por exemplo, tipo de reator, taxa de aquecimento, temperatura máxima atingida no processo, tempo de residência dos vapores gerados, tipo de catalisador, entre outros. Dentre esses parâmetros, a taxa de aquecimento promovida através do reator, merece destaque, pois um aquecimento mais rápido propicia a produção de um bio-óleo de melhor qualidade, através de vias reacionais favoráveis. Reatores de leito fluidizado representam a tecnologia industrial mais utilizada, pois promovem uma alta e eficaz taxa de aquecimento, onde o processo é denominado pirólise do tipo rápida.^[13] Estes reatores são apropriados para grande escala e processos contínuos. Os reatores de leito fixo promovem pirólise do tipo lenta ou intermediária e são empregados em escala laboratorial ou piloto, de forma que podem ser utilizados por pequenos e médios produtores agrícolas, já que o processamento ocorre em batelada e a complexidade de operação é menor.^[14]

Devido à complexidade do bio-óleo, a utilização de técnicas cromatográficas de alta resolução, principalmente associadas à espectrometria de massas, é fundamental para a caracterização das amostras. A cromatografia é uma técnica em que os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases, de acordo com a interação específica de cada um com as mesmas, sendo uma delas estacionária e a outra móvel.^[15] Na cromatografia gasosa monodimensional (GC, do inglês *one-dimensional gas chromatography*), a fase estacionária é um líquido ou sólido e a fase móvel é um gás. O emprego de um detector de espectrometria de massas quadrupolar acoplado à cromatografia gasosa (GC/qMS, do inglês, *gas chromatography-quadrupole mass spectrometric detector*), vem sendo amplamente utilizada

para caracterizações de bio-óleos obtidos de diferentes biomassas: cana de açúcar,^[16] semente de cereja,^[17] resíduos de mandioca,^[18] serragem de eucalipto,^[19] entre outros.

Existe relato na literatura sobre o uso de óxido de cálcio como catalisador para obtenção de fenóis e cetonas a partir da pirólise de serragem de pinho em reator de leito fluidizado, contudo, os efeitos deste catalisador ainda não foram reportados na pirólise intermediária de bagaço de cana de açúcar.^[20] Em relação aos cloretos, tanto a aplicação do $MgCl_2$,^[21] como dos cloretos ($ZnCl_2$, $SnCl_2$, $CuCl_2$, $MnCl_2$, $NiCl_2$, $CaCl_2$, $CoCl_2$) suportados em HZSM-5,^[22] produziram, através de pirólise lenta *in situ*, majoritariamente furfural, que constitui-se em produto de alto valor agregado. Outros óxidos, como por exemplo, o óxido de zinco e também nanopartículas de metal ainda não foram investigadas como catalisadores de pirólise de bagaço de cana de açúcar. Sendo assim, este trabalho propõe o estudo da influência de cinco catalisadores (CaO , ZnO , $CuCl_2$, $NiCl_2$, nanopartículas de ouro suportadas em sílica modificada) na pirólise de leito fixo de bagaço de cana de açúcar, empregando-se um reator cujo novo design deve possibilitar melhor transferência de calor e maior taxa de aquecimento.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Investigar o impacto de um novo design de reator de leito fixo, que pressupõe melhor taxa de transferência de calor e maior taxa de aquecimento, no rendimento e produtos do bio-óleo proveniente de pirólise de bagaço de cana de açúcar. Além disso, estudar a influência de cinco catalisadores (óxidos de cálcio e de zinco, cloretos de cobre e de níquel e nanopartículas de ouro) no rendimento e produtos de bio-óleo desta mesma biomassa residual, obtidos por pirólise, neste reator.

1.1.2 Objetivos específicos

- Projetar e construir um reator de leito fixo que proporcione uma transferência de calor mais eficaz à biomassa nele contida, tendo por base, um modelo já existente de reator;
- Caracterizar e comparar qualitativamente e semi-quantitativamente os bio-óleos obtidos através de pirólises não-catalíticas de bagaço de cana de açúcar, realizadas no novo reator construído e também no reator convencional, empregando-se para isto os rendimentos resultantes de cada processo, bem como análises por GC/qMS;
- Caracterizar e comparar qualitativamente e semi-quantitativamente os bio-óleos obtidos através de pirólises catalíticas de bagaço de cana de açúcar, realizadas apenas no novo reator, empregando-se para isso cinco catalisadores (óxido de cálcio, óxido de zinco, cloreto de cobre, cloreto de níquel e partículas de nanopartículas de ouro suportadas em sílica modificada) *in situ*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA

Biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou de micro-organismos, suscetível de ser transformada em energia.^[23] A celulose, hemicelulose e lignina, são os principais componentes da biomassa vegetal, sendo que o teor de celulose varia entre 40 a 50%, a hemicelulose entre 20 a 40% e o teor de lignina se situa ao redor de 25%. Resíduos lignocelulósicos são considerados biomassas vegetais, as quais apresentam também outros componentes tais como extratos (geralmente moléculas orgânicas menores ou polímeros) e minerais (compostos inorgânicos) que estão presentes em diferentes proporções em diferentes biomassas.^[24,25]

A lignina é um polímero amorfo complexo tridimensional composto por três unidades de fenil-propano: *p*-hidroxifenilpropano, guaiacila e siringila, provenientes de uma unidade formadora, onde conforme a posição do grupo metóxi e do hidrogênio no anel aromático, obtém-se as três unidades de fenilpropano, representadas na Figura 1. Essas proporções das unidades monoméricas são variáveis e dependem, principalmente, das espécies lignocelulósicas.^[26]

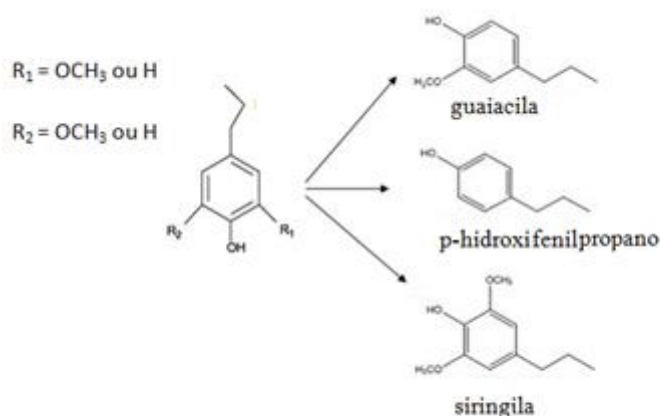


Figura 1: Fórmulas estruturais das três unidades originárias de uma única unidade formadora de fenilpropano. Adaptado de Collard et al. (2014)^[26]

A celulose é um homopolissacarídeo linear de monômeros celobiose, composto por duas unidades de β -glucopiranosose. Cada "n" unidades de repetição da celulose (Figura 2) apresenta hidroxilas as quais formam ligações de hidrogênio, tanto na forma intramolecular, como na forma intermolecular, sendo essas, importantes para a conformação de cadeia orgânica, bem como para a sua rigidez.^[27]

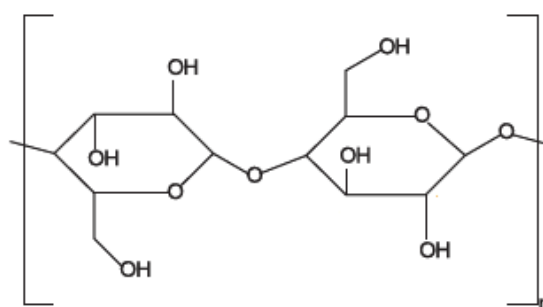


Figura 2: Representação da fórmula estrutural de um monômero formador da celulose. Adaptado de Klemm et al. (2005)^[27]

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo, cuja composição varia de acordo com as espécies de plantas. O grau de polimerização das cadeias de hemicelulose é geralmente inferior a 200. Ao contrário da celulose, é constituída apenas por fase amorfa. O xilano é a substância em maior abundância na hemicelulose (Figura 3).^[28,29]

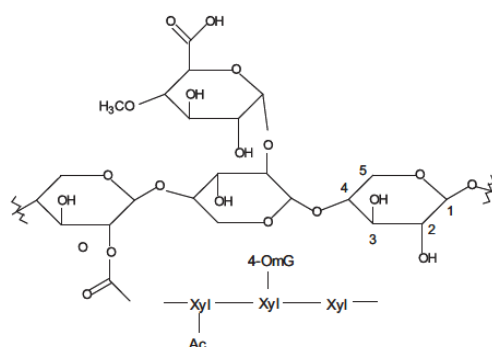


Figura 3: Representação de parte da estrutura molecular do xilano. Adaptado de Shen e Bridgwater (2010)^[28] Xyl: xilopiranosse; 4-OmG: ácido 4-O-metil glucurônico; Ac: acetila.

A biomassa vegetal é um produto da fotossíntese, por meio da qual o gás carbônico (CO₂) é convertido em açúcares, os quais, posteriormente, são convertidos nos polímeros estruturais amido, celulose, hemicelulose e lignina. O aproveitamento energético e químico da biomassa se dá através de plataformas tecnológicas complexas, as quais dependem, por sua vez, do tipo de matéria-prima e da eficiência adequada dos processos de conversão.^[30]

A biomassa de cana de açúcar, especificamente, apresenta em média a seguinte composição: 32-48% de celulose, 19-24% de hemicelulose e 23-32% de lignina^[31]. Estima-se que de todo bagaço de cana de açúcar gerado na produção nacional de açúcar e álcool, cerca de 60 a 90% deste resíduo, seja empregado pelas usinas para a geração de energia. Existindo assim, um excedente de bagaço de cana de açúcar que pode ser empregado na indústria do papel e celulose, na produção de derivados celulósicos, na indústria de construção civil e na produção de biocombustíveis e particularmente na produção de bio-óleo.^[32]

Outras aplicações podem ser empregadas utilizando o bagaço de cana de açúcar:^[33]

- a. Fabricação de bagaço-poliéster, usados como coadjuvante no reforço de fibra na matriz polimérica;
- b. Processamento de bagaço com amido de tapioca e glicerol, para produzir recipientes de embalagens descartáveis de alimentos;
- c. Substituição parcial de cimento pelas cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e de outras partes da mesma;
- d. Produção de cerâmica e produtos refratários através do processamento conjunto de bagaço com goma arábica e água;
- f. Produção de resina de fenol formaldeído e ceras, incluindo bagaço, além de madeira e outros componentes.

2.2 BIO-ÓLEO: DEFINIÇÃO, QUALIDADE E SUAS APLICAÇÕES

O bio-óleo é definido como voláteis condensáveis provenientes de pirólise e é um líquido marrom escuro viscoso, empregado, principalmente, para geração de energia e combustíveis. O bio-óleo é uma mistura complexa de várias centenas de compostos orgânicos, incluindo principalmente, hidrocarbonetos, aromáticos, ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas, éteres, fenóis, furanos e oligômeros derivados de lignina.^[13]

Em geral, o bio-óleo não pode ser utilizado diretamente como combustível de transporte, devido a suas propriedades físico-químicas indesejáveis que prejudicam sua qualidade, como: presença de substâncias oxigenadas, excesso de umidade da biomassa, elevada acidez, separação incompleta de biocarvão no processo, entre outros.^[34] Substâncias oxigenadas formadas por pequenas cadeias lineares de até três carbonos (álcoois, éteres, cetonas, e aldeídos), não se misturam com outros hidrocarbonetos, tornando o processo posterior de refinamento mais oneroso nas biorrefinarias. O teor de umidade contido na biomassa durante o processo pode alterar a viscosidade, estabilidade, poder calorífico e densidade do produto final. A separação ineficiente de biocarvão pode ocasionar envelhecimento do bio-óleo, sedimentação, bloqueio de filtros e catalisadores e obstrução na injeção de motores.^[13]

A principal aplicação atual e emergente do bio-óleo, visa seu uso como um substituto do óleo diesel ou em muitas aplicações estáticas, incluindo caldeiras, fornos, motores e turbinas para geração de energia elétrica. Para este fim, almeja-se uma composição química rica em hidrocarbonetos.^[35] Outra aplicação do bio-óleo que se destaca, é a substituição de fenol de origem fóssil nas resinas fenol-formaldeído de alta resistência, tendo-se em vista a menor toxicidade e custo dos derivados fenólicos da lignina.^[36] Anidro açúcares em sua composição, como por exemplo, levoglucosano, apresentam potencial para fabricação de

produtos farmacêuticos, agentes tensoativos, polímeros biodegradáveis, entre outros.^[37] Furano e seus derivados são usados em combustão de motores, principalmente o 2-metilfurano e o 2,5-dimetilfurano, sendo que suas propriedades físico-químicas são muito semelhante às da gasolina.^[38,39] Uma das vias mais promissoras de produção do derivado do furano, o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) é a partir da biomassa em processo de pirólise. A molécula 5-HMF foi incluída na lista dos doze produtos químicos com maior potencial em escala de produção pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos. Essa substância pode ser empregada para a produção de produtos químicos, fármacos, plásticos, combustíveis, entre outros.^[40,41]

Outros produtos presentes em menor quantidade também podem fazer parte da mistura de bio-óleo, como os isômeros do di-idroxibenzeno: o catecol, o resorcinol e a hidroquinona, os quais, são amplamente utilizados na indústria química para produção de cosméticos, pesticidas, corantes, medicamentos, entre outros.^[42] Cromóforos derivados de pirano, também se apresentam em menor quantidade no bio-óleo e podem ser empregados em diferentes áreas de eletrônica orgânica, onde são aplicados como corantes que emitem luz no comprimento de onda do infravermelho através da tecnologia de diodo emissor de luz orgânico (OLED, do inglês "*organic light-emitting diode*") e também possuem propriedades fotovoltaicas.^[43] Pode ser encontrados no bio-óleo ácidos de valor nutricional, como ácido palmítico, no caso deste presente estudo. Conforme Lottenberg (2009),^[44] ácidos graxos de cadeia longa como, o palmítico, sua principal fonte atual de extração é o óleo de palma.

2.3 PIRÓLISE

A busca de novos processos de transformação de resíduos de biomassa em produtos de maior valor agregado é uma meta importante, tanto sob o ponto de vista ambiental, como econômico. Nesse contexto, a pirólise é definida, como sendo o craqueamento térmico de biomassa sem ou com oferta limitada de um agente oxidante, produzindo os seguintes produtos: o bio-óleo bruto que é composto de uma fração aquosa e de uma fração orgânica (o bio-óleo, propriamente dito); gases não condensáveis como H₂, CO₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, entre outros; e o biocarvão (resíduo sólido).^[7,45]

2.3.1 Características

As proporções dos produtos gerados dependem do tipo de pirólise empregado que, por sua vez, se diferencia por dois principais parâmetros de processo: a temperatura de reação e o tempo de residência dos vapores dentro do reator; classificando-se como pirólise lenta,

intermediária ou rápida. Nesta classificação, os rendimentos percentuais em fase líquida, fase gás e biocarvão também são levados em consideração, conforme ilustrado na Tabela 1.^[13]

A pirólise do tipo rápida é o método mais eficaz para converter biomassa seca em elevados rendimentos de bio-óleo bruto. O processo tem como características: uso de matéria-prima seca (umidade inferior a 10%), partículas pequenas (menores do que 3 milímetros), tempos de residência curtos (0,5-2s), temperaturas moderadas (400-500 °C) e opera à pressão atmosférica.^[46] De acordo com Mohan et al. (2006)^[47], os termos "pirólise rápida" ou "pirólise lenta", são considerados designações genéricas de processos de pirólise que apresentam características específicas nas quais são conduzidos, de forma que suas condições e resultados de rendimentos experimentais (Tabela 1), encontram-se entre esses dois extremos.^[47]

Tabela 1: Rendimento percentual dos produtos obtidos nos três tipos de pirólise. Adaptado de Bridgwater (2012)^[13] (T: temperatura; t: tempo de residência)

Tipo de Pirólise	Condições		Rendimentos (%)		
	T	t	Fase Líquida	Biocarvão	Fase Gás
Lenta	~ 400 °C	Muito longo (dias)	30	35	35
Intermediária	~ 500 °C	Moderado (10 - 30 s)	50	25	25
Rápida	~ 500 °C	Muito Rápido (< 2 s)	75	12	13

2.3.2 Principais tipos de reações

As reações químicas envolvidas de forma genérica em pirólise são de dois tipos: primário e secundário.^[26]

2.3.2.1 Reação do tipo primário

As reações do tipo primário ou reações primárias são aquelas que ocorrem a partir da quebra das ligações presentes nos biopolímeros. Na literatura científica, as reações primárias são caracterizadas majoritariamente pela formação de biocarvão, despolimerização e fragmentação.^[48,49]

Quando da conversão da biomassa em resíduo sólido, obtém-se um material cuja estrutura é formada por anéis benzênicos, sendo que a combinação destes anéis resulta em uma estrutura policíclica. A formação de biocarvão é geralmente favorecida por reações de rearranjo intra e intermoleculares, que resultam em um maior grau de reticulação e estabilidade térmica.^[48,50]

A despolimerização consiste na quebra das ligações entre as unidades de monômeros dos polímeros, resultando em uma maior estabilidade dessas cadeias que foram rompidas.^[50,51] Este processo diminui o grau de polimerização das cadeias, provocando a produção de compostos voláteis condensáveis e não condensáveis à temperatura ambiente, sendo frequentemente encontrados monômeros, dímeros ou trímeros na fase líquida.^[52,53]

No processo de fragmentação ocorre a quebra de muitas ligações covalentes do polímero ou mesmo das unidades monoméricas, resultando na formação de gases não condensáveis e também em uma diversidade de pequenos compostos orgânicos.^[54]

2.3.2.2 Reação do tipo secundário

Quando os compostos voláteis condensáveis liberados não são estáveis sob as condições de temperatura do reator, esses podem sofrer reações do tipo secundário como craqueamento (*cracking*) e recombinação.^[48] No craqueamento ocorre a quebra de ligações químicas poliméricas, que resultam na formação de compostos voláteis de menor peso molecular e mais estáveis.^[55,56] Há semelhanças entre os produtos obtidos por craqueamento e aqueles resultantes de fragmentação, sendo por vezes difícil apontar qual caminho foi responsável pela formação de um dado composto.^[57] À medida em que os compostos voláteis se combinam gerando moléculas mais estáveis, nas condições de temperatura do reator, tem-se o fenômeno de recombinação.^[57,58]

2.3.3 Processo de pirólise

De modo genérico, os fenômenos de calor e massa ocorrem de forma sequencial, durante a pirólise e são listados a seguir.^[59]

- a. A transferência de calor para a biomassa ocorre a partir de uma fonte de calor incidente, localizada dentro do reator;
- b. Há o início das reações de pirólise do tipo primário e através da elevada temperatura, ocorre a liberação de voláteis e formação de biocarvão;
- c. Prosseguem também as reações secundárias em concorrência simultânea às reações primárias;
- d. A condensação desses voláteis provenientes da fonte quente, se dá através de um trocador de calor frio, produzindo então, o bio-óleo bruto.

2.3.4 Principais produtos obtidos em pirólise

Nas reações de despolimerização da lignina, ocorre primeiro a formação de compostos intermediários, que são os álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico, os quais, por sua vez, durante o processo pirolítico, serão os precursores de três produtos principais: fenol, guaiacol e siringol, respectivamente. Estes compostos também serão precursores do tolueno (Figura 4). O guaiacol também pode ser o intermediário chave para a produção de catecol e fenol e pode ser formado diretamente como produto primário da degradação da lignina, ou pela transformação do eugenol e do siringaldeído, tendo a vanilina como composto intermediário (Figura 5).^[60,61]

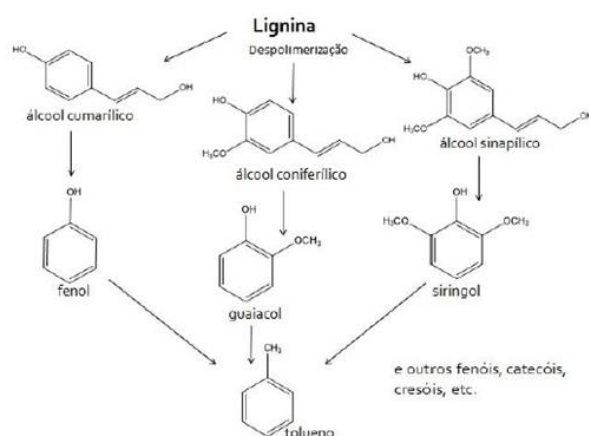


Figura 4: Esquema representativo de reações de despolimerização que ocorrem durante o processo de pirólise, formando diferentes produtos. Adaptado de Guedes et al. (2010)^[61]

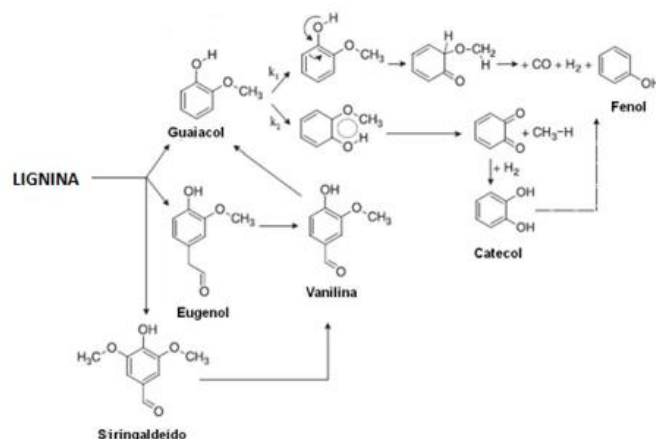


Figura 5: Representação esquemática da formação de fenóis e catecóis através da decomposição pirolítica da lignina. Adaptado de Greenhalf et al. (2012)^[60]

Em relação à degradação da celulose, obtém-se o levoglucosano e voláteis condensáveis de baixo peso molecular, sendo as substâncias principais as que seguem: hidroxialdeídos, hidroxiacetaldeídos, acetona, etanal e 5-HMF (Figura 6). Além disso, os açúcares anidros, como o próprio levoglucosano, podem se decompor através de reações secundárias, em voláteis leves condensáveis, como por exemplo os citados anteriormente (hidroxialdeídos, hidroxiacetaldeídos, 5-HMF), ácido fórmico, ácido acético, pirovaldeído,

entre outros. O 5-HMF pode gerar o furfural, o álcool furfurílico e o 5-metilfurfural. São muitos os caminhos propostos para a decomposição da celulose, porém é de consenso geral que o levoglucosano é o primeiro e principal composto produzido neste processo.^[62]

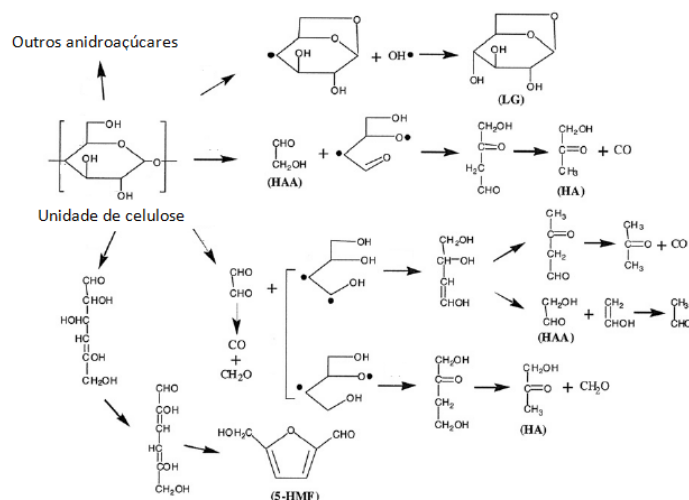


Figura 6: Principais produtos obtidos da decomposição da celulose. Adaptado de Shen et al. (2009)^[62] HAA: hidroxiacetaldeído; HA: hidroxialdeído; 5-HMF: 5-hidroximetilfurfural; LG: levoglucosano

A decomposição da hemicelulose durante a pirólise da biomassa ocorre de maneira análoga à da celulose, ocorrendo a formação compostos oxigenados. Os principais produtos obtidos dessa decomposição são: água, metanol, hidróxi-1 propanona, hidróxi-1 butanona, 2-metilfurano, 2-furfuraldeído, anidro acúcares, como o dianidro xilopiranosse, os ácidos acético, fórmico e propanóico, entre outros.^[63,64]

2.3.5 Parâmetros operacionais da pirólise

São muitos os fatores que afetam a qualidade do bio-óleo conforme descrito no item 2.2. Dessa maneira, é importante investigar os efeitos das variáveis de processo que influenciam no rendimento, visando a maximização da produção e seletividade da composição química do bio-óleo. A seguir são descritos alguns dos parâmetros mais relevantes para obtenção de rendimento e qualidade no que diz respeito aos produtos do processo pirolítico, embora outros também pudessem ser citados (porosidade, densidade, etc).^[65]

2.3.5.1 Rendimentos e composição da biomassa

Os principais rendimentos da pirólise de biomassa estão diretamente ligados aos componentes presentes na mesma, onde a celulose e a hemicelulose favorecem o rendimento de voláteis condensáveis, enquanto que a lignina fornece, predominantemente, o resíduo carbonizado, biocarvão. A biomassa contém quantidades de espécies inorgânicas, tais como,

potássio, sódio, cálcio e fósforo, na forma de sais. A presença destes sais influencia as propriedades térmicas e catalisa a decomposição dos componentes da biomassa. Em geral, se constata que a presença de compostos inorgânicos aumenta o rendimento dos produtos sólidos e diminui o rendimento de produtos gasosos.^[66,67]

2.3.5.2 Taxa de aquecimento e temperatura de processo

As reações primárias provocadas por aquecimento e resfriamento rápidos da biomassa minimizam a ocorrência das reações secundárias em excesso, de forma a propiciar a produção de um bio-óleo de melhor qualidade.^[68,69] Temperaturas e taxas de aquecimento mais elevadas resultam em diminuição do rendimento de biocarvão.^[69] A principal razão para isso é a saída de material mais volátil do biocarvão em maior temperatura, provocando assim, a redução em seu rendimento. Temperaturas e taxas de aquecimento mais baixas levam à decomposição incompleta da biomassa, conduzindo a uma quantidade maior de sólido não pirolizado. A temperatura também afeta a composição de biocarvão; pois, sabe-se que, em altas temperaturas, aumentam os teores de carbono nesse sólido.^[70] O rendimento líquido também aumenta com a temperatura até um valor máximo, normalmente entre 400 - 550 °C, mas é altamente dependente de outras condições de operação. Acima dessa faixa de temperatura, as reações secundárias são predominantes e causam a decomposição do vapor condensável.^[71]

2.3.5.3 Tempo de residência de vapor

O tempo de residência dos compostos voláteis da pirólise é dependente da taxa de fluxo de gás que passa através do reator, onde o maior tempo de contato entre vapores, provenientes de reações primárias e o carvão quente, promovem reações secundárias, alterando as propriedades físicas dos produtos obtidos, os próprios produtos obtidos e seus rendimentos.^[72] Tempos de residência de vapor de alguns segundos ou de até alguns minutos, são frequentemente recomendados para se obter melhores rendimentos de bio-óleo, através de pirólise. No entanto, tempos de residência curtos podem deixar dúvidas no que tange à conversão completa da biomassa, devido a dificuldades de transferência de calor da superfície para o interior das partículas.^[73]

2.3.5.4 Pressão

O processo de pirólise pode ser significativamente influenciado pela pressão de operação, pois quando aumentada, o tempo de residência da biomassa no reator se eleva, causando dificuldade de escape dos compostos voláteis e propiciando reações de degradação e

consequentemente, elevando o rendimento de biocarvão. Além disso, uma maior pressão causa uma redução do volume específico intra-partícula de biomassa.^[74]

2.3.5.6 Tamanho das partículas

O tamanho das partículas tem um efeito significativo nos fenômenos de transferência de calor e de massa, onde tamanhos maiores implicam em maiores gradientes térmicos e também maiores tempos de residência, os quais, privilegiarão reações secundárias em demasia.^[75] Como consequência disso, é constatado uma redução nos rendimentos de bio-óleo e um aumento da fração aquosa.^[76]

2.3.5.7 Teor de umidade

As biomassas contêm, naturalmente, umidade que ocorre em duas formas básicas: água higroscópica, onde a água está ligada aos grupos hidroxilas (principais constituintes de biomassa) e a água livre, presente nos lúmens (espaços internos ou cavidades) ou vazios da madeira e retida por fracas forças capilares.^[77] Quando a pirólise de biomassa é conduzida a temperaturas mais elevadas, o vapor de água se mistura com os voláteis formados a partir da pirólise e flui para fora do sólido, afetando assim, os processos de transferência de calor e massa durante a pirólise. O aumento do teor de umidade da biomassa causa maior consumo de energia na superfície da partícula por causa da reação de evaporação e também pode causar alterações na estrutura da biomassa que resultarão em mudanças na porosidade, permeabilidade e fluxo de fluido.

2.4 REATORES

A pirólise do tipo rápida pode ser realizada, principalmente em reatores de leito fluidizado (borbulhante e circulante) e também em reator a vácuo e reator de cone rotativo; enquanto as pirólises do tipo lenta e intermediária são promovidas em reatores de leito fixo.

2.4.1 Reatores de pirólise rápida

O reator de leito fluidizado borbulhante, o reator mais utilizado em pirólise rápida. Tem como vantagens ser uma tecnologia bem compreendida e de funcionamento simples em nível industrial de grande escala, além de propiciar controle de temperatura e transferência de calor eficientes para as partículas de biomassa, porém apresenta vários equipamentos acoplados ao seu sistema, com os ciclones, por exemplo. Conforme Figura 7, o movimento do gás fluidizante, neste caso, é vertical, entrando por baixo do reator, indo de encontro ao leito,

fluidizando-o. Esse leito fluidizado troca calor com as paredes do reator, ocorrendo formação de sólidos (carvão e cinzas) e vapores, os quais saem por cima desse reator e se direcionam a seguir para um ou mais ciclones. Levando-se em consideração que o biocarvão atua como um catalisador de craqueamento no vapor, se torna importante e adequado sua separação no processo, para evitar excesso de reações secundárias. O acoplamento de precipitadores eletrostáticos (ESP, do inglês *electrostatic precipitator*) aos ciclones servem para recolher aerossóis por coalescência, provenientes de fragmentos de lignina despolimerizada, os quais ficam retidos no bio-óleo bruto. O tempo de residência de vapor é controlado pelo fluxo de gás fluidizante.^[13]

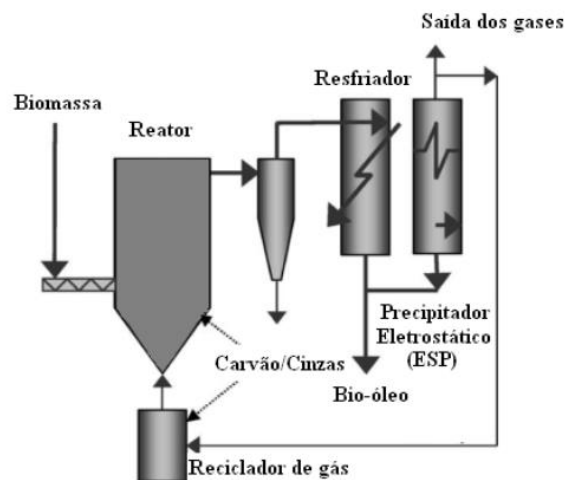


Figura 7: Esquema representativo de reator de leito fluidizado borbulhante acoplado a ciclones e precipitador eletrostático (ESP). Modificado de Bridgwater (2012)^[13]

2.4.2 Reator de pirólise lenta

A produção de bio-óleo através de pirólise intermediária e lenta também merece atenção, mesmo que a pirólise rápida seja a técnica mais popular para este fim, pois há distinção na composição físico-químico de bio-óleo produzido em cada processo, bem como nos rendimentos de cada produto.^[14] A seguir são dados alguns exemplos de rendimentos e caracterizações obtidos em pirólise lenta e intermediária.

Experimentos de Gerçel(2002)^[78] com bagaço de girassol prensado, realizados em um reator tubular de leito fixo, resultaram em um rendimento máximo de bio-óleo bruto de 52,10% sob uma atmosfera de N₂, empregando-se uma taxa de fluxo de 50 mL min⁻¹ a uma temperatura de 550 °C e taxa de aquecimento de 5 °C s⁻¹. O reator em questão foi feito em aço inoxidável com 80 cm de comprimento por 0,8 cm de diâmetro interno e 1,1 cm de diâmetro externo. O bio-óleo obtido continha uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos com uma fórmula empírica de CH_{1,68}O_{0,165}N_{0,059}, razão H/C molar de 1,68 e razão O/C molar

de 0,165. O valor energético do bio-óleo foi de 8.368 kcal kg⁻¹, sendo esse valor muito próximo aqueles relativos aos derivados de petróleo, como o óleo diesel 10.336 kcal kg⁻¹.^[79]

Uçar e Karagöz (2009)^[80], realizaram pirólise lenta em sementes de romã em reator tubular feito em aço inoxidável, com 6 cm de diâmetro e 21 cm de altura e obtiveram um rendimento máximo de bio-óleo bruto de 22,23% a 600 °C. O bio-óleo continha majoritariamente fenóis e alquilbenzenos e também hidrocarbonetos entre C₂ a C₇, os quais foram identificados por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/MS).

O estudo de Doumer et al. (2015)^[16] teve como objetivo a caracterização de vários tipos de resíduos de biomassa provenientes de espécies nativas do Brasil e, dentre essas, também o bagaço de cana de açúcar. Este foi pirolisado em um reator em escala laboratorial de volume interno de 2L (diâmetro interno de 15 cm, altura de 34 cm) feito de vidro de borossilicato. Esse reator foi colocado dentro de uma mufla convencional, que lhe forneceu calor necessário que se atingisse uma temperatura máxima de 350 °C, a taxa de 5°C min⁻¹, durante um tempo máximo de 70 minutos. Os vapores foram recolhidos pela ação de um condensador com água, à temperatura ambiente (Figura 8). Os bio-óleos produzidos foram caracterizados por GC/MS, tendo sido identificados 50,56% de área percentual total, onde as substâncias com área superior a 2% foram: 3-metilciclopent-1-en-1-ol (2,07%); ciclohexeno, 3-(3-metil)-exil (2,10%); 2,4-ácido hexadienóico (2,11%); 2-etilpropano (2,56%); 2-metilbutanol (3,14%); 2-hidróxi ácido acético (4,36%); catecóis (4,74%); levoglucosano (5,57%) e 1,2,6-hexanetriol (12,10%). Os rendimentos percentuais mássicos obtidos foram: bio-óleo, 13%; biocarvão, 43%; fase gasosa, 18%; e fração aquosa, 26%.

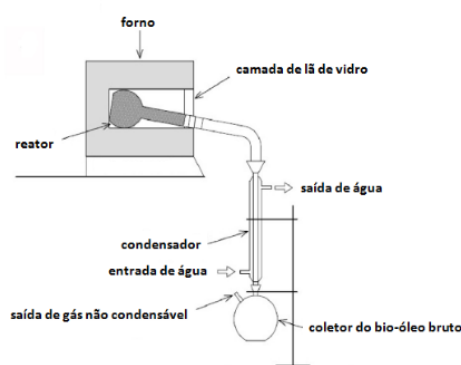


Figura 8: Desenho de um reator de pirólise que recebe calor dentro uma mufla convencional. Adaptado de Doumer et al.(2015)^[16]

2.4.3 Reator de pirólise intermediária

Um reator de leito fixo, caracterizado por propiciar a realização de pirólise intermediária, conforme dados da Tabela 1, foi desenvolvido no grupo de pesquisa Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica (LAAO) da UFRGS e foi empregado para pirólise de diferentes tipos de biomassa, por este mesmo grupo. As análises dos bio-óleos obtidos foram feitas por cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas com analisador por tempo de voo (GC×GC/TOFMS, do inglês, *comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector*) e também GC/qMS, sendo alguns trabalhos mencionados a seguir.

Moraes et al. (2012)^[81] investigaram a composição química dos compostos voláteis do bio-óleo provenientes de palha de cana de açúcar (temperatura final da pirólise de 700 °C), através da GC×GC/TOFMS. Uma abordagem qualitativa e semi-quantitativa foi utilizada, chegando-se à determinação de 123 compostos, dentre os quais, os majoritários foram ácidos, éteres, aldeídos, cetonas e fenóis, havendo predominância de furfural e ácido hexanóico.

A pirólise de casca de semente de manga e também a parte interna da semente de manga foram pirolisadas em temperaturas entre 450 e 650 °C e, em termos de percentual de área cromatográfica via GC×GC/TOFMS, foram encontrados 32,6% de fenóis e 22,9% de cetonas no bio-óleo obtido de casca de semente de manga, ao passo que, no bio-óleo da parte interna da semente de manga, verificou-se uma contribuição de 20,6% de cetonas, 16,8% de ácidos e 7,2% de hidrocarbonetos.^[82]

Onorevoli et al. (2014)^[83] caracterizaram por GC/qMS e GC×GC/TOFMS, o bio-óleo de óleo de *Crambe abyssinica* e também o bio-óleo resultante da pirólise de tortas residuais dessa semente, empregando 700 °C como temperatura final de pirólise. Tanto o óleo, como a torta não são empregados para fins alimentares, de forma que sua utilização para obtenção de produtos de maior valor agregado presentes no bio-óleo não compete com outros empregos mais nobres. Enquanto o óleo da semente é basicamente composto de glicerídeos, com uma alta concentração de ácido erúico e oleico; o bio-óleo resultante de pirólise possui uma constituição mais complexa, como fenóis, cetonas, ácidos, éteres, ésteres, hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e álcoois. Os alquilfenóis, guaiacóis, piridinas, indóis e anilinas, apresentaram os percentuais mais altos em termos de área cromatográfica neste bio-óleo e são, notadamente, compostos de interesse para a indústria química e farmacêutica. Além disso, a presença de hidrocarbonetos no bio-óleo de semente de *Crambe abyssinica* também sinaliza sua possível utilização como fonte alternativa de combustível.

Faccini et al. (2012)^[84] desenvolveram um planejamento experimental para a pirólise do resíduo do digestor de processo de fabricação de celulose de eucalipto. Um dos componentes majoritários do bio-óleo foi o siringol e os parâmetros de processo foram otimizados em função da obtenção de maiores quantidades deste composto. As condições otimizadas de pirólise foram massa de 7 g de resíduo, temperatura final de pirólise de 550 °C, taxa de aquecimento de 100 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 1 mL min⁻¹. Estas mesmas condições foram empregadas na pirólise de serragem e do lodo da estação de tratamento de efluentes (ETE) provenientes da mesma fábrica. Comparando-se os resultados de análise obtidos por GC/qMS e por GC×GC/TOFMS, foram verificadas e apresentadas várias coeluições de compostos, que podem conduzir a conclusões errôneas, tanto no que diz respeito à identificação, como no que tange à quantificação dos compostos dos bio-óleos. Exemplos de coeluições foram apresentados. Aqui também, dada a composição dos bio-óleos, concluiu-se que os mesmos apresentavam potencial para produção de fenóis e, no caso do bio-óleo do lodo de ETE, o mesmo continha hidrocarbonetos e compostos nitrogenados.

Embora o reator em questão tenha sido utilizado com sucesso nos diversos trabalhos já publicados, melhorias são possíveis neste sistema e algumas destas, serão relatadas neste trabalho. Além dos trabalhos publicados pelo grupo de pesquisa do LAAO, há outros artigos de pesquisa que demonstram a importância da pirólise intermediária em relação à qualidade e quantidade de bio-óleo gerado, como mostra a seguir.

Kim et al. (2016)^[85] pirolisaram madeira de pinho a 500 °C, onde o tempo de residência dos vapores foi de 72 segundos. A condensação dos vapores ocorreu em três estágios em série, conforme mostra a Figura 9. Para cada estágio, havia controle de temperatura: primeiro estágio, entre 85-90 °C e temperatura de saída do vapor de 121 °C; segundo estágio, temperaturas entre 45-50 °C e temperatura de saída do vapor de 107 °C; e terceiro estágio, temperaturas entre 10-15 °C e temperatura de saída do vapor de 25 °C. O estudo concluiu que o segundo estágio seria mais eficiente para produzir compostos de alto valor agregado como glicolaldeído, ácido acético, acetol, acetato de propila, 2(5H)-furanona, 1,2-ciclopentanodieno, levoglucosano, furfural, guaiacol, homoguaiacol, e isoeugenol. Esses compostos foram identificados via CG/MS, porém não foram revelados seus respectivos percentuais de área cromatográfica. Foi informado apenas que estes componentes representaram os picos de maior intensidade cromatográfica da fração do bio-óleo proveniente do segundo estágio. Além disso, esta mesma fração apresentou a maior redução no teor de água e aumento na viscosidade e densidade.

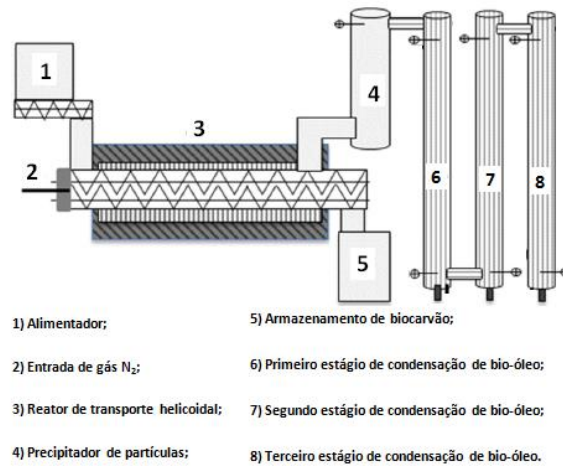


Figura 9: Esquema de sistema utilizado para pirólise intermediária composto de três estágios de condensação de vapores. Adaptado de Kim et al. (2016)^[85]

Yang (2014)^[86], calcularam os rendimentos em bio-óleo resultante do processo de pirólise, através de madeira paletizada e palha de cevada e caracterizaram estes bio-óleos através de GC/MS. Os rendimentos mássicos fase orgânica (bio-óleo propriamente dito) foram de 34 e 12%, para madeira paletizada e palha de cevada, respectivamente. As análises cromatográficas mostraram que ambos os óleos eram ricos em compostos heterocíclicos e fenólicos.

Tinwala et al. (2015)^[87] pirolisaram diversos resíduos a 500 °C e os rendimentos obtidos para bio-óleo, gás e biocarvão estão apresentados na Tabela 2, de acordo com a biomassa utilizada.

Tabela 2: Rendimentos mássicos encontrados através diferentes biomassas em pirólise do tipo intermediária. Adaptado de Tinwala et al. (2015)^[87]

Biomassas (conforme siglas adotadas)	Rendimento mássico percentual bio-óleo bruto	Rendimento mássico percentual gás	Rendimento mássico percentual biocarvão
<i>semente de Azadirachta indica</i>	47,5 ± 1	32 ± 0,5	29,5 ± 0,5
casca de ervilha <i>Cajanus cajan</i>	30 ± 0,5	30 ± 0,5	32,5 ± 1,5
casca de ervilha <i>Lathyrus aphaca</i>	40 ± 0,2	30 ± 0,8	30 ± 1
noz de <i>Arachis hypogaea L.</i>	30 ± 0,8	37 ± 0,3	30 ± 0,5
palha de <i>Cicer arietinum</i>	24,5 ± 0,4	40 ± 0,3	34,5 ± 0,7
palha de soja <i>Glycine max</i>	34,5 ± 0,2	40 ± 0,5	24,5 ± 0,7
palha de trigo <i>Triticum aestivum I</i>	20,5 ± 1	40 ± 0,2	40,5 ± 0,8
serragem de <i>Dustaphobek L.</i>	42,5 ± 1	27,5 ± 0,5	24,5 ± 1,5

2.5 CATALISADORES

O processo onde o catalisador é misturado diretamente com a biomassa no reator de pirólise (tanto pirólise do tipo rápida como em pirólise dos tipos lenta e intermediária) é definido como pirólise catalítica *in situ*, enquanto, que o processo pirolítico em que o catalisador fica apenas em contato com os vapores gerados na pirólise é denominado *ex situ*.^[88]

2.5.1 Catalisadores empregados neste estudo

A pirólise catalítica rápida (CFP, do inglês "*catalytic fast pyrolysis*") não necessariamente visa obter hidrocarbonetos, pois pode ser empregada para obtenção de compostos pertencentes a grupos orgânicos, como fenóis, ciclocetonas, derivados de catecóis entre outros. Na sequência do texto serão apresentados exemplos de CFP, bem como de pirólise catalítica (CP, do inglês, *catalytic pyrolysis*), onde os catalisadores são empregados em leito fixo (pirólise lenta ou intermediária), havendo também sido reportada a caracterização dos bio-óleos obtidos.

Geralmente, os óxidos metálicos, possuem propriedades ácido-base que catalisam a decomposição térmica do material lignocelulósico. Há uma variedade de óxidos usados em pirólise rápida catalítica, como por exemplo MgO, NiO, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, MnO₂, CeO₂, entre outros.^[89] Possuem propriedades interessantes que melhoram a qualidade do bio-óleo, como por exemplo, são redutores, fazendo assim, diminuir a quantidade de compostos oxigenados, diminuem a temperatura máxima de pirólise e são termicamente resistentes.^[90,91] Em especial, o óxido de cálcio aumenta o percentual de grupos funcionais obtidos em pirólise, como fenóis e ciclocetonas, conforme estudo de Case et al. (2014).^[20] Não há, até o presente momento, constatação em artigos a respeito da aplicação do óxido de zinco em CP, e portanto, uma investigação sobre seus efeitos em pirólise é conveniente a este estudo.

Segundo o estudo de Ben e Ragauskas (2011),^[92] a adição de cloretos a biomassas pode diminuir o teor de oxigênio e melhorar a qualidade do bio-óleo pirolítico e sua ação pode ser potencializada pela impregnação de cloretos em zeólita HZSM-5. Assim como os óxidos, os cloretos também são catalisadores economicamente viáveis. O emprego de MgCl₂^[21] e de outros cloretos (ZnCl₂, SnCl₂, CuCl₂, MnCl₂, NiCl₂, CaCl₂, CoCl₂) impregnados em HZSM-5^[22] em CP, resultaram na formação de furfural como composto majoritário do bio-óleo.

Nanopartículas de vários materiais também são empregadas como catalisadores em pirólise de biomassas e sua eficiência depende do tamanho dessas partículas, pois diferentes

tamanhos levam à diversidade na dinâmica dos processos catalíticos e também influenciam a seletividade do processo.^[93] As nanopartículas não são termodinamicamente estáveis durante o processo de pirólise, o que resulta na perda de sua atividade catalítica quando não suportadas em uma matriz adequada.^[94] Ainda há poucos artigos que relatam a aplicação de nanometais em CP e a investigação do efeito de nanopartículas como catalisadores de pirólise se mostra uma proposta promissora. Nos próximos itens são apresentados exemplos de utilização de óxidos e cloretos metálicos como catalisadores de pirólise de biomassa, bem como de nanopartículas para o mesmo fim.

2.5.1.1 Óxidos metálicos

No estudo feito por Case et al. (2014)^[20] foram analisados os efeitos do óxido de cálcio adicionado *in situ*, em serragem de pinho, num reator de leito fluidizado (CFP), a temperatura de 500 °C. A variação dos rendimentos percentuais (massa/massa) entre a amostra sem e com aplicação de óxido de cálcio foram os seguintes: bio-óleo bruto diminuiu de 21 para 12%; biocarvão de 12 para 13% (praticamente igual); fase gasosa diminuiu de 58 para 24%; e a fração aquosa passou de 7,0 para 17%. Na Tabela 3, tem-se a variação das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) das principais substâncias tentativamente identificadas, comparando o bio-óleo obtido por pirólise convencional com o bio-óleo obtido por pirólise *in situ* com CaO. Em destaque, após a adição de CaO, aumentou a concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) de substâncias fenólicas, como: fenol; 2,4-dimetilfenol, 4-etilfenol; 2,3,5-trimetilfenol; cresóis (*orto*, *meta*, *para*) e naftaleno e também aumentou a concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) de substâncias derivadas de ciclocetonas, como: ciclopentanona; 2-metil-2-ciclopentanona-1; 3-metil-2-ciclopentanona-1 e 2,3-dimetil-2-ciclopentanona-1. Não foi identificado a presença de furfural.

Tabela 3: Variação do percentual de área cromatográfica de grupos funcionais e de alguns compostos nos bio-óleos obtidos por pirólise, sem e com catalisador óxido de cálcio, empregando-se cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas. Adaptado de Case et al. (2014)^[20]

Substâncias identificadas	bio-óleo de pirólise convencional ($\mu\text{g g}^{-1}$)	bio-óleo de pirólise com CaO ($\mu\text{g g}^{-1}$)
fenol	6105	32610
2,4-dimetilfenol	2414	14867
4-etilfenol	2359	11705
2,3,5-trimetilfenol	Não identificado	4748
<i>p</i> -cresol	3114	16487
<i>m</i> -cresol	7610	23656
<i>o</i> -cresol	2797	16291
furfural	2207	Não identificado
naftaleno	Não identificado	3143
ciclopentanona	Não identificado	4191

2-metil-2-ciclopentanona-1	1476	12951
3-metil-2-ciclopentanona-1	2790	11659
2,3-dimetil-2-ciclopentanona-1	Não identificado	10984

Kuan et al. (2013)^[95] testaram a eficiência em CP lenta de quatro catalisadores óxidos: cálcio, magnésio, níquel e cobre, todos na percentagem de 10% (massa catalisador/massa biomassa), *in situ*, no bagaço de cana de açúcar, em reator de micro-ondas a temperaturas que variaram entre 493-532 °C e vazão de N₂ de 50 mL. min.⁻¹. Sem a adição de catalisador, as percentagens mássicas de fase gasosa, bio-óleo bruto e biocarvão foram de 58, 23, e 19%, respectivamente. Os maiores rendimentos de percentuais mássicos gasosos foram obtidos através da utilização dos óxidos de cálcio e de magnésio, 62 e 65%, respectivamente. Os maiores rendimentos em bio-óleo bruto, estão relacionados a aplicação dos óxidos de níquel e de cobre, 32 e 33%, respectivamente. Em relação aos rendimentos de biocarvão, os percentuais ficaram entre 12 a 20% a todos os ensaios.

2.5.1.2 Cloretos

Pesquisa feita por Wan et al. (2009)^[21] teve como objetivo avaliar os efeitos do cloreto de magnésio em CP lenta assistida por micro-ondas, *in situ*, em uma amostra contendo palha de milho e outra contendo serragem de álamo, com temperaturas de operação de 450 e 550 °C, respectivamente. A quantidade de catalisador otimizada para um maior rendimento de bio-óleo bruto e menor rendimento de biocarvão, foi de 8% de catalisador MgCl₂ (massa de catalisador MgCl₂/massa de biomassa). Assim, utilizando-se esse catalisador com palha de milho, se obteve 42,61% ± 1,89 de bio-óleo bruto e 28,01% ± 0,97 de biocarvão e para palha de milho sem catalisador, 37,03% ± 1,96 de bio-óleo bruto e 28,63% ± 0,58 de biocarvão. Para a serragem de álamo, a aplicação de MgCl₂ resultou em 41,12% ± 1,41 de bio-óleo bruto e 28,04% ± 0,71 de biocarvão e para serragem de álamo, sem catalisador, 35,87% ± 0,06 de bio-óleo bruto e 25,24% ± 0,16 de biocarvão. Os bio-óleos de palha de milho e de álamo, obtidos deste processo, foram analisados por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/MS), tendo-se destacado a presença de furfural. Mediante o uso de MgCl₂ em palha de milho a produção de furfural passou de 4,31 para quase 80% de percentual de área cromatográfica. Por outro lado, a soma de percentuais menores de área cromatográfica de compostos tentativamente identificados, como 1-hidróxi-butanona-2; tetraidro-2,5-dimetoxifurano; 2-metil-2-ciclopentenona-1, fenol e guaiacol, passaram de 14 para quase 20%. O percentual de área de furfural no bio-óleo de serragem passou de aproximadamente 4 para 83%, enquanto que os compostos tentativamente identificados de menor percentual cromatográficas como tetraidro-2,5-dimetoxifurano e guaiacol variaram em

torno de 3 para 17%. As diferenças de composição dos bio-óleos podem ser atribuídas aos distintos teores de celulose e de hemicelulose em ambas as biomassas analisadas.

Leng et al. (2013)^[22], converteram uma mistura de resíduos de biomassa em dois produtos principais o furfural e ácido acético em CP lenta. O experimento foi realizado em leito fixo *in situ*, a 500 °C, com fluxo de N₂ de 130 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 50 °C min⁻¹. A relação mássica entre o catalisador ZnCl₂ e sua impregnação em HZSM-5 foi de 0,4 (ZnCl₂/HZSM-5) e a relação mássica entre biomassa e catalisador foi de 1/1 (biomassa/catalisador), foram otimizadas nesse processo. Assim a produção máxima de furfural e ácido acético obtida foi de 58,10%, numa relação mássica entre furfural e ácido acético de 1,01/1 (furfural/ácido acético), sendo portanto, maiores do que os demais cloretos impregnados em zeólita HZSM-5 (SnCl₂, CuCl₂, MnCl₂, NiCl₂, CaCl₂, CoCl₂).

2.5.1.3 Nanomateriais

Conforme Lu et al. (2010)^[96] realizaram CFP em madeira tipo *choupo* seguida por craqueamento catalítico *ex situ*, em leito fixo de catalisador nanopartícula de CaO (tamanho de partícula de 160 nm), onde os vapores catalisados nesse processo, foram analisados por pirólisador analítico (Py) acoplado com GC/MS. O emprego desse catalisador nanopartícula de CaO reduz a seletividade do processo pirolítico em relação a fenóis e anidro açúcares: de 26,5% para 10,1% (fenóis) e de 13,0% para 1,2 % (anidro açúcares). As nanopartículas de CaO eliminaram a produção de ácidos e aumentaram a seletividade de cetonas de 3,8% para 20,9%, em particular, a seletividade referente a ciclopentanonas, aumentando de 2,40 para 16,7%. Enquanto isso, os níveis de hidrocarbonetos e compostos mais leves como acetaldeído, acetona, 2-butanona, e metanol, foram também significativamente aumentados em comparação com o bio-óleo não-catalisado.

Rajic et al. (2013)^[97] incorporaram, de forma distinta à CP lenta *in situ*, nanopartículas de óxidos de cobre, zinco e níquel, impregnadas em uma matriz natural de um tipo de zeólita chamada clinoptilolita, tendo obtido as seguintes concentrações: 1,00, 2,59 e 1,47% (massa/massa), de NiO, CuO, ZnO, respectivamente, nessa matriz. A biomassa utilizada foi lignina previamente extraída de madeira de folhosas (*hardwood*), misturada com cada tipo de catalisador nanosuportado na matriz zeólita, numa percentagem de 32% (massa de catalisador impregnado de nano óxidos/massa de biomassa), em reator em leito fixo, a 500 °C, com taxa de 100 mL min⁻¹ de N₂. O bio-óleo obtido desse processo foi caracterizado via GC/MS. Além do emprego dos catalisadores de nanometais, foram também realizadas CP utilizando areia do mar e também zeólita clinoptilolita sem as nanopartículas do metal. A principal conclusão

desse estudo foi que os rendimentos em termos de área cromatográfica percentual fenólica são maiores nos bio-óleos obtidos com o emprego dos catalisadores impregnados com níquel e cobre, 55 e 52%, respectivamente. A zeólita, sem impregnação do nanometal, teve uma área percentual de 43% de fenóis, sendo essa, maior do que a área fenólica produzida com areia do mar e também catalisador impregnado com zinco (37 e 40%, respectivamente).

2.5.2 Pirólise catalítica rápida com vistas à obtenção de hidrocarbonetos

Um processo pirolítico sem o emprego de catalisador adequado produz muitos compostos oxigenados, os quais prejudicam a composição físico-química do bio-óleo, nos casos em que se deseja produzir um bio-óleo rico em hidrocarbonetos, de forma que sua composição se aproxime daquela dos combustíveis fósseis.^[98] Compostos oxigenados promovem a separação total ou parcial de fases e a polimerização dos componentes desse bio-óleo, ocasionando corrosão dos recipientes de armazenagem,^[98,99] bem como, outros inconvenientes citados no item 2.2, os quais prejudicam a qualidade do bio-óleo. Assim, se o objetivo for a produção de bio-óleo como alternativa para combustível, o papel da CFP é promover a desoxigenação de espécies ativas em componentes mais estáveis e gerar hidrocarbonetos.^[100]

Dentre as várias espécies de zeólitas (beta, gama, modernita, clinoptilolita, entre outras), a zeólita HZSM-5 se mostra mais seletiva para a produção de hidrocarbonetos e aromáticos em bio-óleos, provenientes de pirólise rápida.

3 EXPERIMENTAL

3.1 BIOMASSA DE BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

3.1.1 Coleta e pré-tratamento e tratamento da amostra

A amostra bruta de bagaço de cana de açúcar foi doada pela cachaçaria *Unser Schnaps*, sendo feita uma coleta representativa na tarde do dia 7 de outubro de 2015. A etapa seguinte foi secar a amostra por 24 horas em estufa (Fanem, São Paulo, Brasil) a 40 °C, mantendo-se a porta da estufa levemente aberta, a fim de que a água desprendida não se acumulasse nas paredes da estufa. Em seguida, a amostra foi triturada em moinho tipo martelo, (Wiley H. Thom Cia, modelo Nor, Philadelphia, USA). O material obtido foi peneirado em um conjunto de peneiras a fim de obter-se uma biomassa com granulometria entre 60 e 80 mesh (Bertel, Caieiras, Brasil), adequada à realização de pirólise em leito fixo, conforme Kuan et al.(2013)^[95] e Machado et al. (2013).^[101] A biomassa foi armazenada em recipientes de vidro, em ambiente escuro, para conservar a amostra de qualquer tipo de degradação provocada pela ação da luz, até o momento do processo pirolítico. Assim, após esse pré-tratamento, essa biomassa foi designada neste estudo como "biomassa pré-tratada" a qual foi encaminhada para as seguintes análises de caracterização: espectro de infravermelho, análise termogravimétrica (TGA), poder calorífico e teor umidade. Porém, em todas as pirólises, foram utilizadas amostras secas em estufa a 110 °C por 12 horas, ditas neste estudo como "biomassa tratada", conforme item 3.1.2.4.

3.1.2 Caracterização da biomassa de bagaço de cana de açúcar pré-tratado

3.1.2.1 Espectroscopia no infravermelho

As amostras foram submetidas à análise por espectroscopia de infravermelho, em aparelho da marca Bruker; modelo Alpha (Ettlingen, Alemanha); acessório, ATR-diamante; resolução, 4 cm⁻¹; e número (scans), 32.

3.1.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*) foi utilizada para estimar a perda de massa da biomassa, através do equipamento TGA marca TGA Discovery, produzido pela empresa TA Instruments (New Castle, EUA). As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, partindo-se da temperatura ambiente até 1000 °C, sob vazão de N₂ puro. A massa de amostra empregada nas análises ficou entre 4 - 5 mg.

3.1.2.3 Poder calorífico

O poder calorífico é o calor produzido quando um combustível é levado à combustão completa^[79] O equipamento utilizado foi uma bomba calorimétrica da marca IKA-Werke, modelo, C2000 (Breisgau, Alemanha).

3.1.2.4 Umidade

A biomassa pré-tratada foi seca em estufa a 110 °C por 12 horas para eliminação da umidade. Após esse período, a diferença de pesagem de biomassa permaneceu constante. Assim a biomassa, agora dita como "amostra tratada", foi usada em todas as pirólises.

3.2 DESCRIÇÃO DO REATOR “A” E DESCRIÇÃO E CONSTRUÇÃO DO REATOR “B”

Os sistemas de pirólise foram planejados pelo LAAO e construídos no Instituto de Física da UFRGS. De modo geral, os sistemas se constituem de forno, quadro de comando, sistema de resfriamento e reator de quartzo, conforme descreve a Figura 10.

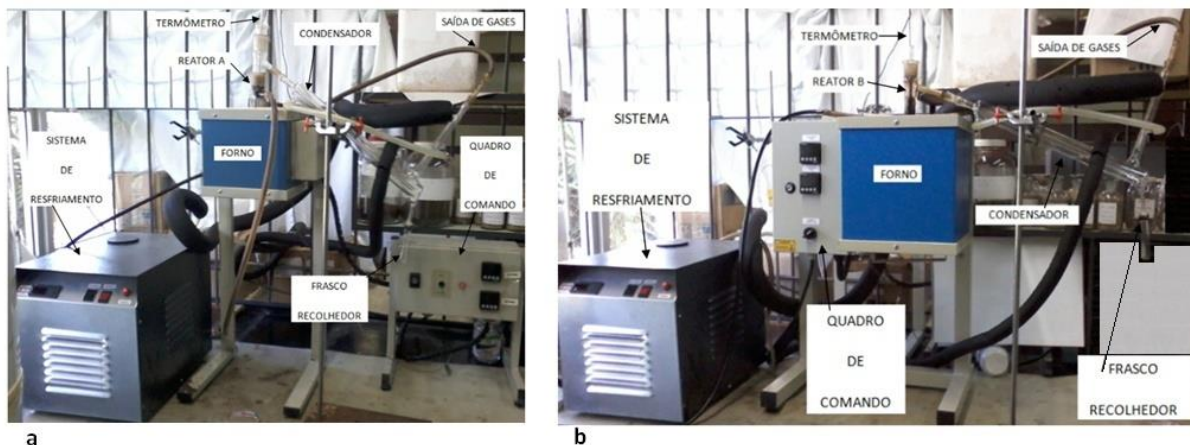


Figura 10: Fotos dos sistemas de processo de pirólise: sistema que acomoda o reator convencional (a) e sistema que acomoda o reator novo (b).

Em ambos os processos de pirólise, o sistema de resfriamento fornece ao processo uma temperatura de -4 °C. Impulsionada por uma bomba interna, uma solução aquosa 15% (volume/volume) de etileno glicol sai desse sistema e entra no condensador de vidro, o qual propicia a troca de calor da solução refrigerante com os vapores emitidos pelo processo de pirólise. Estes últimos são, conseqüentemente, condensados e recolhidos em um frasco de vidro, como bio-óleo bruto e a solução refrigerante retorna novamente ao sistema de resfriamento (Figura 10).

Foram empregados dois fornos, um já existente, que abriga o reator convencional e o outro, que foi construído para o reator novo. Cada forno está acoplado a um quadro de comando (Figura 10), tendo as seguintes propriedades físicas: potência de 1,7 KW, voltagem

de 220 V, taxa de aquecimento nominal de aproximadamente $200\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sendo a temperatura máxima de $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$. As paredes dos fornos são de aço inox, com pintura epóxi e revestimento térmico de massa refratária. Ambos os fornos possuem a mesma geometria externa em forma de cubo, porém o reator convencional apresenta a medida de lado de 20 cm e furo interno de encaixe ao reator, de 4,0 cm de diâmetro, enquanto que o reator novo apresenta 25 cm de lado e furo interno de 2,7 cm de diâmetro.

Cada quadro de comando possui um programa de ajuste de taxa de aquecimento, do tipo N-480 Novus, com o qual é possível, através de um termopar tipo-K, próximo à resistência interna do forno, controlar essa taxa de aquecimento, conforme mostra a Figura 11-b. O controlador indicador de temperatura (TIC, do inglês, *temperature indicator control*) está representado na vista interna do forno que abriga o reator novo.

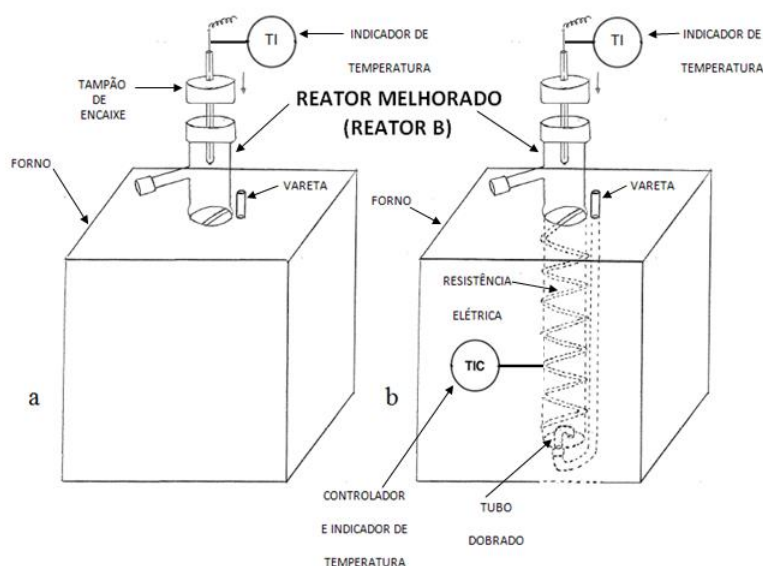


Figura 11: Vistas do forno que abriga o reator novo (reator B): apenas vista externa (a) e vistas externa e interna (b).

Nessa mesma figura, um termopar indicador de temperatura (TI, do inglês, *temperature indicator*), do tipo-k, localizado dentro do tampão de encaixe, indica ao quadro de comando, a variação de temperatura em tempo real que está ocorrendo dentro de cada reator. Esse tampão é utilizado após a colocação da amostra dentro do reator, de forma que se possa fechar o sistema de pirólise, encaminhando-se os vapores produzidos apenas ao condensador, evitando-se assim, perdas gasosas durante esse processo.

O reator convencional, a partir de agora, será chamado nesse estudo de reator A (Figura 12), o qual é revestido por tubo externo que possui uma conexão do tipo fêmea na sua parte superior, permitindo assim, o encaixe à conexão do tipo macho do reator. O gás nitrogênio é introduzido dentro do reator por uma abertura lateral soldada ao tubo externo,

passando através do espaço existente entre os dois tubos de quartzo, no qual ganha calor (pré-aquecimento), entrando no reator propriamente dito, através da base inferior perfurada. O reator possui diâmetro externo de 2,5 cm e uma altura total de 33 cm. Apresenta um tubo soldado na sua parede externa, por onde saem os vapores de pirólise, os quais vão para o condensador. Há também uma conexão do tipo fêmea, na parte superior do reator, a qual será conectada o tampão de encaixe, fechando assim o circuito pirolítico.

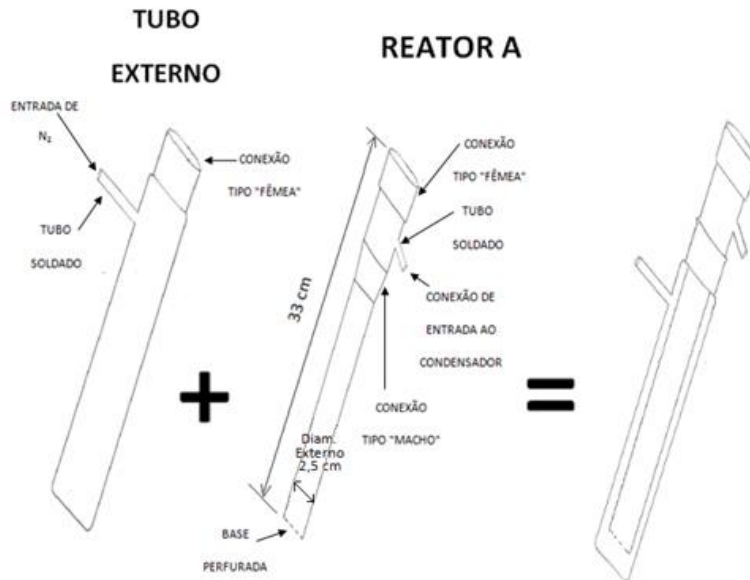


Figura 12: Desenho esquemático do reator A, formado por duas partes de vidro de quartzo cilíndricas.

O reator novo, a partir de agora será chamado de reator B, neste estudo (Figura 13), o qual também foi feito de vidro de quartzo que contém, fixado em sua base inferior interna, um pequeno tubo de quartzo dobrado. O reator B também possui diâmetro externo de 2,5 cm e altura total de 40 cm. Sua área lateral troca calor "diretamente" com as resistências elétricas dentro do forno (Figura 11), o que deve favorecer a troca de calor para a biomassa, comparativamente ao reator A (Figura 12), no qual o espaço entre o reator e tubo externo ocupado por gás nitrogênio, representa uma barreira térmica. O reator B se sustenta no forno por causa do leve aumento em seu diâmetro, no próprio orifício desse forno (Figura 13). O reator anterior apresenta um tubo estendido soldado, que propicia conexão com o condensador e uma conexão do tipo fêmea na parte superior do reator de quartzo, que se liga ao tampão de encaixe. Outra modificação feita no reator B diz respeito ao pré-aquecimento do gás nitrogênio, o qual será transportado para dentro do reator por meio de uma vareta (Figura 11-b) que atravessa internamente o forno. Essa vareta mantém-se em contato direto com a resistência elétrica, assim o gás N_2 se aquece, em tempo real, com sua taxa nominal de calor dissipada, não necessitando mais do tubo externo.

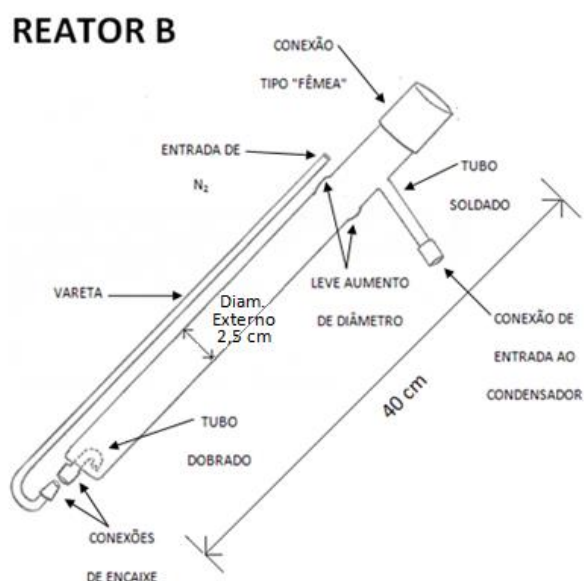


Figura 13: Desenho do reator B e vareta de transporte de gás.

3.3 PIRÓLISES DE BIOMASSA TRATADA

Os processos de pirólise foram levados a cabo em duas etapas. Na primeira etapa, foram realizadas uma sequência de pirólises de bagaço de cana de açúcar, em quintuplicata, sem catalisador, em cada um dos reatores A e B. Na segunda etapa, foram misturados à biomassa de cana de açúcar - de forma homogênea e *in situ* - cinco catalisadores com grau de pureza PA (para análise): óxido de cálcio, óxido de zinco, cloreto de cobre, cloreto de níquel e um material híbrido com nanopartículas de ouro. Este material híbrido é uma sílica com nanopartículas de ouro, sintetizado pela profa. Eliana Weber de Menezes, do Laboratório de Química Inorgânica e Ciência de Materiais da UFRGS. A síntese materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel está descrita por Benvenuti et al. (2009).^[102] As propriedades deste material são as seguintes: área específica de $580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume de poros de $0,87 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de 5 nm. As nanopartículas são esféricas e com diâmetro menor que 10 nm. As CP foram realizadas em triplicata para cada um dos catalisadores empregados, levadas a cabo no reator B. Tanto na primeira, como na segunda etapa, o processo de pirólise seguiu as seguintes condições operacionais: temperatura, $555 \text{ }^\circ\text{C}$; vazão de ar N_2 , entre 100 mL min^{-1} e biomassa tratada, aproximadamente 5 g. O percentual mássico entre catalisador e biomassa não foi igual em todas as pirólises. Para os ensaios envolvendo catalisadores óxidos de cálcio e zinco, empregou-se 10 % (massa/massa), conforme trabalho reportado por Kuan et al. (2013)^[95] e para os cloretos de cobre e níquel,

8% (massa/massa), de acordo com informações do trabalho de Wan et al. (2009)^[21]. Para o catalisador de nanopartículas de ouro empregou-se 2% (massa/massa).

Assim, foram totalizados 25 processos de pirólise e, conseqüentemente, 25 bio-óleos brutos foram obtidos, desse processo, onde: cinco correspondem a processos no reator A (sem catalisador); cinco correspondem a processos no B (sem catalisador); três correspondem à CP com catalisador nano ouro; três correspondem à CP com catalisador CaO; três correspondem à CP com catalisador ZnO; três correspondem à CP com catalisador CuCl₂ e três correspondem à CP com catalisador NiCl₂.

O bio-óleo bruto obtido em cada um dos 25 ensaios foi recolhido e identificado em um primeiro béquer de 50 mL, juntamente com as porções de diclorometano (DCM) - Merck, Darmstadt, Alemanha - empregadas para a lavagem das paredes do condensador, de onde se retirou o bio-óleo bruto que se encontrava ali aderido. Essa amostra ficou em repouso por no mínimo 24 horas, em uma capela de exaustão, para vaporização de todo o DCM resultante das lavagens dos condensadores com este solvente. Assim, a diferença de pesagem desse primeiro béquer vazio e do mesmo béquer após o recolhimento de bio-óleo bruto, resulta na "massa de bio-óleo bruto" obtido. O próximo passo foi o processo de extração, a fim de separar-se a fração aquosa da fração orgânica (bio-óleo, propriamente dito), estando ambas contidas no bio-óleo bruto. Para tanto, foram adicionados 10 mL de DCM ao primeiro béquer, que contém o bio-óleo bruto, o qual ficou seco pela exposição ao ar por 24 horas. Em seguida, fez-se quatro extrações do conteúdo deste primeiro béquer, com 2,5 mL de DCM de cada vez, recolhendo-se o extrato orgânico de cada procedimento de extração (com o auxílio de uma pipeta Pasteur) para um segundo béquer de 50 mL. Recolhidos todos os quatro extratos orgânicos, estes foram previamente filtrados em lã de vidro, com sulfato de sódio anidro, para que qualquer umidade remanescente desse processo de extração pudesse ser retida por esse agente secante, tendo-se recolhido o filtrado em um terceiro béquer de 50 mL. Assim, a diferença de pesagem entre o terceiro béquer vazio e o mesmo béquer após a coleta das quatro frações orgânicas (pesado, após o período de 24 horas na capela de exaustão para a evaporação de DCM), resultou na "massa de bio-óleo propriamente dito" obtida no processo. Todas as pesagens foram feitas em balança analítica com quatro casas decimais de precisão.

Os rendimentos percentuais mássicos de bio-óleo bruto, bio-óleo (fração orgânica), biocarvão, fase gasosa e fração aquosa (não foi submetida a análises, pois este trabalho não tem esta fase como foco de estudo), realizado em cada um dos 25 testes provenientes do processo de pirólise foram obtidos, respectivamente, através das equações 1, 2, 3, 4 e 5 e expressos como a média aritmética (equação 6) de cada quintuplicata de bio-óleos resultantes dos reatores A e B (primeira etapa), bem como, a média aritmética (equação 6) de cada

triplicata resultante de cada CP (segunda etapa). Os desvios padrão das massas dos bio-óleos obtidos nas quintuplicatas e triplicatas também foram calculados, conforme equação 7.

$$\text{Rendimento em bio-óleo bruto} = \frac{\text{massa do bio-óleo bruto} \times 100}{\text{massa da amostra seca usada na pirólise}} \quad (\text{equação 1})$$

$$\text{Rendimento em bio-óleo} = \frac{\text{massa de bio-óleo} \times 100}{\text{massa da amostra seca usada na pirólise}} \quad (\text{equação 2})$$

$$\text{Rendimento em biocarvão} = \frac{\text{massa de biocarvão} \times 100}{\text{massa da amostra seca usada na pirólise}} \quad (\text{equação 3})$$

$$\text{Rendimento em fase gasosa} = 100 - \text{Rendimento em bio-óleo bruto} - \text{Rendimento em biocarvão} \quad (\text{equação 4})$$

$$\text{Rendimento em fração aquosa} = \text{Rendimento em bio-óleo bruto} - \text{Rendimento em bio-óleo} \quad (\text{equação 5})$$

$$\text{Média aritmética simples } (\bar{X}) = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} \quad (\text{equação 6})$$

onde:

$\sum_{i=1}^n X_i$ = somatório de valores de massas ou áreas cromatográficas de bio-óleos de um conjunto de dados

n = quantidade dos valores somados nesse conjunto

$$\text{Desvio padrão} = \frac{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2}}{n-1} \quad (\text{equação 7})$$

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS POR EXTRAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS QUADRUPOLAR (GC/qMS)

Cada amostra de bio-óleo obtida de acordo com o descrito no item 3.3 foi empregada para que se fizesse uma solução de 10.000 mg L⁻¹ em DCM. Cada solução foi dividida em três amostras, resultando num total de 75 amostras, as quais foram analisadas por GC/qMS, em um equipamento Shimadzu modelo QP-2010. A separação cromatográfica foi realizada em coluna capilar DB-5 (5% fenil 95% dimetilpolisiloxano, Agilent, Ohio Valley, CA, EUA), com dimensões de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme de fase estacionária. A injeção de 1 µL da solução de bio-óleo foi realizada sem divisão de fluxo (*splitless*), empregando gás hélio ultra puro como gás de arraste (Linde Gases, Canoas, RS, Brasil, pureza de 99,999%). O corte de solvente foi de 8 minutos e a programação de temperatura do forno iniciou em 50 °C e alcançou 280 °C, a uma taxa de aquecimento de 3°C min.⁻¹, onde permaneceu constante por aproximadamente 6 min. A

temperatura da fonte de íons foi de 200 °C e a temperatura de interface foi de 280 °C. O detector foi operado no modo impacto eletrônico e a energia do feixe de elétrons foi de 70 eV.

A identificação tentativa dos compostos foi realizada com base em Van den Dool e Kratz,^[103] conforme Equação 8, usando índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI, do inglês, *linear temperature programmed retention indices*). Os tempos de retenção de uma série de *n*-alcanos (de 7 a 25 átomos de carbono), obtidos sob as mesmas condições experimentais utilizadas para as análises cromatográficas das soluções de bio-óleos, foram utilizados para o cálculo LTPRI experimental. Os índices foram obtidos experimentalmente pelo método de normalização de área cromatográficas e comparados com aqueles reportados na literatura (*National Institute of Standards and Technology* -NIST- MS Search 2.0), para uma coluna DB-5 ou similares, por exemplo: BP-5, HP-5, SE-52, SE-54, SPB-5, entre outras. A diferença máxima considerada entre os valores de LTPRI experimental e os da literatura foi de 20 unidades, para fins de identificação de um dado composto (Anexo 7). Quando a diferença for maior do que 20, a substância foi considerada não identificada e seu valor de área cromatográfica foi somado aos demais picos não identificados.

$$\text{LTPRI} = 100n + 100 \left(\frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right) \quad (\text{equação 8})$$

Onde:

n = n° de carbonos do alcano linear que elui imediatamente antes do composto considerado;

t_{R(i)} é o tempo de retenção do pico em análise na amostra;

t_{R(n)} = tempo de retenção do alcano linear que elui imediatamente antes do composto considerado;

t_{R(n+1)} = tempo de retenção do alcano linear que elui imediatamente depois do composto considerado.

Quando a relação sinal/ruído de um pico cromatográfico foi igual ou inferior a três (3) e a similaridade espectral entre o espectro obtido experimentalmente para este pico e aquele da biblioteca de espectros de massas foi inferior ou igual a 70%, este pico foi considerado como não identificado. Conforme o roteiro analítico mostrado na Figura 14 (onde, ENSAIO A está relacionado aos ensaios obtidos na etapa 1 de pirólise, ou seja, reator A e B sem catalisador), a exclusão ou aceitação de picos cromatográficos, durante o processo de tentativa de identificação, referente às caracterizações dos bio-óleos dos reatores A e B, começa com o alinhamento de picos de um determinado composto “x”; cujos tempos de retenção e área cromatográfica são semelhantes e evidenciados nos cromatogramas de cada triplicata. Assim, através da equação 6, obtém-se uma média simples do tempo de retenção e da área cromatográfica de cada triplicata que representará cada ensaio: A1, A2, A3, A4 e A5. Por fim, fez-se a média aritmética simples de tempo de retenção e de área cromatográfica para estes

cinco ensaios (A1, A2, A3, A4 e A5), obtendo assim a representação final da substância "x", identificada no ensaio A. O valor analítico máximo obtido, neste estudo, de desvio padrão (equação 7) do tempo de retenção entre os cinco ensaios foi de 0,184 minutos, referente aos ensaios com o reator A, pico cromatográfico 24, conforme Tabela 22.

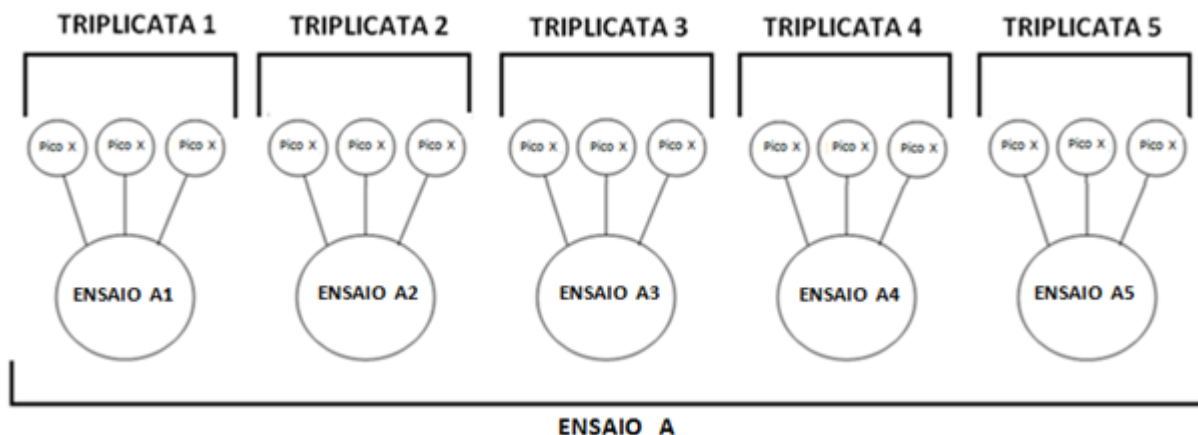


Figura 14: Esquema empregado nas análises de bio-óleos obtidos pelas pirólises realizadas nos reatores A e B, empregando-se cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas quadrupolar

A mesma estratégia foi empregada para análises dos bio-óleos provenientes das CP, conforme mostra a Figura 15 (onde, ENSAIO B está relacionado aos ensaios obtidos na etapa 2 de pirólises, ou seja, CP envolvendo: óxidos de cálcio e zinco, os cloretos de cobre e níquel e o nano ouro, no reator B). Porém, a média aritmética simples de tempo de retenção e de área cromatográfica dessas triplicatas, representam três ensaios, (B1, B2 e B3), ao invés de cinco ensaios. O valor analítico máximo obtido, neste estudo, de desvio padrão (equação 7) do tempo de retenção entre os cinco ensaios foi de 0,109 minutos, referente ao ensaio catalisador óxido de cálcio, pico cromatográfico 24, conforme Tabela 24.

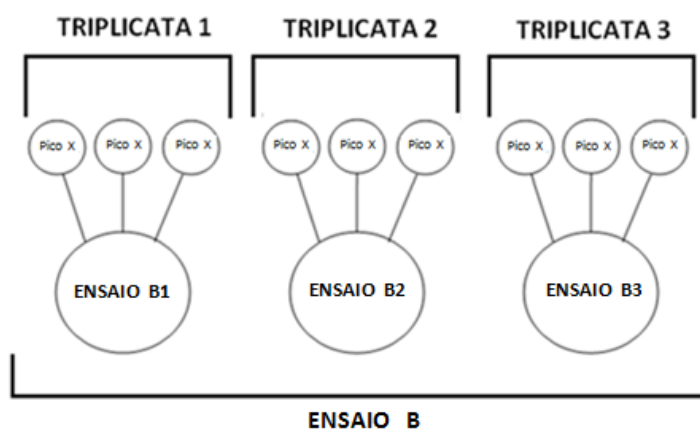


Figura 15: Esquema empregado nas análises de bio-óleos obtidos pelas pirólises catalíticas, realizadas no reator B, empregando-se cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas quadrupolar.

3.5 TESTES ESTATÍSTICOS APLICADOS

3.5.1 Análise hierárquica de agrupamentos (HCA)

A análise hierárquica de agrupamentos ou análise hierárquica de clusters (HCA, *hierarchical cluster analysis*) é utilizada para dividir um conjunto maior de observações em pequenos grupos, cujas características sejam similares, evidenciando não somente as semelhanças, mas também as diferenças entre as amostras ou observações.^[104] Para a formação desses grupos, cada amostra é inicialmente considerada como um grupo e as distâncias, comumente a Euclidiana, entre todos os grupos são calculadas. A HCA é baseada no princípio de que amostras que são espacialmente mais próximas são similares e, portanto, podem ser consideradas pertencentes à mesma classe ou grupo.^[105] Desse modo, as amostras que possuem a menor distância entre si são consideradas um novo grupo e o procedimento se repete até que se obtenha apenas um agrupamento com todas as amostras. O resultado da HCA é apresentado na forma de um dendograma, o qual permite evidenciar o agrupamento das amostras ou observações pela proximidade das ramificações, sendo assim, as distâncias são apresentadas comumente na forma relativa.^[106] A análise de HCA pode ser realizada através de um *software* gratuito, chamado Chemostat (*software* de análise exploratória de dados multivariados).^[107]

3.5.2 Comparação da média de dois conjuntos independentes de dados- (*two samples t test*)

Esse método consiste em determinar se dois conjuntos de dados são diferentes a partir da comparação entre as médias e desvios padrão de cada conjunto. Primeiramente, calcula-se a diferença entre os desvios padrão, S_1 e S_2 e seus respectivos números de eventos n_1 e n_2 , observados em cada conjunto, através da equação 9

$$\text{Diferença entre desvios padrão} = s = \sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{(n_1+n_2-2)}} \quad (\text{equação 9})$$

Com o valor encontrado, é aplicada a equação 10, referente ao teste "*two samples t test*" propriamente dito, onde $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$, representam a diferença de média aritmética simples entre os dois conjuntos de dados.

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (\text{equação 10})$$

Se o valor de t for maior que o valor crítico tabelado, onde para cada número de amostra existe um nível de confiança, a diferença entre os dois resultados é significativa para esse mesmo nível de confiança adotado nessa mesma tabela, caso contrário, o valor t seja menor do que o valor crítico tabelado, não há diferença significativa entre os resultados de dois conjuntos.^[108,109]

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA PRÉ-TRATADA

4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho (IR)

Conforme Figura 16, os sinais de bandas detectados entre 2850 e 3000 cm^{-1} , correspondem às vibrações simétrica e anti-simétrica de alongamento das ligações CH_2 e CH_3 . Picos entre 1050 e 1350 cm^{-1} correspondem ao alongamento C-O e deformação O-H, os quais estão diretamente ligados à estrutura lignocelulósica.^[110] Na região de 1602 cm^{-1} , encontram-se bandas atribuídas a vibrações das ligações duplas de estruturas aromáticas (C=C), como as da lignina.^[111] A ampla banda em torno 3440 cm^{-1} , está relacionada como alongamento da ligação O-H da celulose e proteínas da biomassa. As estruturas de lignina da biomassa, produzem uma absorção forte em torno 1060 cm^{-1} , devido às vibrações relativas às ligações C-O-C de éteres.^[112]

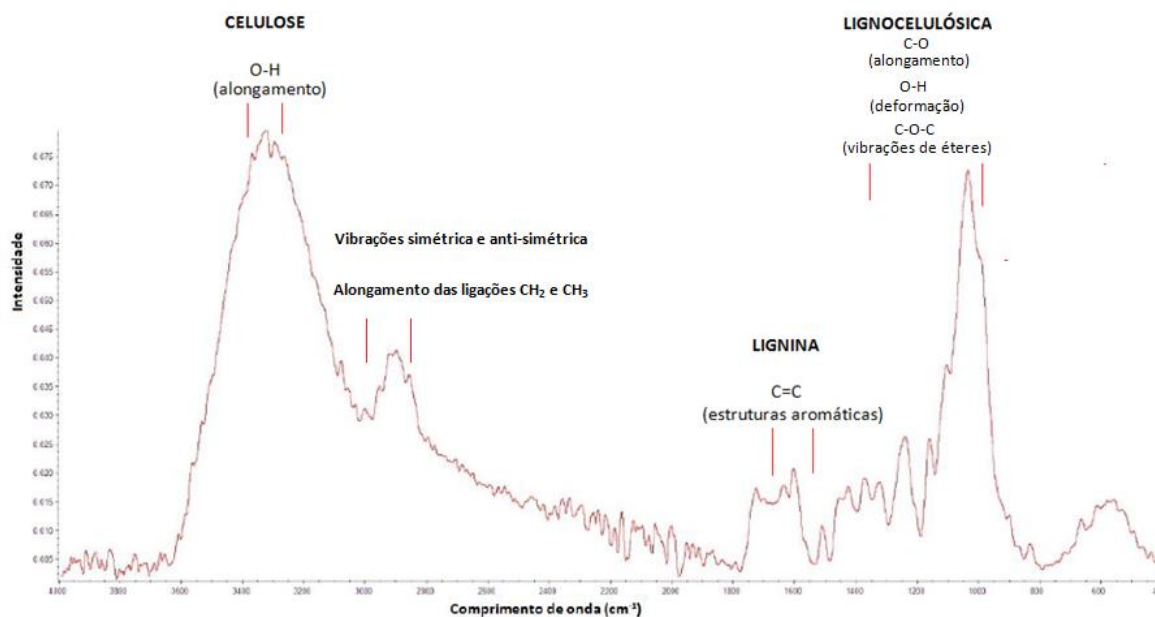


Figura 16: Espectrograma de infravermelho da biomassa de bagaço de cana de açúcar pré-tratada

4.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Em relação às curvas primárias do termograma de perda de massa obtido para o bagaço de cana-de-açúcar (Figura 17), se observa que até 100 °C a amostra perde, aproximadamente, 6,3 % de massa, referente à eliminação da água associada à umidade do

material. Na faixa de temperatura entre 260 e 390 °C, a amostra apresentou uma elevada perda de massa, em torno de 60 % e entre 390 e 615 °C a perda se deu próximo a 28%. Não houve perda de 100 % de massa, pois restaram cinzas e carvão do material.

As curvas derivadas das curvas de perda de massa do termograma (DTG, do inglês, *derivative thermogravimetry*) podem ser relacionadas ao que foi apresentado no estudo de Reveendran et al. (1996)^[113], onde a celulose se decompõe dentro de uma faixa estreita de temperatura, entre 300 e 430 °C; lignina em um intervalo mais amplo, entre 250 e 550 °C; e a hemicelulose, que inicia sua decomposição em temperaturas mais baixas. Assim, pode-se associar o pico da derivada à temperatura de 219 °C, com hemicelulose; o pico à temperatura de 348 °C, com a celulose; e o pico, à temperatura de 555 °C, com a lignina. Asmadi et al. (2011)^[114] mostraram que em temperaturas entre 550 e 580 °C ocorre a desmetilação dos componentes da lignina, havendo, conseqüentemente, liberação de metano, o que justifica a elevação desse pico a 555 °C.

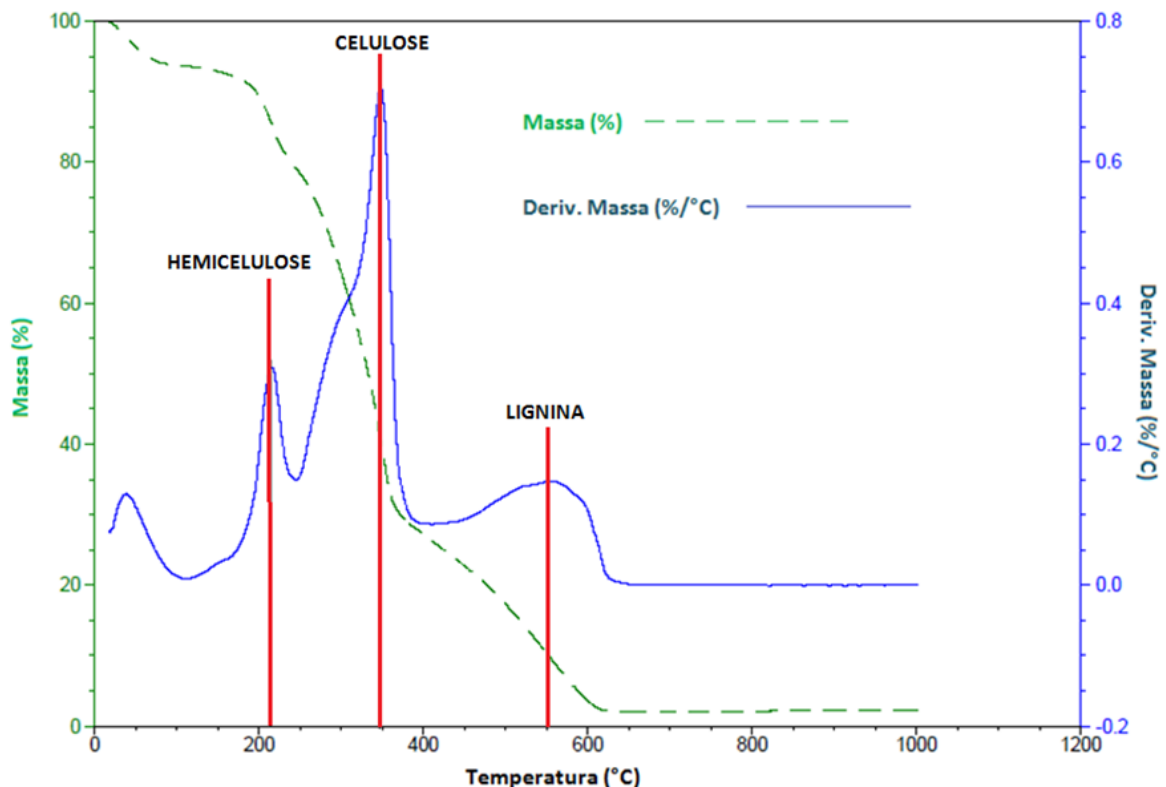


Figura 17: Termograma da biomassa de bagaço de cana de açúcar pré-tratada.

4.1.3 Umidade e poder calorífico

A umidade da biomassa pré-tratada foi de 14,03%. O valor encontrado para poder calorífico foi de 4.519 kcal kg⁻¹, sendo esse, um valor muito próximo ao estudo realizado com a mesma biomassa por Doumer (2015)^[16], que foi de 4.128 kcal kg⁻¹.

4.2 COMPARAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DOS REATORES “A” E “B”

Uma série de características do reator A, foram consideradas para as propostas de melhorias, já que se objetiva alcançar um aquecimento mais rápido da biomassa. Dentre estas, algumas são discutidas no texto que segue.

A taxa de aquecimento nominal de $200\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ dos fornos, que seria adequada para um processo de pirólise rápida, não reflete a realidade atual no interior do reator A, visto que são necessários, em torno de quase 9 min. para elevar a temperatura de 25 a $555\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que resulta em uma taxa de aquecimento real de aproximadamente $64\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Tabela 28). Partindo dessa análise, observou-se a possibilidade de melhoria na transferência de calor, através da eliminação do espaço resultante entre o tubo interno de quartzo (reator propriamente dito) e a parede do tubo de quartzo externo (Figura 12). Sendo assim, o reator B foi planejado de forma a aproximar o valor da taxa de transferência de calor "nominal", dissipada pelo forno, com a taxa de calor "real", medida dentro do reator. A rápida transferência de calor ao leito do reator, onde se encontra a biomassa é um dos principais parâmetros do processo pirolítico, pois as taxas de aquecimento rápido privilegiam a ocorrência de reações primárias, obtendo-se assim, compostos de maior valor agregado no vapor condensável.^[68,69] Desta forma, minimiza-se o tempo disponível para reações secundárias como as de craqueamento e repolimerização.^[48] No reator B verificou-se uma taxa de aquecimento “real” de aproximadamente $196\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ou seja, praticamente igual a taxa de aquecimento nominal do forno, que é de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tabela 29). Outra modificação incorporada ao reator B diz respeito à acomodação da biomassa no reator, pois, na situação atual, é necessário colocar uma proteção de papel alumínio na superfície perfurada interna para evitar perdas de biomassa por entre os orifícios da referida superfície, nos casos em que os tamanhos de partícula de biomassa são muito pequenos. Dado que o reator B apresenta um tubo dobrado na sua superfície interna, a biomassa fique totalmente confinada, não havendo a necessidade de colocação de papel alumínio para que se evite a perda de biomassa finamente dividida.

O novo reator proposto também promove pirólise do tipo intermediária e a Tabela 4 sumariza as modificações feitas no mesmo em relação ao reator A.

Tabela 4: Comparação entre processo de pirólise envolvendo reator A e reator B.

Processo	Reator A	Reator B
Taxa média de aquecimento dentro do reator	aproximadamente $64\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	aproximadamente $196\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Inércia térmica	forte inércia, devido a camada de N ₂ formada entre o reator e o tubo externo	apenas a própria espessura do reator
Acomodação da biomassa	necessário que se utilize um papel alumínio	desnecessário o papel alumínio

A escolha adequada de temperatura foi baseada na temperatura final da análise termogravimétrica da amostra pré-tratada, que foi de 555 °C (Figura 17). Em relação à vazão de N₂, os estudos de Leng et al. (2013)^[22] e de Kuan et al. (2013)^[95] mostram que a vazão de 100 mL min.⁻¹ é adequada ao processo pirolítico em leito fixo. Assim, estes valores de temperatura e vazão foram utilizados em todos os ensaios pirolíticos (etapas 1 e 2).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS NAS ETAPAS 1 E 2 DE PIRÓLISE TENTATIVAMENTE IDENTIFICADOS EM CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR QUADRUPOLAR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS

As caracterizações das soluções de 10.000 mg L⁻¹ de bio-óleos em DCM obtidos nos processos de pirólise etapas 1 e 2, conforme item 3.4, resultaram em um total de 60 compostos tentativamente identificados, como mostra a Tabela 5. Os compostos foram classificados em "**funções gerais**" e em "**funções simples**" para fins de análise dos dados, neste estudo. A denominação "**funções gerais**" permite que se verifique se o composto em questão apresenta grupamentos mistos (por exemplo, álcool-cetona, etc, incluindo fenóis, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, éteres, cetonas e aldeídos), ao passo que as "**funções simples**" consideram apenas um grupamento químico ou característica estrutural que foi considerada mais importante. Sendo assim, as funções simples contam com um número maior de compostos, pois incluem compostos que também possuem funções mistas. O critério empregado para a escolha do grupo funcional mais importante diz respeito à aplicabilidade dos compostos ou a algum inconveniente de sua presença no bio-óleo, conforme item 2.2. A única exceção corresponde aos compostos que apresentam as funções álcool e cetona, quando a denominação de sua função simples e também de função geral foi "álcool-cetona", já que nenhuma das duas funções se sobressai em termos de valor econômico agregado ao bio-óleo ou em termos de importância para a qualidade do mesmo.

Tabela 5: Compostos tentativamente identificadas nos bio-óleos, por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas quadrupolar, referentes às etapas 1 e 2 dos processos pirolíticos de bagaço de cana de açúcar. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Pico	Substâncias Identificadas	Funções Gerais	Funções Simples
1	2(5H)-furanona	furano-cetona	furano
2	2-hidróxi-2-ciclopentenona-2	álcool-cetona	álcool-cetona
3	5-metil-2-furanocarboxaldeído	furano-aldeído	furano
4	fenol	fenol	fenol
5	1-formil-5-etilciclopenteno	aldeído	aldeído
6	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1	álcool-cetona	álcool-cetona
7	3-metil-1,2-ciclopentanodiona	cetona	cetona
8	2-metilfenol	fenol	fenol
9	3-metilfenol	fenol	fenol
10	guaiacol	fenol-éter	fenol
11	3-hidróxi-2-metil-4H-piranona-4	pirano-álcool-cetona	pirano
12	2-etilfenol	fenol	fenol
13	3,5-di-idróxi-6-metil-2,3-di-idro-4H-piranona-4	pirano-álcool-cetona	pirano
14	2,4-dimetilfenol	fenol	fenol
15	2-metóxi-4-metilfenol	fenol-éter	fenol
16	4-etilfenol	fenol	fenol
17	2-metóxi-5-metilfenol	fenol-éter	fenol
18	3,4-dimetilfenol	fenol	fenol
19	3,5-di-idróxi-2-metil-4H-piranona-4	pirano-álcool-cetona	pirano
20	2,4,6-trimetilfenol	fenol	fenol
21	2,3-di-idro-benzofurano	furano- hidrocarboneto	furano
22	3-isopropilfenol	fenol	fenol
23	4-isopropilfenol	fenol	fenol
24	5-hidroximetilfurfural	furano-álcool-aldeído	furano
25	4-etil-guaiacol	fenol-éter	fenol
26	5-formil-2-furfuril-acetato de metila	furano-aldeído-éster	furano
27	2-metóxi-4-vinilfenol	fenol-éter	fenol
28	acetato de 4-alilfenila	hidrocarboneto aromático-	hidrocarboneto
29	siringol	fenol-aldeído-éter	fenol
30	eugenol	fenol-éter	fenol
31	2-metóxi-4-propilfenol	fenol-éter	fenol
32	2,3-dimetoxibenzaldeído	hidrocarboneto aromático-	hidrocarboneto
33	vanilina	fenol-aldeído-éter	fenol
34	3-alil-guaiacol	fenol-éter	fenol
35	2-alil-6-metoxifenol	fenol-éter	fenol
36	2,6-dimetóxi-4-metilfenol	fenol-éter	fenol
37	acetovanilona	fenol-cetona-éter	fenol
38	2-naftol	fenol	fenol
39	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)propanona-2	fenol-cetona-éter	fenol
40	1-(3,4-dimetoxifenil)etanona	hidrocarboneto aromático-	hidrocarboneto
41	3,4-dimetoxibenzoato de metila	hidrocarboneto aromático-	hidrocarboneto
42	4-alil-siringol	fenol-éter	fenol
43	4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzaldeído	fenol-aldeído-éter	fenol
44	2,6-dimetoxi-4-(1-propen-1-il)fenol	fenol-éter	fenol
45	4-fenilfenol	fenol	fenol
46	acetosiringona	fenol-cetona-éter	fenol
47	fenantreno	hidrocarboneto aromático	hidrocarboneto
48	2,4-di-idróxi-6-metil benzoato de propila	resorcinol-éster	resorcinol
49	ácido pentadecanóico	ácido	ácido
50	di-isobutilftalato	hidrocarboneto aromático-	hidrocarboneto
51	1-hexadecanol	alcool	álcool
52	palmitato de metila	éster	éster
53	2-hidroxifluoreno	fenol	fenol
54	ácido palmítico	ácido	ácido
55	3-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)acrilaldeído	fenol-aldeído-éter	fenol

56	pireno	hidrocarboneto aromático	hidrocarboneto
57	oleato de metila	éster	éster
58	ácido 9-esteárico	ácido	ácido
59	ácido esteárico	ácido	ácido
60	ácido eicosanóico	ácido	ácido

Por exemplo, a substância 3-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)acrilaldeído (pico 55) possui como "função geral", o fenol-aldeído-éter, o qual será designada apenas fenol, relacionado-o como "função simples", por simplificação, para fins de tratamento de dados, tendo em vista que a função fenol é a mais importante em termos de aplicações industriais, neste caso. Em suma, essas denominações adotadas, servirão para mostrar, por exemplo, se a aplicação de um determinado catalisador favorecerá a produção de compostos de natureza fenólica (abordagem relacionada à função simples) e se essa produção está ligada a outros grupamentos químicos oxigenados e quais seriam estes grupamentos (abordagem da função geral). Alguns artigos^{[16][22][21][20]}, mostram apenas a substância identificada de maior importância como sendo de função única, porém este relato não condiz com a estrutura molecular orgânica real dos compostos identificados, a qual é composta também por outros grupamentos funcionais. Outros pesquisadores, como por exemplo Yu et al. (2012)^[115], tiveram o cuidado de subdividir as substâncias identificadas em compostos oxigenados aromáticos, hidrocarbonetos aromáticos e poliaromáticos (HPA), a fim de estudarem a desoxigenação catalítica dessas substâncias, através da aplicação *in situ* de zeólita HZSM-5 em lignina extraída de resíduo de eucalipto.

Este sistema de numeração e denominação de substâncias foi criado para facilitar a discussão que se segue, onde cada substância contará sempre com a mesma numeração de pico, função geral e simples. Cabe ainda incluir aqui algumas observações quanto ao 2,4-dihidróxi-6-metil benzoato de propila (pico 48), que consta da Tabela 5. Este composto apresenta semelhança estrutural com o resorcinol (hidroxilas em posição meta ligadas a anel aromático), de forma que é designado neste trabalho, simplesmente como “resorcinol”, como forma de simplificação da linguagem. As tabelas 21, 22, 23, 24, 25, 26 e 27 (Anexos) mostram com mais detalhes a caracterização dos bio-óleos provenientes das pirólises realizadas sem catalisador e dos ensaios catalíticos no reator B, onde para cada pico identificado são apresentados: o nome do composto, LTPRI_{exp}, LTPRI_{lit}, similaridade espectral, média simples de tempo de retenção, desvios padrão das médias simples de tempo de retenção, média simples de área e desvio padrão das médias simples de área.

4.4 ETAPA 1: RESULTADOS DOS PROCESSOS DE PIRÓLISE OBTIDOS DOS REATORES “A” e “B”, SEM EMPREGO DE CATALISADOR

4.4.1 Rendimentos dos produtos das pirólises convencionais nos reatores A e B

A Tabela 6 apresenta os rendimentos mássicos dos produtos obtidos nas pirólises realizadas nos reatores A e B. Essa tabela apresenta a comparação entre as médias simples (equação 6) percentuais e seus respectivos desvios padrão (equação 7) referentes às cinco pirólises realizadas em cada um dos reatores A e B, tendo-se obtido os seguintes produtos: bio-óleo bruto (equação 1); bio-óleo propriamente dito (equação 2); biocarvão (equação 3), fase gasosa (equação 4); e fração aquosa (equação 5).

Tabela 6: Rendimentos das fases líquida, sólida e gasosa obtidos em dez pirólises convencionais realizadas nos reatores A (cinco) e B (outras cinco). As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Rendimento % mássico	Reator A		Reator B		Valores do <i>two samples t test</i>
	média	desvio padrão	média	desvio padrão	
Bio-óleo	7,81	1,30	6,02	1,36	2,70
Bio-carvão	25,17	2,68	21,12	1,54	4,65
Fase gasosa	38,00	5,40	49,25	4,36	5,05
Bio-óleo bruto	36,83	2,77	29,62	4,99	2,85
Fração aquosa	29,02	3,75	23,60	3,90	3,13

A Tabela 6 também mostra os valores obtidos no *two samples t test* para os dados obtidos nos experimentos com os dois reatores, conforme cálculo feito através das equações 9 e 10 (item 3.5.2). Todos os valores *t* resultantes deste cálculo excederam o valor crítico 2,31 em um nível significativo de confiabilidade de 95%. Assim, pode-se afirmar que há diferenças significativas entre os reatores A e B, no que diz respeito, à média dos rendimentos mássicos de líquido, de sólido e de gás, mesmo não havendo diferença dessas médias entre os mesmos, conforme mostram seus respectivos desvios padrão, tanto para mais como para menos (exceção do rendimento de fase gasosa). Estas diferenças são discutidas a seguir, bem como as tendências observadas.

De acordo com Park et al. (2010)^[71], não há uma razão específica que explique as variações no rendimento de bio-óleo bruto obtido por pirólise, pois esse é dependente de várias condições de operação. Os rendimentos em bio-óleo propriamente dito foram semelhantes em ambos os reatores, levando-se em consideração os desvios padrão, observando-se que o percentual de fase gasosa foi 11,25 % maior no reator B. Este fato pode estar relacionado à produção de uma maior quantidade de gases não condensáveis, os quais não foram analisados neste estudo, como CO, CO₂, CH₄, H₂, por exemplo. Existe também a possibilidade de baixa eficiência no resfriamento dos gases condensáveis associada ao reator B, tendo em vista que a taxa de aquecimento do reator B é maior do que a do reator A. Em outras palavras, o sistema de resfriamento em B teria que condensar uma demanda maior de vapor em menos tempo do que em A. Para isso a temperatura de resfriamento em B deveria ser, pelo menos, menor do que -4 °C, ou menos biomassa tratada poderia ser aplicada no processo de pirólise reator B. Esta hipótese pode explicar a diferença significativa obtida no teste *two samples t test*, pois a quantidade percentual mássica gasosa gerada reflete nos demais percentuais obtidos.

Observa-se também um rendimento médio menor em biocarvão da pirólise realizada no reator B. Taxas de aquecimento mais elevadas resultam em diminuição do rendimento de biocarvão,^[69] o que condiz com o menor rendimento médio em biocarvão na pirólise do reator B, que apresenta maior taxa de aquecimento. A principal razão para isso é a saída de material mais volátil do biocarvão em maior temperatura, provocando assim, a redução em seu rendimento. Temperaturas e taxas de aquecimento mais baixas levam à decomposição incompleta da biomassa, conduzindo a uma quantidade maior de sólido não pirolizado. Esperar-se-ia, como consequência, um maior rendimento em bio-óleo, entretanto, a hipótese de um sistema de resfriamento insuficiente para os vapores condensáveis, conforme já comentado, talvez explique o baixo rendimento em bio-óleo, bem como o alto rendimento em gases. Conforme comentado no item 2.2, o carvão é indesejado no processo de produção de bio-óleo, pois causa envelhecimento desse bio-óleo, além de causar sedimentação, sedimentação, bloqueio de filtros e catalisadores e obstrução na injeção de motores.^[13]

Tinwala et al. (2015)^[87] utilizaram diferentes tipos de biomassa, em pirólise do tipo intermediária, a 500 °C e os rendimentos mássicos em bio-óleo bruto ficaram entre 20,5%, em relação à biomassa de palha de trigo *Triticum aestivum L* e 47,5% para a biomassa de semente de *Azadirachta indica*, valores que ficam na mesma faixa daqueles encontrados no presente trabalho (36,83 e 29,62% para os reatores A e B, respectivamente). O reator B apresentou menor rendimento mássico de biocarvão (21,12%) do que os aqueles obtidos por Tinwala et

al. (2015).^[87] Por outro lado, o rendimento em gases obtido no reator B foi maior do que os encontrados no trabalho citado.

4.4.2 Caracterização dos bio-óleos provenientes dos reatores A e B através de cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas

Foram 38 substâncias, tentativamente identificadas, na solução de bio-óleo em DCM proveniente de pirólise convencional de biomassa tratada no reator B e 39 compostos, tentativamente identificados, na solução de bio-óleo proveniente do mesmo tipo de pirólise e biomassa, cujo processo foi realizado no reator A. A Tabela 7 mostra os compostos, tentativamente identificados, e estes dados foram empregados para confecção das Figuras 20, 21 e 22 e também das Tabelas 8 e 9.

Tabela 7: Compostos tentativamente identificados nos bio-óleos, provenientes dos reatores A e B, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Picos	Substâncias Tentativamente Identificadas	Reator B		Reator A	
		Méd. Areas	Área (%)	Méd. Areas	Área (%)
1	2(5H)-furanona			10300527	0,54
2	2-hidróxi-2-ciclopentenona-2			30516753	1,59
3	5-metil-2-furanocarboxaldeído	5211912	0,38	19708389	1,03
4	fenol	7062682	0,51	41388065	2,16
5	1-formil-5-etilciclopenteno			4463277	0,23
6	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1	16074169	1,17	44627480	2,32
8	2-metilfenol	5837104	0,42	22777141	1,19
9	3-metilfenol	31124682	2,26	79680457	4,15
10	guaiacol			30147132	1,57
11	3-hidróxi-2-metil-4H-piranona-4	7140769	0,52	19528230	1,02
13	3,5-di-idróxi-6-metil-2,3- di-idro- H- piranona-4	7424876	0,54		
14	2,4-dimetilfenol	15447843	1,12	33832440	1,76
16	4-etilfenol	64445088	4,68	94256674	4,91
17	2-metóxi-5-metilfenol	7950046	0,58	33127186	1,73
18	3,4-dimetilfenol	5593516	0,41	7555902	0,39
20	2,4,6-trimetilfenol			11903047	0,62
21	2,3-di-idro-benzofurano	198606534	14,41	143496866	7,47
23	4-isopropilfenol			15418562	0,80
24	5-hidroximetilfurfural	204.726.117	14,85	224.505.572	11,69
25	4-etil-guaiacol	19145293	1,39	44819085	2,33
27	2-metóxi-4-vinilfenol	66200015	4,80	76446902	3,98
28	acetato de 4-alilfenila	4944053	0,36	6152463	0,32
29	siringol	90437130	6,56	135691927	7,07
30	eugenol			3266099	0,17
32	2,3-dimetoxibenzaldeído	26379747	1,91	24393507	1,27
33	vanilina	15665096	1,14		
34	3-alil-2-metóxiifenol			8849952	0,46
35	2-alil-6-metóxiifenol	4786578	0,35		
36	2,6-dimetóxi-4-metilfenol	58940557	4,28		
39	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)propanona-2	9461552	0,69	24974984	1,30
40	1-(3,4-dimetoxifenil)etanona	20791875	1,51	30322066	1,58

41	3,4-dimetoxibenzoato de metila	5117647	0,37	11838864	0,62
42	4-alil-siringol	18984551	1,38	32846207	1,71
43	4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzaldeído	26510516	1,92	39990867	2,08
44	2,6-dimetoxi-4-(1-propen-1-il)fenol	73096894	5,30	100004918	5,21
46	acetosiringona	22915797	1,66	32698275	1,70
47	fenantreno	3973328	0,29		
48	2,4-di-idróxi-6-metil benzoato de propila	28831130	2,09	54103642	2,82
49	ácido pentadecanóico	4164943	0,30		
50	di-isobutilftalato			5667759	0,30
51	1-hexadecanol	2596281	0,19		
52	palmitato de metila	3530246	0,26	4566162	0,24
54	ácido palmítico	36214162	2,63	60506649	3,15
55	3-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)acrilaldeído	15838365	1,15	11061452	0,58
57	oleato de metila	3567890	0,26		
59	ácido esteárico	3754336	0,27	6187510	0,32
60	ácido eicosanóico	3821805	0,28	4572965	0,24
TNI	(TOTAL DE NÃO IDENTIFICADOS)	230145843	16,83	366712807	17,38

Os cromatogramas referente às soluções dos bio-óleos produzidos nos reatores B e A, obtidos por GC/qMS estão apresentados nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

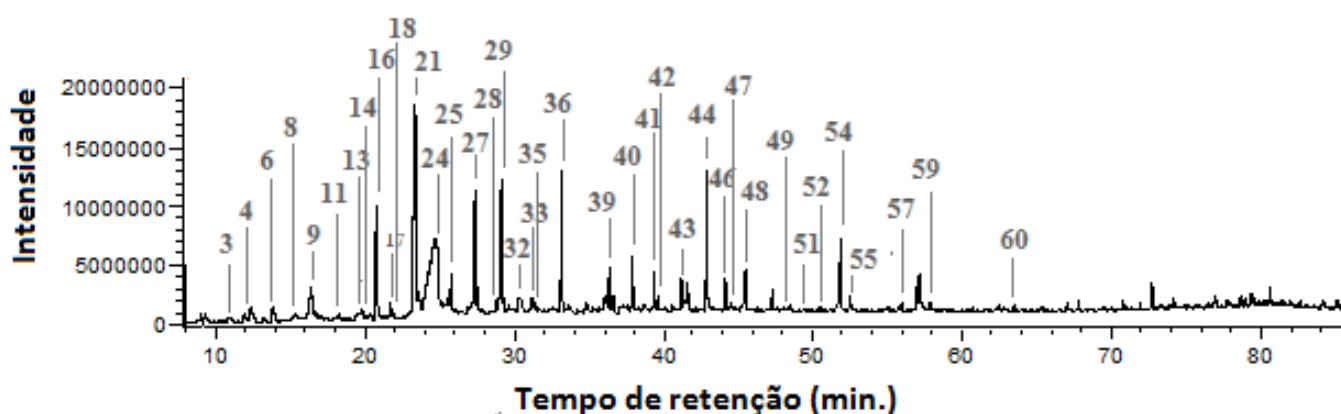


Figura 18: Cromatograma representativo da solução diclorometânica de bio-óleo obtido por pirólise de biomassa tratada, no reator B, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

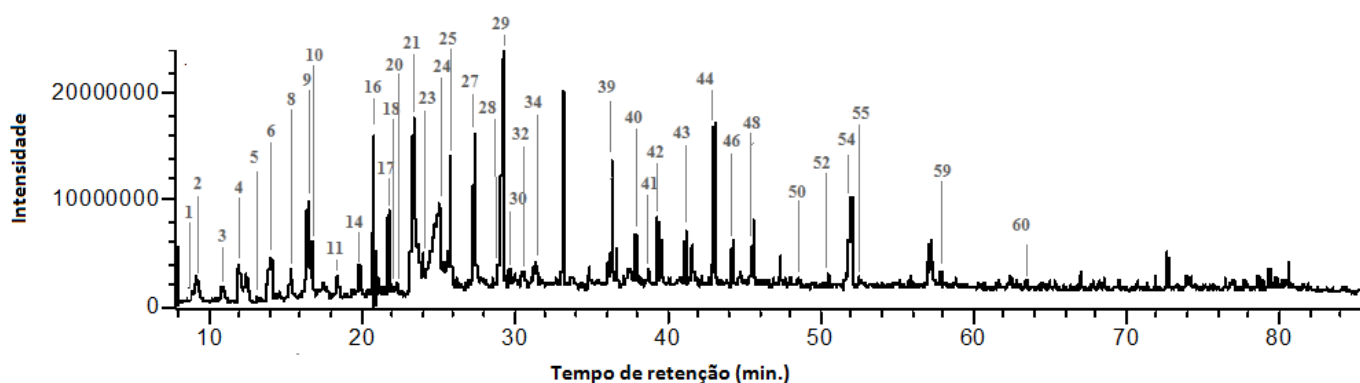


Figura 19: Cromatograma representativo da solução diclorometânica de bio-óleo obtido por pirólise de biomassa tratada, no reator A, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Tabela 8: Somatório total dos percentuais de áreas cromatográficas dos compostos tentativamente identificados nos bio-óleos, provenientes dos reatores A e B classificados por funções simples. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Funções simples	% área Reator B	% de área Reator A
ácido	3,48	3,71
alcool	0,19	0,00
aldeído	0,00	0,23
resorcinol	2,09	2,82
éster	0,52	0,24
fenol	40,60	45,87
furano	29,64	20,73
h. aromático	4,44	4,09
pirano	1,06	1,02
álcool-cetona	1,17	3,91
TNI (Total Não Identificado)	16,83	17,38

Tabela 9: Somatório total dos percentuais de áreas cromatográficas dos compostos tentativamente identificados nos bio-óleos, provenientes dos reatores A e B classificados por funções gerais. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Funções gerais	% de área Reator B	% de área Reator A
ácido	3,48	3,71
alcool	0,19	0,00
aldeído	0,00	0,23
éster	0,52	0,24
fenol	9,40	15,98
h. aromático	0,29	0,00
álcool-cetona	1,17	3,91
resorcinol-éster	2,09	2,82
h. aromático-éster	0,36	0,62
fenol-éster	24,64	24,23
furano-aldeído	0,38	1,03
furano- h. aromático	14,41	7,47
furano-cetona	0,00	0,54
fenol-aldeído-éster	4,21	2,66
fenol-cetona-éster	2,35	3,00
furano-álcool-aldeído	14,85	11,69
h. aromático-éster-éster	0,37	0,62
h. aromático-aldeído-éster	1,91	1,27
h. aromático-cetona-éster	1,51	1,58
pirano-álcool-cetona	1,06	1,02
TNI (Total Não Idetificado)	16,83	17,38

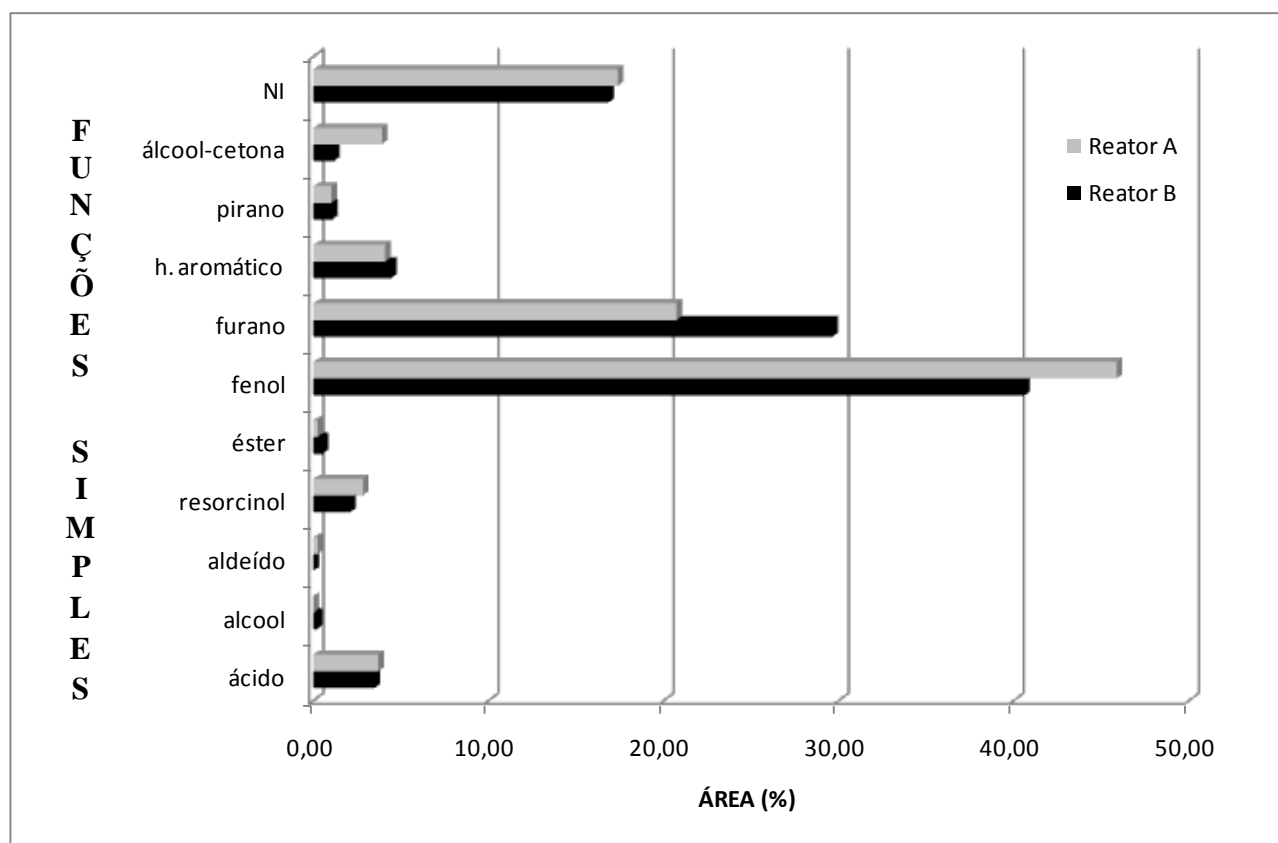


Figura 20: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de componentes de bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada nos reatores A e B, agrupando-se os mesmos por “funções simples” para fins de facilitação da interpretação dos dados.

Na Figura 20 e na Tabela 8, percebe-se a predominância da função fenólica sobre as demais funções em ambos reatores, sendo mais pronunciada no reator A, com mais de 45% do somatório de áreas percentuais cromatográficas. Dentre esses fenóis, há duas funções gerais de maior destaque: o fenol-éster, praticamente com o mesmo somatório de área percentual em ambos reatores e o fenol, sendo esse percentual maior, quando do uso do reator A (Tabela 9, Figura 21).

O reator B se destaca por produzir mais produtos derivados da função simples furano, respondendo por mais de 29%. Para esses furanos, as funções gerais de maior destaque são: o furano-álcool-aldeído, cujo percentual de área cromatográfica é maior no reator B, devido exclusivamente à produção de 5-HMF e também a função geral furano-hidrocarboneto aromático, devido exclusivamente à substância de 2,3-di-idro-benzofurano produzido também, em maior quantidade percentual, no reator B (Tabela 9, Figura 21). Embora o bio-óleo produzido no reator B apresente maior percentual de furanos e o reator A, de compostos fenólicos, a Figura 21 mostra que, em alguns casos, alguns compostos fenólicos de função mista apresentam maior percentual de área cromatográfica no bio-óleo do reator B, como é o caso dos compostos classificados como função geral fenol-aldeído-éster. De forma semelhante, as áreas cromatográficas percentuais das funções gerais furano-cetona e furano-aldeído foram

maiores para o bio-óleo do reator A, comparativamente ao bio-óleo do reator B. Entretanto, as diferenças dos percentuais de área cromatográfica são menores nestes casos.

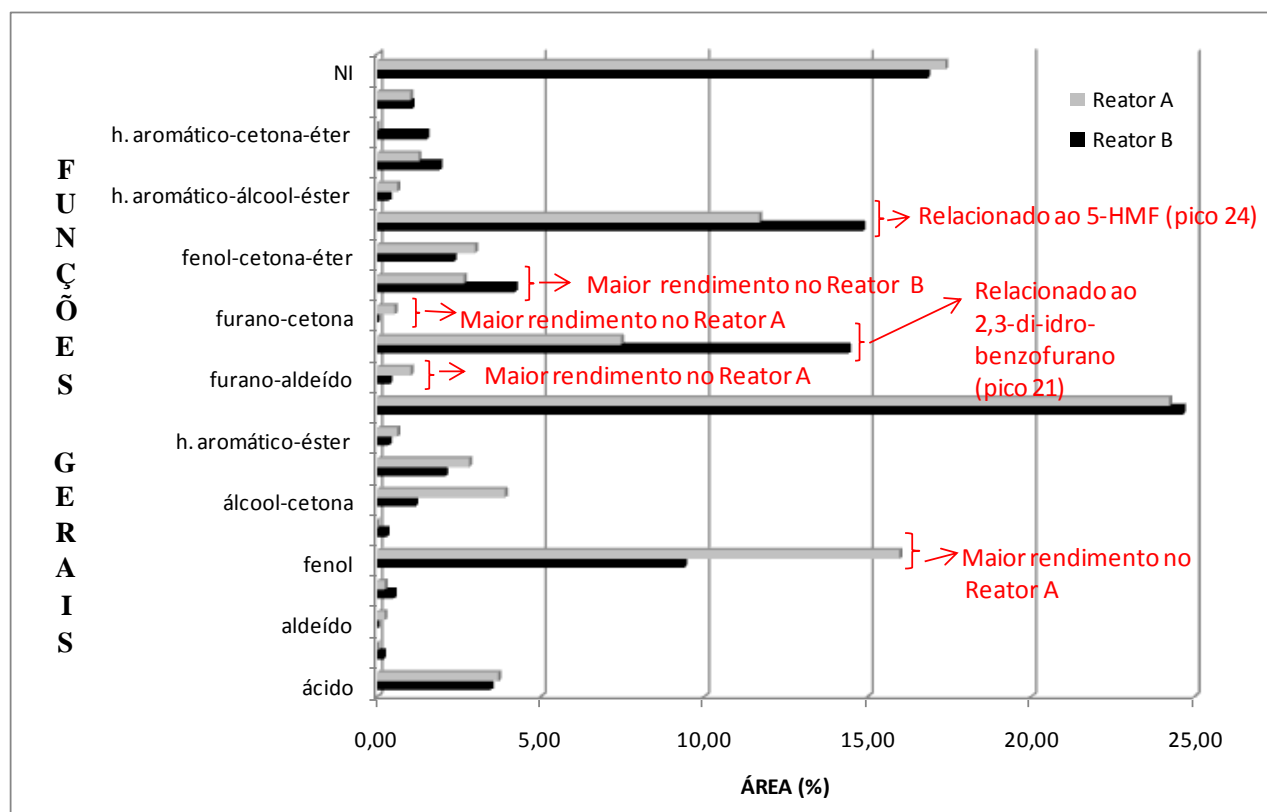


Figura 21: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de componentes de bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada nos reatores A e B, agrupando-se os mesmos por “funções gerais”. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Segundo Shen et al. (2009)^[62] há várias caminhos reacionais que podem levar à formação de levoglucosano, de hidroxialdeído, de hidroxiacetaldeído ou de 5-HMF, através da degradação da celulose no processo de pirólise. Tudo indica, entretanto, que as configurações dos reatores A e B, promoveram uma eficiente conversão da celulose em 5-HMF (pico 24) encontrado em seus respectivos bio-óleos produzidos (Tabela 7 e Figura 22). Essa substância também pode ser produzida através da degradação de hemicelulose^[62] e isso indica que a taxa de aquecimento desses reatores, promovem uma eficaz degradação de açúcares.

A primeira conversão de açúcar em 5-HMF foi realizada por Zhao et al. (2007)^[116], utilizando-se líquido iônico e haletos de metal como catalisadores: cromo (II) e cloreto de 1-alquil-3-metilimidazólio. Su et al. (2011)^[117], interessados por esse estudo pioneiro, foram capazes de melhorar a técnica empregada, acelerando a reação de despolimerização da celulose através desse sistema de líquido iônico com cloreto metálico. No entanto, Weerachanchai et al. (2012)^[118] mencionam que todos esses estudos trazem como grande

desvantagem a aplicação muito cara de líquido iônico e são, portanto, economicamente inviáveis. Lang et al. (2013)^[22], converteram uma mistura de resíduos de biomassas que continham açúcar em furfural e ácido acético, via pirólise lenta, utilizando $ZnCl_2/HZSM-5$ como catalisador. Entretanto, o furfural é sub-produto da transformação do 5-HMF^[62], ou seja, os resultados obtidos de percentual de área cromatográfica nos reatores B e A (14,85 e 11,69%, respectivamente, Tabela 7, Figura 22) superaram as expectativas iniciais deste trabalho, já que o 5-HMF é considerado como um dos doze principais produtos químicos com maior potencial em escala de produção pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos.^[40,41]

Conforme a Figura 22 e a Tabela 7, o único composto tentativamente identificado, de estrutura semelhante à do resorcinol é o 2,4-di-hidróxi 6-metilbenzoato de propila (pico 48), o qual foi produzido em ambos os reatores. Greenhalf et al. (2012)^[60], mostraram que há uma relação direta entre o fenol produzido e os compostos di-idroxi-benzeno (catecol, resorcinol e hidroquinona), os quais são formados a partir do guaiacol (Figura 4). Isso está em concordância com os resultados obtidos, onde o emprego do reator B, resultou em menos fenol (pico 4; 0,51%) e conseqüentemente, menos 2,4-di-hidróxi 6-metilbenzoato de propila (pico 48; 2,09%) do que o reator A, o qual gerou mais fenol (pico 4; 2,16%) e conseqüentemente, mais 2,4-di-hidróxi-6-metilbenzoato de propila (pico 48; 2,82%).

Kim et al. (2016)^[85] pirolisaram madeira de pinho, em pirólise do tipo intermediária, a 500 °C e tempo de residência de 72 segundos, analisando esse processo sob três diferentes temperatura de estágios de condensação de vapor. O estudo concluiu que o segundo estágio (temperaturas entre 45-50 °C e temperatura de saída do vapor de 107 °C) é mais eficiente em produzir compostos de valor agregado como glicolaldeído, ácido acético, acetol, acetato de propila, 2(5H)-furanona, 1,2-ciclopentanodieno, levoglucosano, furfural, guaiacol, homoguaiacol, e isoeugenol. Comparando esses resultados com os do presente estudo, apenas o 2(5H)-furanona e o guaiacol foram encontrados em ambos os reatores. As condições operacionais de Kim et al. (2016),^[85] favoreceram a formação de levoglucosano através da degradação da celulose ao invés do 5-HMF. No presente estudo, conforme Figura 22, sete compostos produzidos em ambos os reatores, ficaram com o percentual de área maior do que 4%: o 3-metilfenol (pico 9); o 4-etilfenol (pico 16); o 2,3-di-idro-benzofurano (pico 21); o 5-HMF (pico 24); o siringol (pico 29); o 2-metóxi-4-vinilfenol (pico 27); e o 2,6-dimetóxi-4-(1-propenil-1)fenol (pico 44). Sendo que de todos estes, apenas o 2,6-dimetóxi-4-metilfenol (pico 36) foi tentativamente identificada apenas no Reator B.

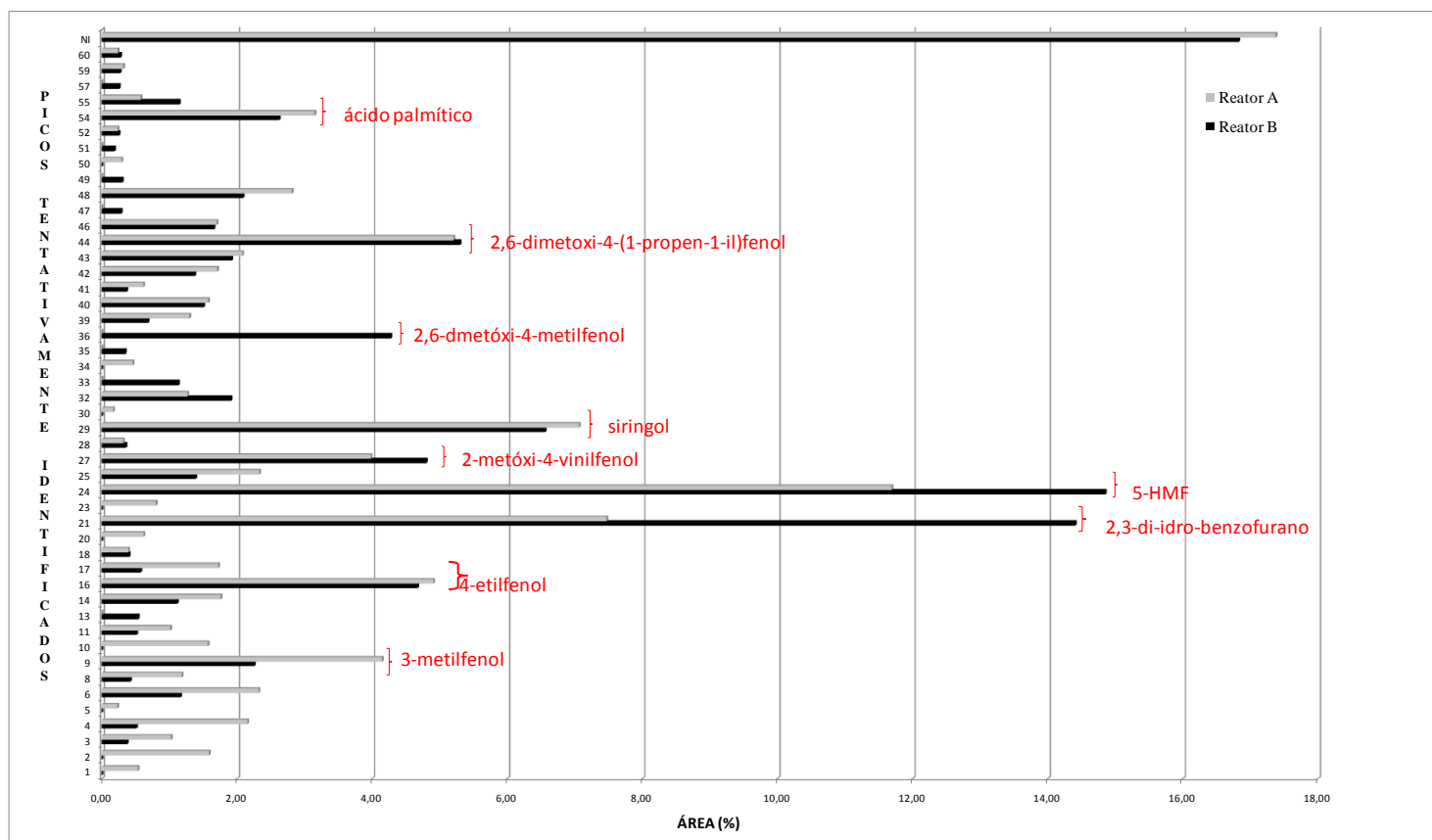


Figura 22: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médios de componentes tentativamente identificados nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada nos reatores A e B. Os números no eixo x correspondem aos compostos listados na Tabela 5. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Em relação aos compostos oxigenados de menor grau de importância para a qualidade de bio-óleo, conforme item 2.2 (álcool, aldeído, éster e álcool-cetona), a Tabela 8 mostra que seu somatório de área percentual sobre o total de compostos oxigenados é de 1,88% e 4,38% para os bio-óleos obtidos nos reatores B e A, respectivamente. Constata-se, portanto, que foi possível reduzir à metade o percentual destes compostos oxigenados indesejáveis no bio-óleo do reator B.

4.5 ETAPA 2: RESULTADOS DOS PROCESSOS DE PIRÓLISE OBTIDOS COM APLICAÇÃO DE CATALISADORES UTILIZANDO O REATOR B

4.5.1 Comparação da composição dos bio-óleos obtidos por pirólise no reator B, sem catalisador e com catalisador nano ouro

O estudo de Rajíc (2013)^[97] mostrou uma variação entre 1,00 a 2,59 % (razão massa de catalisador de nanopartículas de metais /massa de zeólita) e a aplicação 32 % (massa/massa) desse catalisador de zeólita com nanopartículas de metal, na pirólise de

biomassa de madeira de folhosas (*hardwood*). A relação entre quantidade de nanopartículas metálicas e total de biomassa foi de 0,32 a 0,83% (massa/massa). Nestas condições, houve um aumento no percentual de área cromatográfica fenólica do bio-óleo produzido por pirólise lenta. Porém, no presente estudo, foi utilizado um excesso de 2% (massa/massa) de catalisador de nanopartículas de ouro na biomassa, de maneira que sua presença fosse suficientemente abundante para a verificação de seus efeitos catalíticos, mesmo com a elevada taxa de aquecimento aplicada no processo pirolítico. Li et al. (2008)^[94] relataram que as nanopartículas, não são termodinamicamente estáveis em pirólise, devido à alta temperatura empregada, resultando na perda de sua atividade catalítica. Sendo assim, é mais apropriado que essas nanopartículas de metais sejam suportadas em uma matriz adequada (sílica, zeólita, materiais microporosos de forma geral). Assim, neste presente trabalho, mesmo que as nanopartículas de ouro tenham sido ligadas à sílica e estabilizadas por silsesquioxano iônico, não há certeza que essa estabilidade tenha sido preservada durante o processo, já que seu uso consistiu em uma tentativa preliminar de verificação de sua possível ação catalítica durante as transformações pirolíticas da biomassa tratada de bagaço de cana de açúcar.

Vinte e nove substâncias foram tentativamente identificadas na solução de bio-óleo em DCM proveniente de pirólise de bagaço de cana de açúcar catalisada por nanopartículas de ouro. A Tabela 10 apresenta os compostos tentativamente identificados no bio-óleo proveniente da CP com nanopartículas de ouro, em contraste com aqueles do bio-óleo de pirólise não catalítica; dados que foram empregados para confecção das Figuras 24, 25 e 26 e também Tabelas 11 e 12.

Tabela 10: Compostos tentativamente identificados nas soluções de bio-óleo de bagaço de cana de açúcar proveniente de pirólise catalítica com nanopartículas de ouro em comparação aos compostos do bio-óleo obtido de pirólise não-catalítica. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Pico	Substância Tentativamente Identificadas	Reator B		Nanopartículas de ouro	
		Méd.	% Área	Méd.	% Área
2	2-hidróxi-2-ciclopentenona-2			11289672	0,87
3	5-metil-2-furanocarboxaldeído	5211912	0,38		
4	fenol	7062682	0,51		
6	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1	16074169	1,17	6883668	0,53
8	2-metilfenol	5837104	0,42		
9	3-metilfenol	31124682	2,26		
11	3-hidróxi-2-metil-4H-piranona-4	7140769	0,52		
13	3,5-di-idróxi-6-metil-2,3-di-idro-4H-piranona-4	7424876	0,54		
14	2,4-dimetilfenol	15447843	1,12		
16	4-etilfenol	64445088	4,68	43086718	3,33
17	2-metóxi-5-metilfenol	7950046	0,58	5699235	0,44
18	3,4-dimetilfenol	5593516	0,41		
21	2,3-di-idro-benzofurano	19860653	14,41	18392606	14,23
24	5-hidroximetilfurfural	204.726.1	14,85	224.979.7	17,41

25	4-etil-guaiacol	19145293	1,39	7030026	0,54
27	2-metóxi-4-vinilfenol	66200015	4,80	64710231	5,01
28	acetato de 4-alilfenila	4944053	0,36	5299911	0,41
29	siringol	90437130	6,56	84102763	6,51
32	2,3-dimetoxibenzaldeído	26379747	1,91	19635410	1,52
33	vanilina	15665096	1,14	21234281	1,64
35	2-alil-6-metóxfenol	4786578	0,35		
36	2,6-dimetóxi-4-metilfenol	58940557	4,28	57770956	4,47
37	acetovanilona			9814297	0,76
39	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)propanona-2	9461552	0,69	13039169	1,01
40	1-(3,4-dimetoxifenil)etanona	20791875	1,51	20821997	1,61
41	3,4-dimetoxibenzoato de metila	5117647	0,37	8239230	0,64
42	4-alil-siringol	18984551	1,38	17006882	1,32
43	4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzaldeído	26510516	1,92	29419627	2,28
44	2,6-dimetóxi-4-(1-propen-1-il)fenol	73096894	5,30	64134014	4,96
46	acetosiringona	22915797	1,66	23061452	1,78
47	fenantreno	3973328	0,29		
48	2,4-di-idróxi-6-metil benzoato de propila	28831130	2,09	27231622	2,11
49	ácido pentadecanóico	4164943	0,30	2890068	0,22
51	1-hexadecanol	2596281	0,19		
52	palmitato de metila	3530246	0,26		
54	ácido palmítico	36214162	2,63	67330901	5,21
55	3-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)acrilaldeído	15838365	1,15	15449358	1,20
56	pireno			2514220	0,19
57	oleato de metila	3567890	0,26		
58	ácido 9-esteárico			16507172	1,28
59	ácido esteárico	3754336	0,27	4243237	0,33
60	ácido eicosanóico	3821805	0,28	3489304	0,27
TNI	(Total Não Identificado)	23014584	16,83	23130353	17,90

O cromatograma referente ao bio-óleo obtido por CP que empregou nanopartículas de ouro é mostrado na Figura 23.

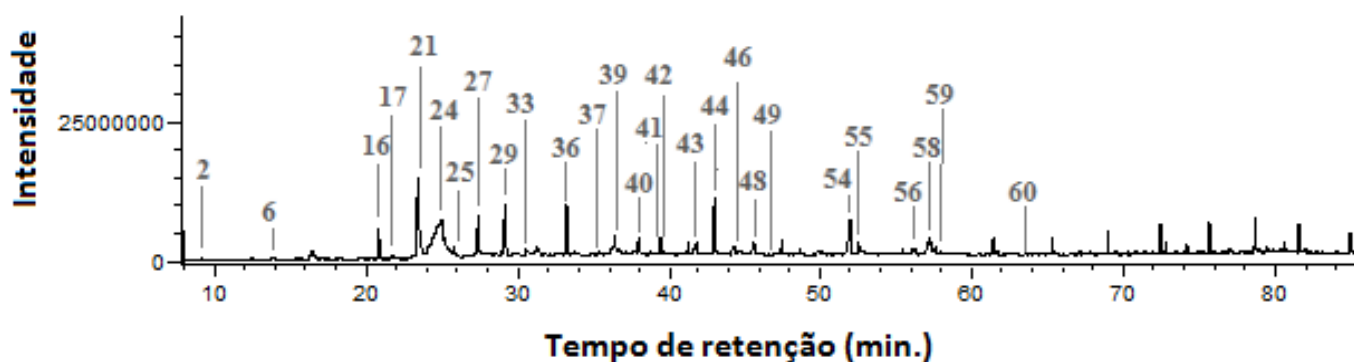


Figura 23: Cromatograma representativo da solução diclorometânica de bio-óleo obtido por pirólise catalítica de biomassa tratada com catalisador de nanopartículas de ouro, no reator B, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Tabela 11: Somatório total dos percentuais de áreas cromatográficas dos compostos tentativamente identificados pertencentes a funções simples nos bio-óleos provenientes de pirólise com e sem catalisador partícula de nanopartículas de ouro. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Funções simples	% de área Reator B	% de área Nanopartículas de ouro
ácido	3,48	7,31
álcool	0,19	0,00
álcool-cetona	1,17	1,40
resorcinol	2,09	2,11
éster	0,52	0,00
fenol	40,60	35,25
furano	29,64	31,64
h. aromático	4,44	4,37
pirano	1,06	0,00
TNI (Total Não Identificado)	16,83	17,9

Tabela 12: Somatório total dos compostos tentativamente identificados em funções gerais dos bio-óleos provenientes de pirólise com e sem catalisador partícula de nanopartículas de ouro. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Funções gerais	% de área Reator B	% de área Nanopartículas de ouro
ácido	3,48	7,31
álcool	0,19	0,00
éster	0,52	0,00
fenol	9,40	3,33
h. aromático	0,29	0,60
álcool-cetona	1,17	1,40
resorcinol-éster	2,09	2,11
fenol-éster	24,64	23,25
furano-aldeído	0,38	0,00
furano-h. aromático	14,41	14,23
h. aromático-éster	0,36	0,00
fenol-aldeído-éster	4,21	5,12
fenol-cetona-éster	2,35	3,55
furano-álcool-aldeído	14,85	17,41
h. aromático-éster-éster	0,37	0,64
h. aromático-aldeído-éster	1,91	1,52
h. aromático-cetona-éster	1,51	1,61
pirano-álcool-cetona	1,06	0,00
TNI (Total Não Identificado)	16,83	17,9

Conforme Figura 24 e Tabela 11, percebe-se que não houve praticamente nenhuma alteração de área percentual cromatográfica quando da aplicação do catalisador de nanopartículas de ouro, no que diz respeito às seguintes funções simples de valor agregado, hidrocarbonetos aromáticos, enquanto que, os compostos que contém o anel pirano não foram mais detectados no bio-óleo proveniente da CP com nanopartículas de ouro e a área cromatográfica referente aos compostos fenólicos diminuiu.

Detalhando o estudo dos fenóis de função simples em termos de funções gerais, conforme Figura 25 e Tabela 12, percebe-se que a aplicação de catalisador aumentou o percentual de área cromatográfica dos compostos pertencentes às funções gerais: fenol-

cetona-éter e fenol-aldeído-éter. Entretanto, diminuiu o percentual de compostos pertencentes às funções gerais: fenol e fenol-éter.

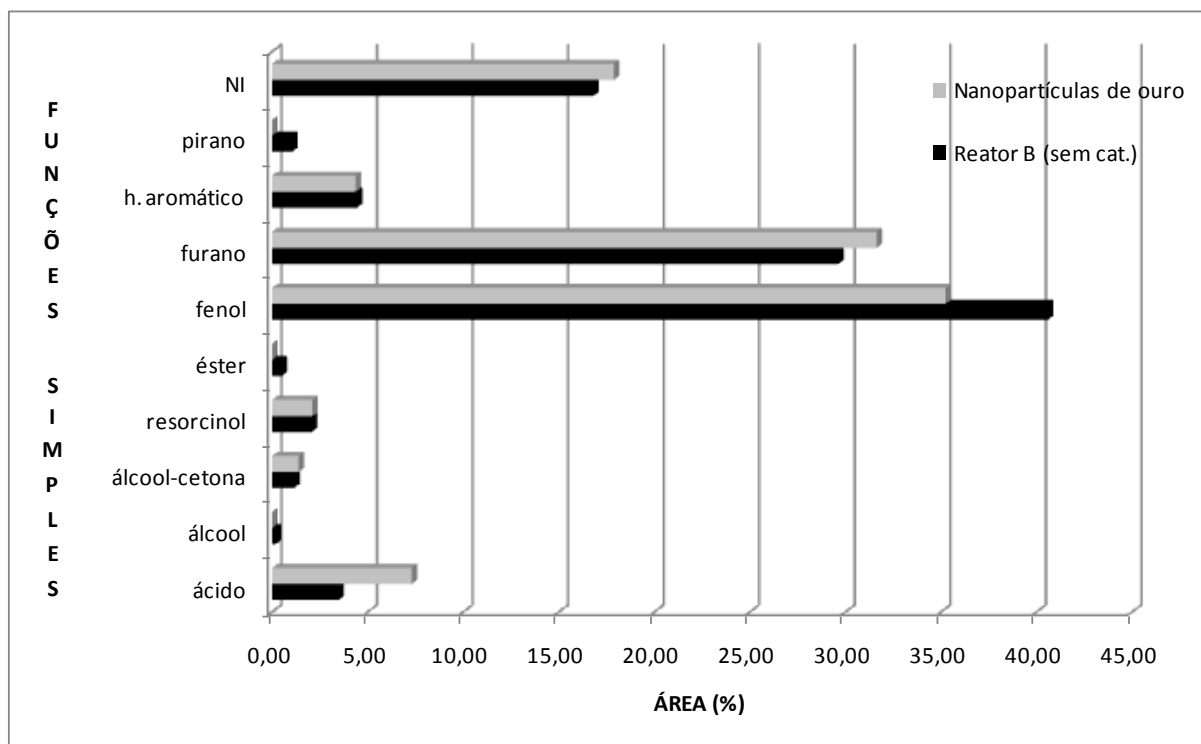


Figura 24: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de compostos tentativamente identificados nos bio-óleos, designados pelas funções simples, e obtidos por pirólises de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisador de nanopartículas de ouro. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Assim, a presença de catalisador de nanopartículas de ouro trouxe como legado, o aumento em quase 3% a formação do produto agregado 5-HMF (pico 24 na Tabela 10). Porém, implicou na eliminação de várias substâncias com áreas percentuais menores do que 3,0%, no caso os picos 3, 4, 8, 9, 11, 13, 14, 18, 35, 47, 51, 52 e 57 (Figura 26). Dentre esses, a maioria possui função simples fenol, como os picos 4, 8, 9, 14, 18 e 35 (Tabela 10).

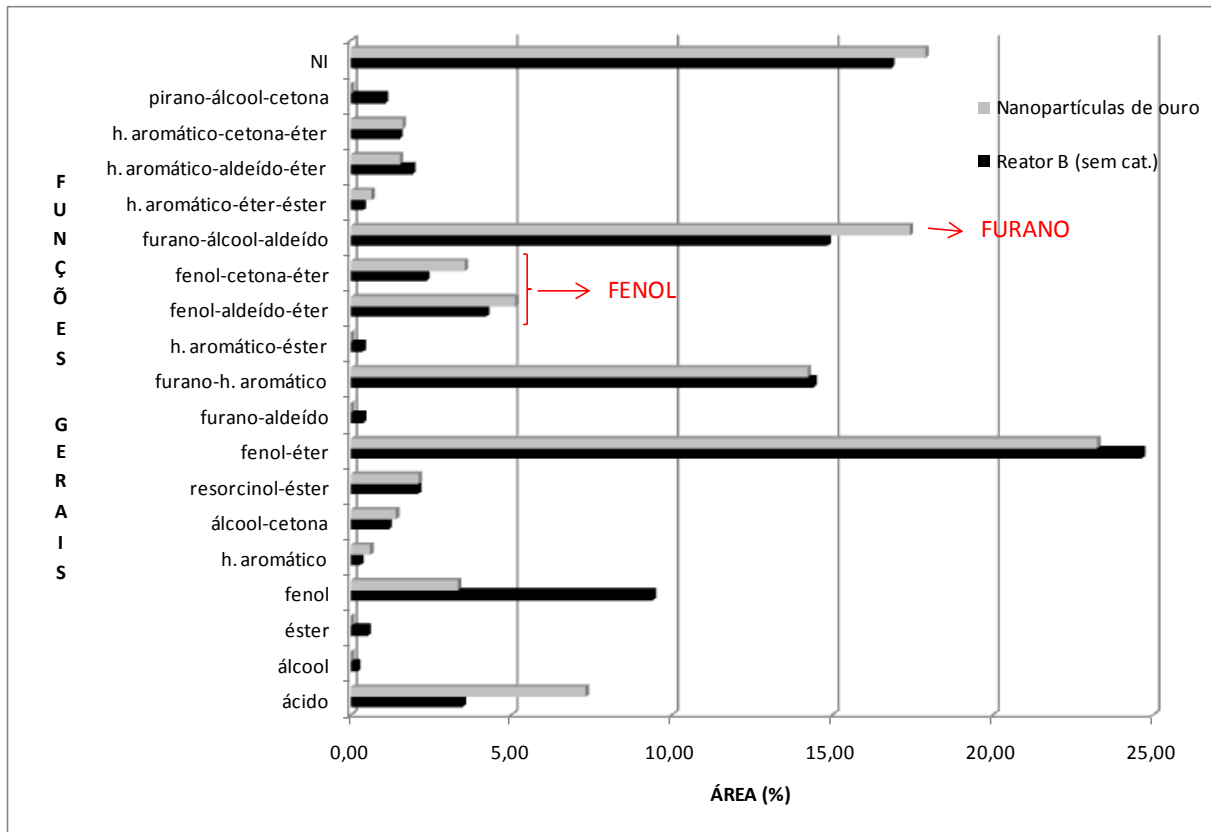


Figura 25: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de compostos tentativamente identificados, pertencentes às funções gerais, presentes nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisador de nanopartículas de ouro. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

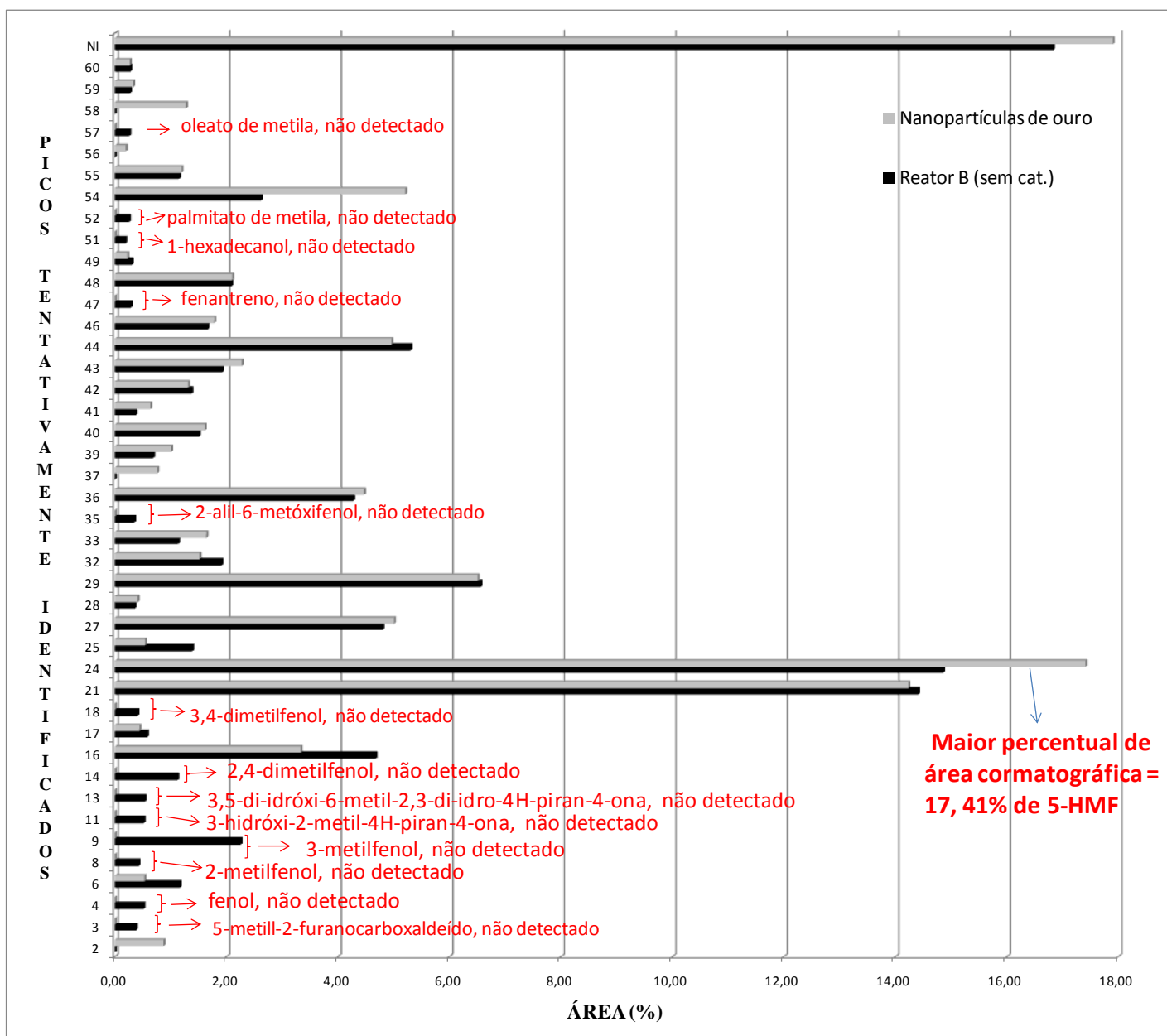


Figura 26: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de compostos tentativamente identificados nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisador de nanopartículas de ouro. Os números no eixo x correspondem aos compostos listados na Tabela 5. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

4.5.2 Comparação da composição dos bio-óleos obtidos por pirólise no reator B, sem catalisador e com óxidos como catalisador

A Tabela 13 apresenta 33 e 22 compostos tentativamente identificados nas soluções de bio-óleos de bagaço de cana de açúcar em DCM, provenientes de pirólises catalisadas por óxido de cálcio e óxido de zinco, respectivamente. Os dados desta tabela foram empregados para confecção das Figuras 29, 30 e 31 e Tabelas 14 e 15.

Tabela 13: Áreas cromatográficas médias e percentuais de áreas de compostos tentativamente identificados nas soluções de bio-óleos de bagaço de cana de açúcar, provenientes de pirólise catalítica com óxidos em comparação aos compostos do bio-óleo obtido de pirólise não-catalítica. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Pi co	Substâncias Tentativamente Identificadas	Reator B		CaO		ZnO	
		Méd. Areas		Méd. Areas	% Área	Méd. Areas	% Área
2	2-hidróxi-2-ciclopentenona-2			12734463	0,97		
3	5-metil-2-furanocarboxaldeído	5211912	0,38				
4	fenol	7062682	0,51	9576353	0,73		
5	1-formil-5-etilciclopenteno			2961346	0,23	3069265	0,37
6	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1	16074169	1,17	21485610	1,64	4635752	0,56
8	2-metilfenol	5837104	0,42	9868720	0,75		
9	3-metilfenol	31124682	2,26	34536190	2,64		
10	guaiacol			5028537	0,38		
11	3-hidróxi-2-metil-4H-piranona-4	7140769	0,52	8402393	0,64		
13	3,5-di-idróxi-6-metil-2,3-di-idro-4H-piranona-4	7424876	0,54				
14	2,4-dimetilfenol	15447843	1,12	8037102	0,61		
16	4-etilfenol	64445088	4,68	102787278	7,86	3069871	3,71
17	2-metóxi-5-metilfenol	7950046	0,58	6018832	0,46		
18	3,4-dimetilfenol	5593516	0,41				
21	2,3-di-idro-benzofurano	198606534	14,41	170112023	13,01	1725797	20,87
24	5-hidroximetilfurfural	204.726.11	14,85	144211316	11,03	114.111.	13,80
25	4-etil-guaiacol	19145293	1,39	22150857	1,69	1330680	1,61
27	2-metóxi-4-vinilfenol	66200015	4,80	94492077	7,23	4838312	5,85
28	acetato de 4-alilfenila	4944053	0,36	8106851	0,62		
29	siringol	90437130	6,56	91643794	7,01	5622754	6,80
32	2,3-dimetoxibenzaldeído	26379747	1,91	24927053	1,91	2172509	2,63
33	vanilina	15665096	1,14	23457055	1,79		
35	2-alil-6-metóxi-4-metilfenol	4786578	0,35				
36	2,6-dimetóxi-4-metilfenol	58940557	4,28	69154041	5,29	5771244	6,98
38	2-naftol			14588388	1,12		
39	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)propanona-2	9461552	0,69	20782960	1,59	7056350	0,85
40	1-(3,4-dimetoxifenil)etanona	20791875	1,51	28331789	2,17	1639562	1,98
41	3,4-dimetoxibenzoato de metila	5117647	0,37	7639050	0,58	6912871	0,84
42	4-alil-siringol	18984551	1,38	17421682	1,33	1135483	1,37
43	4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzaldeído	26510516	1,92	19421207	1,49	1744010	2,11
44	2,6-dimetoxi-4-(1-propen-1-il)fenol	73096894	5,30	72175830	5,52		
45	4-fenilfenol			3597831	0,28	4118853	0,50
46	acetosiringona	22915797	1,66	23035163	1,76	1364354	1,65
47	fenantreno	3973328	0,29				
48	2,4-di-idróxi-6-metil benzoato de propila	28831130	2,09	25211156	1,93	1657642	2,00
49	ácido pentadecanóico	4164943	0,30				
51	1-hexadecanol	2596281	0,19				
52	palmitato de metila	3530246	0,26				
53	2-hidroxifluoreno			3516199	0,27	4247489	0,51
54	ácido palmítico	36214162	2,63	35886959	2,74	3140173	3,80
55	3-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)acrilaldeído	15838365	1,15	12178608	0,93	7987934	0,97
57	oleato de metila	3567890	0,26				
58	ácido 9-esteárico			18539327	1,42	1698821	2,05
59	ácido esteárico	3754336	0,27				
60	ácido eicosanóico	3821805	0,28			3325351	0,40
	TNI (Total Não Identificado)	230145843	16,83	135454633	10,36	1469672	17,77

Os cromatogramas referentes aos bio-óleos resultantes de pirólises catalisadas por óxido de cálcio e óxido de zinco, estão representados nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

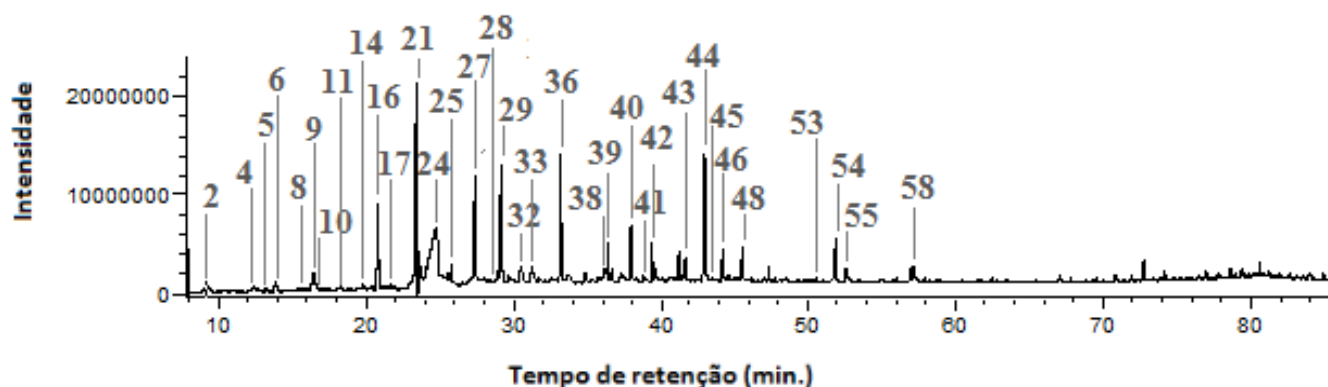


Figura 27: Cromatograma representativo da solução diclorometânica de bio-óleo obtido por pirólise catalítica de bagaço de biomassa tratada, com catalisador óxido de cálcio, no reator B, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

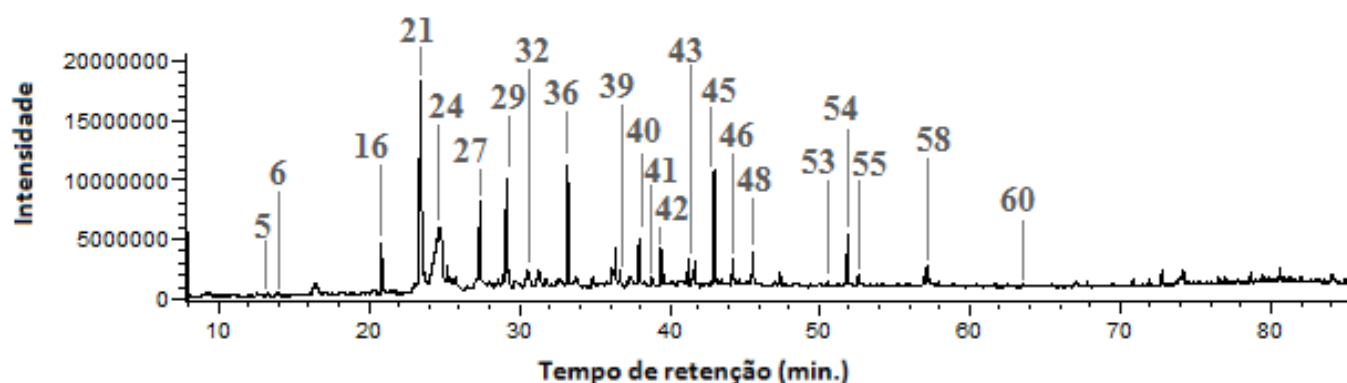


Figura 28: Cromatograma representativo da solução diclorometânica de bio-óleo obtido por pirólise catalítica de bagaço de biomassa tratada, com catalisador óxido de zinco, no reator B, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Tabela 14: Somatório total dos percentuais de áreas cromatográficas dos compostos tentativamente identificados pertencentes às funções simples nos bio-óleos provenientes de pirólise de bagaço de cana de açúcar, com e sem catalisadores óxidos. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Funções simples	% área Reator B	% área CaO	% área ZnO
ácido	3,48	4,16	6,25
alcool	0,19	0,00	0,00
álcool-cetona	1,17	2,61	0,56
aldeído	0,00	0,23	0,37
resorcinol	2,09	1,93	2,00
éster	0,52	0,00	0,00
fenol	40,60	50,73	32,91
furano	29,64	24,04	34,67

hidrocarboneto aromático	4,44	5,28	5,45
pirano	1,06	0,64	0,00
TNI (Total Não identificado)	16,83	10,36	17,77

Tabela 15: Somatório total dos percentuais de áreas cromatográficas dos compostos tentativamente identificados pertencentes às funções gerais dos bio-óleos provenientes de pirólise de bagaço de cana de açúcar, com e sem catalisadores óxidos. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Funções Gerais	% área Reator B	% área CaO	% área ZnO
ácido	3,48	4,16	6,25
alcool	0,19	0,00	0,00
aldeído	0,00	0,23	0,37
éster	0,52	0,00	0,00
fenol	9,40	14,26	4,72
hidrocarboneto aromático	0,29	0,00	0,00
resorcinol-éster	2,09	1,93	2,00
álcool-cetona	1,17	2,61	0,56
fenol-éter	24,64	28,91	22,61
furano-aldeído	0,38	0,00	0,00
furano- hidrocar. aromático	14,41	13,01	20,87
hidrocar. aromático-éster	0,36	0,62	0,00
fenol-aldeído-éter	4,21	4,21	3,08
fenol-cetona-éter	2,35	3,35	2,50
furano-álcool-aldeído	14,85	11,03	13,80
hidrocar. aromático-éter-éster	0,37	0,58	0,84
hidrocar. aromático-aldeído-éter	1,91	1,91	2,63
hidrocar. aromático-cetona-éter	1,51	2,17	1,98
pirano-álcool-cetona	1,06	0,64	0,00
TNI (Total não identificado)	16,83	10,36	17,77

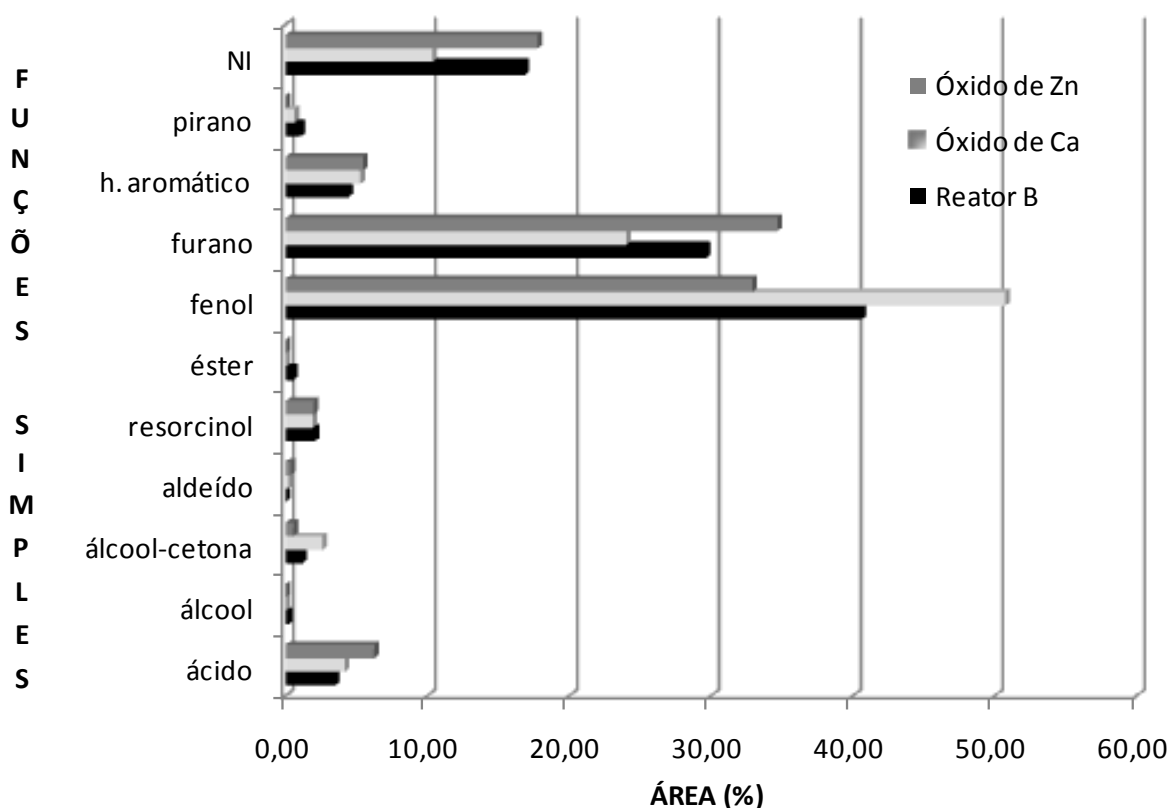


Figura 29: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias dos compostos tentativamente identificados pertencentes às funções simples, nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisadores de óxido de zinco e óxido de cálcio. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

A Figura 29 mostra que houve um aumento no percentual de área cromatográfica relativa aos compostos fenólicos (função simples fenol) no bio-óleo obtido com o uso do catalisador óxido de cálcio, passando de 40,60 para 50,73% (Tabela 14). Esses compostos são representados predominantemente pelas funções gerais fenol e fenol-éter, conforme mostra a Figura 30 e Tabela 15. Porém, conforme Figura 29, o óxido de zinco diminuiu em torno de 7,5% a área fenólica, passando de 40,60 para 32,91%. Por outro lado, os compostos pertencentes à função simples furano tiveram um aumento percentual de área em torno de 5%, passando de 29,64 para 34,67% (Tabela 14). Os únicos compostos fenólicos de maior percentual de área cromatográfica produzidos através da aplicação do ZnO foram o 2,6-dimetóxi-4-metilfenol (pico 36) e o siringol (pico 29), conforme Figura 31.

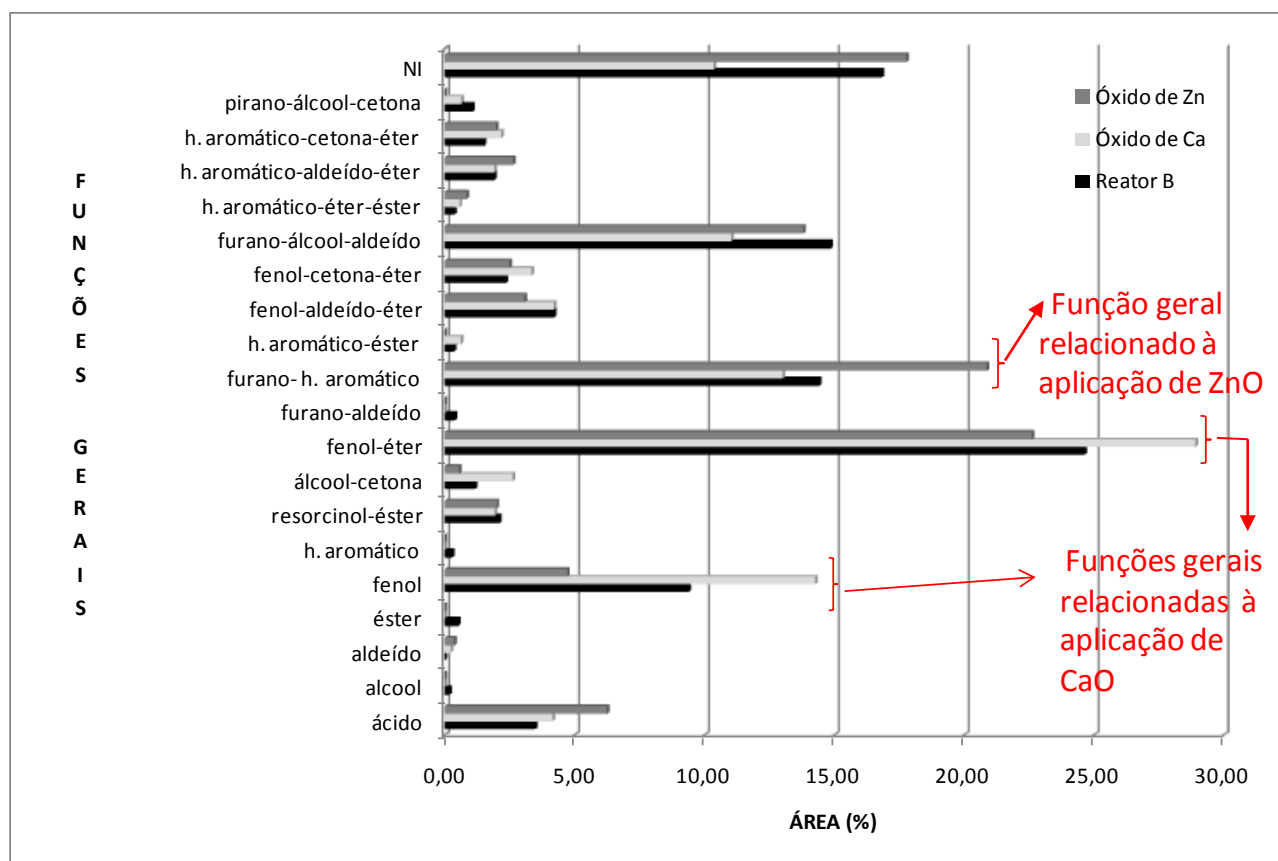


Figura 30: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias dos compostos tentativamente identificados pertencentes às funções gerais, nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisadores de óxido de zinco e óxido de cálcio. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

No estudo de Case et al. (2014)^[20], empregou-se serragem de pinho *in situ* com catalisador óxido de cálcio, em reator de leito fluidizado a 500 °C, foram obtidos, em maior concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$), os seguintes compostos fenólicos : o fenol (de 6105 para 32610 $\mu\text{g g}^{-1}$), o 2,4-dimetilfenol (de 2414 para 14867 $\mu\text{g g}^{-1}$), o 4-etilfenol (de 2359 para 11705 $\mu\text{g g}^{-1}$), o 2,3,5-trimetilfenol (de não identificado para 4748 $\mu\text{g g}^{-1}$), o *o*-cresol (de 2797 para 16291 $\mu\text{g g}^{-1}$), o *p*-cresol (de 3114 para 16487 $\mu\text{g g}^{-1}$), o *m*-cresol (de 7610 para 23656 $\mu\text{g g}^{-1}$) e o naftaleno (de não identificado para 3143 $\mu\text{g g}^{-1}$)

Alguns desses compostos fenólicos encontrados por Case et al. (2014),^[20] também foram tentativamente identificados no atual estudo, contudo não foram observadas variações significativas nos percentuais de área cromatográfica dos mesmos, devido ao uso de óxido de cálcio: o fenol (de 0,51 para 0,73%, pico 4); o 2,4-dimetilfenol (de 1,12 para 0,61%, pico 14) e o 3-metilfenol (de 2,26 para 2,64%, pico 9). Os compostos fenólicos de maior percentual de área cromatográfica, provenientes do bio-óleo da pirólise de bagaço de cana de açúcar em presença de óxido de cálcio foram: 4-etilfenol (pico 16), que passou de 4,68 para 7,86% e o 2-metóxi-4-vinilfenol (pico 27), que passou de 4,80 para 7,23% (Figura 31, Tabela 13).

Case et al. (2014)^[20], também descreveram que houve um significativo aumento na concentração de compostos derivados de ciclocetonas e mesma conclusão consta no trabalho de Lu et al. (2010)^[96], os quais empregaram biomassa de madeira tipo *choupo* em pirólise, *ex situ*, utilizando nanopartículas de óxido de cálcio como catalisador. Porém, no presente trabalho, a área cromatográfica percentual das ciclocetonas passou por um discreto aumento, correspondente ao somatório dos percentuais de áreas cromatográficas das substâncias: o 2-hidróxi-2-ciclopentenona-2 (pico 2) e o 2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1 (pico 6), conforme Figura 31 e Tabela 13. Assim, embora sendo o mesmo catalisador empregado nos estudos de Case et al. (2014)^[20] e de Lu et al. (2010)^[96] e também do atual estudo, verifica-se que parâmetros operacionais de processo (biomassa, granulometria, etc) podem resultar em bio-óleos com diferentes composições químicas, conforme o item 2.3.5. Porém, todos esses estudos, apontam algumas tendências, como aumento da área de fenóis e também de ciclocetonas.

No que diz respeito aos compostos que contêm o anel furano, merece destaque o aumento percentual de área cromatográfica de 2,3-di-idro-benzofurano (pico 21) de 14,41 para 20,87% (Figura 31, Tabela 13), quando do uso do catalisador óxido de zinco. Este aumento percentual foi o responsável pelo aumento percentual de área cromatográfica da função geral furano-hidrocarboneto aromático (Figura 30). Ambos os óxidos inibiram a produção do 5-HMF (pico 24, Tabela 13, Figura 31).

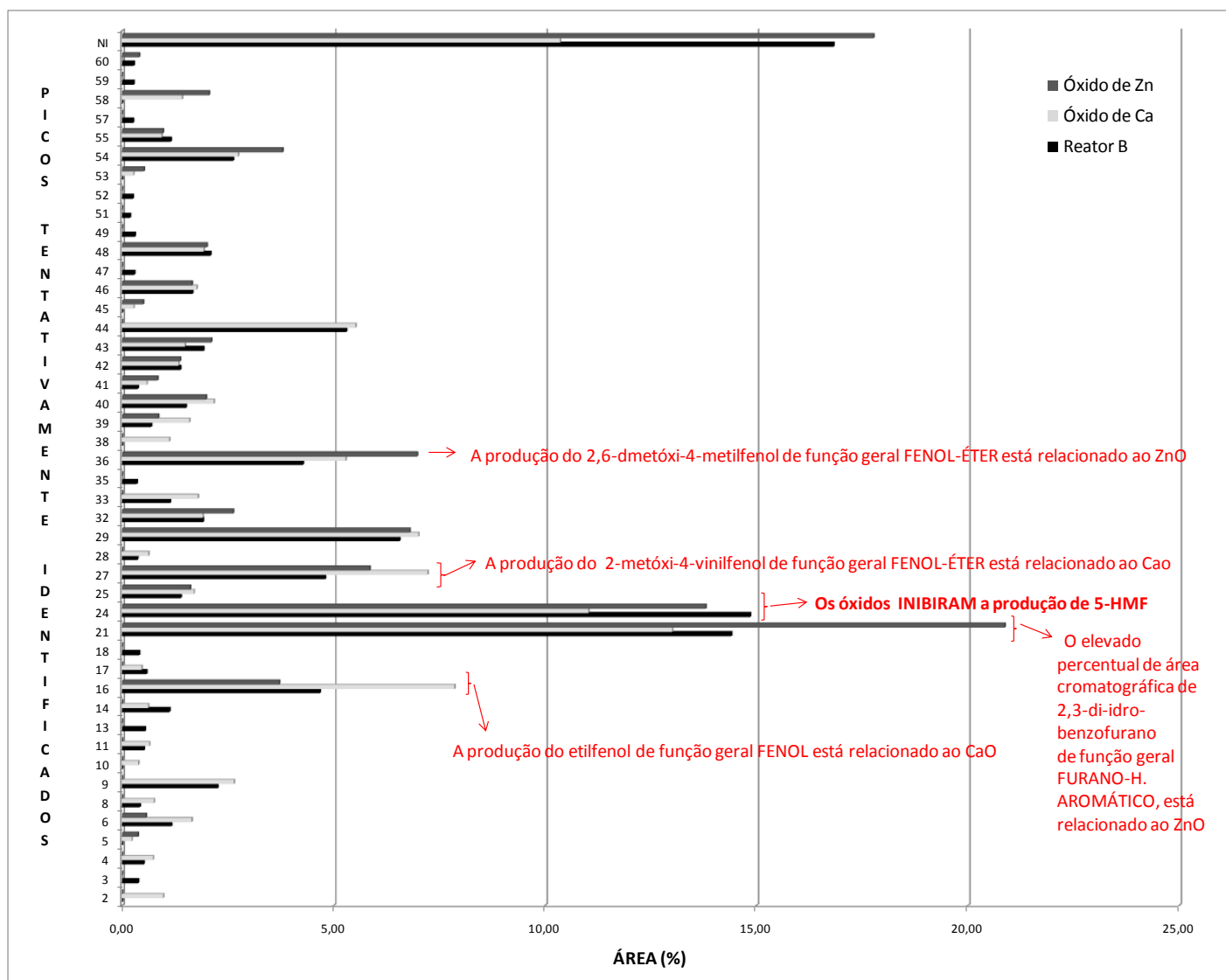


Figura 31: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de compostos tentativamente identificados nos bio-óleos, obtidos por pirólises de bagaço de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisadores de óxido de zinco e óxido de cálcio. Os números no eixo x correspondem aos compostos na Tabela 5. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

4.5.3 Comparação da composição dos bio-óleos obtidos por pirólise no reator B, sem catalisador e com cloretos como catalisador

Foram tentativamente identificados 34 e 37 compostos nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada catalisada pelos cloretos de cobre e de níquel, respectivamente, conforme Tabela 16. Os dados desta tabela foram empregados para confecção das Figuras 34,35 e 36 e das Tabelas 17 e 18.

Tabela 16: Compostos tentativamente identificados nas soluções de bio-óleo de bagaço de cana de açúcar, proveniente de pirólise catalítica com cloretos em comparação aos compostos

do bio-óleo obtido de pirólise não-catalítica. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Pico	Substâncias Tentativamente Identificadas	Reator B		CuCl ₂		NiCl ₂	
		Méd. Areas	% Área	Méd. Areas	% Área	Méd. Areas	% Área
1	2(5H)-furanona			10268303	1,00	9452926	1,15
2	2-hidróxi-2-ciclopentenona-2			31303014	3,06	39721033	4,85
3	5-metil-2-furanocarboxaldeído	5211912	0,38	32362390	3,16	19719980	2,41
4	fenol	7062682	0,51	52421139	5,12	42990196	5,25
6	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1	16074169	1,17	8714031	0,85		
7	3-metil-1,2-ciclopentanodiona			26165358	2,56	26410330	3,22
8	2-metilfenol	5837104	0,42	12476437	1,22	15957826	1,95
9	3-metilfenol	31124682	2,26	77955778	7,62	57488484	7,02
10	guaiacol			18043515	1,76	14070915	1,72
11	3-hidróxi-2-metil-4H-piranona-4	7140769	0,52	17325370	1,69	9699865	1,18
12	2-etilfenol					3747756	0,46
13	3,5-di-idróxi-6-metil-2,3-di-idro-4H-piranona-4	7424876	0,54				
14	2,4-dimetilfenol	15447843	1,12	10535987	1,03	8282235	1,01
15	2-metóxi-4-metilfenol					2481820	0,30
16	4-etilfenol	64445088	4,68	87847293	8,59	85570703	10,44
17	2-metóxi-5-metilfenol	7950046	0,58	12594818	1,23	14892256	1,82
18	3,4-dimetilfenol	5593516	0,41				
19	3,5-di-idróxi-2-metil-4H-piranona-4			35263303	3,45		
21	2,3-di-idro-benzofurano	198606534	14,41	21143327	2,07	21444976	2,62
22	3-isopropilfenol			5460712	0,53	5078010	0,62
23	4-isopropilfenol			13072514	1,28		
24	5-hidroxi-metilfurfural	204.726.117	14,85	93.307.595	9,12	61.383.468	7,49
25	4-etil-guaiacol	19145293	1,39	18239640	1,78	17543908	2,14
26	5-formil-2-furfuril-acetato de metila					22181645	2,71
27	2-metóxi-4-vinilfenol	66200015	4,80	21331860	2,09		
28	acetato de 4-alilfenila	4944053	0,36				
29	siringol	90437130	6,56	27094200	2,65	46439743	5,67
30	eugenol					2696140	0,33
31	2-metóxi-4-propilfenol					2551316	0,31
32	2,3-dimetoxibenzaldeído	26379747	1,91	13957390	1,36	20220962	2,47
33	vanilina	15665096	1,14	10071993	0,98	16017436	1,95
34	3-alil-2-metóxi-4-fenol						
35	2-alil-6-metóxi-4-fenol	4786578	0,35				
36	2,6-dimetóxi-4-metilfenol	58940557	4,28			18220436	2,22
37	acetovanilona			9028036	0,88	9264831	1,13
39	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)propanona-2	9461552	0,69	12786076	1,25	6132237	0,75
40	1-(3,4-dimetoxifenil)etanona	20791875	1,51			3634581	0,44
41	3,4-dimetoxibenzoato de metila	5117647	0,37				
42	4-alil-siringol	18984551	1,38	3887448	0,38	9264243	1,13
43	4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzaldeído	26510516	1,92	24013202	2,35	20055449	2,45
44	2,6-dimetoxi-4-(1-propen-1-il)fenol	73096894	5,30			16328782	1,99
45	4-fenilfenol			7611992	0,74	3400689	0,42
46	acetosiringona	22915797	1,66	13964853	1,36	18984111	2,32
47	fenantreno	3973328	0,29				
48	2,4-di-idróxi-6-metil benzoato de propila	28831130	2,09				
49	ácido pentadecanóico	4164943	0,30				
51	1-hexadecanol	2596281	0,19				
52	palmitato de metila	3530246	0,26				
53	2-hidroxi-fluoreno			3155996	0,31		
54	ácido palmítico	36214162	2,63	60209315	5,89	39355326	4,80
55	3-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)acrilaldeído	15838365	1,15			10768775	1,31
57	oleato de metila	3567890	0,26				

58	ácido 9-esteárico			26644937	2,60	19491988	2,38
59	ácido esteárico	3754336	0,27	4661261	0,46	2304618	0,28
60	ácido eicosanóico	3821805	0,28	5687894	0,56	4206692	0,51
TNI	(Total Não Identificado)	230145843	16,83	194441200	19,01	71983802	8,79

Os cromatogramas referentes aos bio-óleos de bagaço de cana de açúcar obtidos por pirólises catalisadas por cloreto de cobre e cloreto de níquel, estão representados nas Figuras 32 e 33, respectivamente.

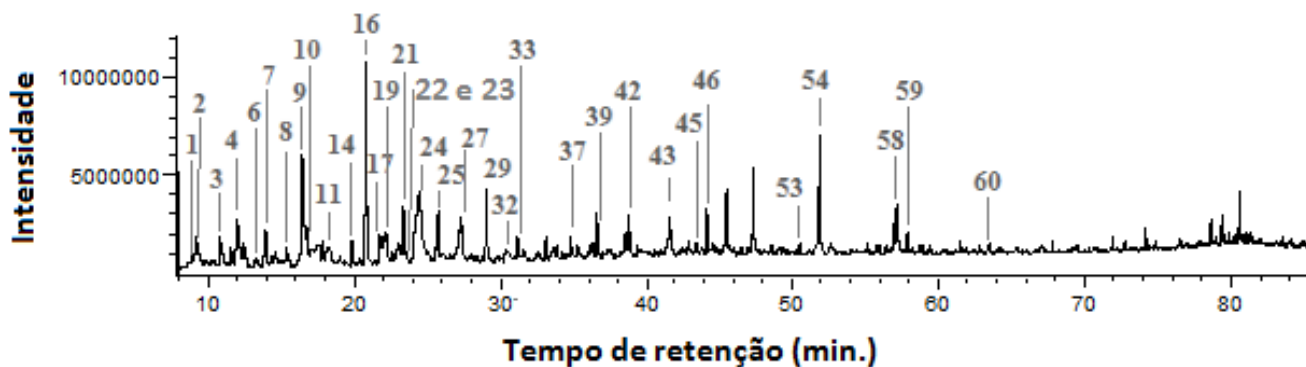


Figura 32: Cromatograma representativo da solução diclorometânica de bio-óleo obtido por pirólise catalítica de biomassa tratada, com catalisador cloreto de cobre, no reator B, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

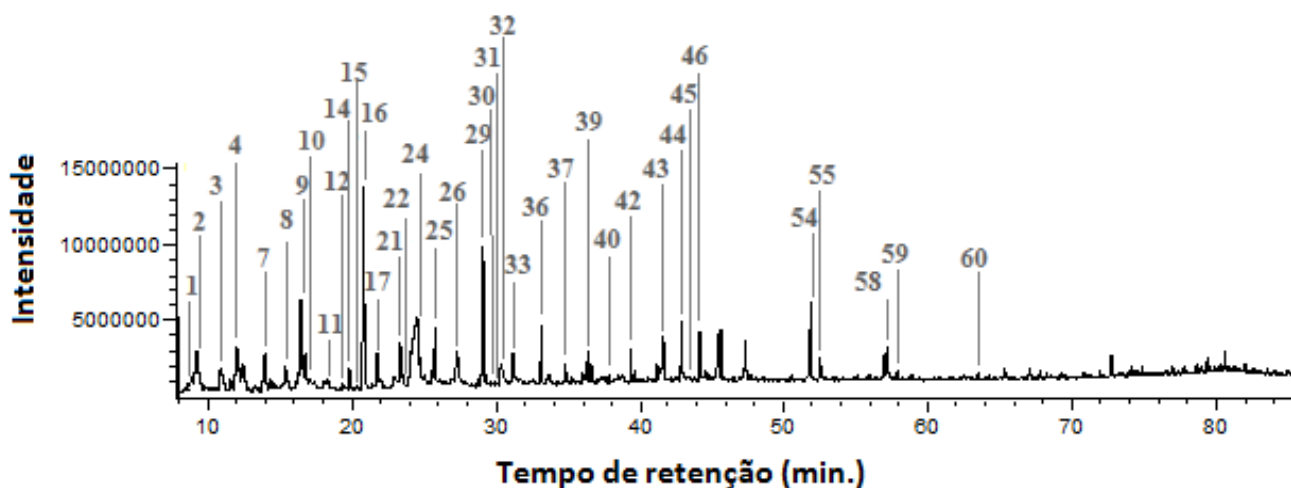


Figura 33: Cromatograma representativo da solução diclorometânica de bio-óleo obtido por pirólise catalítica de biomassa tratada, com catalisador cloreto de níquel, no reator B, através de cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Tabela 17: Somatório total dos compostos tentativamente identificados em funções simples dos bio-óleos provenientes de pirólise com e sem catalisador cloreto de metal. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Funções simples	% área Reator B	%área CuCl₂	% área NiCl₂
ácido	3,48	9,51	7,97
alcool	0,19	0,00	0,00
cetona	0,00	2,56	3,22
álcool-cetona	1,17	3,91	4,85
resorcinol	2,09	0,00	0,00
éster	0,52	0,00	0,00
fenol	40,60	41,06	54,71
furano	29,64	17,44	16,38
hidrocarboneto	4,44	1,36	2,91
pirano	1,06	5,14	1,18
TNI (Total Não Identificado)	16,83	19,01	8,79

Tabela 18: Somatório total dos compostos tentativamente identificados em funções gerais dos bio-óleos provenientes de pirólise com e sem catalisadores de cloretos de metal. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Funções gerais	% área Reator B	% área CuCl₂	% área NiCl₂
ácido	3,48	9,51	7,97
alcool	0,19	0,00	0,00
cetona	0,00	2,56	3,22
éster	0,52	0,00	0,00
fenol	9,40	26,44	27,17
hidrocarboneto aromático	0,29	0,00	0,00
álcool-cetona	1,17	3,91	4,85
resorcinol-éster	2,09	0,00	0,00
fenol-éster	24,64	7,80	17,63
furano-aldeído	0,38	5,25	2,41
furano-cetona	0,00	1,00	1,15
furano- hidrocarboneto aromático	14,41	2,07	2,62
hidrocar. aromático-éster	0,36	0,00	0,00
fenol-aldeído-éster	4,21	3,33	5,71
fenol-cetona-éster	2,35	3,49	4,20
furano-álcool-aldeído	14,85	9,12	7,49
furano-aldeído-éster	0,00	0,00	2,71
hidrocar. aromático-éster-éster	0,37	0,00	0,00
hidrocar. aromático-aldeído-éster	1,91	1,36	2,47
hidrocar. aromático-cetona-éster	1,51	0,00	0,44
pirano-álcool-cetona	1,06	5,14	1,18
TNI (Total Não Identificado)	16,83	19,01	8,79

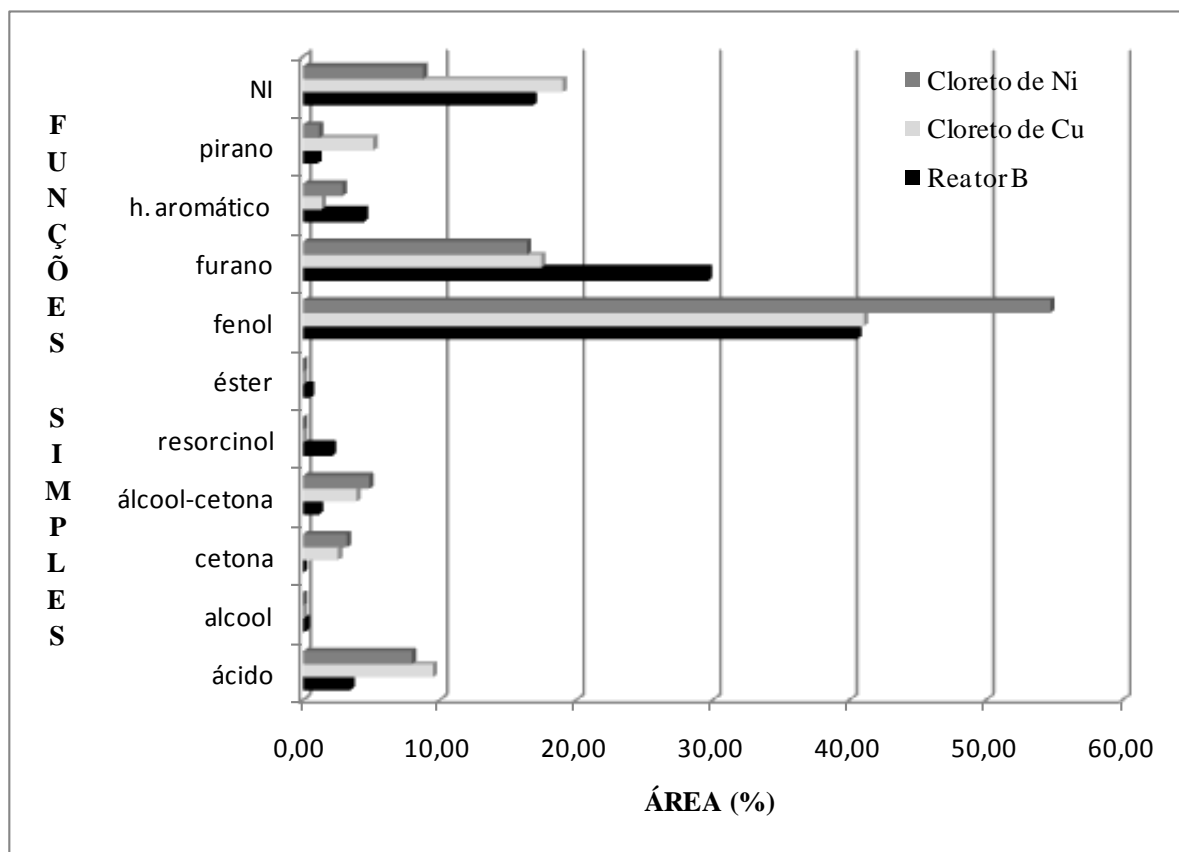


Figura 34: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de funções simples tentativamente identificadas nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisadores de cloretos de níquel e de cobre. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Conforme Figura 34, foi mais pronunciado o aumento de percentual de área cromatográfica da função simples fenol com o uso do cloreto de níquel (de 40,60 para 54,71%) do que com o cloreto de cobre (de 40,60 para 41,06%), conforme Figura 34 e Tabela 17. Porém a função geral fenol através da aplicação de cloreto de cobre passou de 9,40 para 26,44% (Figura 35 e Tabela 18). Em relação as demais funções simples, ambos cloretos mantiveram praticamente o mesmo percentual de área, com exceção da função simples pirano, conforme Figura 34, que passou de 1,06 para 5,14% (Tabela 17) quando do uso do catalisador cloreto de cobre.

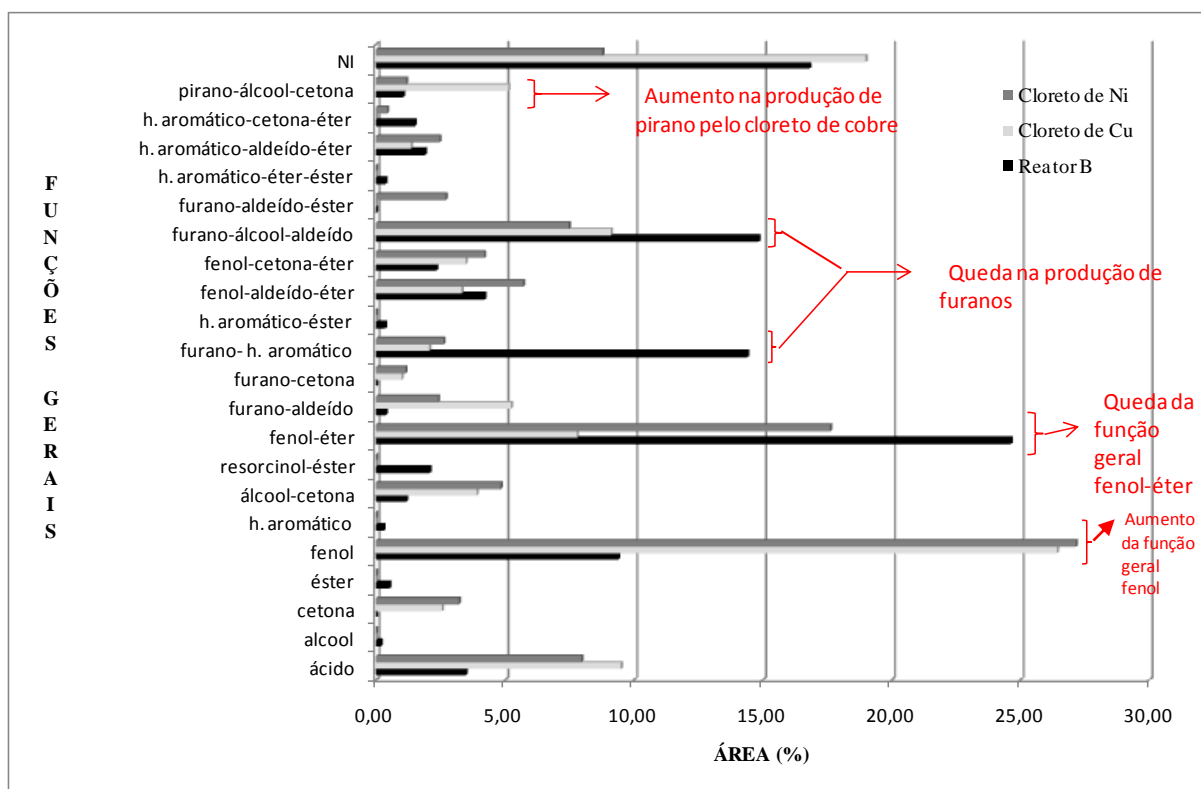


Figura 35: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de funções gerais identificadas nos bio-óleos obtidos por pirólises de bagaço de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisadores de cloretos de níquel e de cálcio. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Interessante notar, conforme Figura 35, que os catalisadores cloretos produziram maior percentual de área cromatográfica de compostos que apresentaram função geral fenol, ao invés dos compostos de função geral fenol-éter, como ocorreu através do emprego dos catalisadores nano ouro (Figura 25) e também óxidos metálicos (Figura 30). Isso se deve, principalmente, ao aumento na produção do fenol (pico 4); do 3-metilfenol (pico 9); e do 4-etilfenol (pico 16), conforme Figura 36 e Tabela 16. Sendo assim, houve uma predominância de fenóis com caráter mais polar. Essa diferença de polaridade entre as funções gerais fenol e fenol-éter, pode ser constatada, observando-se um composto que represente expressivamente cada função geral, como por exemplo, o 4-etilfenol (pico 16) produzido pela aplicação de cloretos (8,59 e 10,44% para cloretos de cobre e níquel, respectivamente, Tabela 16). O 4-etilfenol é levemente solúvel em água^[119], enquanto que o siringol (pico 29) produzido pela aplicação de óxidos (7,01 e 6,80% para os óxidos de cálcio e zinco, respectivamente, Tabela 13), é insolúvel ou praticamente insolúvel em água^[120].

Em relação aos derivados da função simples furano, os cloretos causaram uma redução de área cromatográfica, conforme Figura 34 e Tabela 17. Dentre esses furanos, a redução maior foi em relação à função geral furano-hidrocarboneto aromático, representada exclusivamente pelo 2,3-di-idro-benzofurano (pico 21), seguido também da inibição da

função geral furano-álcool-aldeído, representado exclusivamente pelo 5-HMF (pico 24), conforme Figura 36 e Tabelas 16 e 18. Porém, o uso do cloreto de níquel como catalisador possibilitou a detecção e identificação tentativa do 5-formil-2-furfuril-acetato de metila (pico 26, Tabela 16), representante da função geral furano-aldeído-éster (Figura 35), cujo percentual de área é de 2,71%.

Em pesquisa feita por Wan et al. (2009)^[21] o cloreto de magnésio foi aplicado *in situ* em palha de milho e também em serragem de álamo, em uma pirólise lenta assistida por micro-ondas. O bio-óleo proveniente da pirólise catalítica de palha de milho resultou em quase 80% de percentual de área cromatográfica de furfural; enquanto que outras substâncias como hidróxi-2-butanona; tetraidro-2,5-dimetoxifurano; 2-metil-2-ciclopentenona-1; fenol e guaiacol, representaram quase 20%. O resultado da aplicação do cloreto de magnésio na pirólise de serragem de álamo resultou em um percentual de aproximadamente de 83% de furfural; enquanto que outros compostos tentativamente identificados, como tetraidro-2,5-dimetoxifurano e guaiacol, ficaram em torno de 17% de área cromatográfica. O fenol (pico 4) e o guaiacol (pico 10) foram encontrados tanto no estudo de Wan et al. (2009),^[21] como no presente trabalho, os quais foram identificados nos bio-óleos obtidos nas pirólises que usaram os cloretos de cobre e de níquel como catalisadores. Os percentuais de área cromatográfica para o fenol (pico 4 da Tabela 16) aumentaram de 0,51 para 5,12% e 5,25% para os cloretos de cobre e de níquel, respectivamente. Além disso, o guaiacol (pico 10 da Tabela 16) que não havia sido detectado no bio-óleo da pirólise não-catalítica, apresentou percentual de área cromatográfica de 1,76% e 1,72%, nos bio-óleos obtidos com os catalisadores cloretos de cobre e de níquel, respectivamente.

Leng et al. (2013),^[22] pirolisaram uma mistura de resíduos de biomassa, em leito fixo, utilizando $ZnCl_2/HZSM-5$ como catalisador. A caracterização do bio-óleo revelou uma produção total de furfural e ácido acético de 58,10%, numa relação mássica entre furfural e ácido acético de 1,01/1 (furfural/ácido acético). O furfural obtido nos estudos de Wan et al. (2009)^[21] e Leng et al. (2013),^[22] assim como o álcool furfurílico e o 5-metilfurfural, resultam da transformação do 5-HMF (pico 24),^[62] conforme já mostrado no item 2.3.4. Dessa forma, a não detecção de furfural nos bio-óleos obtidos neste atual estudo, pode ser um indicativo de que o 5-HMF (pico 24) não sofreu nenhuma transformação durante as pirólises, realizadas com e também sem o uso de catalisadores no reator B, em pirólise do tipo intermediária.

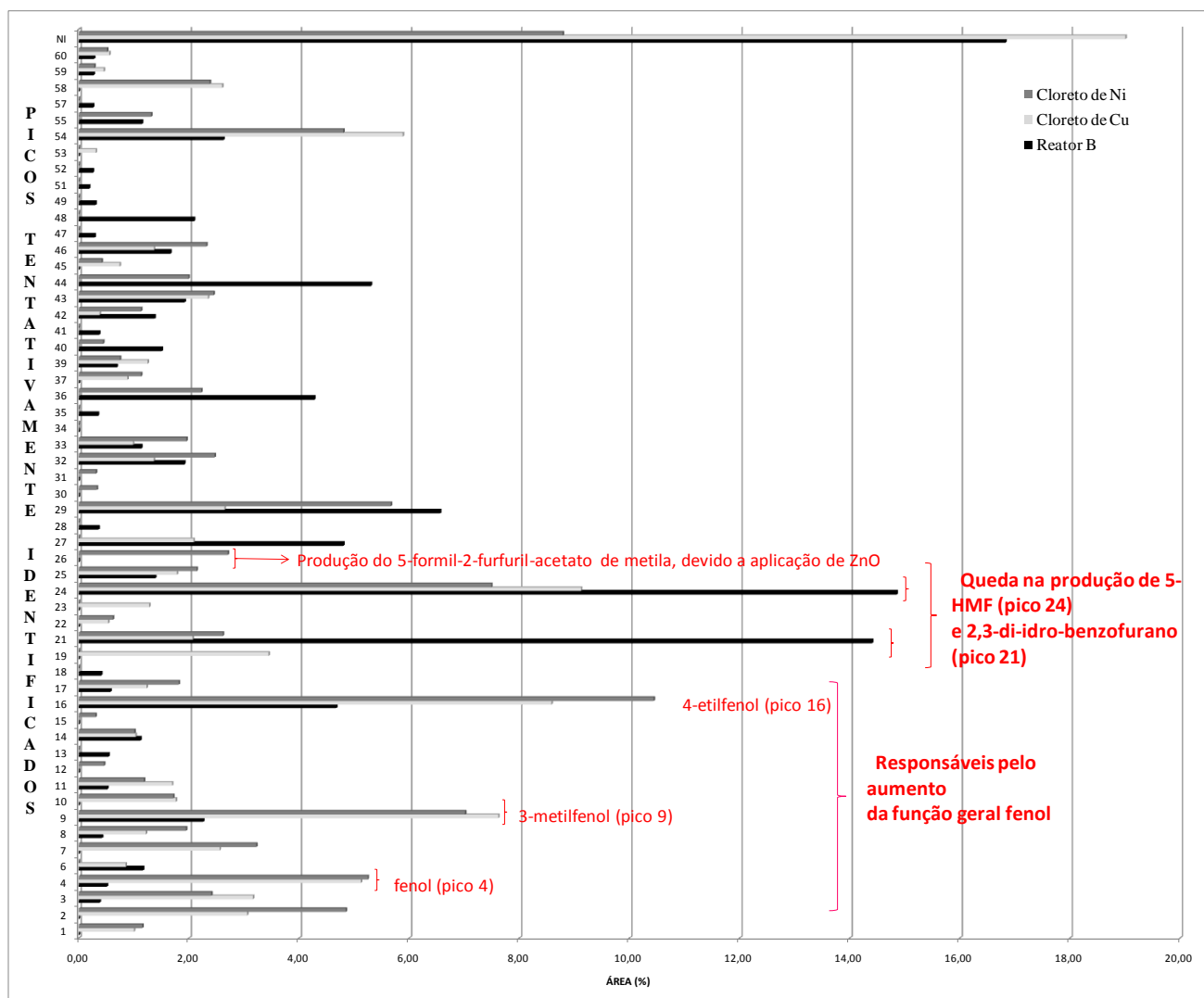


Figura 36: Comparação entre os percentuais de áreas cromatográficas médias de compostos tentativamente identificados nos bio-óleos obtidos por pirólises de biomassa tratada no reator B, sem e com catalisadores de cloretos de níquel e de cobre. Os números no eixo x correspondem aos compostos listados na Tabela 5. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

4.5.4 Comparação geral dos rendimentos dos produtos obtidos nas pirólises catalíticas de biomassa tratada

A Tabela 19 apresenta a comparação entre as médias de rendimentos percentuais mássicos e seus respectivos desvios padrão nas pirólises com e sem catalisadores, onde foram obtidos os seguintes produtos: bio-óleo bruto, bio-óleo propriamente dito, biocarvão, fase gasosa, e fração aquosa. As equações aplicadas para esses cálculos foram às mesmas do item 4.4.1.

Tabela 19: Rendimentos de produtos líquidos, sólidos e gases obtidos nas pirólises de bagaço de cana de açúcar, com e sem catalisador. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Rendimento Percentual (%)	Reator B (sem cat.)		Nanopartículas de ouro		Óxido Cálcio		Óxido Zinco		Cloreto Cobre		Cloreto Níquel	
	Média %	Desv. Pad.	Média %	Desv. Pad.	Média %	Desv. Pad.	Média %	Desv. Pad.	Média %	Desv. Pad.	Média %	Desv. Pad.
bio-óleo	6,02	1,36	6,73	0,71	6,57	0,41	3,20	0,53	3,96	0,09	4,50	1,52
biocarvão	21,12	1,54	29,05	2,95	36,73	1,28	37,33	1,84	28,77	0,65	28,68	0,20
fase gasosa	49,25	4,36	43,09	4,69	35,91	1,72	38,81	1,30	37,95	1,43	39,46	8,24
bio-óleo bruto	29,62	4,99	27,86	3,45	27,36	1,39	23,86	1,00	33,28	1,47	31,86	8,12
fração aquosa	23,60	3,90	21,13	3,02	20,79	0,98	20,67	0,87	29,32	1,55	27,37	6,65

Os maiores rendimentos mássicos de bio-óleo, principal objeto deste estudo, foram obtidos através do uso de catalisadores óxido de cálcio (6,57%), nanopartículas de ouro (6,73%) e da pirólise não catalítica (6,02%). As demais pirólises catalíticas não superaram esse valor, conforme mostram seus desvios padrão. Porém, os maiores rendimentos em bio-óleo bruto foram relacionados à aplicação de catalisadores cloretos, embora os desvios padrão tornem semelhantes os valores associados a todos os testes, à exceção do valor mínimo obtido com o uso de óxido de zinco. Esse aumento no rendimento em bio-óleo bruto, quando do uso de cloretos de cobre e zinco, está diretamente relacionado ao aumento da fração aquosa, onde o cloreto de cobre implicou em um aumento de 5,72% e o cloreto de níquel, de 3,77%, ambos os percentuais calculados em relação a amostra não catalisada.

Wan et. al (2009)^[21] aplicaram o catalisador cloreto de magnésio *in situ* em CP lenta, em micro-ondas, em dois tipos de biomassa: palha de milho (4% massa biomassa/catalisador) e *aspen*, (8% massa biomassa/catalisador). Obtiveram um aumento percentual médio no rendimento de bio-óleo bruto de 5,67% e 6,25%, respectivamente, quando comparados ao bio-óleo obtido por pirólise não catalisada. Assim, percebe-se que houve maior variação nos rendimentos de bio-óleo bruto dos pesquisadores Wan et. al (2009)^[21] do que os do atual estudo, quando comparados as suas respectivas biomassas sem aplicação de catalisadores cloretos. Outro aspecto, que pode ser o levantado, conforme item 4.5.3, é a presença de substâncias fenólicas mais polares geradas nas pirólises com cloretos de metal, pois compostos com um grupo funcional –OH ligado a átomo de carbono saturado (nesse caso, apenas a molécula fenólica sem função mista), apresentam-se associados entre si por ligações

de hidrogênio. A extração, conforme item 3.4, foi feita em solvente apolar que é o DCM. Assim, esse solvente, provavelmente, favoreceu a solubilidade de compostos mais apolares pertencentes à função geral, fenol-éter, visto que os éteres só formam interações intermoleculares (ligação de hidrogênio) em solventes polares como água e álcoois, por exemplo, mas não entre si mesmas^[121].

Os rendimentos maiores de biocarvão foram relacionados ao uso de catalisadores óxidos, onde o óxido de cálcio promoveu um aumento de 15,61% e o óxido de zinco, 16,21%, quando ambos são comparados com o biocarvão obtido em pirólise não-catalítica. Em relação à aplicação do catalisador óxido de cálcio, Case et al. (2014)^[20] pirolizaram serragem de pinho em leito fluidizado (pirólise rápida) e obtiveram os seguintes resultados relativamente aos rendimentos mássicos percentuais obtidos com e sem catalisador óxido de cálcio: o bio-óleo bruto diminuiu em 9% na CP e observou-se um leve aumento de biocarvão, de 1% na CP. Assim, verificou-se que no estudo de Case et al. (2014)^[20], os rendimentos de biocarvão não variaram tanto, como ocorreu no presente estudo com o uso de catalisador óxido de cálcio. Por outro lado, os rendimentos em bio-óleo bruto obtidos por aqueles pesquisadores variaram mais do que os do presente trabalho.

4.5.5 Comparação geral entre a composição dos bio-óleos de biomassa tratada provenientes das pirólises convencionais e catalíticas

Para realizar essa comparação geral, foram utilizados os dados das Tabelas 11 (referente ao uso de catalisador de nanopartículas de ouro), 14 (referente ao uso dos catalisadores óxidos de cálcio e de zinco) e 17 (referente ao uso dos catalisadores cloretos de cobre e de níquel), dos quais resultaram dos dados relacionados às funções simples, apresentados na Tabela 20 e nas Figuras 37 e 38. Assim, com base nos dados das Tabelas 12 (referente ao uso de catalisador de nanopartículas de ouro), 15 (referente ao uso dos catalisadores óxidos de cálcio e de zinco) e 18 (referente ao uso dos catalisadores cloretos de cobre e de níquel) fez-se a Figura 39. A identificação tentativa dos compostos listados nas Tabelas 10 (referente ao uso de catalisador de nanopartículas de ouro), 13 (referente ao uso dos catalisadores óxidos de cálcio e de zinco) e 16 (referente ao uso dos catalisadores cloretos de cobre e de níquel) serviu como base para a construção da Figura 40. Nesse contexto de comparações de todas as Tabelas e Figuras elaboradas, foram desconsiderados os percentuais de áreas cromatográficas dos compostos não identificados e, dessa forma, os somatórios dos percentuais de área dos compostos tentativamente identificados foram considerados como 100%.

Tabela 20: Somatório total dos compostos tentativamente identificados como funções simples dos bio-óleos provenientes de pirólise com e sem os catalisadores empregados neste estudo. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Funções simples	% área Reator B (sem cat.)	% de área CuCl₂	% de área NiCl₂	% de área Nanopartículas de ouro	% de área CaO	% de área ZnO
ácido	4,18	11,74	8,74	8,90	4,64	7,60
alcool	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
aldeído	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,45
resorcinol	2,51	0,00	0,00	2,57	2,15	2,43
cetona	0,00	3,16	3,53	0,00	0,00	0,00
álcool-éster	1,41	4,83	5,32	1,71	2,91	0,68
fenol	48,82	50,70	59,98	42,94	56,59	40,02
furano	35,64	21,53	17,96	38,54	26,82	42,16
h. aromático	5,34	1,68	3,19	5,32	5,89	6,63
pirano	1,27	6,35	1,29	0,00	0,71	0,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

A Figura 37 e a Tabela 20 mostram que os compostos fenólicos são predominantes nos bio-óleos em quase todas as pirólises, sendo que os percentuais de área cromatográfica obtidos nas pirólises catalisadas por óxido de cálcio e cloreto de níquel foram semelhantes e também os maiores em relação aos demais catalisadores. Em relação aos derivados de furanos, todos os catalisadores empregados inibiram a formação destes compostos, quando seus bio-óleos são comparados com o da pirólise não-catalítica, à exceção das nanopartículas de ouro e do óxido de zinco.

Quanto a outras substâncias de maior valor agregado, conforme item 2.2, percebe-se na Tabela 20 e Figura 37 que a pirólise catalítica (catalisadores de óxidos de metal e nanopartículas de ouro e também a pirólise convencional produziram bio-óleos, onde áreas cromatográficas percentuais médias de quase 7% foram atribuídas a hidrocarbonetos aromáticos, tais como acetato de 4-alilfenila (pico 28), 2,3-dimetoxibenzaldeído (pico 32), 1-(3,4-dimetoxifenil)etanona (pico 40), 3,4-dimetoxibenzoato de metila (pico 41), fenantreno (pico 47) e pireno (pico 56). O uso de cloreto de cobre como catalisador produziu um bio-óleo pirolítico, onde a área cromatográfica percentual de compostos que contêm o anel pirano foi de aproximadamente 6%. Por outro lado, do 2,4-di-hidróxi-6-metilbenzoato de propila (pico 48) não foi detectado quando os cloretos de cobre e de níquel foram empregados como catalisadores. Nos demais bio-óleos, o percentual médio de área cromatográfica desse composto foi de 2,41%. O uso de cloretos de metal na pirólise de bagaço de cana de açúcar também produziu o maior percentual de área cromatográfica de ácidos carboxílicos (aumento

de 2,63% para 5,89 e 4,80% para os cloretos de cobre e níquel, respectivamente). O ácido palmítico (pico 54) teve contribuição majoritária.

Os cloretos formaram mais compostos oxigenados (álcool, cetona, álcool-cetona e éster), com um aumento no somatório percentual de área cromatográfica de 1,88 para 6,47% devido à aplicação do cloreto de cobre e para 8,07% devido à aplicação de cloreto de níquel, durante as pirólises, como pode ser constatado na Tabela 17.

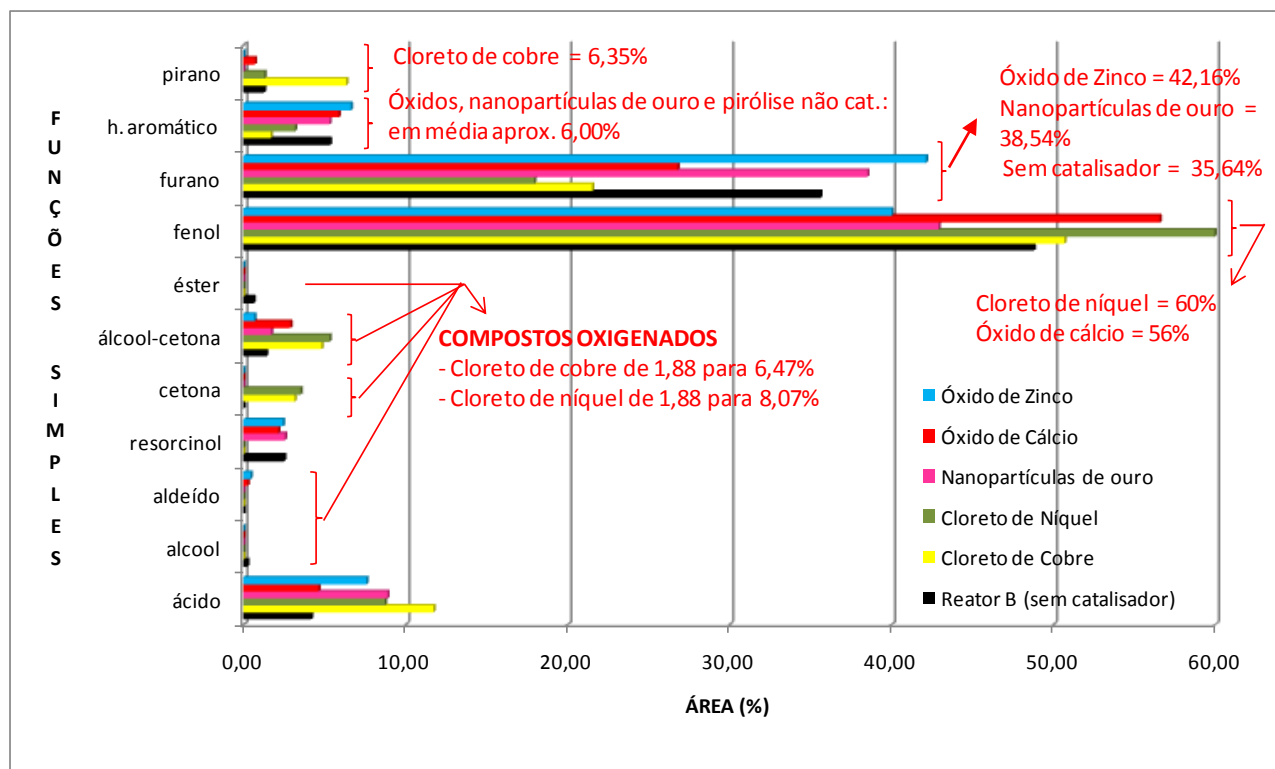


Figura 37: Comparação das funções simples obtidas em todos os ensaios catalíticos. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

A Figura 38 apresenta o resultado de uma análise hierárquica de agrupamentos (HCA) obtida através do emprego dos dados relativos às áreas cromatográficas referentes às funções simples da Tabela 20, aplicados ao *software* gratuito, chamado Chemostat, conforme item 3.5.1. Este dendograma auxilia na interpretação dos dados obtidos e nele se nota que há uma importante divisão relativamente aos bio-óleos obtidos neste trabalho: de um lado os bio-óleos ricos em derivados de furanos, representados pelos bio-óleos obtidos a partir de pirólises não catalíticas e com catalisadores óxido de zinco e nanopartículas de ouro e; do outro lado, os bio-óleos ricos em fenóis, representados pelos bio-óleos produzidos nas pirólises que empregaram catalisadores óxido de cálcio, cloreto de cobre e cloreto de níquel. Estes resultados se apresentam, de forma ainda mais clara do que na Figura 37, onde, da mesma forma, se verificam os três maiores percentuais de área cromatográfica para os compostos fenólicos nos bio-óleos obtidos por CP com cloreto de níquel, óxido de cálcio e

cloreto de cobre. Os maiores percentuais de área cromatográfica para compostos pertencentes à função simples furano, os quais se referem aos bio-óleos de pirólise não catalítica, CP com nanopartículas de ouro e CP com óxido de zinco.

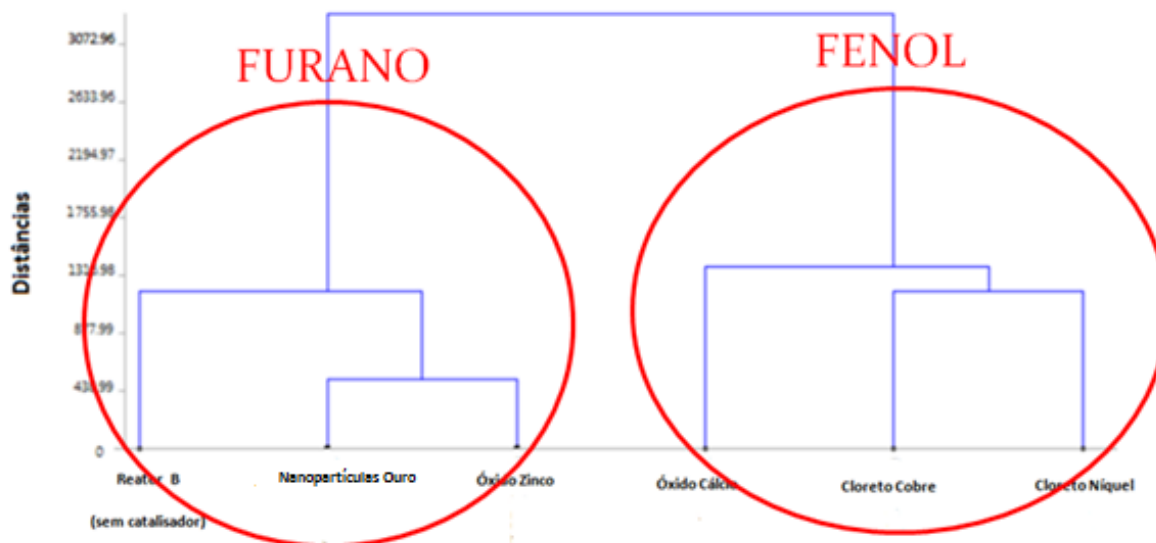


Figura 38: Dendrograma de comparação das áreas cromatográficas absolutas dos compostos dos bio-óleos obtidos através de pirólises de bagaço de cana de açúcar com e sem o emprego de catalisadores, pertencentes a funções simples.

Através da Figura 39 também confirma que as funções gerais de maior destaque se dividem em dois blocos: as substâncias fenólicas (fenol e fenol-éter) e as substâncias que contêm anel furano em sua estrutura (furano-álcool-aldeído e furano-hidrocarboneto aromático). Em relação aos fenóis há uma distinção entre os catalisadores de óxidos e os de nanopartículas de ouro, que apresentam maior produção de compostos de função geral fenol-éter, enquanto que os catalisadores de cloretos de metal propiciaram maior produção de substâncias pertencentes à função geral fenol. Isso mostra que os cloretos produziram mais fenóis com caráter polar, conforme discutido nos itens 4.5.3 e 4.5.4.

No que diz respeito aos compostos que contêm anel furano em sua estrutura, há a predominância do 5-HMF (pico 24, furano-álcool-aldeído), que foi produzido majoritariamente nos bio-óleos obtidos no reator B sem catalisador e com o catalisador de nanopartículas de ouro. O 2,3-di-idro-benzofurano (pico 21, Figura 40, função mista furano-hidrocarboneto aromático) foi produzido predominantemente na pirólise catalisada por óxido de zinco.

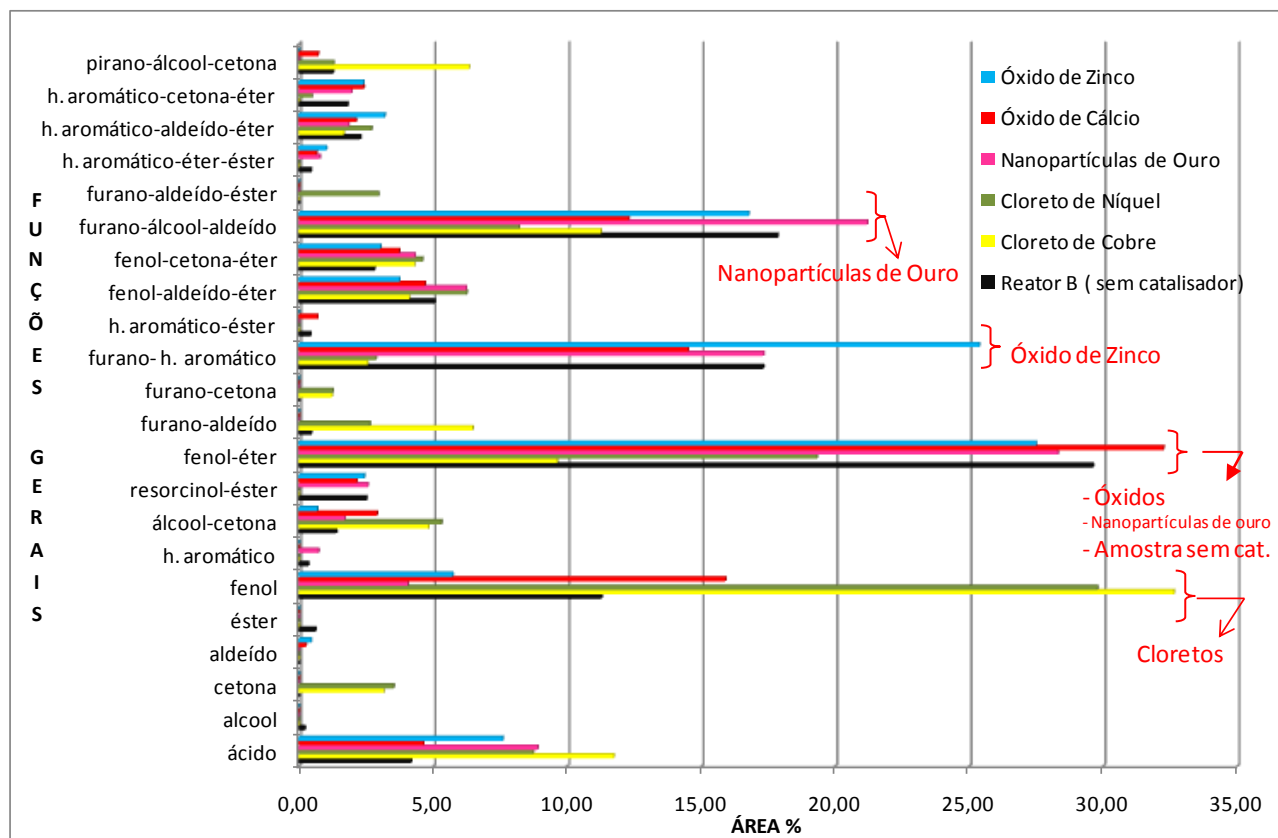


Figura 39: Comparação das funções gerais obtidas em todos os ensaios catalíticos. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

A Figura 40 mostra que apesar da função simples fenol se destacar em quase todos os ensaios catalíticos em maior percentual de área cromatográfica, alguns outros componentes tentativamente identificados se sobressaíram, os quais contêm o anel furano em sua estrutura molecular: o 5-HMF (pico 24) (em destaque o bio-óleo obtido por CP através da aplicação de nanopartículas de ouro) e o 2,3-di-hidro-benzofurano (pico 21) (devido à seletividade proporcionada pelo catalisador óxido de zinco). O emprego de catalisadores óxidos metálicos mostraram maior contribuição em termos de compostos pertencentes às funções gerais fenol-éter, sendo essas representadas pelos majoritários 2,6-dimetóxi-4-metilfenol (pico 36), siringol (pico 29) e 2-metóxi-4-vinilfenol (pico 27). Os picos cromatográficos de compostos fenólicos de maior percentual e caráter mais polar do que os anteriormente mencionados estão relacionados ao emprego de cloretos como catalisadores: 4-etilfenol (pico 16); 3-metilfenol (pico 9) e o fenol (pico 4), conforme Figura 40. Dentre os ácidos carboxílicos, o ácido palmítico (pico 54) se destaca com mais de 5% de percentual de área cromatográfica, devido ao uso dos catalisadores cloreto de cobre, cloreto de níquel e nanopartículas de ouro nas pirólises, motivo pelo qual esses catalisadores obtiveram maior percentual de componentes pertencentes à função simples ácido (Figura 37, Tabela 20).

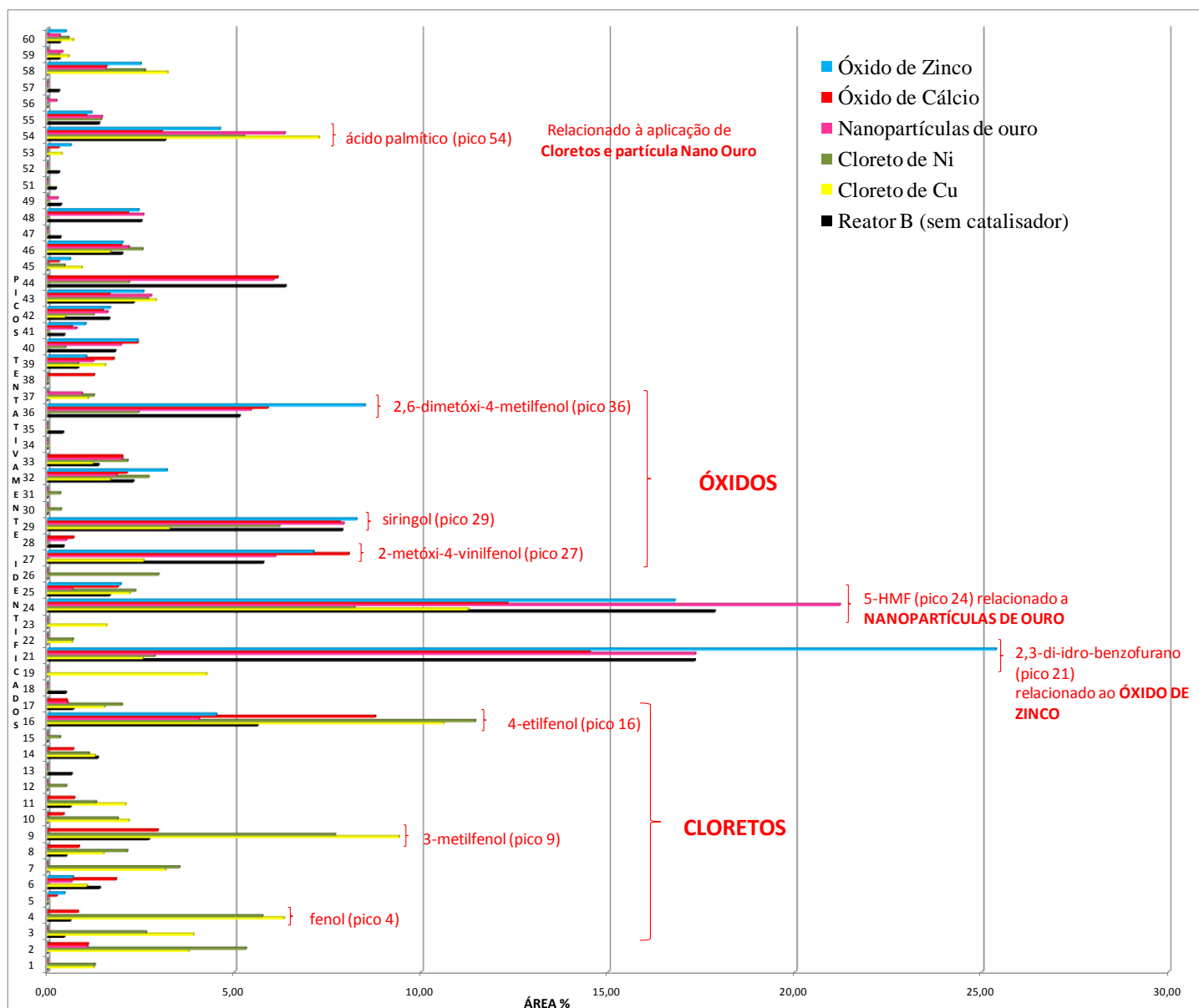


Figura 40: Comparação das áreas cromatográficas percentuais dos compostos identificados em bio-óleos obtidos em todas as pirólises realizadas neste estudo. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

5 CONCLUSÃO

O novo *design* do reator melhorou a transferência de calor entre forno e biomassa, passando de 64 para 196 °C min⁻¹, tendo-se observado um menor rendimento em biocarvão em relação ao reator convencional e menor concentração de compostos oxigenados, fatos que se coadunam com uma transferência de calor mais eficiente. Ambos os reatores obtiveram como produto de maior valor agregado o 5-HMF. Atualmente, esse produto é sintetizado através do uso de líquidos iônicos, o que torna o processo industrial dispendioso, tendo em vista o alto custo destes líquidos. A hipótese de produção do 5-HMF e/ou de outros furanos também formados nas pirólises e que também apresentam aplicações na indústria, através de um processo simples, em batelada, abre perspectivas para produção de relevância econômica, à medida, em que o processo de pirólise for seletivo para que se atinjam maiores rendimentos no produto desejado. A produção em batelada, em reatores de leito fixo pode ser economicamente vantajosa para pequenos e médios produtores, comparativamente à tecnologia do um reator de leito fluidizado que envolve maior sofisticação do sistema, como uso de ciclones e precipitador eletrostático.

A CP com catalisador de nanopartículas de ouro aumentou o percentual de área cromatográfica do 5-HMF no bio-óleo relativamente aquele encontrado no bio-óleo da pirólise não catalítica (de 14,81 para 17,41 %), o que mostra seletividade deste catalisador para a produção deste composto. Estes resultados abrem perspectivas de investigação do melhoramento dos parâmetros do processo pirolítico para que esta seletividade do catalisador de nanopartículas de ouro estabilizadas por silsesquioxano iônico e ligadas à sílica seja aumentada. Semelhantemente, a resistência térmica deste material durante o processo pirolítico deve ser avaliada, bem como a influência do tamanho das partículas do catalisador na eficiência do processo. O uso de nanopartículas magnéticas também é uma alternativa a ser averiguada para que se possa recuperar o catalisador ao final do processo

Os catalisadores óxidos de metal influenciaram de forma distinta o processo de pirólise de bagaço de cana de açúcar. O óxido de cálcio produziu maior percentual de área cromatográfica de compostos fenólicos e menor percentual de substâncias derivadas de furanos (conforme previsto na escolha desse reagente) enquanto, que com o óxido de zinco, observou-se o inverso. O óxido de zinco mostrou-se seletivo para produção de 2,3-di-hidro-benzofurano (área cromatográfica percentual de 20,87%). Os catalisadores cloretos produziram mais compostos fenólicos do que furanos em termos de percentual de área cromatográfica e estes fenóis apresentaram caráter polar, como o fenol, o 3-metilfenol e o 4-etilfenol.

6 REFERÊNCIAS

- [1] EPE. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional - Relatório Final. 2015 [citado em 10 de Setembro de 2016]. página web: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.
- [2] MAPA. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA [citado em 10 Junho de 2016]. página web: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>
- [3] BNDES. O BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO Determinação do baixo aproveitamento do potencial elétrico do setor sucroenergético: Uma pesquisa de campo. 2011 [citado em 16 de Novembro de 2012]. página web: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set3312.pdf
- [4] IEA. INTERNATIONAL ENRGY AGENCY From 1st to 2nd Generation Biofuels Technologies. 2008 [citado em 16 de Novembro de 2012].página web: www.iea.org/publications/freepublications/publication/2nd_Biofuel_Gen-1.pdf.
- [5] BNDES-CGEE. In: BNDES E, editor. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Sugarcane-based Bio- ethanol: Energy for Sustainable Development. 1st ed. Rio de Janeiro; 2008. p. 304.
- [6] Pütün E. *Energy*. 2010;35:2761–6.
- [7] Mesa-Pérez J. M. *Applied Thermal Engineering*. 2013;56:167–75.
- [8] Costa, P. R. de O.; Duarte P. M. F. S. *Revista de Administração da Fatea*. 2010;3:81–96.
- [9] BNDS G socioambiental. *Setor Sucroenergético*. 2014.
- [10] Moraes, M. S .A.; Georges, F.; Almeida, S. R.; Damasceno, F. C.; Maciel, G. P. S.; Zini, C. A.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B. *Fuel Processing Technology*. 2012;101:35.
- [11] Mortensen, P. M.; Grunwaldt, G. D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K. G.; Jensen, A. D. *Applied Catalysis A: General*. 2011;407:1–19.
- [12] Bridgwater, A. V. *Applied Catalysis A: General*. 1994;116:5–47.
- [13] Bridgwater, A. V. *Biomass and Bioenergy*. 2012;38:68–94.
- [14] Isahak, W. N. R. W; Hisham, M. W. A; Yarmo M. A. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012;16:5910–23.
- [15] Heftmann, E. *The Essence of Chromatography*. 1st ed. Elsevier, editor. Amsterdam; 2004.
- [16] Doumer, M. E.; Arízaga, G. G. C.; Da Silva, D. A.; Yamamoto, C. I.; Novotny, E. H.; Santos, J. M; dos Santos, L. O.; Wisniewski, A. J.; de Andrade, J. B.; Mangrich, A. S.

- Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015;113:434–43.
- [17] Duman, G.; Ocutuku, C.; Ucar, S. *Bioresource Technology*. 2011;102:1869–78.
- [18] Weerachanchai, P.; Tangsatkulchai, C.; Tangsatkulchai, M.; Koren, J. *Chemical Engineering Journal*. 2011;28:2262–74.
- [19] Martins, A. F.; Diniz, J.; Stahl, J. A.; Cardoso, A. L. *Quim Nova*. 2007;30:873–8.
- [20] Case, P. A.; Wheeler, M. A.; De Sisto, W. J. *Bioresource Technology*. 2014;173:177–84.
- [21] Wan, Y.; Chen, P.; Zhang B. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009;86:161–7.
- [22] Leng, S.; Wang, X.; Cai, Q.; Mab, F.; Liu, Y.; Wang, J. *Bioresource Technology*. 2013;149:341–5.
- [23] Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chemical Reviews*. 2006;106:4044–98.
- [24] Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. *Green Chem*. 2010;12:1493–513.
- [25] Alves, S. S.; Figueiredo, J. L. *Chemical Engineering Science*. 1989;44:2861–9.
- [26] Collard, F. X.; Blina, J. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014;38:594–608.
- [27] Klemm, D.; Schmauder, H. P.; Heinze, T. *Biopolymers Online*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, editor. 2005.
- [28] Shen, D. K.; Bridgwater, A. V. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010;87:199–206.
- [29] Saha, B. C. *Indian Journal of Microbiology*. 2003;30:279–91.
- [30] Junior, S. V. *Embrapa Agroenergia*. 2013;1:17.
- [31] Santos, F. A.; Queiróz, J. H. D.; Colodette, J. L.; Fernandes, S. A.; Guimarães, V. M.; Resende, S. T. *Quim Nova*. 2012;35:1004–10.
- [32] Corrêa Neto, V.; Ramon, D. Análise de Opções Tecnológicas para Projetos de Cogeração no Setor Sucroalcooleiro [Internet]. 2001 [citado em 20 de Abril de 2010]. p. 116. página: [http://www.ie.ufrj.br/infosucro/biblioteca/bim_Correa Neto_OpcoesCogeracao.pdf](http://www.ie.ufrj.br/infosucro/biblioteca/bim_Correa_Neto_OpcoesCogeracao.pdf)
- [33] Loh, Y. R.; Sujan, D.; Rahman, M. E.; Das, C. A. *Resources, Conservation and Recycling*. 2013;75:14–22.
- [34] Akhtar, J.; Amin, N. S. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012;16:5101–9.
- [35] Xiu, S.; Shahbazi, A. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012;16:4406–14.
- [36] Czernik, S.; Bridgwater, A. V. *Energy & Fuels*. 2004;12:590–8.
- [37] Radlein, D. *Fast Pyrolysis Biomass*. 2002;2:205–41.
- [38] Christensen, E.; Yanowitz, J.; Ratcliff, M. *Energy Fuels*. 2011;25:4723–33.
- [39] Wei, H.; Feng, D.; Shu, G. *Applied Energy*. 2014;132:317–24.

- [40] Antal, M. J. J.; Leesomboon, T.; Mok, W. S.; Richards, G. N. *Carbohydrate Research*. 1991;217:71–85.
- [41] Amarasekara, A. S.; Williams, L. D.; Ebede, C. C. *Carbohydrate Research*. 2008;343:3021–4.
- [42] Aragó, M.; Ariño, C.; Dago, A.; Díaz-Cruz, J. M.; Esteban, M. *Talanta*. 2016;160:138–43.
- [43] Maglione, C.; Carella, A.; Carbonara, C. *Dye Pigment*. 2016;133:395–405.
- [44] Lottenberg, A. M. P. *Arq Bras Endocrinol Metab*. 2009;53:3.
- [45] Pütün, A. E.; Özbay, N.; Önal, E. P.; Pütün, E. *Fuel Processing Technology*. 2005;86:1207–19.
- [46] Bridwater, A. V.; Peacocke, G. V. C. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2000;4:1–73.
- [47] Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. *Energy Fuels*. 2006;20:848.
- [48] Collard, FX; Bensakhria, A.; Valette, J. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012;95:213–26.
- [49] WootenJeffrey, J. B.; Seeman, J. I.; Hajaligol, M. R. *Energy Fuels*. 2003;18:1–15.
- [50] Scheirs, J.; Camino, G.; Tumiatti, W. *European Polymer Journal*. 2001;37:933–42.
- [51] Mamleev, V., Bourbigot, S.; Le Bras, M. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009;84:1–17.
- [52] Garcia-Perez, M.; Chaala, A.; H. Pakdel, H.; Kretschmerb, D.; Roy, C. *Biomass Bioenergy*. 2007;31:222–42.
- [53] Mullen, C. A.; Boateng, A. A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011;90:197–203.
- [54] Van de Velden, M.; Baeyens, J.; Brems, A.; Janssens, B.; Dewil, R. *Renew Energy*. 2010;35:232–42.
- [55] Bu, Q.; Lei, H.; Zacher, A. H.; Wang, L.; Ren, S.; Liang, J.; Wei, Y.; Liu, Y.; Tang, J.; Zhang, Q.; Ruan, R. *Bioresour Technology*. 2012;124:470–7.
- [56] Evans, R. J.; Milne, T. A. *Energy Fuels*. 1987;1:123–37.
- [57] Blanco López, M. C.; Blanco, C. G.; Martínez-Alonso, A. *Fuel*. 2002;81:843–53.
- [58] Hosoya, T.; Kawamoto, H.; Saka, S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007;78:328–36.
- [59] Sinha, S.; Jhalani A.; Ravi, M. R. *Sol Energy Soc India*. 2000;10:41–62.
- [60] Greenhalf, C.E.; Nowakowski, D.J.; Harms, A.B.; Titiloye, J.O.; Bridgwater A V. *Fuel*. 2012;93:692–702.
- [61] Guedes, C.L.B.; Adão, D.C.; Quessada, T. P.; Borsato, D.; Galão, O. F.; Mauro, E.D.;

- Pérez, J.M.M.; Rocha, J. D. *Quim Nova*. 2010;33:781.
- [62] Shen, D. K.; Gu, S. *Bioresour Technology*. 2009;100:6496–504.
- [63] Patwardhan, P. R.; Brown, R. C.; Shanks, B. H. *ChemSusChem*. 2011;4:636–43.
- [64] Beaumont O. *Wood and Fiber Science*. 1985;17:228–39.
- [65] Sharma, A.; Vishnu, P.; Zhang D. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;50:1081–96.
- [66] Shafizadeh, F. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1982;3:283–305.
- [67] Nowakowski, D. J.; Woodbridge, C. R.; Jones, J. M. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2008;83:197–204.
- [68] Shafizadeh, F.; Chin, P. P. S.; Michael Weinig, K.G. *American Chemical Society*. 1977. 57-81 p.
- [69] Kersten, S. R. A.; Wang, X.; Prins, W.; van Swaij, W. P. M. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2005;44:8773–85.
- [70] Alves, S. S.; Figueiredo, J. L. *Chemical Engineering Science*. 1989;44:2861–9.
- [71] Park, W. C.; Atreya, A.; Baum, H. R. *Combustion and Flame*. 2010;157:481–94.
- [72] Scott, D. S.; Majerski, P.; Piskorz, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999;51:23–37.
- [73] Olukcu, N.; Yanik, J.; Saglam, M. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2002;64:29–41.
- [74] Di Blasi C. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008;34:47–90.
- [75] Chan, W-CR.; Kelbon, M.; Krieger, B. B. *Fuel*. 1985;64:1505–13.
- [76] Wang, X.; Kersten, S. R. A.; Prins W. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005;44:8786–95.
- [77] Moghtaderi B. *Fire Mater. Fire and Materials*. 2006;30:1–34.
- [78] Gerçel H. F. *Bioresour Technoogyl*. 2002;85:13–117.
- [79] da Costa, A. B.; Kipper, L. M.; Gerbase, A. E.; Dopke, H. B.; Daehn, C. M. DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO NO CONTROLE DE QUALIDADE DE COMBUSTÍVEIS PARA SISTEMAS DE GERAÇÃO DE ENERGIA E AQUECIMENTO INDUSTRIAL. XXIX ENCONTRO Nac Eng PRODUÇÃO.
- [80] Uçar, S.; Karagöz, S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009;84:151–6.
- [81] Moraes, M. S. A.; Georges, F.; Almeida, S. R.; Damasceno, F. C.; Maciel, G. P da Silva; Zini, C. A.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B. *Fuel Process Technology*. 2012;101:35–43.
- [82] Lazzari, E.; Schena, T.; Primaz, C. T.; Maciel, G. P. da Silva; Machado, M. E.; Cardoso, C. A. L.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B. *Ind Crops Prod*. 2016;83:529–36.

- [83] Onorevoli, B.; Machado, M. E.; Dariva, C.; Franceschi, E.; Krause, L. C.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B. *Industrial Crops and Products*. 2014;52:8–16.
- [84] Faccini, C. S.; Vecchia, I. D.; Caramão, E. B.; Lima, N.; Zini, C. A. *O Papel* 2012;73:65–73.
- [85] Kim, P.; Weaver, S.; Labbé, N. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016;118:325–34.
- [86] Yang, Y.; Brammer, J. G.; Mahmood, A. S. N.; Hornung, A. *Bioresour Technology*. 2014;169:794–9.
- [87] Tinwala, F.; Mohanty, P.; Parmar, S.; Patel, A.; Pant, K. K. *Bioresour Technology*. 2015;188:258–64.
- [88] Yildiz, G.; Pronk, M.; Djokic, M.; van Geem, K. M.; Ronsse, F.; van Duren, R.; Prins W. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013;103:343–51.
- [89] Liu, C.; Wang, H.; Karim, A. M. *Royal Society of Chemistry*. 2014;43:7594–623.
- [90] Jackson, S. D. and Hargreaves, J. S. *Wiley Online Library*. 2009;
- [91] Wachs, I. E. *Catalysis Today*. 2005;100:79–94.
- [92] Ben, H. X.; Ragauskas, A. J. *Energy Fuel*. 2011;25:4662–8.
- [93] Ansari, M. H.; Jafarian, S.; Javasoli, A.; Karimi, A.; Rashidi, M. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2014;19:279–86.
- [94] Li, J. F.; Yan, R.; Xiao, B.; Liang, D. T.; Lee, D. H. *Energy Fuel*. 2008;22:16–23.
- [95] Kuan, W. H.; Huang, Y. F.; Chang, C.C.; Lo, S. L. *Bioresour Technology*. 2013;146:324–9.
- [96] Lu, Q.; Zhang, Z. F.; Dong, C. Q. *Energies*. 2010;3:1805–20.
- [97] Rajić, N.; Logar, N. Z.; Recnik, A. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013;176:162–7.
- [98] Zhang, H. Y.; Xiao, R.; Wang, D. H. *Energy & Fuels*. 2009;23:6199–206.
- [99] Zhang, H.; Xiao, R.; Huang H. *Bioresour Technology*. 2009;100:1428–34.
- [100] Ruddy, D. A.; Schaidle, J. A.; Ferrell, J. R. *Green Chem*. 2014;16:454–90.
- [101] Machado, M. A. PRODUÇÃO E TRATAMENTO CATALÍTICO DE BIO-ÓLEO PRODUZIDO A PARTIR DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR - Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ; 2013.
- [102] Benvenuto, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H. *Quim Nova*. 2009;32:1926–33.
- [103] Den, Van Dool, H.; Kratz, D. *Chromatography A*. 1966;11:463–71.
- [104] Morgano, M. A.; Queiroz, S. C. N.; Ferreira, M. M.C. *Brazilian Journal of Food Technology*. 1999;2:73.
- [105] Melquiades, F. L.; González-Borrero, P. P.; dos Santos, F. R.; de Deus, W. E. D.;

- Kalva, M.; Quináia, S. P. *Revista Virtual de Química*. 2014;6:1687.
- [106] Brereton, R. G. *Chemometrics. Ltd*, Jonh Wiley and Sons WS, editor. 2003.
- [107] Gilson, A.; Helfer, G. A.; Bock, F.; Marder, L.; Furtado, J. C.; da Costa, A. B.; Ferrão M. *Química Nova*. 2015;4:575–9.
- [108] Heyden, Y. V.; Luypaert, K.; Hartmann, C.; Massart, D. L.; Hoogmartens, J.; Beer J. *Analytica Chimica Acta*. 1995;245–62.
- [109] Dejaegher, B.; Heyden, Y. V. *Screening Designs Data Analysis*. LCGC EUROP. 2008.
- [110] Angin, D. *Bioresour Technology*. 2012;128:593–7.
- [111] Apaydin-Varol, E.; Pütün, E. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012;98:29–36.
- [112] Lammers, K.; Arbuckle-Keil, G.; Dighton. J. *Biochem*. 2009;41:340–7.
- [113] Reveendran, K.; Ganesh, A.; Khilar, K. L. *Fuel*. 1996;75:987.
- [114] Asmadi, M.; Kawamoto, H.; Saka, S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011;92:417–25.
- [115] Yu, Y.; Li, X.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Zhang, H. *Applied Catalysis A: General*. 2012;447-448:115–23.
- [116] Zhao, H.B.; Holladay, J.E.; Brown, H.; Zhang, Z. C. *Science* (80-). 2007;316:1597–600.
- [117] Su, Y.; Brown, H.M.; Li, G.S.; Zhou, Z. D.; Amonette, J. E.; Fulton, J. L.; Camaioni, D. M., Zhang, Z. C. *Applied Catalysis A: General*. 2011;391:436–42.
- [118] Weerachanchai, P.; Leong, S. S. J.; Chang, M. W.; Ching, C. B.; Lee, J. M. *Bioresour Technology*. 2012;111:453–9.
- [119] Wilkinson, K.; Ellis, R.; Faint, S.; Hetherington, J.; Skull, A. *The Dictionary of Substances and Their Effects*. 2nd ed. Sharat gangolli, editor. 1999.
- [120] *United States Pharmacopeial Convention*. Food Chemicals Codex. 7th ed.
- [121] Martins, C. R.; Lopes, W. A.; de Andrade, J. B. *Química Nova*. 2013;36:1248–55.
- [122] Fadel, H. H. M.; Mageed, M. A. A.; Samad, A. K. M. E. A.; Lotfy, S. N. *European Food Research and Technology*. 2006;223:125–31.
- [123] Varlet, V.; Knockaert, C.; Prost, C.; Serot, T. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. 2006;54:3391–401.
- [124] Rostad, C.E.; Pereira, W. E. *Res Chromatogr Chromatogr Comm*. 1986;9:328–34.
- [125] Högnadóttir, Á.; Rouseff, R. L. *Journal of Chromatography A*. 2003;998:201–11.
- [126] Jerkovic, I.; Marijanovic, Z. *Molecules*. 2010;15:3744–56.
- [127] Alissandrakis, E.; Kibaris, A. C.; Tarantilis, P. A.; Harizanis, P. C.; Polissiou, M. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2005;85:1444–52.

- [128] Fanaro, G.B.; Duarte, R.C.; Santillo, A.G.; Pinto e Silva, M.E.M.; Purgatto, E.; Villavicento, A. L. C. H. *Radiation Physics and Chemistry*. 2012;81:1152–6.
- [129] Zhao, Y.; Li, J.; Xu, Y.; Duan, H.; Fan, W.; Zhao, G. *Chinese J. Chromatogr.* 2008;26:212–22.
- [130] Pino, J. A.; Marbot, R.; Rosado, A.; Vázquez, C. *Flavour and Fragrance Journal*. 2005;20:583–6.
- [131] Steinhaus, P.; Schieberle, P. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. 2007;55:6262–9.
- [132] Ruiz Perez-Cacho, P.; Mahattanatawee, K.; Smoot, J. M.; Rouseff, R. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. 2007;55:5761–7.
- [133] Andriamaharavo, N. R. *Retention Data NIST Mass Spectrometry Data Center*. 2014.
- [134] da Silva, U.F.; Borba, E.L.; Semir, J.; Marsaioli, A. J. *Phytochemistry*. 1999;50:31–4.
- [135] Tret'yakov, K. V. *NIST Mass Spectrom Data Cent*. 2008;
- [136] Ansorena, D.; Gimeno, O.; Astiasarán, I.; Bello, J. *Food Res Int*. 2001;34:67–75.
- [137] Jacquemond-Collet, I.; Bessière, J.-M.; Hannedouche, S.; Bertrand, C.; Fourasté, I.; Moulis, C. *Phytochemical Analysis*. 2001;12:312–9.
- [138] Nogueira, P.C.L.; Marsaioli, A.J.; Amaral, M.C.E.; Bittrich, V. *Phytochemistry*. 1998;49:1009–12.
- [139] Ré-Poppi, N.; Santiago-Silva, M. R. *Chromatographia*. 2002;55:475–81.
- [140] Zeng, Y.-X.; Zhao, C.-X.; Liang, Y.-Z.; Yang, H.; Fang, H.-Z.; Yi, L.-Z.; Zeng, Z-D. *Analytica Chimica Acta*. 2007;595:328–39.
- [141] Pino, J.A.; Mesa, J.; Muñoz, Y.; Martí, M.P.; Marbot, R. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. 2005;53:2213–23.
- [142] Ledauphin, J.; Guichard, H.; Saint-Clair, J.-F.; Picoche, B.; Barillier, D. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. 2003;51:433–42.
- [143] Palmeira, S. F., Jr.; Moura, F. S.; Alves, V. L.; de Oliveira, F. M.; Bento, E. S.; Conserva, L. M.; Andrade, E. H. A. *Flavour and Fragrance Journal*. 2004;19:69–71.
- [144] Morteza-Semnani, K.; Azadbakht, M.; Goodarzi, A. *Flavour and Fragrance Journal*. 2004;19:29–31.
- [145] Rout, P. K.; Misra, R.; Sahoo, S.; Sree, A.; Rao, Y. R. *Flavour and Fragrance Journal*. 2005;20:442–4.
- [146] Maia, J.G.S.; Andrade, E.H.A.; Zoghbi, M. G. B. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2000;13:227–32.
- [147] Xu, L.-L.; Han, T.; Wu, J.-Z.; Zhang, Q.-Y.; Zhang, H.; Huang, B.-K.; Rahman, K. *J Phyther Phytopharm*. 2009;16:609–16.

- [148] Piyachaiseth, T.; Jirapakkul, W.; Chaiseri, S. *Nat Sci.* 2011;45:717–29.
- [149] Splivallo, R.; Bossi, S.; Maffei, M.; Bonfante, P. *Phytochemistry.* 2007;68:2584–98.
- [150] Asuming, W. A.; Beauchamp, P. S.; Descalzo, J. T.; Dev, B. C.; Dev, V.; Frost, S.; Ma, C. W. *Biochemical Systematics and Ecology.* 2005;33:17–26.
- [151] Song, C.; Lai, W.-C.; Madhusudan Reddy, K.; Wei, B. *Academic Plenum Publishers, New York.* 2003;147–93.
- [152] Saroglou, V.; Dorizas, N.; Kypriotakis, Z.; Skaltsa, H. D. *Journal of Chromatography A.* 2006;1104:313–22.
- [153] Flamini, G.; Tebano, M.; Cioni, P.L.; Ceccarini, L.; Ricci, A.S.; Longo, I. *Journal of Chromatography.* 2007;1143:36–40.
- [154] Vijayakumar, A.; Duraipandiyar, V.; Jeyaraj, B.; Agastian, P.; Raj, M.K.; Ignacimuthu, S. *Journal of Tropical Diseases & Public Health.* 2012;3:190–9.
- [155] de Marchese, M. J. A.; de Heluani, C.S.; Catalán, C.A.N.; Griffin, C.A.; Vaughn, J.B. Jr.; Herz, W. *Biochemical Systematics and Ecology.* 2007;35:169–75.
- [156] Corbella, R.; Rodríguez, M.A.; Sánchez, M.J.; Montelongo, F. *Chromatographia.* 1995;40:532–8.
- [157] Leffingwell, J.C.; Alford, E. D. *Journal Agricultural and Food Chemistry.* 2005;4:899–915.
- [158] Song, C.; Lai, W.-C.; Madhusudan Reddy, K.; Wei, B. *Academic Plenum Publishers, New York.* 2003;147–93.
- [159] Zenkevich, I.G.; Moeder, M.; Koeller, G.; Schrader, S. *Journal of Chromatography.* 2004;1025:227–36.
- [160] Amorim, L. C. A.; Dimandja, J. M.; Cardeal, Z. *Journal of Chromatography.* 2009;1216:2900–4.
- [161] Hill, V.M.; Isaacs, N.S.; Ledward, D.A.; Ames, J. M. *Journal Agricultural and Food Chemistry.* 1999;47:3675–81.
- [162] Harrison, B.M.; Priest, F. G. *Journal Agricultural and Food Chemistry.* 2009;57:2385–91.
- [163] Mjøs, S.A.; Meier, S.; Boitsov, S. A. *Journal of Chromatography.* 2006;1123:98–105.
- [164] Boulanger, R.; Chassagne, D.; Crouzet, J. *Flavour and Fragrance Journal.* 1999;14:303–11.
- [165] Ansorena, D.; Astiasarán, I.; Bello, J. *Journal Agricultural and Food Chemistry.* 2000;48:2395–400.

7 ANEXOS

Tabela 21: Caracterização cromatográfica dos componentes da solução de bio-óleo proveniente da pirólise não catalítica de biomassa tratada, realizada no reator B. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Pico	M t_R (min)	DP t_R (min)	M A (%)	DP A (%)	Sim esp	LTPRI _{exp}	LTPRI _{lit} (Ref)	Composto
3	10,99	0,019	5211912	1654563	79	971	971 ^[122]	5-metil-2-furanocarboxaldeído
4	11,94	0,012	7062682	2665227	97	990	992 ^[123]	fenol
6	13,87	0,003	16074169	1957723	95	1030	1029 ^[122]	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1
8	15,34	0,014	5837104	675471	90	1060	1055 ^[124]	2-metilfenol
9	16,40	0,016	31124682	8850603	85	1082	1084 ^[125]	3-metilfenol
11	18,28	0,015	7140769	1208929	84	1121	1119 ^[126]	3-hidróxi-2-metil-4H-piran-4-one
13	19,59	0,016	7424876	997584	75	1148	1149 ^[127]	3,5-di-idróxi-6-metil-2,3-di-idro-4H-piran-4-one
14	19,81	0,010	15447843	5982813	95	1153	1150 ^[124]	2,4-dimetilfenol
16	20,77	0,012	64445088	19901135	97	1173	1168 ^[128]	4-etilfenol
17	21,73	0,006	7950046	3389449	95	1193	1191 ^[129]	2-metóxi-5-metilfenol
18	21,98	0,017	5593516	344764	71	1198	1193 ^[124]	3,4-dimetilfenol
21	23,39	0,015	198.606.53 4	20774474	90	1.229	1223 ^[130]	2,3-di-idro-benzofurano
24	24,94	0,108	204726117	8293752	92	1262	1266 ^[122]	5-hidroxiacetilfurfural
25	25,77	0,014	19145293	4203760	90	1280	1282 ^[131]	4-etil-guaiacol
27	27,36	0,013	66200015	17182767	88	1316	1311 ^[132]	2-metóxi-4-vinilfenol
28	28,80	0,017	4944053	712889	88	1349	1351 ^[133]	acetato de 4-alilfenila
29	29,14	0,017	90437130	6104331	88	1357	1354 ^[134]	siringol
32	30,48	0,007	26379747	1039544	95	1387	1391 ^[135]	2,3-dimetoxibenzaldeído
33	31,26	0,009	15665096	1000384	82	1405	1401 ^[132]	vanilina
35	31,41	0,009	4786578	1788490	84	1409	1412 ^[136]	2-alil-6-metóxi-4-metilfenol
36	33,16	0,025	58940557	13551693	73	1451	1447 ^[133]	2,6-dimetóxi-4-metilfenol
39	36,66	0,003	9461552	156172	86	1538	1536 ^[129]	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)propanona-2
40	37,88	0,017	20791875	3630614	80	1569	1564 ^[137]	1-(3,4-dimetoxifenil)etanona
41	38,66	0,019	5117647	375359	87	1589	1595 ^[135]	3,4-dimetoxibenzoato de metila
42	39,36	0,013	18984551	1163602	91	1608	1602 ^[138]	4-alil-siringol
43	41,61	0,008	26510516	3055910	94	1668	1664 ^[129]	4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzaldeído
44	43,05	0,014	73096894	2371397	89	1707	1704 ^[133]	2,6-dimetóxi-4-(1-propen-1-il)fenol
46	44,27	0,002	22915797	623466	85	1742	1741 ^[139]	acetosiringona
47	45,32	0,009	3973328	465500	87	1772	1779 ^[140]	fenantreno
48	45,62	0,003	28831130	483957	83	1780	1786 ^[133]	2,4-di-idróxi-6-metil benzoato de propila

PPGQ-UFRGS – DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

49	48,53	0,009	4164943	232424	71	1866	1869 ^[141]	ácido pentadecanóico
51	49,47	0,004	2596281	172993	73	1894	1886 ^[142]	1-hexadecanol
52	50,56	0,003	3530246	533827	86	1928	1927 ^[143]	palmitato de metila
54	51,91	0,008	36214162	5618375	93	1970	1972 ^[144]	ácido palmítico
55	52,59	0,005	15838365	1040271	87	1999	2011 ^[133]	3-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)acrilaldeído
57	55,99	0,005	3567890	527350	79	2102	2106 ^[145]	oleato de metila
59	57,91	0,011	3754336	622211	90	2167	2162 ^[146]	ácido esteárico
60	63,52	0,008	3821805	540161	89	2367	2365 ^[147]	ácido eicosanóico

M: média; DP: desvio padrão; A: área; Sim esp: similaridade espectral; LTPRI_{exp}: índice de programação linear de temperatura obtido experimentalmente; LTPRI_{lit}: índice de programação linear de temperatura reportado na literatura científica Ref: fonte da literatura científica que reporta o LTPRI_{lit}

Tabela 22: Caracterização cromatográfica dos componentes da solução de bio-óleo proveniente da pirólise não catalítica de biomassa tratada, realizada no reator A. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Pico	M t _R (min)	DP t _R (min)	M A (%)	DP A (%)	Sim esp	LTPRI _{exp}	LTPRI _{lit} (Ref)	Composto
1	8,74	0,007	10300527	2612471	93	924	916 ^[133]	2(5H)-furanona
2	9,14	0,015	30516753	3624589	94	933	927 ^[148]	2-hidróxi-2-ciclopentenona-2
3	10,88	0,012	19708389	4578893	81	968	971 ^[122]	5-metil-2-furanocarboxaldeído
4	11,91	0,010	41388065	8723302	97	990	992 ^[123]	fenol
5	13,21	0,013	4463277	432588	74	1017	1026 ^[149]	1-formil-5-etilciclopenteno
6	13,96	0,013	44627480	5554261	96	1032	1029 ^[122]	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1
8	15,31	0,002	22777141	4045967	96	1060	1055 ^[124]	2-metilfenol
9	16,41	0,008	79680457	6008448	97	1082	1084 ^[125]	3-metilfenol
10	16,75	0,017	30147132	9959991	96	1089	1090 ^[150]	guaiacol
11	18,31	0,006	19528230	522328	95	1122	1126 ^[126]	3-hidróxi-2-metil-4H-piran-4-one
14	19,80	0,018	33832440	3021050	86	1153	1150(141)	2,4-dimetilfenol
16	20,81	0,019	94256674	12677988	97	1174	1168 ^[128]	4-etilfenol
17	21,72	0,007	33127186	10020636	95	1193	1191 ^[129]	2-metóxi-5-metilfenol
18	21,96	0,013	7555902	4906989	76	1198	1193 ^[124]	3,4-dimetilfenol
20	22,29	0,026	11903047	9734810	80	1205	1203 ^[151]	2,4,6-trimetilfenol
21	23,31	0,015	143496866	38644601	91	1227	1223 ^[130]	2,3-di-idro-benzofurano
23	24,00	0,010	15418562	4762276	91	1242	1247 ^[152]	4-isopropilfenol
24	25,12	0,184	224505572	58050513	87	1264	1261 ^[122]	5-hidroximetilfurfural
25	25,75	0,022	44819085	3709013	90	1280	1282 ^[131]	4-etil-guaiacol
27	27,32	0,020	76446902	7922509	88	1315	1311 ^[132]	2-metóxi-4-vinilfenol
28	28,80	0,027	6152463	737158	79	1349	1351 ^[133]	acetato de 4-alilfenila

29	29,11	0,024	135691927	16897128	88	1356	1357 ^[134]	siringol
30	29,38	0,001	3266099	512025	91	1362	1355 ^[153]	eugenol
32	30,45	0,007	24393507	937351	93	1387	1391 ^[155]	2,3-dimetoxibenzaldeído
34	31,38	0,021	8849952	4656071	84	1408	1392 ^[154]	3-alil-2-metóxi-fenol
39	36,67	0,019	24974984	417351	86	1539	1536 ^[129]	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)propanona-2
40	37,93	0,011	30322066	104357	80	1571	1564 ^[137]	1-(3,4-dimetoxifenil)etanova
41	38,67	0,015	11838864	4546577	87	1590	1595 ^[135]	3,4-dimetoxibenzoato de metila
42	39,38	0,011	32846207	1483235	91	1608	1602 ^[138]	4-alil-siringol
43	41,62	0,017	39990867	6182503	92	1669	1664 ^[129]	4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzaldeído
44	43,05	0,023	100004918	6431944	89	1708	1704 ^[133]	2,6-dimetoxi-4-(1-propen-1-il)fenol
46	44,27	0,015	32698275	1469201	85	1742	1741 ^[139]	acetosiringona
48	45,64	0,013	54103642	1253730	83	1781	1786 ^[133]	2,4-di-idróxi-6-metil benzoato de propila
50	48,63	0,010	5667759	1689467	90	1869	1868 ^[152]	di-isobutilftalato
52	50,54	0,016	4566162	1379762	86	1927	1927 ^[143]	palmitato de metila
54	51,91	0,008	60506649	5083588	93	1970	1972 ^[144]	ácido palmítico
55	52,57	0,008	11061452	6274024	87	1999	2011 ^[133]	3-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)acrilaldeído
59	57,92	0,007	6187510	381791	89	2167	2170 ^[146]	ácido esteárico
60	63,50	0,019	4572965	1018827	91	2367	2359 ^[147]	ácido eicosanóico

M: média; DP: desvio padrão; A: área; Sim esp: similaridade espectral; $LTPRI_{exp}$: índice de programação linear de temperatura obtido experimentalmente; $LTPRI_{lit}$: índice de programação linear de temperatura reportado na literatura científica Ref: fonte da literatura científica que reporta o $LTPRI_{lit}$

Tabela 23: Caracterização cromatográfica dos componentes da solução de bio-óleo proveniente da pirólise de biomassa tratada, catalisada por nanopartículas de ouro e realizada no reator B. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Pico	M t_R (min)	DP t_R (min)	M A (%)	DP A (%)	Sim esp	$LTPRI_{exp}$	$LTPRI_{lit}$ (Ref)	Composto
2	9.17	0,005	11289672	1742023	77	933	927 ^[148]	2-hidróxi-2-ciclopentenona-2
6	13.87	0,012	6883668	508721	93	1030	1029 ^[122]	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1
16	20.82	0,011	43086718	1471692	97	1173	1168 ^[128]	4-etilfenol
17	21.73	0,002	5699235	2721518	77	1193	1191 ^[129]	2-metóxi-5-metilfenol
21	23.44	0,006	183926066	9936673	92	1226	1223 ^[130]	2,3-di-idro-benzofurano
24	25.06	0,007	224979742	29912873	93	1263	1261 ^[122]	5-hidroximetilfurfural
25	25.78	0,006	7030026	1657662	84	1280	1274 ^[131]	4-etil-guaiacol
27	27.38	0,003	64710231	6840206	87	1311	1311 ^[132]	2-metóxi-4-vinilfenol
28	28.91	0,005	5299911	732260	85	1348	1351 ^[133]	acetato de 4-alilfenila
29	29.16	0,003	84102763	8054070	88	1354	1354 ^[134]	siringol

PPGQ-UFRGS – DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

32	30.45	0,017	19635410	4436560	96	1386	1391 ^[135]	2,3-dimetoxibenzaldeído
33	31.28	0,005	21234281	1126031	86	1401	1401 ^[132]	vanilina
36	33.19	0,018	57770956	10361070	70	1449	1447 ^[133]	2,6-dimetóxi-4-metilfenol
37	34.93	0,019	9814297	1020454	89	1494	1480 ^[155]	acetovanilona
39	36.70	0,015	13039169	3720083	85	1536	1536 ^[129]	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)propanona-2
40	37.95	0,008	20821997	3969114		1570	1564 ^[137]	1-(3,4-dimetoxifenil)etanona
41	38.83	0,022	8239230	695561		1593	1595 ^[135]	3,4-dimetoxibenzoato de metila
42	39.39	0,011	17006882	1788372	91	1604	1602 ^[138]	4-alil-siringol
43	41.67	0,020	29419627	4207469	90	1668	1664 ^[129]	4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzaldeído
44	43.08	0,000	64134014	7238963	89	1704	1704 ^[133]	2,6-dimetoxi-4-(1-propen-1-il)fenol
46	44.32	0,020	23061452	579701	62	1741	1741 ^[139]	acetosiringona
48	45.66	0,012	27231622	1745118	80	1781	1786 ^[133]	2,4-di-idróxi-6-metil benzoato de propila
49	48.55	0,003	2890068	1125398	79	1865	1869 ^[141]	ácido pentanóico
54	52.02	0,005	67330901	454839	93	1972	1972 ^[144]	ácido palmítico
55	52.58	0,007	15449358	6836515	91	1999	2011 ^[133]	3-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)acrilaldeído
56	55.98	0,007	2514220	1285365	62	2097	2103 ^[156]	pireno
58	57.21	0,004	16507172	5434552	87	2141	2144 ^[157]	ácido 9-esteárico
59	57.94	0,010	4243237	308274	89	2167	2162 ^[146]	ácido esteárico
60	63.54	0,007	3489304	81580	73	2367	2365 ^[147]	ácido eicosanóico

M: média; DP: desvio padrão; A: área; Sim esp: similaridade espectral; LTPRI_{exp}: índice de programação linear de temperatura obtido experimentalmente; LTPRI_{lit}: índice de programação linear de temperatura reportado na literatura científica Ref: fonte da literatura científica que reporta o LTPRI_{lit}

Tabela 24: Caracterização cromatográfica dos componentes da solução de bio-óleo proveniente da pirólise de biomassa tratada, catalisada por óxido de cálcio e realizada no reator A. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Pico	M t _R (min)	DP t _R (min)	M A (%)	DP A (%)	Sim esp	LTPRI _{exp}	LTPRI _{lit} (Ref)	Composto
2	9,16	0,002	12734463	6420029	81	933	927 ^[148]	2-hidróxi-2-ciclopentenona-2
4	11,97	0,004	9576353	8309232	97	991	992 ^[123]	fenol
5	13,22	0,004	2961346	890869	79	1017	1026 ^[149]	1-formil-5-etilciclopenteno
6	13,91	0,015	21485610	3268518	96	1031	1029 ^[122]	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1
8	15,36	0,002	9868720	103395	90	1061	1055 ^[124]	2-metilfenol
9	16,44	0,009	34536190	12419615	90	1083	1084 ^[125]	3-metilfenol
10	16,73	0,003	5028537	113446	96	1089	1090 ^[150]	guaiacol
11	18,29	0,006	8402393	3466480	94	1121	1126 ^[126]	3-hidróxi-2-metil-4H-piran-4-one
14	19,83	0,002	8037102	5011037	95	1153	1150(141)	2,4-dimetilfenol

PPGQ-UFRGS – DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

16	20,82	0,011	102787278	7788316	97	1174	1168 ^[128]	4-etilfenol
17	21,72	0,006	6018832	2833520	96	1193	1191 ^[129]	2-metóxi-5-metilfenol
21	23,40	0,003	170112023	5964399	90	1229	1223 ^[130]	2,3-di-idro-benzofurano
24	24,65	0,109	144211316	3546833	89	1.256	1261 ^[122]	5-hidroximetilfurfural
25	25,75	0,005	22150857	5129886	90	1280	1282 ^[131]	4-etil-guaiacol
27	27,37	0,010	94492077	21121921	87	1316	1311 ^[132]	2-metóxi-4-vinilfenol
28	28,87	0,012	8106851	457902	89	1350	1351 ^[133]	acetato de 4-alilfenila
29	29,14	0,011	91643794	7769715	88	1356	1357 ^[134]	siringol
32	30,48	0,012	24927053	1461658	93	1387	1391 ^[135]	2,3-dimetoxibenzaldeído
33	31,25	0,002	23457055	881730	83	1405	1401 ^[132]	vanilina
36	33,17	0,004	69154041	2124586	71	1452	1447 ^[133]	2,6-dimetóxi-4-metilfenol
38	36,11	0,005	14588388	887690	76	1524	1520 ^[158]	2-naftol
39	36,36	0,003	20782960	865982	76	1530	1536 ^[129]	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)propanona-2
40	37,91	0,007	28331789	1131079	82	1570	1564 ^[137]	1-(3,4-dimetoxifenil)etanona
41	38,75	0,013	7639050	1530481	84	1592	1595 ^[135]	3,4-dimetoxibenzoato de metila
42	39,35	0,005	17421682	909759	90	1607	1602 ^[138]	4-alil-siringol
43	41,61	0,010	19421207	933081	92	1668	1664 ^[129]	4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzaldeído
44	43,04	0,011	72175830	2828504	89	1707	1704 ^[133]	2,6-dimetoxi-4-(1-propen-1-il)fenol
45	43,45	0,006	3597831	527985	84	1719	1723 ^[159]	4-fenilfenol
46	44,28	0,017	23035163	1310994	84	1743	1741 ^[139]	acetosiringona
48	45,60	0,010	25211156	1012550	82	1.780	1786 ^[133]	2,4-di-idróxi-6-metil benzoato de propila
53	50,55	0,003	3516199	153817	69	1927	1941 ^[160]	2-hidroxifluoreno
54	51,90	0,007	35886959	9779382	93	1970	1972 ^[144]	ácido palmítico
55	52,58	0,013	12178608	2749900	87	1999	2011 ^[133]	3-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-fenil)acrilaldeído
58	57,20	0,002	18539327	2292826	84	2143	2144 ^[157]	ácido 9-esteárico

M: média; DP: desvio padrão; A: área; Sim esp: similaridade espectral; LTPRI_{exp}: índice de programação linear de temperatura obtido experimentalmente; LTPRI_{lit}: índice de programação linear de temperatura reportado na literatura científica Ref: fonte da literatura científica que reporta o LTPRI_{lit}

Tabela 25: Caracterização cromatográfica dos componentes da solução de bio-óleo proveniente da pirólise de biomassa tratada, catalisada por óxido de zinco e realizada no reator B. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Pico	M t _R (min)	DP t _R (min)	M A (%)	DP A (%)	Sim esp	LTPRI _{exp}	LTPRI _{lit} (Ref)	Composto
5	13,27	0,007	3069265	1605386	83	1018	1026 ^[149]	1-formil-5-etilciclopenteno
6	13,89	0,004	4635752	503336	93	1030	1029 ^[122]	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1

PPGQ-UFRGS – DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

16	20,83	0,005	30698713	3552003	97	1174	1168 ^[128]	4-etilfenol
21	23,47	0,017	172579798	27959892	92	1230	1223 ^[130]	2,3-di-idro-benzofurano
24	24,71	0,074	114111162	16785306	88	1.257	1261 ^[122]	5-hidroximetilfurfural
25	25,80	0,017	13306804	15534832	85	1281	1282 ^[131]	4-etil-guaiacol
27	27,37	0,004	48383125	16332810	84	1316	1311 ^[132]	2-metóxi-4-vinilfenol
29	29,14	0,014	56227542	19705997	88	1356	1357 ^[134]	siringol
32	30,52	0,026	21725094	1079044	95	1388	1391 ^[135]	2,3-dimetoxibenzaldeído
36	33,22	0,025	57712443	25202823	74	1453	1447 ^[133]	2,6-dimetóxi-4-metilfenol
39	36,67	0,007	7056350	1348182	84	1538	1536 ^[129]	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)propanona-
40	37,94	0,003	16395627	5998784	80	1571	1564 ^[137]	1-(3,4-dimetoxifenil)etanona
41	38,78	0,004	6912871	2400348	84	1592	1595 ^[135]	3,4-dimetoxibenzoato de metila
42	39,38	0,000	11354832	3662633	90	1608	1602 ^[138]	4-alil-siringol
43	41,65	0,008	17440105	7714922	91	1669	1664 ^[129]	4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzaldeído
45	43,50	0,004	4118853	736102	86	1720	1723 ^[159]	4-fenilfenol
46	44,30	0,007	13643549	4366873	84	1743	1741 ^[139]	acetosiringona
48	45,63	0,008	16576425	5125237	81	1781	1786 ^[133]	2,4-di-idróxi-6-metil benzoato de propila
53	50,60	0,003	4247489	1534996	67	1929	1941 ^[160]	2-hidroxifluoreno
54	51,95	0,006	31401730	7046482	93	1971	1972 ^[144]	ácido palmítico
55	52,63	0,002	7987934	3594400	85	1999	2011 ^[133]	3-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-
58	57,23	0,003	16988215	4867102	88	2144	2144 ^[157]	ácido 9-esteárico
60	63,58	0,027	3325351	1466411	89	2369	2365 ^[147]	ácido eicosanóico

M: média; DP: desvio padrão; A: área; Sim esp: similaridade espectral; $LTPRI_{exp}$: índice de programação linear de temperatura obtido experimentalmente; $LTPRI_{lit}$: índice de programação linear de temperatura reportado na literatura científica Ref: fonte da literatura científica que reporta o $LTPRI_{lit}$

Tabela 26: Caracterização cromatográfica dos componentes da solução de bio-óleo proveniente da pirólise de bagaço de cana de açúcar, catalisada por cloreto de cobre e realizada no reator B. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Pico	M t_R (min)	DP t_R (min)	M A (%)	DP A (%)	Sim esp	$LTPRI_{exp}$	$LTPRI_{lit}$ (Ref)	Composto
1	8,79	0,013	10268303	1413475	93	925	916 ^[133]	2(5H)-furanona
2	9,23	0,012	31303014	6264900	92	934	927 ^[148]	2-hidróxi-2-ciclopentenona-2
3	10,85	0,006	32362390	11927427	93	968	971 ^[122]	5-metil-2-furanocarboxaldeído
4	12,06	0,012	52421139	827277	97	993	992 ^[123]	fenol
6	13,26	0,009	8714031	1533390	86	1018	1022 ^[122]	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1
7	14,00	0,021	26165358	1944744	95	1033	1043 ^[161]	3-metil-1,2-ciclopentanodiona
8	15,38	0,008	12476437	3122078	95	1061	1055 ^[124]	2-metilfenol

PPGQ-UFRGS – DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

9	16,47	0,015	77955778	12653920	89	1084	1084 ^[125]	3-metilfenol
10	16,77	0,008	18043515	5293054	96	1090	1090 ^[150]	guaiacol
11	18,30	0,009	17325370	2044399	74	1122	1119 ^[126]	3-hidróxi-2-metil-4H-piran-4-one
14	19,85	0,006	10535987	1439209	93	1154	1150 ^[129]	2,4-dimetilfenol
16	20,83	0,011	87847293	13041201	97	1174	1168 ^[128]	4-etilfenol
17	21,74	0,007	12594818	2596789	93	1193	1191 ^[129]	2-metóxi-5-metilfenol
19	22,27	0,002	35263303	1782129	87	1204	1197 ^[162]	3,5-di-idróxi-2-metil-4H-piran-4-one
21	23,36	0,009	21143327	6838639	91	1228	1223 ^[130]	2,3-di-idro-benzofurano
22	23,58	0,015	5460712	1841175	85	1233	1229 ^[163]	3-isopropilfenol
23	24,06	0,006	13072514	1726224	93	1243	1247 ^[152]	4-isopropilfenol
24	24,49	0,062	93307595	6455703	95	1261	1256 ^[122]	5-hidroximetilfurfural
25	25,74	0,009	18239640	1323496	90	1280	1282 ^[131]	4-etil-guaiacol
27	27,31	0,018	21331860	3005362	88	1314	1311 ^[132]	2-metóxi-4-vinilfenol
29	29,04	0,013	27094200	4229372	88	1354	1357 ^[134]	siringol
32	30,35	0,011	13957390	1327455	92	1384	1391 ^[135]	2,3-dimetoxibenzaldeído
33	31,17	0,011	10071993	1918265	86	1403	1401 ^[132]	vanilina
37	34,79	0,013	9028036	604160	93	1491	1480 ^[155]	acetovanilona
39	36,58	0,011	12786076	745205	86	1536	1536 ^[129]	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)propanona-2
42	39,31	0,012	3887448	551215	83	1606	1602 ^[138]	4-alil-siringol
43	41,55	0,009	24013202	3172566	91	1667	1664 ^[129]	4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzaldeído
45	43,43	0,002	7611992	547316	83	1718	1723 ^[159]	4-fenilfenol
46	44,22	0,012	13964853	1051097	92	1741	1741 ^[139]	acetosiringona
53	50,55	0,008	3155996	37478	70	1927	1941 ^[160]	2-hidroxifluoreno
54	51,97	0,010	60209315	1536377	93	1972	1972 ^[144]	ácido palmítico
58	57,22	0,013	26644937	1386546	88	2144	2144 ^[133]	ácido 9-esteárico
59	57,90	0,009	4661261	389442	85	2167	2170 ^[146]	ácido esteárico
60	63,51	0,013	5687894	426987	89	2367	2365 ^[147]	ácido eicosanóico

M: média; DP: desvio padrão; A: área; Sim esp: similaridade espectral; LTPRI_{exp}: índice de programação linear de temperatura obtido experimentalmente; LTPRI_{lit}: índice de programação linear de temperatura reportado na literatura científica Ref: fonte da literatura científica que reporta o LTPRI_{lit}

Tabela 27: Caracterização cromatográfica dos componentes da solução de bio-óleo proveniente da pirólise de bagaço de cana de açúcar, catalisada por cloreto de níquel e realizada no reator B. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.

Pico	M t _R (min)	DP t _R (min)	M A (%)	DP A (%)	Sim esp	LTPRI _{exp}	LTPRI _{lit} (Ref)	Composto
------	---------------------------	----------------------------	------------	-------------	---------	----------------------	-------------------------------	----------

PPGQ-UFRGS – DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

1	8,80	0,006	9452926	2146720	91	926	916 ^[133]	2(5H)-furanona
2	9,26	0,010	39721033	5069949	93	935	927 ^[148]	2-hidróxi-2-ciclopentenona-2
3	10,92	0,004	19719980	6829501	88	969	971 ^[122]	5-metil-2-furanocarboxaldeído
4	12,02	0,004	42990196	3562636	97	992	992 ^[123]	fenol
7	13,99	0,011	26410330	3285550	95	1033	1043 ^[161]	3-metil-1,2-ciclopentanodiona
8	15,38	0,003	15957826	1837658	94	1061	1055 ^[124]	2-metilfenol
9	16,45	0,005	57488484	4404198	94	1083	1084 ^[125]	3-metilfenol
10	16,78	0,006	14070915	5129992	95	1090	1090 ^[150]	guaiaicol
11	18,35	0,005	9699865	302653	79	1123	1119 ^[126]	3-hidróxi-2-metil-4H-piran-4-one
12	19,39	0,004	3747756	101725	82	1144	1138 ^[124]	2-etilfenol
14	19,84	0,002	8282235	1218203	94	1154	1150(141)	2,4-dimetilfenol
15	20,40	0,009	2481820	356085	80	1165	1157 ^[164]	2-metóxi-4-metilfenol
16	20,82	0,007	85570703	9369948	97	1174	1168 ^[128]	4-etilfenol
17	21,75	0,007	14892256	3308152	91	1193	1191 ^[129]	2-metóxi-5-metilfenol
21	23,34	0,010	21444976	7208288	87	1228	1223 ^[130]	2,3-di-idro-benzofurano
22	23,59	0,008	5078010	1306842	88	1233	1229 ^[163]	3-isopropilfenol
24	24,46	0,081	61383468	12570775	86	1252	1256 ^[122]	5-hidroxiacetilfurfural
25	25,75	0,007	17543908	4470145	92	1280	1282 ^[131]	4-etil-guaiaicol
26	27,26	0,011	22181645	357778	96	1304	1304 ^[133]	5-formil-2-furfuril-acetato de metila
29	29,08	0,006	46439743	8072457	88	1355	1357 ^[134]	siringol
30	29,25	0,007	2696140	190959	84	1359	1354 ^[153]	eugenol
31	29,66	0,012	2551316	379730	84	1368	1371 ^[165]	2-metóxi-4-propilfenol
32	30,33	0,003	20220962	987845	92	1384	1391 ^[135]	2,3-dimetoxibenzaldeído
33	31,16	0,014	16017436	2288448	91	1403	1401 ^[132]	vanilina
36	33,12	0,005	18220436	4257285	74	1450	1447 ^[133]	2,6-dimetóxi-4-metilfenol
37	34,81	0,016	9264831	1975140	93	1491	1480 ^[155]	acetovanilona
39	36,57	0,011	6132237	194848	86	1536	1536 ^[129]	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)propanon
40	37,87	0,010	3634581	611242	68	1569	1564 ^[137]	1-(3,4-dimetoxifenil)etanona
42	39,33	0,009	9264243	699789	91	1607	1602 ^[138]	4-alil-siringol
43	41,56	0,005	20055449	6619962	94	1667	1664 ^[129]	4-hidróxi-3,5-dimetoxibenzaldeído
44	42,96	0,005	16328782	8472784	87	1705	1704 ^[133]	2,6-dimetóxi-4-(1-propen-1-il)fenol
45	43,42	0,007	3400689	690234	87	1718	1723 ^[159]	4-fenilfenol
46	44,23	0,007	18984111	6051176	87	1741	1741 ^[139]	acetosiringona
54	51,93	0,003	39355326	4816229	94	1970	1972 ^[144]	ácido palmítico
55	52,57	0,005	10768775	2846962	90	1999	2011 ^[133]	3-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi-
58	57,21	0,001	19491988	429262	88	2143	2144 ^[157]	ácido 9-esteárico

59	57,89	0,003	2304618	217967	88	2166	2162 ^[146]	ácido esteárico
60	63,47	0,004	4206692	365577	87	2365	2365 ^[147]	ácido eicosanóico

M: média; DP: desvio padrão; A: área; Sim esp: similaridade espectral; LTPRI_{exp}: índice de programação linear de temperatura obtido experimentalmente; LTPRI_{lit}: índice de programação linear de temperatura reportado na literatura científica Ref: fonte da literatura científica que reporta o LTPRI_{lit}

Tabela 28: Registro das temperaturas do reator ao longo do tempo para cálculo da taxa de aquecimento, em triplicata, no Reator A (testes 1, 2 e 3)

REATOR A					
Teste 1		Teste 2		Teste 3	
Tempo	Temp.	Tempo	Temp.	Tempo	Temp.
(s)	(°C)	(s)	(°C)	(s)	(°C)
0	22	0	21	0	26
10	22	10	21	10	26
20	22	20	21	20	26
30	22	30	21	30	28
40	22	40	21	40	28
50	22	50	21	50	33
60	23	60	21	60	36
70	23	70	22	70	38
80	23	80	22	80	42
90	23	90	22	90	45
100	24	100	22	100	46
110	24	110	23	110	46
120	25	120	23	120	49
130	26	130	23	130	50
140	26	140	24	140	51
150	27	150	24	150	52
160	28	160	25	160	54
170	29	170	26	170	56
180	31	180	28	180	56
190	32	190	30	190	60
210	35	210	32	210	61
220	40	220	35	220	63

PPGQ-UFRGS – DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

230	42	230	38	230	65
240	46	240	42	240	68
250	50	250	46	250	71
260	55	260	52	260	75
270	60	270	57	270	77
280	66	280	62	280	82
290	72	290	69	290	86
300	79	300	76	300	94
310	88	310	84	310	100
320	97	320	94	320	108
330	109	330	107	330	118
340	123	340	115	340	127
350	141	350	122	350	141
360	159	360	144	360	155
370	182	370	159	370	176
380	208	380	181	380	204
390	232	390	206	390	234
400	256	400	240	400	263
410	273	410	270	410	297
420	307	420	303	420	327
430	335	430	355	430	359
440	358	440	361	440	391
450	387	450	389	450	417
460	414	460	416	460	439
470	436	470	441	470	469
480	464	480	466	480	496
490	491	490	490	490	511
500	504	500	509	500	530
510	521	510	527	510	550
520	539	520	546	520	566
530	558	530	562	530	-----

Tempo interpolado em 555 °C =
528 seg.

Tempo interpolado em 555 °C =
526 seg.

Tempo interpolado em 555 °C =
513 seg.

Taxa de aquecimento médio ~ 64 °C/min.

Tabela 29: Registro das temperaturas do reator ao longo do tempo para cálculo da taxa de aquecimento, em triplicata, no Reator B (testes 1, 2 e 3)

REATOR B					
Teste 1		Teste 2		Teste 3	
Tempo	Temp.	Tempo	Temp.	Tempo	Temp.
(s)	(°C)	(s)	(°C)	(s)	(°C)
0	21	0	22	0	24
10	21	10	22	10	24
20	21	20	22	20	26
30	23	30	24	30	27
40	29	40	31	40	33
50	37	50	41	50	46
60	56	60	59	60	69
70	70	70	78	70	88
80	96	80	93	80	99
90	125	90	119	90	125
100	163	100	152	100	175
110	211	110	198	110	201
120	259	120	265	120	264
130	318	130	311	130	307
140	367	140	363	140	369
150	422	150	418	150	426
160	492	160	483	160	503
170	548	170	547	170	579
180	601	180	611	180	623
Tempo interpolado em 555 °C = 171 seg.	Tempo interpolado em 555 °C = 171 seg.	Tempo interpolado em 555 °C = 167 seg.			
Taxa de aquecimento médio ~ 196 °C/min.					