
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



**CARACTERIZAÇÃO DA PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR DO RIO
GRANDE DO SUL E DE SEUS PRODUTOS DE PIRÓLISE**

Fernando Georges

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, março de 2011.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**CARACTERIZAÇÃO DA PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR DO RIO
GRANDE DO SUL E DE SEUS PRODUTOS DE PIRÓLISE**

Fernando Georges

Dissertação realizada sob a orientação da Prof^a. Dr^a.
Elina Bastos Caramão, apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul em
preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

DECLARAÇÃO DE OUTORIA

A presente dissertação foi realizada pelo autor e orientada pela Prof.^a Dr.^a. Elina Bastos Caramão, com algumas colaborações de colegas do Laboratório de Química Analítica e Ambiental e Oleoquímica (LAAO), nos laboratórios E202, CA101, CA102 do Instituto de Química e da Central Analítica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) no período entre março de 2009 e janeiro de 2011. O trabalho também teve colaboração da Fundação e Ciência e Tecnologia (CIENTEC) de Porto Alegre, do Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) da UFRGS e do Laboratório de Fitobiomassa do Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Prof.^a. Dr.^a. Elina Bastos Caramão

Orientadora

Fernando Georges

Mestrando

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Ciência dos Materiais e aprovada na sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT).

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elina Bastos Caramão

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira (URI/Erechim/RS)

Prof^a. Dr^a. Maria Regina Alves Rodrigues (DQO/UFPEL/Pelotas/RS)

Prof^a. Dr^a. Naira Maria Balzaretto (IF/UFRGS/Porto Alegre/RS)

Profa. Dra. Naira Maria Balzaretto.

Coordenadora do PGCIMAT

*"O valor das coisas não está no tempo em que elas duram,
mas na intensidade com que acontecem.
Por isso existem momentos inesquecíveis,
coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis".*
(Fernando Pessoa)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Suzanne e Nassif, pelo apoio incondicional, dando força durante toda a minha trajetória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus familiares, a base de tudo, sempre presentes na minha vida, por todo o apoio, dedicação, carinho e confiança, aos quais serei eternamente grato.

A minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª Elina Bastos Caramão pela ajuda, compreensão, apoio e imensa sabedoria demonstrada, não apenas pelas contribuições acadêmicas, mas também pela oferta de muita confiança conferida ao longo desse tempo.

À Prof^ª. Dr^ª. Cláudia Alcaraz Zini, pelo companheirismo e colaboração fundamental nos momentos necessários.

Ao Prof. Dr. Edilson V. Benvenuti e seu grupo de pesquisa pelo apoio e dedicação nas análises de microscopia realizadas no Instituto de Química da UFRGS.

Ao grupo da CIENTEC de Porto Alegre pela colaboração nos serviços prestados.

A colega Fabiana N. Grosser pelas análises de Infravermelho realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr José Vladimir de Oliveira, Prof^ª. Dr^ª Maria Regina Alves Rodrigues e Prof^ª. Dr^ª. Naira Maria Balzaretto por aceitarem o convite e pelas valiosas contribuições para a conclusão deste trabalho.

Um agradecimento especial às amigas e colegas do PGCIMAT e de laboratório, Suelen R. Almeida e Márcia C. Manique pela amizade e pelos estudos, dando incentivo e apoio nos momentos mais difíceis.

Aos colegas e professores do LAAO pelas inúmeras demonstrações de apoio, incentivo e contribuições que direta ou indiretamente auxiliaram para que esta dissertação chegasse ao fim. Em especial o meu obrigado aos colegas Liliane, Candice, Michele, Maria Silvana, Marcelo, Maria Elisabete e ao grupo de projetos da biomassa.

A todos meus amigos que me apoiaram e que de alguma forma entenderam minha ausência em momentos importantes.

Ao corpo de professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela contribuição à minha formação.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e seus funcionários.

À CNPq, FAURGS e Petrobrás pelo financiamento do trabalho.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

1. Trabalho aceito para publicação em revista internacional:

- ✓ S. R. Almeida, F. Georges, M. S. A. Moraes, R. A. Jacques, C. Dariva, E. B. Caramão, Pyrolysis of rice husk: Study of parameters and chromatographic characterization of the produced bio-oil, trabalho aceito para publicação no Fuel, fator de impacto 2,536.

2. Trabalho submetido para publicação em revista internacional:

- ✓ F. Georges, M. S. A. Moraes, E. B. Caramão, Pyrolysis of sugar cane straw: a preliminary study of semi-volatile compounds, trabalho submetido para publicação no Fuel Processing Technology, fator de impacto 2,066.

3. Trabalhos apresentados em Congressos Nacionais e Internacionais

- ✓ Georges, F.; D.A. Gruber, L. D. A.; H. Bortoluzzi, J. H.; S.A. Moraes, M. S.; Geller, A. M.; Martins, A. F.; Cardoso A. L.; Zini, C. A.; e Caramão, E. B. Caracterização de bio-óleo de serragem de eucalipto por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, trabalho apresentado durante o 12º CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CROMATOLOGRAFIA E TÉCNICAS RELACIONADAS (COLACRO XII), realizado de 28 a 30 de Outubro de 2008 em Florianópolis (SC), publicado nos Anais do evento.
- ✓ Maria S.A. Moraes, M. S. A.; Georges, F.; Gruber, D.A.L.; Damasceno, F. C.; Bortoluzzi, J.H; Martins, A.F.; Cardoso, A. L.; Zini, C. A.; e Caramão, E. B.; Análise Preliminar de bio-óleo de resíduos de frutos cítricos empregando cromatografia gasosa bidimensional abrangente, trabalho apresentado durante o 12º CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CROMATOLOGRAFIA E TÉCNICAS RELACIONADAS (COLACRO XII), realizado de 28 a 30 de Outubro de 2008 em Florianópolis (SC), publicado nos Anais do evento.

- ✓ Brasil, M. C.; Caramão, E. B.; Georges, F.; Zini, C. A.; da Rocha, E. C.; Síntese e aplicação de fibras de SPME: em aroma de fruta usando a cromatografia gasosa, trabalho apresentado durante 15º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA (ENQA) e 3º CONGRESSO IBEROAMEICANO DE QUÍMICA ANALÍTICA (CIAQA), no período de 18 a 21 de Outubro de 2009 em Salvador (BA), publicado nos Anais do evento.
- ✓ S. R. Almeida, F. Georges, M. C. Manique, E. B. Caramão, Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização do bio-óleo produzido, trabalho apresentado durante o 15º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA (ENQA) e 3º CONGRESSO IBEROAMEICANO DE QUÍMICA ANALÍTICA (CIAQA), no período de 18 a 21 de outubro de 2009 em Salvador (BA), publicado nos Anais do evento.
- ✓ Georges, F.; Almeida, S. R.; Caramão, E. B.; Caracterização de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar por GC/MS, trabalho apresentado durante o IV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE CROMATOGRÁFIA E TÉCNICAS AFINS (SIMCRO 2010), realizado de 13 a 16 de Setembro de 2010 em Campos do Jordão (SP), publicado nos Anais do evento.
- ✓ S. R. Almeida, F. Georges, M. S. A. Moraes, E. B. Caramão, Pyrolysis of rice husk: Study of parameters and chromatographic characterization of the bio-oil produced, trabalho aceito para apresentação durante o 34th International Symposium on Capillary Chromatography and 7th GC×GC Symposium, Riva del Garda, Itália, 01 a 04 de junho de 2010.

SUMÁRIO

	pág
DECLARAÇÃO DE AUTORIA.....	<i>i</i>
DEDICATÓRIA.....	<i>iv</i>
AGRADECIMENTOS.....	<i>v</i>
TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO.....	<i>vi</i>
SUMÁRIO.....	<i>viii</i>
LISTA DE FIGURAS.....	<i>xi</i>
LISTA DE TABELAS.....	<i>xiii</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	<i>xiv</i>
RESUMO.....	<i>xv</i>
ABSTRACT.....	<i>xvi</i>
1 – INTRODUÇÃO.....	<i>1</i>
1.1 – Objetivos deste Trabalho.....	<i>4</i>
1.1.1 – Objetivo Geral.....	<i>4</i>
1.1.2 – Objetivos Específicos.....	<i>4</i>
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	<i>5</i>
2.1 – Bioenergia.....	<i>6</i>
2.2 – Biomassa e meio ambiente.....	<i>7</i>
2.3 – Cana-de-açúcar.....	<i>9</i>
2.3.1 – Estrutura da cana-de-açúcar.....	<i>12</i>
2.3.2 – Palha da cana-de-açúcar.....	<i>13</i>
2.3.3 – Colheita da cana-de-açúcar: problemas e soluções.....	<i>14</i>
2.3.4 – Componentes químicos majoritários da cana-de-açúcar.....	<i>16</i>
2.3.4.1 – Celulose.....	<i>17</i>
2.3.4.2 – Hemicelulose.....	<i>17</i>
2.3.4.3 – Lignina.....	<i>18</i>
2.4 – Pirólise, produtos e subprodutos.....	<i>19</i>
2.4.1 – Processos pirolíticos.....	<i>21</i>
2.4.2 – Tipos de reatores.....	<i>22</i>
2.4.3 – Aplicações da pirólise.....	<i>23</i>
2.4.4 – Métodos de análises utilizadas para o produto sólido.....	<i>24</i>
2.4.5 – Métodos e análises utilizadas para o produto líquido.....	<i>25</i>
2.4.5.1 – Processo de derivatização.....	<i>27</i>
2.4.6 – Métodos e análises utilizadas para o produto gasoso.....	<i>28</i>

<i>Continuação . . .</i>	pág
3 – PARTE EXPERIMENTAL.....	30
3.1 – Solventes, gases e reagentes.....	31
3.2 – Obtenção e preparação da biomassa.....	31
3.3 – Caracterização da palha de cana-de-açúcar.....	31
3.4 – Análise direta da palha de cana-de-açúcar bruta.....	31
3.4.1 – Poder Calorífico Superior e Inferior.....	33
3.4.2 – Análise Termogravimétrica.....	33
3.4.3 – Espectroscopia no Infravermelho.....	33
3.4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	33
3.4.5 – Determinação de lignina de Klason.....	33
3.4.5.1 – Determinação do peso seco.....	34
3.4.5.2 – Determinação do teor de cinzas.....	34
3.4.5.3 – Remoção de compostos orgânicos (extraíveis).....	34
3.4.5.4 – Análise química pelo método da lignina de Klason.....	34
3.5 – Pirólise da palha da cana-de-açúcar.....	36
3.5.1 – Procedimento de Pirólise.....	37
3.5.2 – Etapas desenvolvidas no planejamento experimental para obtenção dos produtos.....	39
3.5.3 – Caracterização do produto líquido.....	41
3.5.3.1 – Processo de extração líquido-líquido do bio-óleo.....	41
3.5.3.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	42
3.5.3.3 – Cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas.....	42
3.5.3.4 – Cromatografia gasosa bidimensional abrangente.....	42
3.5.4 – Caracterização do produto sólido.....	43
3.5.5 – Caracterização do produto gasoso.....	44
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1 – Caracterização da palha de cana-de-açúcar bruta (PCB) e de seu resíduo sólido pirolisado (PCP)	47
4.1.1 – Análise direta	47
4.1.2 – Espectroscopia no infravermelho.....	48
4.1.3 – Microscopia eletrônica de varredura.....	49
4.1.4 – Análise Termogravimétrica.....	50
4.1.5 – Análise Klason.....	53
4.2 – Determinação das variáveis do processo de pirólise.....	53

<i>Continuação . . .</i>	pág
4.3 – Produtos da Pirólise da palha de cana-de-açúcar.....	56
4.3.1 – Fração aquosa e bio-óleo.....	56
4.3.2 – Análise por ¹ H NMR do bio-óleo obtido na pirólise.....	56
4.3.3 – Análise por espectroscopia no infravermelho do bio-óleo.....	58
4.3.4 – Análise cromatográfica do bio-óleo e do produto gasoso.....	59
4.3.4.1 – GC/MS do bio-óleo e do produto gasoso.....	59
4.3.4.2 – GC×GC/TOFMS do bio-óleo derivatizado.....	71
4.3.4.3 – GC×GC/TOFMS do produto gasoso via SPME.....	78
5 - CONCLUSÕES.....	86
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
8 – ANEXOS.....	100
8.1 – ANEXO 1: Quadro referente às safras da cana-de-açúcar processadas pelas usinas brasileiras nos últimos 20 anos.....	101

LISTA DE FIGURAS

	pág
Fig.1: Participação dos tipos de bioenergia na oferta interna de energia no Brasil.....	7
Fig.2: Diagrama esquemático do processo de conversão energética e fontes de energia relacionadas à biomassa.....	8
Fig.3: Mapa que evidencia os principais locais de produção da cana-de-açúcar (em vermelho) durante as últimas décadas no Brasil.....	10
Fig.4: Gráfico comparativo da produção de cana-de-açúcar nas diferentes regiões brasileiras nas últimas décadas.....	11
Fig.5: Principais países produtores da cana-de-açúcar em 2005.....	12
Fig.6: Representação esquemática da estrutura típica da cana-de-açúcar. O “ponteiro de cana” é formado pelo cartucho de folhas novas enroladas ao redor do meristema apical e entrenós em formação (palmito).....	13
Fig.7: Fluxograma genérico dos componentes químicos principais da biomassa da cana-de-açúcar.....	16
Fig.8: (A): Estrutura química da celulose; (B): Representação das cadeias de celulose estruturadas por ligações de hidrogênio.....	17
Fig.9: Estruturas dos monossacarídeos que formam as hemiceluloses.....	18
Fig.10: Representação da estrutura química de um tipo de lignina.....	19
Fig.11: Esquema simplificado da pirólise de biomassa com a obtenção de produtos.....	20
Fig.12: Fluxograma envolvendo as análises e os processos realizados para as granulometrias selecionadas após a trituração da palha de cana-de-açúcar.....	32
Fig.13: Esquema completo do forno de pirólise rápida acoplado ao reator de quartzo e ao controlador e medidor de temperatura.....	36
Fig.14: Esquema geral das conexões do reator e do forno: a) Reactores de quartzo (R1, R2 e R3) e suas conexões, bem como condensador, frasco coletor de bio-óleo e coletor de gás; b) Reator de quartzo dentro do forno tubular.....	37
Fig.15: Reator e suas dimensões enumeradas de acordo com suas especificações de uso.....	38
Fig.16: Esquema representativo do processo de amostragem e análise cromatográfica do produto gasoso da pirólise rápida da palha da cana-de-açúcar, empregando-se SPME no modo <i>headspace</i> . 1) O septo é perfurado com a agulha e o filme polimérico é exposto ao produto gasoso da pirólise; 2) O filme polimérico é exposto ao gás, para que nele ocorra a sorção dos analitos; 3) A fibra revestida com filme polimérico é recolhida para dentro da agulha, a qual é, em seguida, inserida no pórtico do injetor do cromatógrafo.....	44
Fig.17: Comparação entre os espectros de infravermelho da palha da cana-de-açúcar bruta e pirolisada.....	48
Fig.18: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da palha da cana-de-açúcar bruta e pirolisada.....	50
Fig.19: Curva termogravimétrica da palha de cana-de-açúcar com as regiões de perda de massas registradas.....	51
Fig.20: Análise termogravimétrica de lignina, celulose e biomassa mista (trigo-serragem de madeira).....	52
Fig.21: Espectro de ¹ H NMR do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar.....	56
Fig.22: Espectro de infravermelho do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar.....	58
Fig.23: Cromatograma do Íon Total (GC/MS modo SCAN) do bio-óleo não derivatizado de palha de cana-de-açúcar, obtido na condição ótima de pirólise.....	59

		pág
	Continuação...	
Fig.24:	Distribuição das classes de compostos tentativamente identificados no bio-óleo da palha da cana-de-açúcar.....	61
Fig.25:	Cromatograma do Íon Total (GC/MS modo SCAN) da fração volátil da pirólise da palha da cana-de-açúcar, obtido na condição ótima de pirólise, coletado por SPME com fibra de PA.	62
Fig.26:	Distribuição das classes de compostos tentativamente identificados do produto volátil proveniente da pirólise da palha da cana-de-açúcar coletado com fibra de SPME tipo PA.....	64
Fig.27:	Cromatograma do Íon Total (GC/MS modo SCAN) da fração volátil da pirólise da palha da cana-de-açúcar, obtido na condição ótima de pirólise, coletado por SPME com fibra de PDMS.....	65
Fig.28:	Distribuição das classes de compostos tentativamente identificados do produto volátil proveniente da pirólise da palha da cana-de-açúcar coletado com fibra de SPME tipo PDMS.....	68
Fig.29:	Distribuição dos compostos majoritários em cada uma das três amostras derivadas da pirólise da palha da cana-de-açúcar (bio-óleo e compostos voláteis da pirólise da cana, coletada com as fibras de PDMS e PA via SPME).	69
Fig. 30:	Principais estruturas identificadas nas amostras derivadas da pirólise da palha da cana-de-açúcar.....	70
Fig. 31:	Diagrama de cores (A) e de ápices (B) para análise cromatográfica via GC×GC/TOFMS do bio-óleo derivatizado, obtido nas condições otimizadas de pirólise.	72
Fig. 32:	Gráfico bidimensional gerado a partir dos tempos de retenção na primeira e na segunda dimensão, dos picos identificados na Tabela XVI.....	73
Fig. 33:	Distribuição das classes de compostos tentativamente identificados do bio-óleo da pirólise da palha da cana-de-açúcar derivatizado analisado por GC×GC/TOFMS.....	74
Fig. 34:	Diagrama de cores (A) e de ápices (B) para análise cromatográfica via GC×GC/TOFMS da fração volátil da pirólise da palha da cana-de-açúcar, coletada por SPME com fibra de PDMS, obtido nas condições otimizadas de pirólise.	79
Fig. 35	Gráfico bidimensional gerado a partir dos tempos de retenção na primeira e na segunda dimensão, dos picos identificados na Tabela XVII.....	80
Fig. 36	Diagrama tridimensional (A) para análise cromatográfica via GC×GC/TOFMS da fração volátil da pirólise da palha da cana-de-açúcar, coletada por SPME com fibra de PDMS, obtido nas condições otimizadas de pirólise, e (B) fórmula estrutural do levoglucosano.....	85
Fig. 37	Distribuição das classes de compostos tentativamente identificados da fração volátil da pirólise da palha da cana-de-açúcar, coletada por SPME com fibra de PDMS, analisada por GC×GC/TOFMS.....	85

LISTA DE TABELAS

		pág
Tab. I	Tipos de fibras de SPME disponíveis comercialmente.....	29
Tab. II	Parâmetros empregados no planejamento fatorial para o experimento de pirólise rápida da palha da cana-de-açúcar na 1ª etapa do experimento.....	40
Tab. III	Parâmetros empregados no planejamento fatorial para o experimento de pirólise rápida da palha da cana-de-açúcar na 2ª etapa do planejamento experimental.....	40
Tab. IV	Parâmetros cromatográficos utilizados no GC×GC/TOFMS para análise do bio-óleo de PC.....	43
Tab. V	Análise imediata da palha de cana-de-açúcar (PC) e do resíduo sólido da pirólise da palha pirolisada (PCP).....	47
Tab. VI	Relação de funções químicas identificadas nos espectros de infravermelho da biomassa da palha da cana-de-açúcar bruta.....	49
Tab. VII	Análise termogravimétrica da palha da cana-de-açúcar bruta.....	52
Tab. VIII	Análise do método Klason para a palha da cana-de-açúcar.....	53
Tab. IX	Resultados obtidos no planejamento experimental aplicado na pirólise da palha da cana-de-açúcar durante a 1ª etapa deste trabalho.....	54
Tab. X	Resultados obtidos no planejamento experimental aplicado na pirólise da palha da cana-de-açúcar durante a 2ª etapa deste trabalho, usando o melhor condição obtida na 1ª etapa.....	55
Tab. XI	Identificação preliminar dos hidrogênios ligados aos possíveis compostos químicos presentes no bio-óleo da palha da cana-de-açúcar.....	57
Tab. XII	Relação de funções químicas identificadas em espectros de Infravermelho da amostra de bio-óleo da cana-de-açúcar bruta.....	57
Tab. XIII	Caracterização completa dos compostos assinalados na Figura 23.....	60
Tab. XIV	Caracterização completa dos compostos assinalados na Figura 25.....	62
Tab. XV	Identificação e semi-quantificação dos picos assinalados na Figura 27.....	65
Tab. XVI	Identificação e semi-quantificação dos compostos assinalados na Figura 31..	74
Tab. XVII	Identificação e semi-quantificação dos picos assinalados na Figura 34.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AD** – Análise Direta
- PC** – Palha de cana-de-açúcar
- GC** – Gas Chromatography (Cromatografia em Fase Gasosa)
- GC/MS** – Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas)
- PCS** – Poder Calorífico Superior
- PCI** – Poder Calorífico Inferior
- IR** – Infrared spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho)
- ¹H NMR** – Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio)
- TGA** – Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica)
- SEM** – Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)
- SPME** – Solid Phase Microextraction (Microextração em Fase Sólida)
- PDMS** – poli(dimetilsiloxano)
- PA** – poli(acrilato)
- PCB** – Palha de cana-de-açúcar bruta
- PCP** – Palha de cana-de-açúcar pirolisada
- HC** – Hidrocarbonetos
- HPLC** – High Pressure Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
- TMS** – Trimetilsilililano
- MSTFA/TMS** – metil silil trifluoracetamida com trimetil silano
- GC×GC** – Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography (Cromatografia bidimensional abrangente)
- GC×GC/TOFMS** – Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometer (Cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas por tempo de voo)
- ASE[®]** – Accelerated Solvent Extraction (Extração com Solvente sob pressão)

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se a pirólise da palha de cana-de-açúcar, um resíduo orgânico de considerável impacto ambiental. A biomassa foi submetida a um processo de pirólise rápida, a uma taxa de aquecimento que promova a maior formação de produtos voláteis e semi-voláteis. Usou-se um forno elétrico tubular e um reator de quartzo de leito fixo. Foram definidas as principais variáveis do processo de pirólise e seus respectivos valores (5 g de palha de cana-de-açúcar em granulometria fina, temperatura de pirólise de 700 °C, taxa de aquecimento de 60 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 1 mLmin⁻¹) foram obtidos e analisados o produto sólido, líquido e gasoso. O resíduo sólido mostrou-se rico em matéria mineral, predominando a sílica, confirmando a queima total do material carbonoso. A composição química do bio-óleo e dos voláteis foi determinada usando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (mono e bidimensional) e microextração em fase sólida. O bio-óleo e material volátil apresentaram composições químicas semelhantes com predominância de compostos oxigenados (fenóis, cetonas, aldeídos, éteres, açúcares e ácidos carboxílicos) e alguns hidrocarbonetos. A biomassa mostrou-se interessante tanto para fins energéticos como para a indústria química e de fármacos, pela presença marcante de fenóis, especialmente guaiacóis.

ABSTRACT

In this work it was studied the pyrolysis of sugar cane straw, an organic waste with considerable environmental impact. The biomass was subjected to a fast pyrolysis, at a relatively high heating rate, sufficient to promote a formation of volatile and semi-volatile compounds. It was used a electrical vertical oven and a quartz fixed bed reactor. The main variables and their values were defined as 5 g of sugar cane straw ground, maximum pyrolysis temperature at 700 °C, heating rate at 60 °C min⁻¹ and a nitrogen flow of 1 mL min⁻¹. It was obtained three main products of the pyrolysis: solid, liquid and gases. The solid residue showed to be rich in mineral material, mainly silica, which confirms the total burning of the carbonous material. The composition of bio-oil and volatile fraction were determined by gas chromatography coupled to mass spectrometric detector (mono and bi dimensional) and solid phase microextraction. The bio-oil and the volatile fraction showed similar composition with predominance of oxygenated compounds (phenols, ketones, aldehydes, ethers, carboxylic acids, sugars) and some hydrocarbons. The studied biomass showed to be interesting for energetic purposes and also for chemical and pharmaceutical industry, due to the presence of phenols and, specially, guaiacols.

INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentado é aquele capaz de suprir as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade de atender as necessidades das futuras gerações. Ele se baseia no tripé biodiversidade, biotecnologia e biomassa. Esta última consiste em uma fonte de energia alternativa renovável (bioenergia), que vem a complementar a matriz energética atual, além de possibilitar a geração de compostos que podem apresentar maior valor agregado para a sociedade. A bioenergia pode ser definida como toda e qualquer forma de energia associada à energia química acumulada mediante processos fotossintéticos recentes. Exemplos de biomassa (fontes de bioenergia) podem ser citados: lenha, bagaços, resíduos de serrarias, carvão vegetal, biogás resultante da decomposição anaeróbia de lixo orgânico e outros resíduos agropecuários, bem como os biocombustíveis. A biomassa em estudo é a palha de cana-de-açúcar, um resíduo agrícola proveniente de compostos orgânicos.^{1,2}

Atualmente o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, gerando em média 400 milhões de toneladas por ano, seguido pela Índia, China, Tailândia, Paquistão e México. A cana-de-açúcar é uma cultura agrícola singular, visto que sua colheita é realizada após a queima de canaviais, por razões de produtividade e segurança. A queima é feita pelos canavieiros, de forma controlada, após uma queima prévia, com o objetivo de eliminar as folhas e ponteiros, em áreas pequenas e delimitadas, de maneira rápida, de forma que o caule da cana não seja queimado. O resultado desta prática gera uma grande quantidade de material particulado negro denominado “fuligem da cana”. Esse material modifica as características do ambiente, o que pode ocasionar problemas de saúde na população exposta. Além disso, os mais prejudicados são os próprios cortadores de cana que ficam em contato direto com a fuligem por mais de 10 horas ao dia, respirando os poluentes gerados pela queima.^{1,2}

À vista desta problemática, tanto a opinião pública, como os ambientalistas reivindicam posicionamentos políticos e ações positivas para a busca de soluções. Algumas propostas para a redução e/ou eliminação da queima da cana constam do Decreto Federal nº 2.661/98 e da Lei nº 11.241/2002 do Governo de São Paulo, que objetivam regulamentar uma redução gradativa da queima, até sua totalidade em 2031.^{1,3,4,5}

Dentre os resíduos da cultura de cana-de-açúcar, encontram-se o bagaço de colmo e a palha (ponteiros, folhas verdes e secas). A utilização da palha da cana-de-açúcar para produção de energia apresenta-se como uma alternativa ambientalmente correta, já que este é

um resíduo agrícola, que não encontra uma utilização que lhe agregue maior valor. Além disso, outros estudos têm sido realizados sobre os subprodutos (sólidos, líquidos e gasosos) gerados durante um processo termoquímico chamado de “pirólise rápida”.^{1,6}

A pirólise rápida é caracterizada pela degradação térmica da biomassa, quando esta é submetida a altas temperaturas (entre 500 e 1000 °C, aproximadamente), na ausência do agente oxidante, a uma taxa de aquecimento que pode atingir 100 °Cmin⁻¹. Sua importância se deve ao fato de gerar produtos sólidos, líquidos e gasosos utilizados na indústria química. Algumas das aplicações destes produtos são listadas a seguir:

- Produto sólido (carvão vegetal e cinzas): carvão compactado, briquetado em fornos na indústria siderúrgica, substituto do carvão e da lenha, queima em suspensão, pelletização do minério de ferro;⁷

- Produto líquido (bio-óleo): combustível na geração de energia em sistemas termelétricos, em misturas de diesel ou óleo combustível proveniente de petróleo, substituto parcial do fenol petroquímico para a produção de resinas fenólicas (um dos mais importantes usos);⁷

- Produto gasoso (voláteis orgânicos): extrato ácido para a produção de inseticida natural, adubo orgânico e fungicida.⁷

A caracterização química destes produtos é fundamental para determinar as possibilidades de utilização de seus componentes como substitutos dos derivados petroquímicos (não renováveis), de forma a minimizar, a médio ou longo prazo, o impacto ambiental causado pelos combustíveis fósseis.

1.1 – Objetivos deste Trabalho

1.1.1 – Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi caracterizar qualitativa da palha de cana-de-açúcar, bem como dos produtos obtidos da mesma a partir de pirólise rápida, empregando vários métodos de análise (cromatografia, caracterização imediata, etc). Além de investigar os parâmetros da pirólise rápida a fim de aumentar o rendimento mássico de bio-óleo, empregando-se planejamento fatorial.

1.1.2 – Objetivos Específicos

- Projetar e desenvolver um forno de leito fixo com reatores de quartzo para definir os parâmetros a serem utilizados no processo de pirólise;
- Investigar uma granulometria ideal para um melhor rendimento nas caracterizações imediatas e na pirólise rápida da biomassa;
- Aperfeiçoar o processo de pirólise rápida através de um planejamento experimental fatorial para obter melhor rendimento de bio-óleo;
- Analisar e caracterizar a palha de cana-de-açúcar bruta (caracterização imediata) e seu produto sólido proveniente da pirólise rápida, com a finalidade de determinar e comparar suas propriedades físico-químicas;
- Caracterizar o melhor rendimento mássico do produto líquido (bio-óleo), resultante do planejamento fatorial; e
- Caracterizar os compostos orgânicos do produto gasoso (voláteis) e do líquido (bio-óleo) resultante da pirólise rápida, através de técnicas cromatográficas e espectroscópicas.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Bioenergia

Energia é a capacidade de promover mudanças e causar transformações, sejam naturais ou determinadas pelo homem. Pode ser dividida em alguns tipos como exemplo: térmica, elétrica, química, nuclear, magnética, eólica, cinética, entre outros. A energia química é a forma de energia fornecida mediante reações químicas, em que acontece uma mudança de composição, por meio das quais reagentes se convertem em produtos, geralmente com liberação de calor. A disponibilidade nos alimentos e nos combustíveis são alguns exemplos deste tipo de energia, sendo usada nos processos vitais dos animais e do homem e para mover veículos, entre outros fins. ²

Um caso específico de energia química é a bioenergia, que pode ser definida como toda e qualquer forma de energia associada a formas de energia química acumulada mediante processos fotossintéticos recentes. Em geral, a biomassa é um recurso natural que dispõem de bioenergia e que pode ser processada naturalmente, através da fotossíntese para fornecer formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final.

Alguns exemplos de fontes de bioenergia são: a lenha e os resíduos de serrarias, o carvão vegetal, o biogás produzido pela biodegradação anaeróbica existente no lixo e nos dejetos orgânicos e outros resíduos agropecuários. Além destes, os biocombustíveis líquidos, como bioetanol e biodiesel, e a bioeletricidade, gerada pela queima de combustíveis como o bagaço e a lenha, também se apresentam como fontes de bioenergia. ^{1,8}

A **Figura 1** mostra a evolução, nas últimas décadas da participação das bioenergias de lenha, cana-de-açúcar e outras energias primárias na oferta interna de energia do Brasil. Segundo Ministério de Minas e Energia (MME), em 2007, a utilização de cana e lenha correspondeu, respectivamente, a 16,0% e 12,5% do consumo total de energia no país. ²

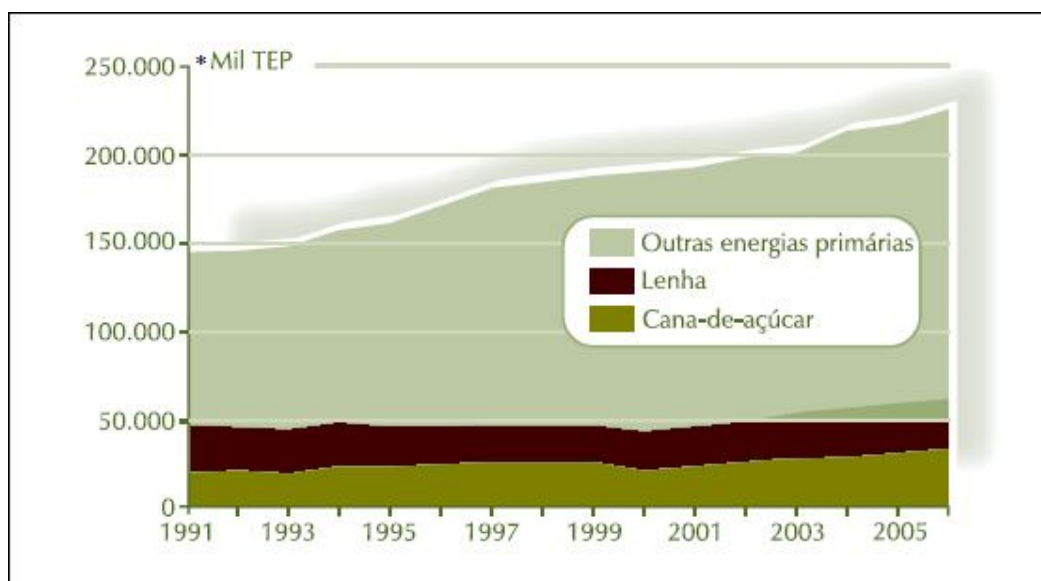


Figura 1: Participação dos tipos de bioenergia na oferta interna de energia no Brasil (Modificado da referência 2). * TEP = Toneladas Equivalente de Petróleo

2.2 – Biomassa e meio ambiente

A relação entre energia e o meio ambiente está cada vez mais entrelaçada. Diante deste contexto, um dos problemas de maior impacto na vida do homem moderno é a busca do equilíbrio na utilização das fontes de energia. As fontes de energia podem ser divididas em três categorias: combustíveis fósseis, fontes nucleares e fontes renováveis. As fontes tradicionais como os combustíveis fósseis (não renováveis) têm levado os órgãos governamentais a pensar em fontes alternativas de geração de energia, pois causam impactos ambientais e sociais devido ao seu elevado consumo. Um dos recursos renováveis que tem despertado grande interesse da comunidade científica é a biomassa, uma fonte energética renovável.⁸

Biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou de microorganismos, suscetível de ser transformada em energia (bioenergia). A biomassa depende do processo de fotossíntese. Por isso, é formada pela combinação de dióxido de carbono recebido da atmosfera e de água, na fotossíntese clorofiliana, que produz os hidratos de carbono. A biomassa recebe energia solar, que é armazenada nas ligações químicas dos seus componentes estruturais. Se a biomassa for queimada de modo eficiente, há produção de dióxido de carbono e água. Portanto, o processo é cíclico e dizemos que a biomassa é um recurso renovável.⁹

Estudos apontam que, a utilização de biomassa para fins energéticos, vem tendo uma participação crescente na matriz energética mundial. Atualmente, contribui com cerca de 10 a 14 % de suprimento de energia. Estima-se que até o ano de 2050, a utilização da biomassa disponível deverá dobrar e, até o fim do século 21, poderá representar 20 % de toda energia utilizada pela humanidade. No Brasil, no ano de 2008, a energia produzida através da biomassa foi cerca de 3,2 % superior à de 2007.⁸⁻¹⁰

As quatro fontes de biomassa mais importantes estão apresentadas na **Figura 2**, de acordo com suas categorias: vegetais não lenhosos, vegetais lenhosos, resíduos orgânicos e biofluidos, que podem sofrer processos de conversão para fins energéticos, dentre eles, o processo de pirólise, um dos mais utilizados atualmente.¹⁰

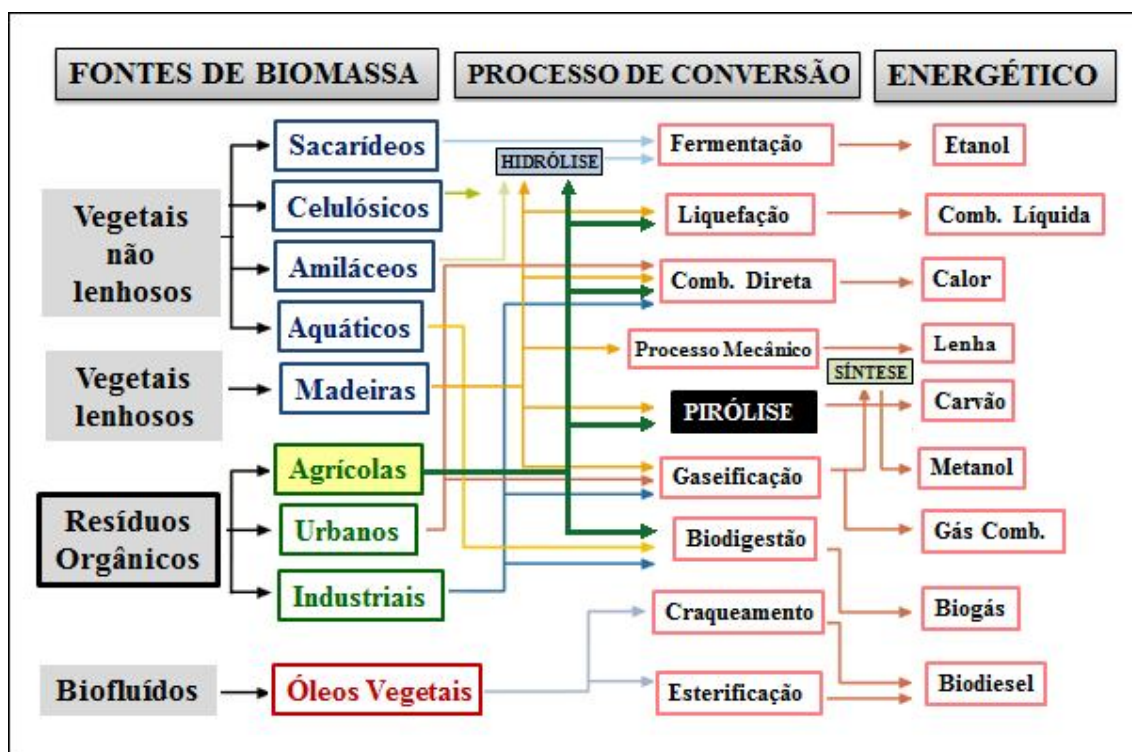


Figura 2: Diagrama esquemático do processo de conversão energética e fontes de energia relacionadas à biomassa.¹⁰

Os resíduos orgânicos agroflorestais são subprodutos de processos agroindustriais, exploração de florestas, processamento de madeira e resíduos de culturas agrícolas. Contudo, diferentes tipos de biomassa são utilizados para a produção de energia, conforme a região e/ou local de produção. Por exemplo, enquanto os EUA são o maior produtor mundial de milho e soja, a China é responsável pela maior produção de arroz. O Brasil, por outro lado, é o maior produtor de cana-de-açúcar.^{1,10}

Diante deste contexto, é importante observar que o Brasil possui uma das maiores diversidades de biomassa do planeta. Dentre estes materiais, podem ser citados aqueles que se apresentam como fontes promissoras para utilização em processos de pirólise, tais como: sementes, frutas, grãos, folhas, cascas, caroços, serragem, esterco, entre outros resíduos agrícolas e industriais.^{11,12}

2.3 – Cana-de-açúcar

O Brasil pode ser tornar um dos principais fornecedores de bioenergia para o mundo, devido à sua grande diversidade de biomassa. Apesar da implementação da monocultura da cana-de-açúcar desde 1550 na era Colonial, o início foi somente dado no ano de 1970, com o desenvolvimento do programa Proálcool. Este projeto resultou no uso de álcool combustível em larga escala. Atualmente, o produto ganhou novo fôlego, sendo exportado para diversos países como Estados Unidos, Japão, Holanda, Coréia do Sul, entre outros.¹³

De acordo com a **Figura 3**, a produção de cana-de-açúcar concentra-se nas regiões Centro-Sul e Nordeste do Brasil. O mapa mostra, em vermelho, as áreas onde existe o maior número de plantações e usinas produtoras de açúcar, etanol e bioeletricidade, segundo dados oficiais da UNICA (União Nacional de Cana-de-açúcar).¹³⁻¹⁵

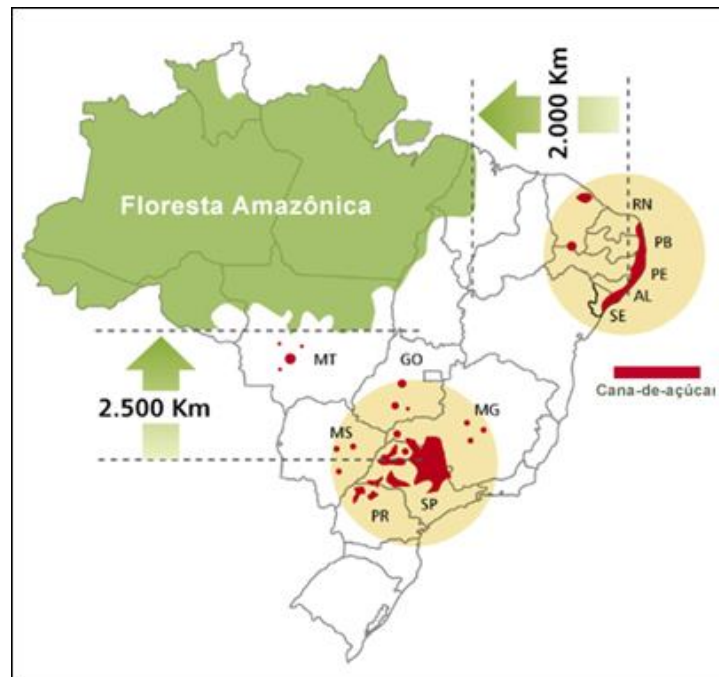


Figura 3: Mapa que evidencia os principais locais de produção da cana-de-açúcar (em vermelho) durante as últimas décadas no Brasil. ¹⁴

De acordo com as safras das regiões brasileiras das últimas décadas, o estado de São Paulo e do Paraná são os responsáveis por aproximadamente metade da colheita nacional. Conforme a **Figura 4**, a região Sudeste é a que apresenta a maior produtividade nacional, pois o estado de São Paulo é o principal produtor do país. Segundo a União Nacional de Cana-de-Açúcar (UNICA), a previsão de produção nacional de cana-de-açúcar em 2011 será de 601 milhões de toneladas, em 2016 pode chegar aos 829 milhões de toneladas e até 2021 talvez ultrapasse um bilhão de toneladas. ^{14,16}

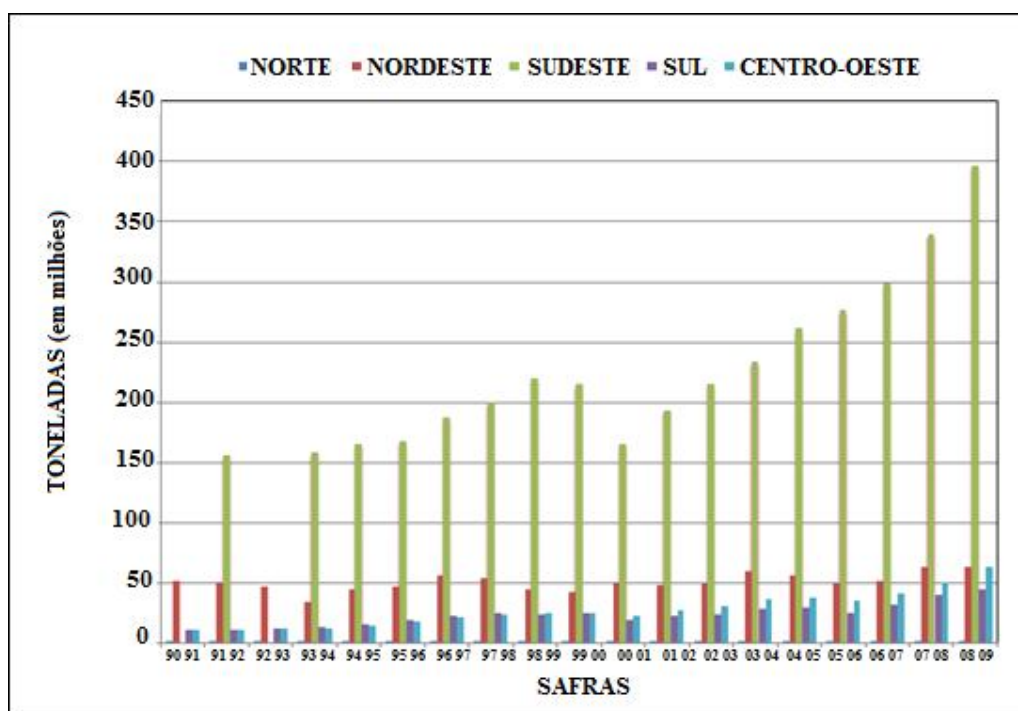


Figura 4: Gráfico comparativo da produção de cana-de-açúcar nas diferentes regiões brasileiras nas últimas décadas (Modificado da referência 14).

No ano de 2005, cerca de 420 milhões de toneladas de cana foram produzidas no Brasil, seguido pela Índia, China entre outros, conforme a **Figura 5**. O setor sucroalcooleiro representa 8 % do Produto Interno Bruto (PIB) agrícola nacional e 35 % do PIB agrícola do Estado de São Paulo, que atualmente representa aproximadamente 60 % da colheita brasileira (**Figura 3**). Esta cultura ocupa 5,9 milhões de hectares no país e a atividade é responsável por cerca de 1 milhão de empregos diretos, dos quais 511 mil encontram-se apenas na produção de cana-de-açúcar. Em 2010 ocorreu um aumento de 50 % do setor sucroalcooleiro.^{1,17}

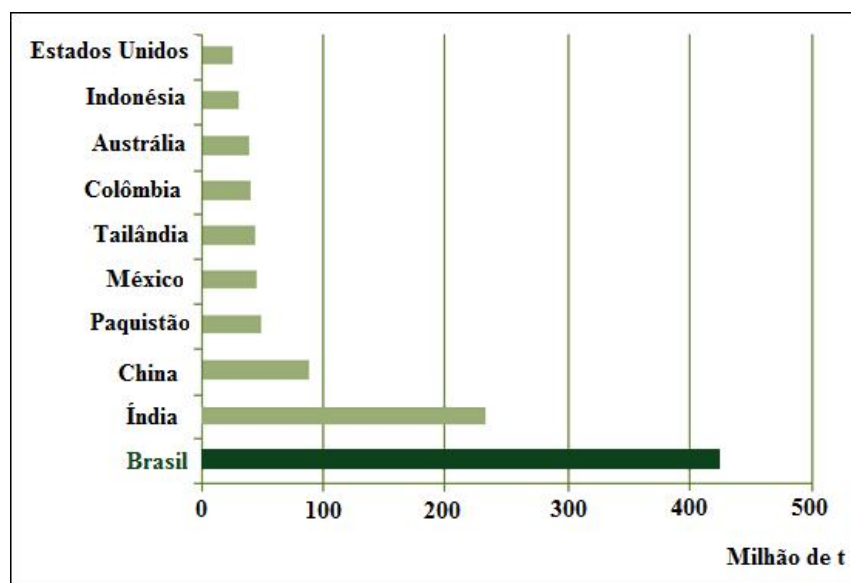


Figura 5: Principais países produtores de cana-de-açúcar em 2005 (Modificado da referência 2).

2.3.1 – Estrutura da cana-de-açúcar

A biomassa da cana-de-açúcar consiste em uma fonte alternativa de energia que pode complementar a matriz energética do país, com vantagens ambientais. Além disso, esta mesma matéria-prima pode gerar compostos, ou misturas de compostos, que sejam empregados para produção de produtos de maior valor agregado.²

A cana-de-açúcar é composta por três componentes principais: caldo, bagaço e palhiço; os três com teores energéticos similares. Normalmente, o processo produtivo tem focalizado tradicionalmente o caldo e o bagaço, deixando o palhiço como um resíduo, sem aproveitamento. Sabe-se, entretanto que, nos dias atuais, é de extrema importância o aproveitamento de todo e qualquer resíduo de biomassa renovável, devido ao seu valor energético. Ripoli *et al.*¹⁸ afirmam que o palhiço, erroneamente chamado de palha ou palhada, é o “material remanescente sobre a superfície do talhão após a colheita, principalmente a mecanizada, constituído de folhas verdes, palhas, ponteiros e/ou suas frações; frações de colmos (industrializáveis ou não); eventualmente, frações de raízes e partículas de terra a eles aderidas” A **Figura 6** apresenta uma estrutura típica da cana-de-açúcar. A fim de viabilizar um processamento industrial eficiente, o palhiço deve ser separado dos colmos.^{1,2,19,20}

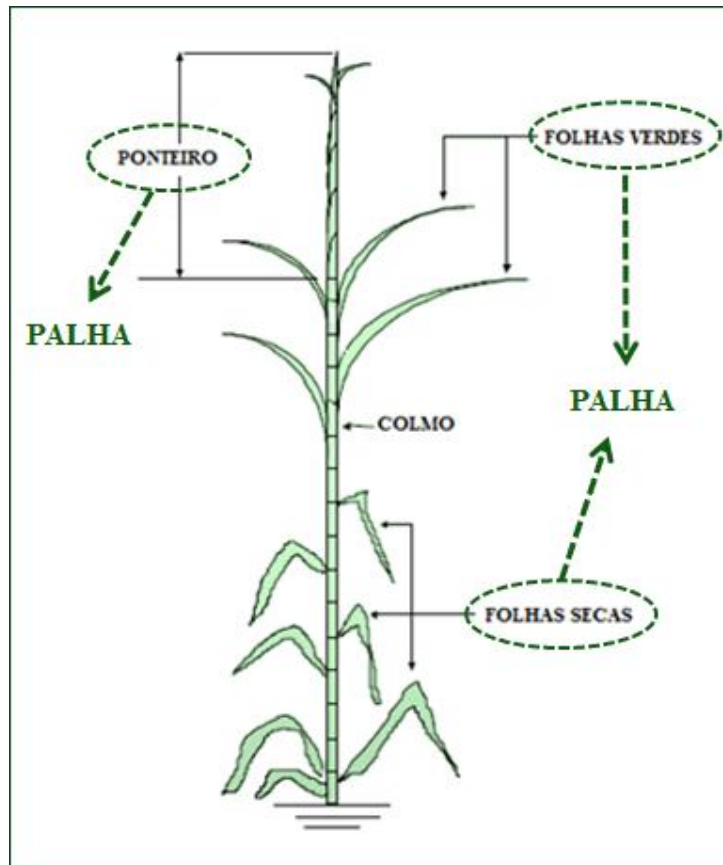


Figura 6: Representação esquemática da estrutura típica da cana-de-açúcar. O “ponteiro da cana” é formado pelo cartucho de folhas novas enroladas ao redor do meristema apical e entrenós em formação (palmito), (Modificado da referência 2).

2.3.2 – Palha da cana-de-açúcar

A “palha de cana” é a denominação popular para as partes “não colmos” da cana-de-açúcar, ou seja, toda parte aérea da planta menos os colmos industrializáveis. A palha, nesse sentido, é composta pelas folhas (lâmina foliar e bainha) verdes e parcialmente secas (folhas mortas) e pelos ponteiros de cana, formados pelos entrenós imaturos do topo (“palmito”) e folhas novas enroladas ao redor do meristema apical.^{1,20}

Os termos palha e palhiço são confundidos quanto a sua origem.¹⁸ A palha da cana-de-açúcar se constitui apenas de uma parte do conjunto chamado palhiço.^{19,21}

Atualmente, grande parte da palha de cana é queimada, a fim de facilitar a colheita manual, reduzindo-se a zero a utilização energética desse insumo. Se utilizada racionalmente, a palha de cana atualmente queimada poderia se converter em um grande potencial energético. Já existem algumas usinas paulistas que utilizam colheitadeiras mecânicas que colhem cana verde (sem queimar), embora ainda em pequenas proporções, onde poucas aproveitam essa palha como material para produção de energia. Na maioria dos casos, a palha é deixada no campo e queimada posteriormente. Existem alguns estudos para o aproveitamento energético desse insumo e provavelmente, dentro de poucos anos será possível utilizá-lo em larga escala.¹

A palha de cana apresenta-se como longas folhas, dificultando sua compactação. Na maioria dos casos é necessário picá-la anteriormente, o que resulta em um menor custo energético para sua compactação, além de se obter um produto mais homogêneo.¹ Considerando-se os resultados em base úmida, para cada 100 toneladas de cana-de-açúcar no campo, ao redor de 20 toneladas são formadas pelas folhas e ponteiros e 80 toneladas por colmos industrializáveis. Essa relação pode variar bastante no decorrer da safra, em função da variedade, estágio de desenvolvimento vegetativo e clima. Os colmos da cana, na época de colheita, apresentam umidade ao redor de 70 %, e a umidade das folhas verdes entre 60 e 80 %, de acordo com a quantidade de ponteiros existentes. A umidade das folhas mortas pode variar de menos de 10 % até quase 30 %, em conformidade com as condições climáticas na ocasião da amostragem.²⁰

2.3.3 – Colheita da cana-de-açúcar: problemas e soluções

Uma das formas mais tradicionais de colheita da cana é a manual. Por isso, a colheita da cana pode ser processada com ou sem queima prévia, onde as quantidades de palhicho colhidas variam largamente. Existem dois processos que são os mais difundidos para a limpeza dos colmos.^{20,22}

No primeiro, utilizado no sistema de cana queimada, o canavial sofre uma queima rápida, onde as folhas e os ponteiros são parcial ou totalmente eliminados e os colmos permanecem após sofrer um rápido aquecimento, gerando perdas de sacarose por exudação, o que posteriormente dificulta a colheita.^{20,22}

O segundo sistema de colheita, denominado de sistema de cana crua, caracteriza-se pela incorporação de dispositivos às máquinas a fim de separar os ponteiros e as folhas, os quais são normalmente lançados ao solo, para posterior recuperação ou permanecem como cobertura morta.^{20,22}

A queima dos canaviais compreende o uso do fogo, de forma controlada, sendo uma operação de limpeza eficiente e econômica. Isso leva a um desempenho positivo do corte manual, reduzindo o esforço físico dos trabalhadores, aumentando sua capacidade de trabalho. Também reduz a incidência de animais peçonhentos e aumenta a disponibilidade de mão-de-obra.

Entretanto, o impacto ambiental causado pelas queimadas sobre a saúde e o ambiente pode ser irreversível. Segundo Szmrsecsanyi²³, a cana realmente absorve o CO₂ emitido pelas queimadas. No entanto, o mesmo autor ressalta que “além do gás carbônico, a queima da cana emite ozônio, um gás altamente poluente que não se dissipa facilmente, liberando também fuligens que são prejudiciais à saúde. A queima de biomassa resulta em produtos constituídos em seu maior percentual (94 %) por partículas finas e ultrafinas, capazes de atingir as partes mais profundas do sistema respiratório. Os canavieiros é a população que mais sofre com as queimadas, devido ao seu longo tempo de exposição às mesmas. Por mais que se protejam, não conseguem manter o organismo livre das cinzas e fuligens. Além das doenças crônicas do aparelho respiratório, podem apresentar problemas crônicos de bronquite, enfisema e asma. Entre as safras de 2007 e 2009, 14 cortadores de cana morreram no estado de São Paulo. Nas cidades próximas aos canaviais, nos períodos em que ocorre a queima da cana, percebe-se um aumento de 3,5 % no número de internações hospitalares para crianças, idosos e adolescentes, que são a parte da população que mais sofre neste processo.^{3,22,24}

A solução para a minimização destes e outros problemas, associados à cultura da cana, seria, por exemplo, a implementação das legislações propostas por autoridades Federais e Estaduais. O Decreto Federal nº 2.661/98 e a Lei nº 11.241/2002 do Governo de São Paulo são exemplos de leis que já estão em vigor.^{16,22}

O Decreto Federal nº 2.661/98 regulamenta a prática de queimadas realizadas em território brasileiro. A proibição do emprego do fogo assim como sua permissão está sujeita ao estabelecimento de normas de precaução relativas às práticas agropastoris e florestais no código florestal, que dá outras providências.⁴

A Lei Estadual nº 11.241 do estado de São Paulo prevê que a queima de plantações de cana-de-açúcar deve ser eliminada até 2021 nas áreas mecanizáveis (onde não se pode efetuar a queima da cana-de-açúcar) e até 2031 nas áreas não mecanizáveis (com declividade superior a 12 %).⁵

No campo, a palha apresenta-se como um resíduo agrícola, que é comumente eliminado através da queima, a fim de preparar-se o solo para o plantio seguinte. Desta forma, a palha pode se tornar fonte de energia para diversos processos, através do emprego de tecnologias específicas para este fim. Esse é o desafio atual do setor: encontrar a melhor alternativa para o uso eficiente da palha de cana, que contemple benefícios agrônômicos, industriais e ambientais.²⁰

2.3.4 – Componentes químicos majoritários da cana-de-açúcar

A composição química da cana-de-açúcar pode apresentar variações em função da variedade da cana empregada e da localização geográfica dos locais de cultivo. Os principais componentes macromoleculares da cana são: celulose (38 a 50 %), polioses ou hemiceluloses (25 a 27 %) e lignina (20 e 30 %). Outros componentes, como extratos orgânicos e minerais inorgânicos variam de 5 a 20 %. A **Figura 7** mostra um fluxograma representativo dos vários tipos de estruturas químicas da biomassa de cana-de-açúcar. Estes componentes encontram-se agregados na mesma matriz lignocelulósica e, devido a isto, a análise da composição química destes biomateriais torna-se complexa.^{1,25-28}

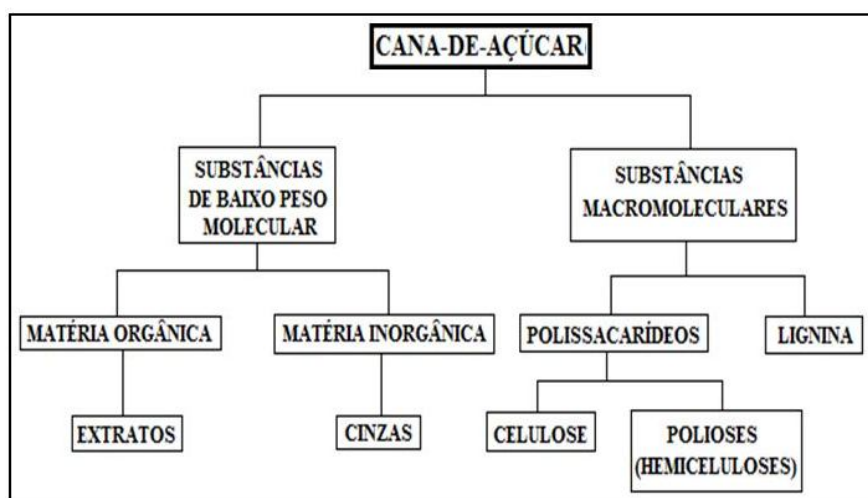


Figura 7: Fluxograma genérico dos componentes químicos principais da biomassa da cana-de-açúcar. (Modificado da referência 30).

2.3.4.1 – Celulose

A principal vantagem do uso da celulose quando comparada com derivados de petróleo, é sua grande disponibilidade por ser um polímero natural (matéria-prima renovável). A estrutura da celulose é a mesma em todos os tipos de biomassa, modificando-se apenas seu grau de polimerização. Conforme a **Figura 8**, a celulose é constituída de homopolissacarídeos lineares cuja unidade repetitiva é a celobiose ou anidroglicose sindiotática. Devido ao grande número de ligações de hidrogênio, existe uma forte interação na molécula de celulose, daí a disposição compacta das cadeias dessa substância nas paredes celulares das plantas.²⁷⁻²⁹

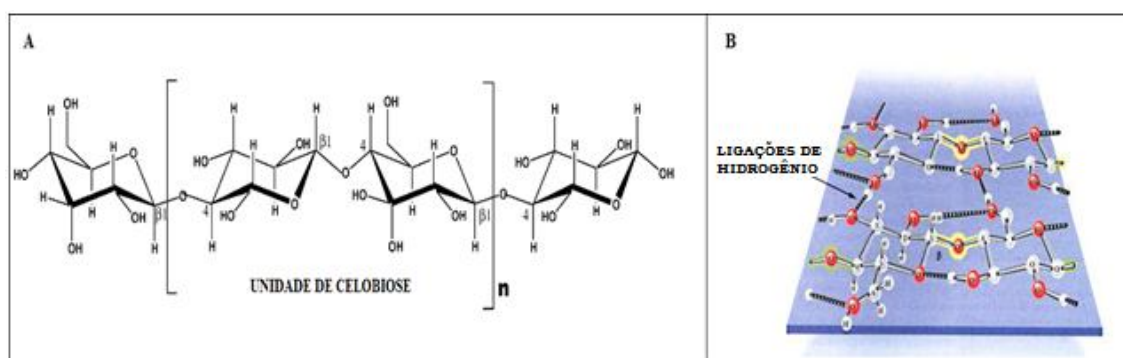


Figura 8: (A): Estrutura química da celulose; (B): Representação das cadeias de celulose estruturadas por ligações de hidrogênio (Modificado da referência, 29 e 30).

2.3.4.2 – Hemicelulose

As hemiceluloses, também chamadas de polioses, são definidas como polissacarídeos compostos por diferentes unidades de açúcares, formando polímeros de cadeias ramificadas e curtas. As unidades de açúcares são compostas por glicose, manose e galactose (hexoses), xilose e arabinose (pentoses), além de ácidos urônicos e desoxi-hexoses, que são mostrados na **Figura 9**. No bagaço de cana-de-açúcar, as hemiceluloses sofrem hidrólise ácida, podendo ser decompostas em xilose, arabinose, ácido urônico e furfural. O principal açúcar encontrado nas hemiceluloses do bagaço de cana é a xilose.²⁷⁻³⁰

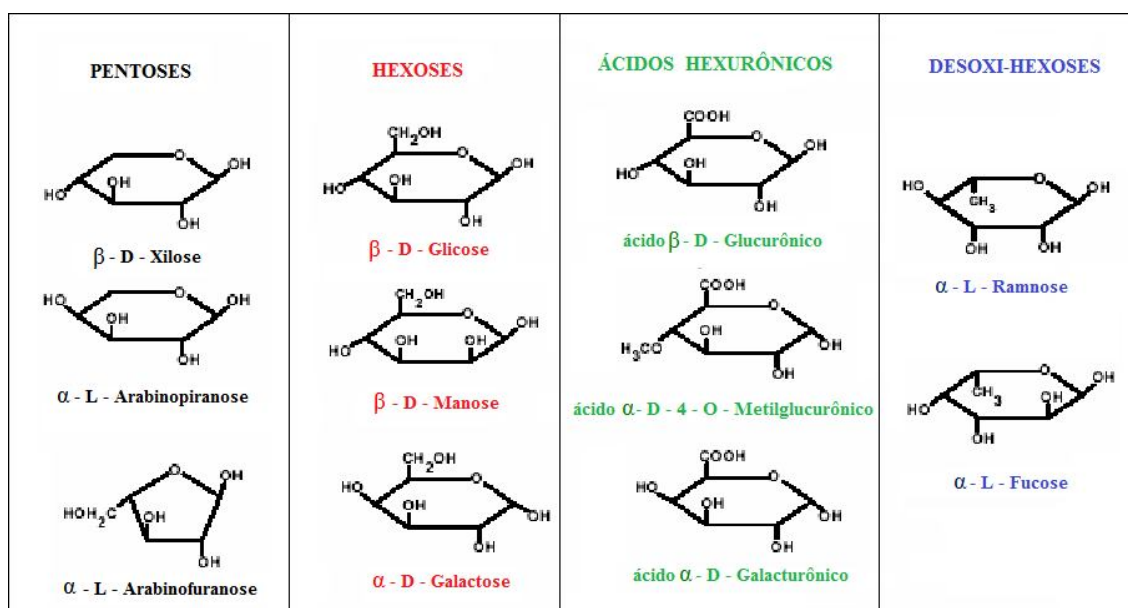


Figura 9: Estruturas dos monossacarídeos que formam as hemiceluloses. ²⁷

2.3.4.3 – Lignina

A lignina é composta de unidades de fenilpropano oxigenado, resultando em estruturas polifenólicas complexas. A biossíntese ocorre por via radicalar a partir da reação de três diferentes álcoois cinâmílicos, precursores: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico. Desta forma, o acoplamento das unidades de fenilpropano não ocorre de forma regular e repetitiva. Através destes álcoois, são geradas as unidades de p-hidroxibenzílicas, guaiacílicas e siringílicas, respectivamente.

A **Figura 10** representa a estrutura de um tipo de lignina, indicando os três tipos de álcoois precursores. A lignina é um resíduo sólido que pode ser separado dos açúcares. Sua extração pode fornecer uma série de compostos fenólicos de interesse comercial, como o siringaldeído e o p-hidroxibenzaldeído, assim como a vanilina (essência de baunilha), que é produzida por oxidação dos produtos de sua hidrólise alcalina. De um modo geral, fenóis derivados da lignina podem ser convertidos em éteres de arila e usados como aditivos para gasolina, enquanto que solventes e ácidos orgânicos podem ser produzidos por craqueamento e dealquilação. De forma semelhante, a lignina pode ser igualmente utilizada como matéria-prima para produção de resinas fenólicas e poliuretanas. ^{27,29}

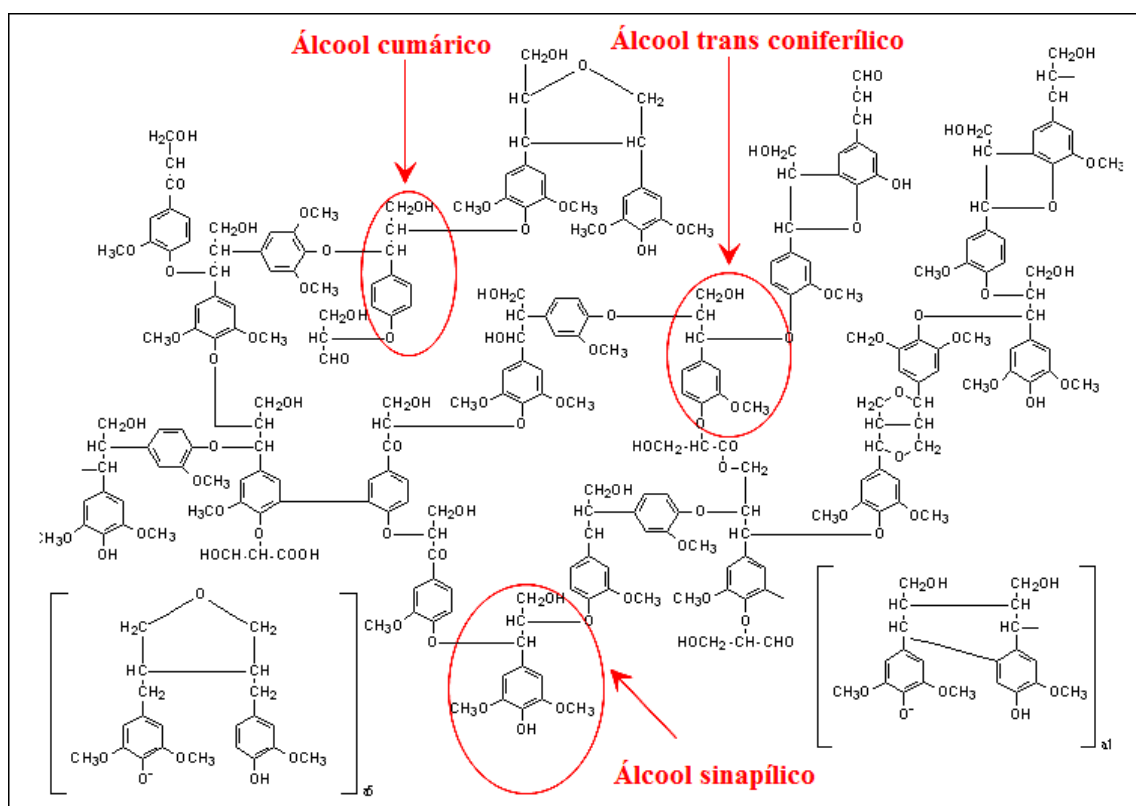


Figura 10: Representação da estrutura química de um tipo de lignina. ²⁹

2.4 – Pirólise, produtos e subprodutos

O processo de pirólise consiste em um conjunto de complexas reações químicas acompanhadas de processo de transferência de calor e massa. A pirólise pode ser definida como um processo físico-químico, no qual ocorre a decomposição térmica de uma determinada matéria-prima (compostos orgânicos de biomassa), em atmosfera não oxidante, dando lugar a formação de subprodutos como: resíduo sólido rico em carbono (carvão), cinzas (originado da matéria-prima que não se volatiliza), uma fração volátil composta de gases, e ainda vapores orgânicos condensáveis que originam um líquido pirolenhoso, chamado de bio-óleo. Cada produto ou subproduto desejado dependerão dos parâmetros utilizados na pirólise, como por exemplo: temperatura, taxa de aquecimento, fluxo de gás inerte, etc. A **Figura 11** abaixo apresenta um fluxograma simplificado da obtenção dos produtos através da pirólise de biomassa. ^{1,31,32}

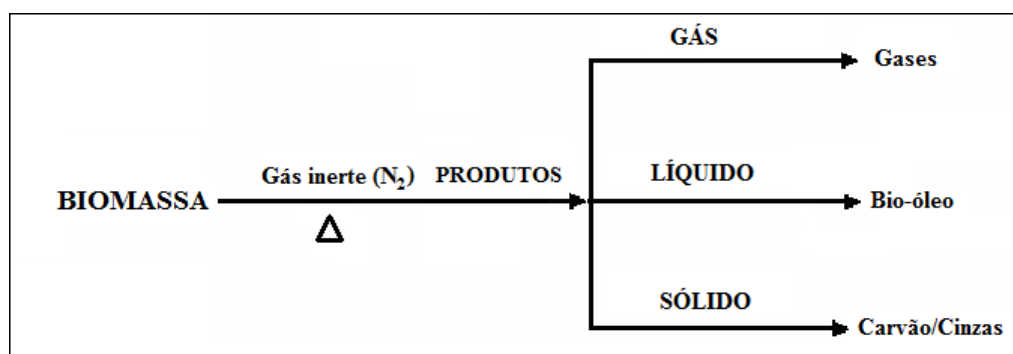


Figura 11: Esquema simplificado da pirólise de biomassa com a obtenção de produtos. (Modificado da referência 1).

O produto líquido pirolítico é uma mistura complexa de compostos orgânicos e é referenciado na literatura com vários nomes (óleo de pirólise, biocombustível, líquido de madeira, óleo de madeira, condensado da fumaça, destilado da madeira, alcatrão pirolenhoso, licor pirolenhoso) sendo chamado neste estudo de bio-óleo. É um líquido viscoso, parcialmente solúvel em água, que apresenta uma cor marrom escura e um odor desagradável de fumaça. Possui um alto teor de água em sua composição química, sendo rico em grupos fenólicos. Este pirolisado, embora apresente natureza química diferente do petróleo, pode ser considerado como petróleo de origem vegetal obtido pelo processo de pirólise rápida da biomassa.^{1,33}

Como fonte de materiais, provavelmente a mais promissora das aplicações do bio-óleo é o uso de sua fração fenólica (em até 50 % em massa) como substituinte do fenol petroquímico em resinas fenólicas (fenol-formaldeído). O bio-óleo pode ainda ser fracionado para a obtenção de diversos produtos de interesse comercial, como por exemplo, abrasivos (rebolos, discos de corte e lixas); impregnação (elementos filtrantes, separadores de bateria e componentes elétricos); refratários; fricção (lonas e pastilhas de freio); colas para madeira; fundição (blocos de motores e polias); tintas, vernizes e esmaltes; compostos de moldagem ou pós de moldagem (peças em geral para a indústria automobilística e eletro-eletrônica).^{1,34,35}

O principal produto sólido é o carvão (carbono orgânico chamado "*char*"), seguido pelas cinzas (material inorgânico), em menor quantidade, originadas da queima da biomassa e sua conseqüente transformação em óxidos. Uma das questões de avaliação do produto sólido de biomassa, como as madeiras florestais, são parâmetros como densidade, quantidade de polissacarídeos, teor de lignina, poder calorífico, carbono fixo, teor de voláteis entre outros. Atualmente, um dos mais importantes mercados associados ao uso de biomassa é a produção de briquetes através da pirólise de resíduos orgânicos. O uso de briquetes como combustível é

uma forma de preservar o meio ambiente, pois cada metro cúbico de briquetes representa um menor número de árvores cortadas. Assim, esta prática implica em aproveitamento e reciclagem de resíduos agroindustriais como fonte alternativa de energia, bem como na preservação dos ambientes florestais. O briquete produzido pode ser comercializado como combustível doméstico para lareiras, fogões e pode ser um excelente substituto do carvão vegetal para churrasco.^{7,36,37}

O produto gasoso consiste em uma mistura de gases do tipo CO, H₂ e CH₄, gerada durante o processo de pirólise, os quais podem ser utilizados como combustíveis. Alguns estudos afirmam que a elevada temperatura de pirólise aumenta o rendimento em gases. A mistura de gases é também considerada como uma fonte potencial de gás de síntese, a qual pode ser reutilizada na alimentação do processo de pirólise, através da sua queima direta. Dentre os produtos gasosos formados durante o processo de pirólise de biomassa, destaca-se o extrato ácido, que é resultante da condensação de ácidos carboxílicos, como ácido acético, fórmico, butanol, propanol, entre outros. Atualmente o seu uso mais comum está na agricultura, sendo empregado como inseticida natural, adubo orgânico e fungicida.^{1,7,38}

No decorrer da história, o uso da biomassa tem se destacado consideravelmente sob a influência de dois fatores principais: a densidade demográfica e a disponibilidade de recursos. A possibilidade de geração anual de energia proveniente de processos de conversão de biomassa é cerca de oito vezes maior do que a energia total usada no mundo. Conseqüentemente, não resta dúvida de que esta fonte potencial de energia armazenada deve ser cuidadosamente levada em consideração em qualquer discussão sobre o fornecimento de energia nos dias atuais e no futuro. É importante destacar que a composição da biomassa apresenta um papel fundamental na distribuição dos produtos de pirólise, sendo que o rendimento dos mesmos é também uma função das variáveis de processo.³⁹

2.4.1 – Processos pirolíticos

Em qualquer tipo de pirólise, o princípio sempre será o mesmo, ou seja, a biomassa é queimada em atmosfera inerte, originando os produtos sólido (carvão e cinzas), líquido (bio-óleo) e gasoso (voláteis). O que varia de uma pirólise para outra é o tempo de permanência de aquecimento de biomassa no reator e a taxa de aquecimento do mesmo. Os tipos de pirólises existentes são: pirólise lenta, rápida, ultra-rápida, catalítica e a vácuo. Em cada uma destas, podem-se empregar reatores de leito fixo ou de leito fluidizado.^{10,40}

A pirólise rápida é definida como um processo que acontece a altas temperaturas (450 a 700 °C), onde a biomassa é rapidamente aquecida em ausência de oxigênio (presença de gás inerte, N₂). O objetivo deste tipo de pirólise é obter grandes quantidades de produto líquido (bio-óleo) através da condensação de vapores orgânicos e obter menor quantidade do produto sólido rico em carbono (carvão e cinzas), bem como compostos voláteis.⁴¹

Durante a degradação térmica a biomassa é aquecida, e por meio da ruptura das ligações C-C dos componentes orgânicos, ocorre a formação de ligações C-O. Reações de oxi-redução também ocorrem e, nelas, uma parte da biomassa é reduzida a carbono e outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. O controle dos parâmetros de operação, como temperatura de aquecimento, granulometria de partícula, fluxo de gás de arraste empregado e quantidade de massa colocada no reator vai permitir a produção de maior ou menor quantidade de um ou outro produto, definindo seu rendimento.^{34,41}

2.4.2 – Tipos de reatores

O reator químico é a parte principal do processo de pirólise. Por isso, é importante o conhecimento de algumas variáveis relativas ao reator, como cinética química, termodinâmica, transferência de calor e massa, entre outros parâmetros envolvidos no processo. Há dois tipos principais de reatores: o reator de leito fixo e o de leito fluidizado.³⁹

O reator de leito fixo é feito de estruturas tubulares de aço inox ou quartzo e pode ser suportado por um forno ou grelha, enquanto ocorre o aquecimento controlado do sistema. O gás de arraste atravessa o compartimento onde se encontra a biomassa (em estado estacionário), levando os produtos para fora do leito de reação, durante todo o período de pirólise. É um reator simples e adequado a pequenas unidades, como exemplo, planta piloto em bancada de laboratório. A escolha do fluxo ótimo do gás de arraste deve levar em consideração o tempo de permanência dos vapores na zona de aquecimento, o processo de secagem, a granulometria e o tempo de resfriamento da biomassa.^{42,43}

No reator de leito fluidizado, a biomassa finamente triturada, após secagem, é introduzida dentro do reator. Na zona de aquecimento ocorre um movimento contínuo provocado pelo fluxo de gás de arraste, exigência para que o leito seja fluidizado. O reator, mantido com baixo teor de oxigênio através do emprego de atmosfera inerte (gás nitrogênio) é aquecido a altas temperaturas (500 – 900 °C), utilizando-se taxas de aquecimento entre 100 e 500 °C min⁻¹. Tais condições favorecem a produção de um alto rendimento e uma boa qualidade de bio-óleo, amenizando reações secundárias e favorecendo a formação dos produtos desejados.^{42,43}

2.4.3 – Aplicações da pirólise

No contexto geral, o processo de pirólise é aplicado às mais diversas áreas: amostras biológicas, materiais poliméricos sintéticos, amostras geoquímicas, obras de arte, alimentos e produtos relacionados à agricultura ou provenientes de madeira, amostras ambientais e da área forense, entre outros.³¹

Yaman (2004)⁴⁴ relata o uso da pirólise de biomassa para produzir combustíveis e insumos químicos. Resíduos urbanos, industriais e de processamento de alimentos foram submetidas a diferentes condições de pirólise para obtenção de gases, líquidos e sólidos.

Arny *et. al.* (2010)⁴⁵ verificaram que foi possível obter gás de síntese a partir da pirólise de bagaço de cana (cerca de 40 %), sendo este gás convertido em energia elétrica, através de um sistema de célula de combustível de alta eficiência. A pirólise foi realizada em reator de leito fixo à temperatura de 700 °C. Em alguns experimentos, a biomassa foi seca, enquanto em outros, foi pré-tratada por adição de água. Observou-se que a água adicionada à biomassa antes do processo de pirólise resultou em diminuição na quantidade de gás de síntese produzido e conseqüentemente ocasionou perda de potência das células de combustível. Entretanto, a adição de água foi necessária para evitar a deposição de carbono. A composição do gás obtido foi inserida em uma ferramenta de simulação de um sistema de célula de combustível de carbonato fundido. O objetivo foi estimar a viabilidade de todo o processo em termos de condições de funcionamento e desempenho elétrico. Sendo assim, esse tipo de pirólise com células de combustível se mostrou satisfatório, indicando que o gás de síntese obtido a partir da biomassa da cana pode ser convertido em eletricidade através de um sistema de célula de combustível de alta eficiência.

Lee *et. al.* (2010) ⁴⁶ caracterizaram os produtos da pirólise de capim. Os rendimentos de produtos líquido e sólido não apresentaram relação com a granulometria da matéria-prima. Entretanto, verificou-se maior rendimento de produtos líquidos a uma temperatura de pirólise de 500 °C e também à medida que as taxas de aquecimento aumentaram de 50 até 150 °C min⁻¹. Técnicas de análise como cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/MS) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) mostraram que o bio-óleo contém misturas complexas de compostos orgânicos, incluindo o ácido acético e uma grande variedade de compostos oxigenados e nitrogenados, tais como fenóis, piridinas, pirazóis, imidazólicos, aminas e cetonas. Por outro lado, as frações voláteis não condensáveis foram basicamente compostas de 3-metil-1,2-butadieno, furanos e compostos que contenham um anel aromático em sua estrutura.

Strezov *et. al.* (2008) ⁴⁷ investigaram a pirólise de capim-elefante para produção de biogás, bio-óleo e carvão sob duas taxas de aquecimento: 10 e 50 °C min⁻¹. A energia necessária para a pirólise de capim-elefante foi avaliada utilizando-se um programa de temperatura para a técnica de análise térmica (TGA). A composição de biogás e de bio-óleo foi monitorada por GC/MS. A 500 °C, os compostos de biogás consistiram principalmente de CO₂ e CO, com pequenas quantidades de CH₄ e hidrocarbonetos superiores. Os principais compostos do bio-óleo foram ácidos orgânicos, ésteres de ftalato, compostos aromáticos e amidas. As quantidades de ácidos orgânicos e aromáticos foram significativamente reduzidas quando a taxa de aquecimento foi de 50 °C min⁻¹, enquanto os rendimentos de ésteres de ftalato aumentaram.

2.4.4 – Métodos de análises utilizadas para o produto sólido

A caracterização do produto sólido da pirólise de biomassa é feita por análise elementar, análise imediata, microscopia eletrônica, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho, método Klason entre outras. A análise elementar consiste na determinação dos teores (em base seca) de elementos químicos tais como: carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio, nitrogênio entre outros.

A microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *Escaneinho Elétron Microscóp.*, SEM) tornou-se um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas, em especial em Ciência dos Materiais. O desenvolvimento de novos materiais demanda informações detalhadas sobre suas características micro-estruturais. Sua maior importância reside no fato de prover informação

que relaciona as propriedades do material com suas características microestruturais, inclusive defeitos. A possibilidade de combinação da análise microestrutural, através da imagem de aparência tridimensional com a microanálise química contribui em muito para o amplo uso desta técnica.⁴⁸

Outra técnica muito utilizada para análise do processo de pirólise de materiais é a análise termogravimétrica (do inglês, *Thermogravimetric Analysis*, TGA), da qual se obtém um estudo do comportamento térmico de materiais carbonosos, bem como da cinética das reações de decomposição térmica de diferentes combustíveis sólidos. A análise das características da combustão permite obter um "perfil de queima" do material, definido como a representação da perda de peso em função da temperatura, em atmosfera oxidante. Além disso, outras técnicas semelhantes são aplicadas como a termogravimetria derivativa (DTG, do inglês, *Differential Thermal Gravimetry*), análise térmica diferencial (DTA, do inglês, *Differential Thermal Analysis*), calorimetria diferencial de varredura (DSC, do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*), análise termomecânica (TMA, do inglês, *Thermo-mechanical analysis*), análise termodinâmico-mecânica (DTMA, do inglês *Dynamic Thermal Mechanical Analysis*) e análise termodielétrica (DETA, do inglês *Dielectric Thermal Analysis*).⁴⁹

Yang et. al. (2007)⁵⁰ realizaram a pirólise em reator de leito fixo da biomassa de celulose, lignina e hemiceluloses, utilizando a técnica de análise termogravimétrica a fim de caracterizar e identificar alguns compostos.

Outra técnica interessante para analisar estruturas químicas presentes em biomassas é a espectroscopia de infravermelho (IR, do inglês *Infrared Spectroscopy*). O espectro de infravermelho caracteriza uma molécula como um todo e, mesmo havendo certos grupos de átomos que ocorrem na mesma frequência, essa técnica é capaz de fazer a identificação de estruturas das moléculas. No caso da biomassa é aplicada em especial a amostras sólidas como matérias-primas brutas ou pirolisadas e de amostras líquidas como o bio-óleo.⁵¹

2.4.5 – Métodos e análises utilizadas para o produto líquido

O produto líquido mais importante quimicamente resultante da pirólise de biomassa é o bio-óleo. As propriedades físicas dos bio-óleos resultam da composição química dos óleos, os quais são significativamente diferentes daqueles óleos derivados do petróleo.

Bio-óleo é uma mistura complexa composta de moléculas de tamanhos diferentes, resultantes principalmente de despolimerização e fragmentação dos três principais blocos que constituem a biomassa: celulose, hemicelulose, lignina.⁵²

Diversas técnicas têm sido testadas para a caracterização de bio-óleos. A cromatografia gasosa é conhecida como uma ferramenta analítica poderosa para a separação de misturas complexas, sendo, portanto, adequada para a análise de bio-óleos.⁴⁸

No caso do bio-óleo, a amostra é diluída, se necessário, e introduzida no injetor do cromatógrafo, onde é vaporizada e inserida na coluna cromatográfica. Na coluna os componentes interagem diferentemente com a fase estacionária, de forma que serão, possivelmente, separados ao final da mesma. A eluição é feita por um fluxo de gás inerte (fase móvel), cuja única função é transportar o analito através da coluna. Os analitos eluirão em diferentes tempos de retenção, de acordo com suas propriedades físico-químicas e serão detectados individualmente pelo detector.

O detector de espectrometria de massas é bastante empregado, sendo o modo de ionização por impacto eletrônico um dos modos mais comuns de operação. O filamento é aquecido para gerar elétrons com energia suficiente para provocar ionização dos compostos de interesse, mediante impacto com elétrons ionizantes. Os íons formados são direcionados para o analisador, cuja função é separá-los de acordo com sua relação massa/carga. Após este processo, a identificação tentativa de cada composto é feita pela comparação do espectro de massas com os espectros presentes em uma biblioteca de espectros de massas do equipamento, utilizando um software apropriado.^{48,53}

A espectrometria de ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (H-NMR do inglês *Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance*) é outra forma de espectroscopia de absorção, usada na caracterização de compostos orgânicos. Sob condições apropriadas em um campo magnético, a amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência em uma frequência regida pelas características estruturais da mesma. Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades.

O objetivo desta análise é identificar compostos orgânicos que possuem estruturas moleculares complexas presentes no produto líquido gerados da pirólise da biomassa. Diante disso, é possível identificar hidrogênios alifáticos e aromáticos da estrutura química da amostra através da intensidade do sinal no gráfico. Existem vários tipos de RMN entre os mais importantes está o RMN de hidrogênio (¹H NMR) e a RMN de Carbono 13 (¹³C-NMR).^{51,54}

Outra técnica conhecida recentemente pela comunidade científica internacional é a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC, do inglês *comprehensive two-dimensional gas chromatography*). Conhecida desde a década de 90, a GC×GC é uma poderosa ferramenta analítica, diferenciando-se das demais técnicas pela utilização sequencial de duas colunas cromatográficas, obtendo-se um significativo aumento de seletividade e favorecendo a estruturação dos picos no espaço cromatográfico. Em relação à cromatografia gasosa monodimensional (1D-GC, do inglês *one-dimensional gas chromatography*), a GC×GC apresenta sensibilidade superior com resolução mais expressiva, possibilitando maior capacidade de identificação de compostos em amostras complexas.⁵⁵

2.4.5.1 – Processo de Derivatização

A derivatização tem como objetivo transformar compostos de elevada polaridade, baixa volatilidade e/ou baixa estabilidade térmica em compostos menos polares, mais voláteis e/ou estáveis, a fim de realizar uma análise cromatográfica mais rápida, evitando a retenção irreversível dos mesmos na fase estacionária da coluna cromatográfica. Grupos funcionais polares como fenóis, ácidos, álcoois, esteróis, aminas possuem alto tempo de retenção e, portanto, sua análise por cromatografia gasosa é dificultada, por isso a necessidade de serem derivatizados.

A vantagem da derivatização é que o novo composto formado será mais fácil de ser extraído ou analisado, poderá ser medido com maior sensibilidade ou exatidão e será facilmente separado de interferentes. Os silil são reagentes muito utilizados para derivatizar compostos polares, como é o caso dos grupos ácidos e fenólicos. Consistem em acrescentar um grupo silil à molécula a ser analisada. Exemplos de agentes derivatizantes são: trifluoreto de boro (BF₃), diazometano (CH₂N₂), trimetilsilano (TMS), N-metil-N-trifluoracetamida (MSTFA), N,O-bis(trimetilsilil)-trifluoracetamida (BSTFA), etc. Outro exemplo é a combinação do MSTFA com TMS (trimetil silano), resultando em um produto versátil, que reage com uma grande quantidade de compostos orgânicos, substituindo o hidrogênio ativo pelo grupo TMS.⁵⁶⁻⁵⁸

2.4.6 – Métodos e análises utilizadas para o produto gasoso

A microextração em fase sólida, do inglês *Solid Phase Microextraction* (SPME) é uma técnica muito empregada para um grande número de analitos voláteis em matrizes, apresentando diversas vantagens analíticas. Na amostragem por *headspace* (HS), a fibra é suspensa na região confinada sobre a matriz da amostra. A principal razão para esta modificação na amostragem é para proteger a fibra de efeitos desfavoráveis, causados por substâncias não voláteis ou com massa molecular muito grande, presentes na mesma.⁵⁹

Originalmente a SPME foi desenvolvida para a análise de micro poluentes orgânicos em água. Atualmente, a SPME já demonstra ser uma técnica mais avançada, sendo aplicada em várias matrizes como produtos gasosos da pirólise de biomassas, aromas e flavorizantes em frutas, outros alimentos e bebidas, voláteis no ar, medicamentos em líquidos biológicos, drogas de abuso nas mais variadas matrizes, entre outras aplicações.^{59,60}

Algumas das vantagens da SPME é a eliminação do uso de solvente, a pequena quantidade de massa necessária, a possibilidade de ser empregada como técnica de amostragem não invasiva em seres vivos, a facilidade de amostragem em campo, sua rapidez e simplicidade. Os principais parâmetros que influenciam na eficiência de extração por SPME são a escolha do tipo de revestimento da fibra, temperatura da extração, tempo de extração, tempo de dessorção, pH, velocidade de agitação e força iônica do meio.⁶¹

A SPME pode ser aplicada diretamente a amostras gasosas, como é o caso dos voláteis de pirólise. Neste caso, os parâmetros mais importantes serão a escolha do tipo de revestimento da fibra, temperatura da extração, tempo de extração e o tempo de dessorção, uma vez que não há fração aquosa em equilíbrio.

No caso da biomassa e dos produtos da pirólise da mesma, a utilização da SPME apresenta vantagens no processo de extração e pré-concentração de analitos voláteis e semi-voláteis, sendo totalmente compatível com o emprego da cromatografia gasosa como método analítico.^{43,62}

O sistema empregado para realização de HS-SPME consiste de um dispositivo acoplado a um adaptador do tipo seringa, chamado de *holder*, que contém a fibra revestida com um filme polimérico. O processo ocorre em duas etapas: a extração e a análise cromatográfica. A fibra de sílica recoberta com uma camada de sorvente se encontra protegida dentro da agulha e deve ser exposta em contato com os vapores e gases que evoluem do reator. Terminado o tempo de extração a fibra é novamente retraída e o holder é levado para inserção no GC. O septo do injetor é perfurado, mantendo-se a fibra retraída e,

logo após sua inserção no GC, a fibra é exposta para dessorção térmica e, terminada a dessorção, é novamente retraída e a agulha retirada.^{59,60} Os tipos de fibras mais usadas e disponíveis comercialmente estão apresentadas na **Tabela I**.

Tabela I: Tipos de fibras de SPME disponíveis comercialmente (Modificadas das refs. 59 e 60).

Recobrimento			Aplicação
Composição química	Espessura	Tipo	
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	100µm, 30µm, 7µm	Não polares	Basicamente para compostos apolares. É possível usar com polares.
Poliacrilato (PA)	85µm	Polares	Compostos mediantemente e altamente polares, como fenóis, pesticidas organofosforados, cetonas, álcoois. Voláteis de média e alta polaridade
Carbowax-divinilbenzeno (CW-DVB)	65µm		
Poli(dimetilsiloxano)-divinilbenzeno (PDMS-DVB)	65 µm 60 µm	Bi-polares	Voláteis e não voláteis de baixa a alta polaridade.
Carboxen-Poli(dimetilsiloxano) (CAR-PDMS)	75 µm		

PARTE EXPERIMENTAL

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Solventes, gases e reagentes

Os reagentes utilizados como, diclorometano, sulfato de sódio anidro e clorofórmio deuterado, foram de grau analítico, Merck ou equivalente. O derivatizante utilizado MSTFA foi adquirido da Sigma Aldrich.

Os gases utilizados para as análises cromatográficas (He) e para a evaporação das amostras (N₂), com pureza superior a 99 % foram adquiridos da LINDE GASES.

3.2 – Obtenção e preparação da biomassa

A biomassa de palha de cana-de-açúcar plantada no Rio Grande do Sul foi cedida pela empresa Dom Braga, localizada na cidade de Dois Irmãos. As folhas secas de cana-de-açúcar foram trituradas em liquidificador industrial até estarem em condições de peneiramento. Após este processo, fez-se uma classificação granulométrica por meio de peneiras com diferentes diâmetros de abertura. Neste trabalho foram usadas as frações classificadas como finos (18 mesh ou 1000 µm), média (10 mesh ou 2000 µm) e picadas (<10 mesh ou > 2000 µm). O material com granulometria menor (> 18 mesh e <1000 µm), classificada como pó, foi usado na caracterização inicial da biomassa.

3.3 – Caracterização da palha de cana-de-açúcar

As etapas das caracterizações imediatas e do processo de pirólise rápida estão apresentadas na **Figura 12**.

3.4 – Análise direta da palha de cana-de-açúcar bruta

Para a biomassa, cuja granulometria foi menor que 18 mesh, várias caracterizações imediatas foram realizadas. Nos laboratórios da Fundação e Ciência e Tecnologia (CIENTEC) de Porto Alegre foi realizada a análise direta envolvendo poder calorífico superior e inferior.

⁶⁵ As análises de termogravimetria, infravermelho e microscopia eletrônica de varredura foram feitas em laboratórios do Instituto de Química e no Centro de Microscopia Eletrônica

de Varredura da UFRGS. A análise de Klason foi realizada no laboratório de Fitobiomassa do Centro Politécnico da UFPR.

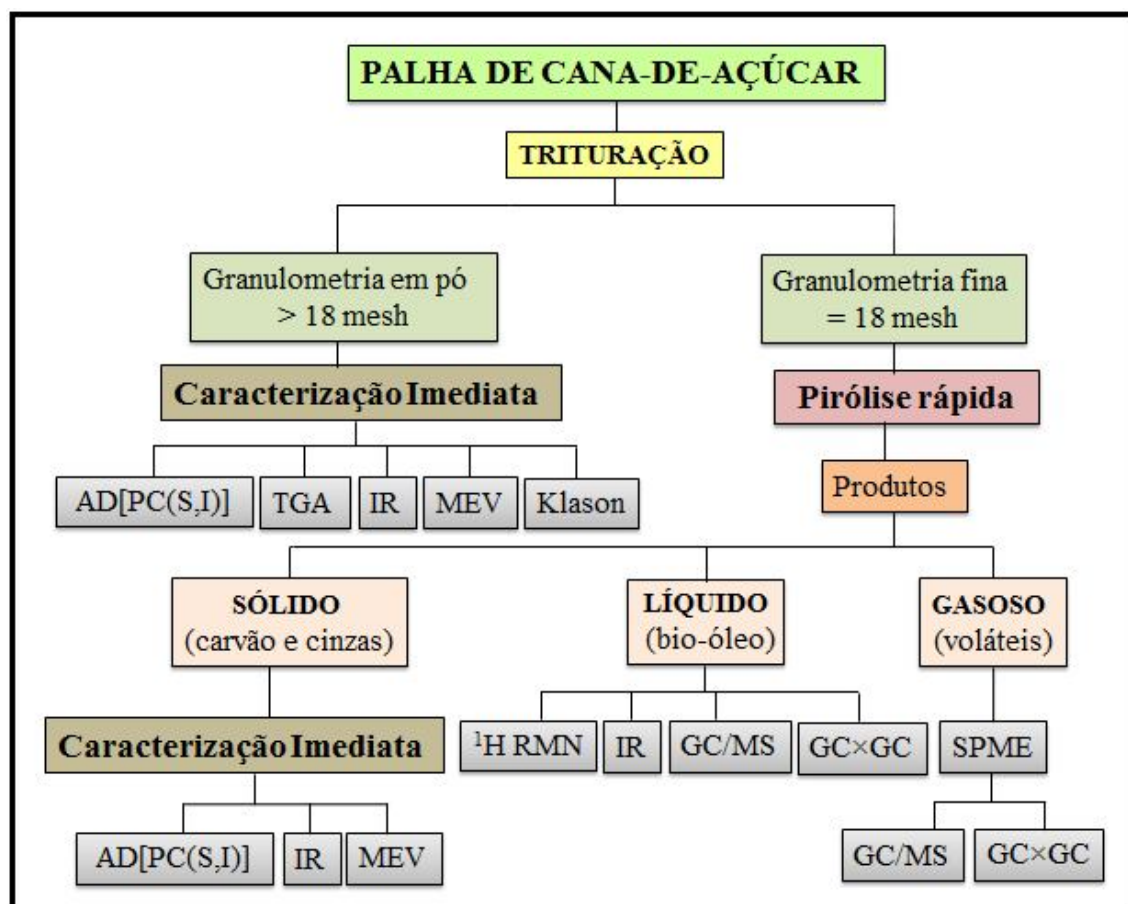


Figura 12: Fluxograma envolvendo as análises e os processos realizados para as granulometrias selecionadas após a trituração da palha de cana-de-açúcar. Abreviações constantes deste fluxograma estão listadas no índice de *abreviaturas e siglas*. (página *vix*)

3.4.1 – Poder Calorífico Superior e Inferior

O poder calorífico superior (PCS ou HHV, do inglês, *Higher Heating Value*) e inferior (PCI ou LHV, do inglês *Lower Heating Value*) da palha de cana-de-açúcar bruta e do carvão foram medidos pelo método ASTM D-5865⁶⁴ (poder calorífico superior por bomba calorimétrica isoperibol).

3.4.2 - Análise Termogravimétrica

A Análise Termogravimétrica (TGA, do inglês, *Thermogravimetric Analysis*) foi usada para determinar a faixa de temperatura onde ocorrem perdas de massa para a palha de cana-de-açúcar, de forma a direcionar os experimentos de pirólise. O equipamento utilizado é do tipo TA Instruments, modelo SDT Q600 V20.9 Build 20 acoplado a espectrometria no infravermelho Nicolet 6700 THERMO. Foi operado a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a partir de uma temperatura de 25°C até 900°C , em um cadinho de platina, sob fluxo de nitrogênio gasoso de 10 mL min^{-1} . A quantidade de amostra utilizada foi 7,3070 mg.

3.4.3 – Espectroscopia no Infravermelho

As análises de infravermelho (IR, do inglês, *Infrared*) das amostras (bio-óleo e carvão) foram realizadas empregando-se pastilhas de KBr em espectrofotômetro de infravermelho modelo VARIAN 640-IR na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . O gás nitrogênio foi utilizado como gás de purga, com a finalidade de eliminar gás carbônico atmosférico e interferência de vapor de água nas amostras.

3.4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras de palha de cana-de-açúcar bruta e pirolisada foram submetidas à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV ou SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*), utilizando-se um aumento de até 10000 vezes, com a finalidade de observar a morfologia das amostras. O equipamento empregado foi um Microscópio Jeol, modelo JSM 5800 10KV.

3.4.5 – Determinação de lignina de Klason

As análises da determinação de lignina pelo método Klason foram feitas nos laboratórios de Fitobiomassa do Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná e no Instituto de Química da UFRGS (extraíveis).

3.4.5.1 – Determinação do peso seco

Colocou-se em um recipiente previamente pesado 200 mg de palha de cana-de-açúcar e após, este material foi colocado em estufa a 105°C por 2 h para a eliminação da umidade. Logo em seguida, o material foi resfriado em dessecador sob vácuo e pesado. A massa do material seco foi calculada em relação à massa seca do material original.

3.4.5.2 – Determinação do teor de cinzas

Um cadinho vazio foi previamente calcinado e pesado. Após isto, colocou-se dentro do mesmo 500 mg de palha de cana-de-açúcar, sendo então calcinada em mufla a uma temperatura de 525 °C por 2 h, segundo a norma TAPPI T211 om-93.⁷² O teor de cinzas foi obtido pela diferença de massa entre o cadinho com cinzas e o cadinho vazio, que foi expressa em relação à quantidade de amostra inicial.

3.4.5.3 – Remoção de compostos orgânicos (extraíveis)

Uma quantidade conhecida de palha de cana-de-açúcar *in natura* foi submetida a um processo de extração em líquido pressurizado (PLE, do inglês, *Pressurized Liquid Extraction*) utilizando um aparelho ASE® 300 da empresa Dionex da UFRGS. A sequência de solventes em ordem crescente de polaridade utilizada foi: diclorometano, acetona e metanol. O método utilizado consistiu em preencher a célula com 80 % do volume total com isotermas de 2 min. As temperaturas correspondentes para os solventes (diclorometano, acetona e metanol) foram 60°C, 80°C e 90°C, respectivamente, com repetição de dois ciclos para o processo. Os compostos extraídos podem ser utilizados para análises futuras, entretanto não fazem parte do foco deste trabalho.

3.4.5.4 – Análise química pelo método da lignina de Klason

A composição química da palha de cana-de-açúcar livre dos compostos extraídos foi realizada de acordo com o método TAPPI T222 os-74⁷³ para a determinação de lignina de Klason. O teor de lignina insolúvel em meio ácido foi determinado por gravimetria e a lignina solúvel foi quantificada por espectroscopia no ultravioleta.⁷⁴ Já a composição em

carboidratos dos substratos celulósicos, e seus respectivos produtos de desidratação, foram determinados através de análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês, *High Pressure Liquid Chromatography*) dos ácidos hidrolisados resultantes da determinação de Klason. Usou-se um sistema cromatográfico líquido Shimadzu modelo LC10AD, provido de um amostrador automático SIL10A, desgaseificador de fase móvel modelo DGU 14A, forno de aquecimento de coluna modelo CTO 10A e detectores modelos RID10A para índice de refração e SPD-M10Avp para espectrofotometria no ultravioleta. A análise foi realizada em coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad) a 65 °C, precedida por pré-coluna Cátion-H e eluída com fase móvel H₂SO₄ 8 mM a uma vazão de 0,6 mL/min. A quantificação foi efetuada por padronização externa, baseada em curvas de calibração construídas para cada componente monitorado, celobiose, glucose, xilose, arabinose, ácido fórmico, ácido acético, hidroximetilfurfural e furfural, levando-se em conta seus respectivos fatores de hidrólise ácida.

3.5 – Pirólise da palha de cana-de-açúcar

Para a realização do processo de pirólise rápida, foi utilizado um forno e um reator de quartzo, construídos no Instituto de Física da UFRGS, com a finalidade de obtenção dos produtos sólido, líquido e gasoso da pirólise de palha de cana-de-açúcar. As **Figuras 13 e 14** apresentam um esquema completo do forno, acoplado ao reator de quartzo e ao controlador e medidor de temperatura. O forno é um modelo tubular, com diâmetro de 40 mm, comprimento de 200 mm, controlador de temperatura do tipo N-480 Novus com termopar tipo-K, relé de estado sólido (eletroímã que tem por função abrir e fechar contatos elétricos a fim de estabelecer ou interromper circuitos), potência de 1,7 KW, voltagem de 220 V, podendo ser testado até 1050 °C. A carcaça é de ferro e pintura epóxi com revestimento térmico de massa refratária e resistência do tipo Kanthal. Possui também, opções para trabalhar com dois controladores de temperatura, sendo um dos termostatos localizado no forno e o outro na parte interna do reator.

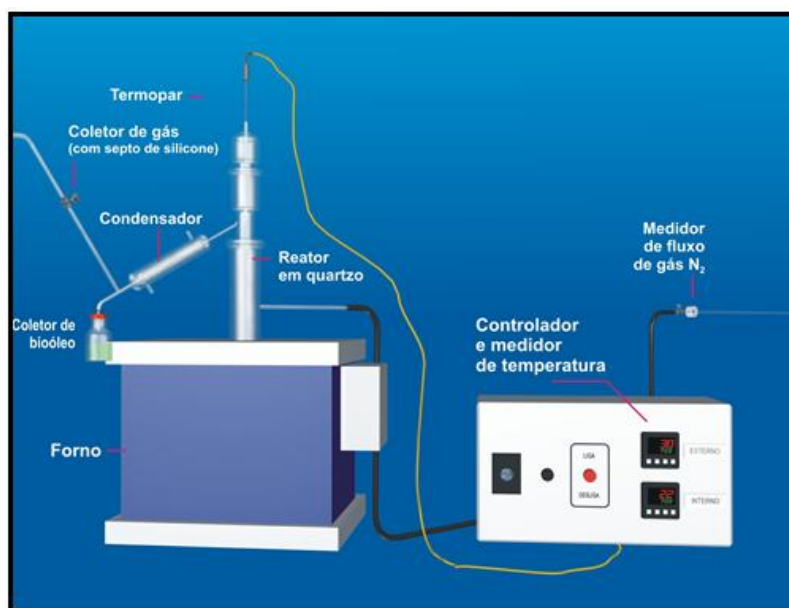


Figura 13: Esquema completo do forno de pirólise rápida acoplado ao reator de quartzo e ao controlador e medidor de temperatura.

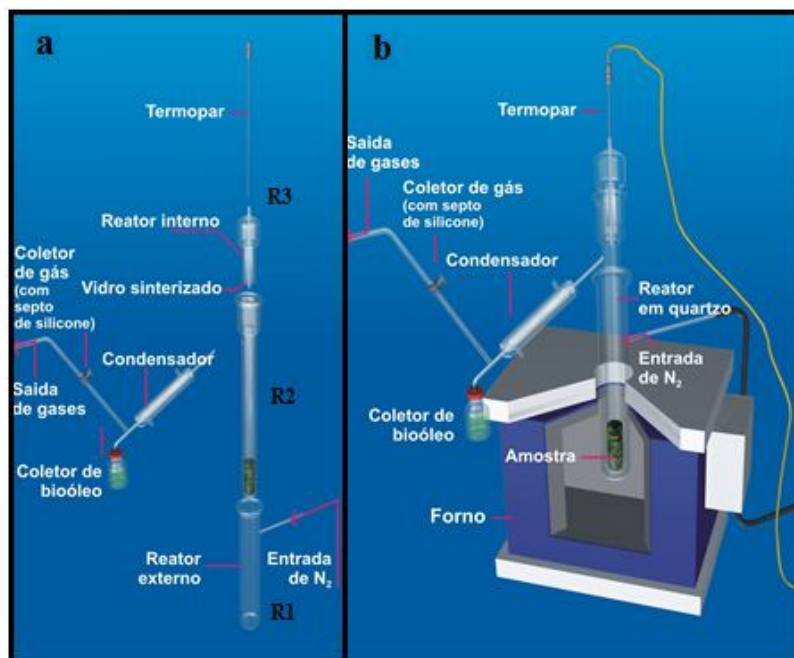


Figura 14: Esquema geral das conexões do reator e do forno: a) Reator de quartzo (R1, R2 e R3) e suas conexões, bem como condensador, frasco coletor de bio-óleo e coletor de gás; b) Reator de quartzo dentro do forno tubular.

Um reator de quartzo (detalhado na **Figura 15**) (resistente a temperaturas acima de 1000 °C) foi instalado dentro do forno, a fim de se obter os produtos desejados. O reator de quartzo se compõe de três partes conectoras e um condensador de vidro, sendo que todos foram construídos na oficina de vidros do Instituto de Física da UFRGS. O sistema comporta um medidor de fluxo de N₂ gasoso, um termopar para medição da temperatura interna da amostra, uma saída de gás e um tubo coletor de produto líquido (bio-óleo).

3.5.1 – Procedimento de Pirólise

O processo de pirólise rápida baseou-se em estudo realizado por Martins *et al.*⁶² O procedimento foi realizado no laboratório E-202 do Instituto de Química da UFRGS, em escala de bancada, permitindo somente a alimentação em batelada, em condições limitadas ao uso no laboratório.

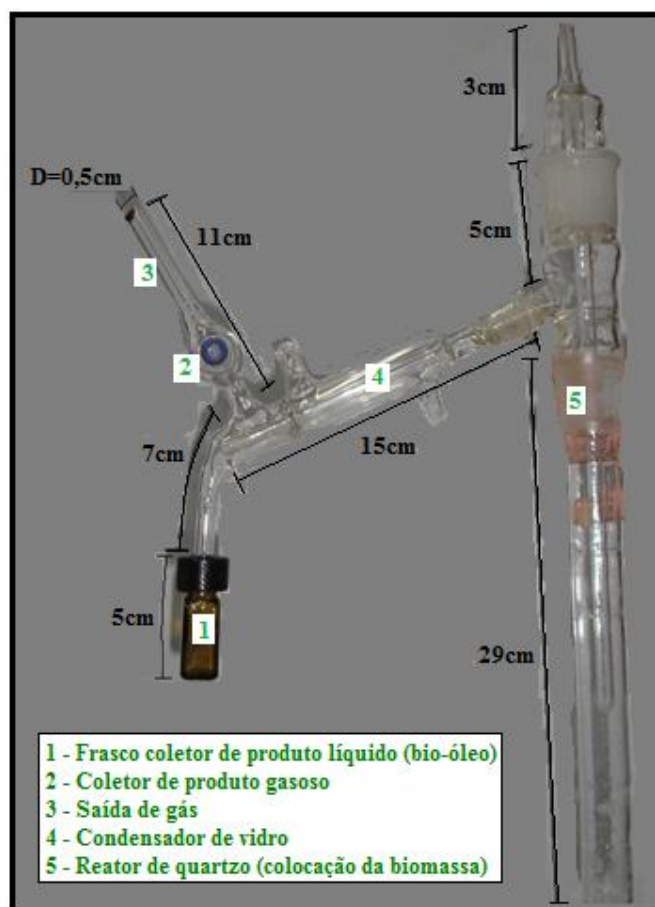


Figura 15: Reator e suas dimensões enumeradas de acordo com suas especificações de uso.

Inicialmente, a pirólise foi realizada sem o uso de condensador. Entretanto, isto resultou em perda de produto líquido (bio-óleo) através da saída destinada aos gases produzidos. Observou-se também que parte do bio-óleo ficava retida nas paredes internas do reator, com conseqüente perda de massa. Em um passo seguinte, foi instalado um condensador e o diâmetro da tubulação de saída do tubo de quartzo até o frasco coletor foi diminuído, a fim de reduzir a perda de voláteis condensáveis. Esta perda de voláteis ocorria devido ao refluxo de nitrogênio gasoso dentro do frasco coletor. Nesta etapa, a granulometria escolhida foi de 18 mesh (fina), tendo-se introduzido uma massa fixa no reator de quartzo, o qual foi munido de uma tela de aço para retenção da amostra no reator. O uso desta tela tem como propósito evitar a perda de biomassa pelos caminhos abertos pelo fluxo de gás. Após o encaixe das três peças do reator de quartzo (**R1**, **R2** e **R3**), mostradas na **Figura 14 (a)** este conjunto é colocado dentro do forno refratário conforme **Figura 14 (b)**. A válvula que controla o fluxo de gás é aberta logo depois que a amostra é colocada no reator e este é conectado às demais partes do sistema. O gás nitrogênio entra no reator (**R1**) com fluxo determinado, passando

pelos orifícios situados na base do reator (**R2**), tendo-se fixado previamente as variáveis: temperatura de pirólise e taxa de aquecimento do forno no controlador e medidor de temperatura. Na medida em que a temperatura aumenta, a biomassa é pirolisada e seus vapores, juntamente com o bio-óleo são carregados pela passagem do gás nitrogênio. Estes produtos passam pelo condensador, cuja temperatura se encontra ajustada em aproximadamente 10 °C, a fim de proporcionar a condensação dos gases, os quais são recolhidos no frasco coletor.

3.5.2 – Etapas desenvolvidas no planejamento experimental para obtenção dos produtos

Com a finalidade de avaliar a influência das variáveis do processo no rendimento e na composição química dos produtos, fez-se um planejamento experimental fatorial. O processo foi desenvolvido em três etapas, descritas a seguir: ⁶¹

1ª ETAPA

Na primeira etapa foram realizados 11 experimentos, nos quais a temperatura de pirólise (T_p), a taxa de aquecimento (v) e tempo de espera após o final da pirólise (t_f), foram fixadas nos seguintes valores: 700 °C; 60 °C min⁻¹ e 10 min, respectivamente. Os parâmetros massa (m), granulometria (gr) e fluxo de gás (fl) foram variados durante os experimentos realizados de acordo com o planejamento fatorial (**Tabela II**).

2ª ETAPA

Na segunda etapa, foram fixadas as melhores condições obtidas na primeira etapa, ou seja, melhor rendimento em porcentagem mássica de produto líquido, e foram repetidos os experimentos de pirólise, variando-se os parâmetros que ficaram fixados na primeira etapa (velocidade de aquecimento, temperatura de pirólise e tempo final de espera na temperatura máxima). A 2ª etapa do planejamento experimental fatorial está descrita na **Tabela III**.

3ª ETAPA

Na terceira etapa, foram feitas cinco repetições dos experimentos que resultaram nas melhores condições obtidas dentre todos os 29 experimentos realizados na primeira (11

experimentos) e na segunda (18 experimentos) etapas. O objetivo destas repetições foi obter uma maior quantidade de produtos de pirólise para a realização de análises dos mesmos.

Tabela II: Parâmetros empregados no planejamento fatorial para o experimento de pirólise rápida da palha da cana-de-açúcar na 1ª etapa do experimento.

Experimentos	Massa (g)	Fluxo (mL.min ⁻¹)	Granulometria
1	-1 (3)	-1 (1)	-1 (fina)
2	-1 (3)	-1 (1)	+1 (picada)
3	-1 (3)	+1 (3)	-1 (fina)
4	-1 (3)	+1(3)	+1 (picada)
5	+1 (5)	-1 (1)	-1 (fina)
6	+1 (5)	-1 (1)	+1 (picada)
7	+1 (5)	+1 (3)	-1 (fina)
8	+1 (5)	+1 (3)	+1 (picada)
9	0 (4)	0 (2)	0 (média)
10	0 (4)	0 (2)	0 (média)
11	0 (4)	0 (2)	0 (média)

Tabela III: Parâmetros empregados no planejamento fatorial para o experimento de pirólise rápida da palha da cana-de-açúcar na 2ª etapa do planejamento experimental.

Experimentos	v (20 e 100 °C/min)	T _p (500,700 e 900 °C)	t _f (0, 5 e 15 min)
1	20	900	0
2	20	900	5
3	20	900	15
4	100	900	0
5	100	900	5
6	100	900	15
7	20	700	0
8	20	700	5
9	20	700	15
10	100	700	0
11	100	700	5
12	100	700	15
13	20	500	0
14	20	500	5
15	20	500	15
16	100	500	0
17	100	500	5
18	100	500	15

3.5.3 – Caracterização do produto líquido

O bio-óleo foi retirado do frasco coletor de vidro adaptado ao sistema pirolisador, (**Figura 15**), após o resfriamento do reator até temperatura ambiente. O rendimento do produto líquido foi determinado pela diferença entre as massas do frasco cheio com o bio-óleo e vazio, previamente pesado. Este produto líquido foi mantido no frasco coletor fechado a aproximadamente 5 °C, a fim de minimizar a perda de compostos voláteis. O rendimento em massa de bio-óleo foi calculado conforme a Equação 1, considerando-se inclusive a água presente neste produto líquido. Vários erros estão incluídos nesta medida, visto que é inevitável que parte do bio-óleo fique retida nas paredes do reator, o que provoca uma diminuição do rendimento. Além disso, a pesagem da água presente no bio-óleo também é uma fonte de erro. Entretanto, esta medida foi usada apenas para comparação entre os processos uma vez que a análise do bio-óleo foi feita após a extração da água.

Equação 1:

$$\text{Rendimento em bio-óleo (\%)} = \frac{\text{massa de bio-óleo} \times 100}{\text{massa de amostra}}$$

3.5.3.1 – Processo de extração líquido-líquido do bio-óleo

A extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid Liquid Extraction*) foi feita em funil de decantação de 10 mL, utilizando-se quatro mL de diclorometano (DCM). Este procedimento foi repetido quatro vezes, tendo-se descartado a fase aquosa e a fase orgânica foi considerada como bio-óleo. As alíquotas obtidas com DCM foram misturadas e a umidade residual foi retirada pela adição de aproximadamente quatro gramas de sulfato de sódio anidro (ativado previamente em forno a 200 °C por 12 h). Após este procedimento, a amostra foi filtrada através de papel filtro e coletada em um copo de béquer. O solvente contido na amostra foi evaporado à temperatura ambiente até a concentração da amostra para posterior análise cromatográfica.

3.5.3.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Em um tubo especial para Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H NMR), foram introduzidas aproximadamente 100 mg de bio-óleo e foram adicionadas aproximadamente 3 g de clorofórmio deuterado (CDCl_3) com tetra-metil silano (TMS, do inglês, *tetramethylsilane*), solvente utilizado para análise. O equipamento empregado foi um modelo Varian 300 MHz e os espectros foram obtidos a 200 MHz.

3.5.3.3 – Cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas

Para a identificação dos compostos constituintes do bio-óleo empregou-se um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas (GC/MS), modelo GCMS-17A-QP5050, da marca Shimadzu. A temperatura do injetor e da interface foi de 280 °C. Como coluna capilar foi usada uma DB5 (poli-dimetil siloxano com 5 % de grupos fenila) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de fase estacionária. A temperatura inicial do forno foi de 40 °C, mantida por 2 min, aquecendo até 280 °C a uma taxa de 5 °C/min, onde permaneceu por 2 min. A injeção foi de 1 μL e realizada com divisão (modo *split*), empregando-se uma razão de 1:10.

3.5.3.4 – Cromatografia gasosa bidimensional abrangente

Optou-se pela derivatização do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar apenas para o procedimento bidimensional, após a verificação de um cromatograma obtido a partir da injeção de bio-óleo não derivatizado. Esta técnica foi necessária a fim de observar a presença de componentes complexos, não identificados, que resultaram em baixa resolução cromatográfica.

O procedimento adotado para a derivatização foi o seguinte: em um frasco de vidro de 1 mL colocou-se aproximadamente 100 mg de bio-óleo e 10 μL do derivatizante N-metil-N-trifluoroacetamida com trimetil silano (MSTFA/TMS). A mistura foi homogeneizada e deixada em repouso em banho de areia a aproximadamente 65°C por 15 minutos. Após este procedimento, a amostra foi submetida à evaporação até a secura pela passagem de um leve fluxo de nitrogênio. Após a derivatização, 1 mL de DCM foi adicionado à amostra e a mesma foi encaminhada para análise cromatográfica.

O bio-óleo derivatizado foi analisado por cromatografia gasosa bidimensional abrangente, na qual se utilizou a técnica de GC×GC/TOFMS, composta pelo equipamento GC Agilent 6890N / PEGASUS IV LECO, acoplado a um sistema de modulação do tipo quadJet com N₂. O conjunto de colunas utilizado foi:

1^a. Dimensão: coluna DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm)

2^a. Dimensão: coluna DB-17ms (2,0 m x 0,18 mm x 0,18 μm)

Tabela IV: Parâmetros cromatográficos utilizados no GC×GC/TOFMS para análise do bio-óleo de PC.

Parâmetros	Condições
Modo de injeção	Split 1:10
Volume injetado	1 μL
Período de modulação	10 seg
Temperatura do injetor	275 °C
Temperatura da linha de transferência	275 °C
Temperatura inicial	40 °C (5 min)
Taxa de aquecimento	3 °C.min ⁻¹
Temperatura final (col ¹ D)	315 °C
Variação de temperatura entre os fornos (ΔT)	10 °C
Fluxo	1,0 mL.min ⁻¹
Gás de arraste	He
Taxa de aquisição de espectros	100 Hz
Energia	-70 V

Os dados obtidos a partir das injeções realizadas no sistema GC×GC/TOFMS foram processados usando o software ChromaTOF da LECO. A identificação tentativa dos compostos foi feita através da comparação dos espectros de massas experimentais com banco de dados das bibliotecas do equipamento (NIST e ADAMS).

3.5.4 – Caracterização do produto sólido

O produto sólido (carvão) foi retirado do reator e pesado, após resfriamento do mesmo até temperatura ambiente. O cálculo de rendimento percentual em massa do carvão fez-se através das diferenças do frasco vazio e do frasco contendo carvão e é representado na **Equação 2**.

$$\text{Equação 2: } \text{Rendimento em carvão (\%)} = \frac{\text{massa de carvão} \times 100}{\text{massa de amostra}}$$

3.5.5 – Caracterização do produto gasoso

A **Figura 16** ilustra em detalhe a forma como o dispositivo de SPME foi empregado nesta etapa do trabalho.

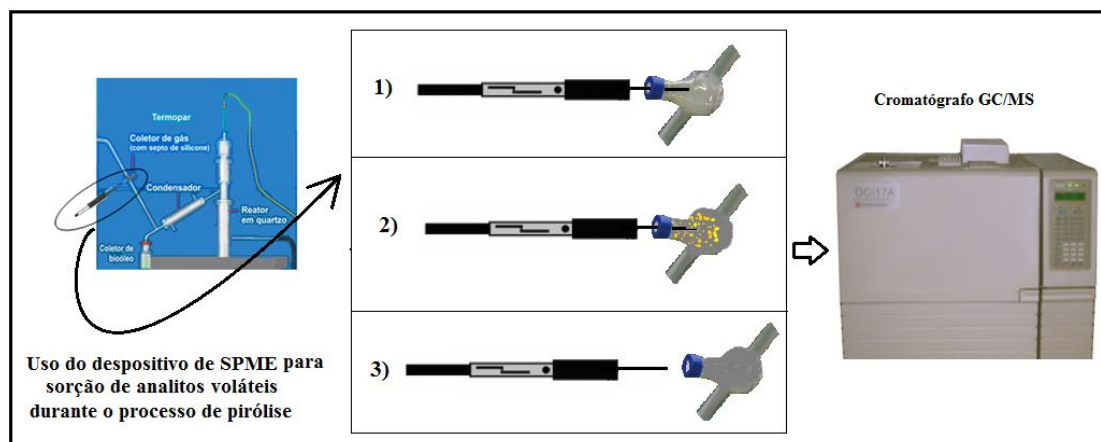


Figura 16: Esquema representativo do processo de amostragem e análise cromatográfica do produto gasoso da pirólise rápida da palha da cana-de-açúcar, empregando-se SPME no modo *headspace*. 1) O septo é perfurado com a agulha e o filme polimérico é exposto ao produto gasoso da pirólise; 2) O filme polimérico é exposto ao gás, para que nele ocorra a sorção dos analitos; 3) A fibra revestida com filme polimérico é recolhida para dentro da agulha, a qual é, em seguida, inserida no injetor do cromatógrafo.

O produto gasoso foi caracterizado qualitativamente utilizando-se a técnica de microextração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid Phase Micro Extraction*) seguida de análise em GC/MS. Esta caracterização serve apenas como complemento neste estudo, com o objetivo de confirmar a presença de alguns compostos orgânicos liberados durante a pirólise rápida, a qual já se encontra relatada na literatura.⁴³ Foram empregados dois tipos de revestimento para a SPME: poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com 100 μm de espessura e (poli)acrilato (PA) com 30 μm , ambas fornecidas pela SUPELCO.

Após o condicionamento das fibras, feito de acordo com as orientações do fabricante, uma análise em branco de cada uma das fibras em uso foi realizada. Não foram observados picos cromatográficos nos cromatogramas obtidos.

Quando o termopar do forno de pirólise atingiu aproximadamente 420 °C verificou-se a liberação de gases e, a partir deste momento, os dispositivos de SPME, com as fibras PA e PDMS foram adaptados ao sistema de pirólise. Assim, cada filme polimérico foi exposto por 5 minutos, tempo determinado para a sorção dos compostos voláteis. Após esse período, a fibra foi recolhida para dentro da agulha do dispositivo e imediatamente levada para dessorção térmica no injetor do GC/MS. As condições utilizadas no cromatógrafo foram: temperatura do injetor e da interface igual a 280 °C; temperatura inicial de 40 °C por 2 minutos e taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ até 280 °C, ficando nesta temperatura por 2 minutos. O modo de ionização usado foi impacto eletrônico com 70 eV. Usou-se injeção no modo *splitless*. As mesmas condições foram utilizadas para a análise de GC×GC/TOFMS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está subdividido em três partes principais: a primeira se refere à caracterização da palha de cana-de-açúcar bruta e seu resíduo sólido pirolisado; a segunda trata da determinação das variáveis do processo de pirólise; e a terceira parte estuda a caracterização dos produtos líquidos e gasosos da biomassa após processo de pirólise rápida.

4.1 – Caracterização da palha de cana-de-açúcar bruta (PCB) e de seu resíduo sólido pirolisado (PCP)

4.1.1 – Análise direta

Foram determinados e comparados os parâmetros de poder calorífico superior e inferior, descritos na **Tabela V**.

Tabela V: Análise imediata da palha de cana-de-açúcar (PC) e do resíduo sólido da pirólise da palha pirolisada (PCP).²⁰

Descrição	Análise	% em massa (b.s.)	
		PC	PCP
	Poder Calorífico Superior (PCS) MJ/kg	20,3	16,0
	Poder Calorífico Inferior (PCI) MJ/kg	19,9	14,8

b.s: base seca; % = g/100g;

De acordo com esta **Tabela V**, os resultados mostraram que a quantidade de calor liberado na pirólise na PCP é maior em relação a PC. Isto se justifica devido à quantidade de carvão e cinzas presentes na PCP, pois as altas porcentagens de cinzas reduzem o poder calorífico da palha. Existem naturalmente vários fatores que podem influenciar o poder calorífico das diversas biomassas e seus produtos de pirólise, tais como, umidade e composição elementar (% de C, H, S, O, N). Os valores de PCS e PCI, obtidos neste trabalho, demonstram que é perfeitamente viável a utilização de resíduos para a produção de energia, pois, além de apresentarem apreciável poder calorífico in natura, podem ser ainda submetidos

à conversão térmica, gerando-se subprodutos que podem ser utilizados como fontes secundárias de energia.⁶⁶

4.1.2 – Espectroscopia no infravermelho

A **Figura 17** apresenta os espectros de infravermelho da PC e PCP, e a **Tabela VI** apresenta os possíveis grupos funcionais da palha de cana-de-açúcar bruta, identificados através de espectroscopia no infravermelho. Foram observadas algumas bandas de transmitância, características das vibrações de estiramentos simétricos e assimétricos, σ_s e σ_{ass} , respectivamente, bem como deformações angulares (δ) das estruturas envolvidas, que caracterizam alguns grupos funcionais presentes.

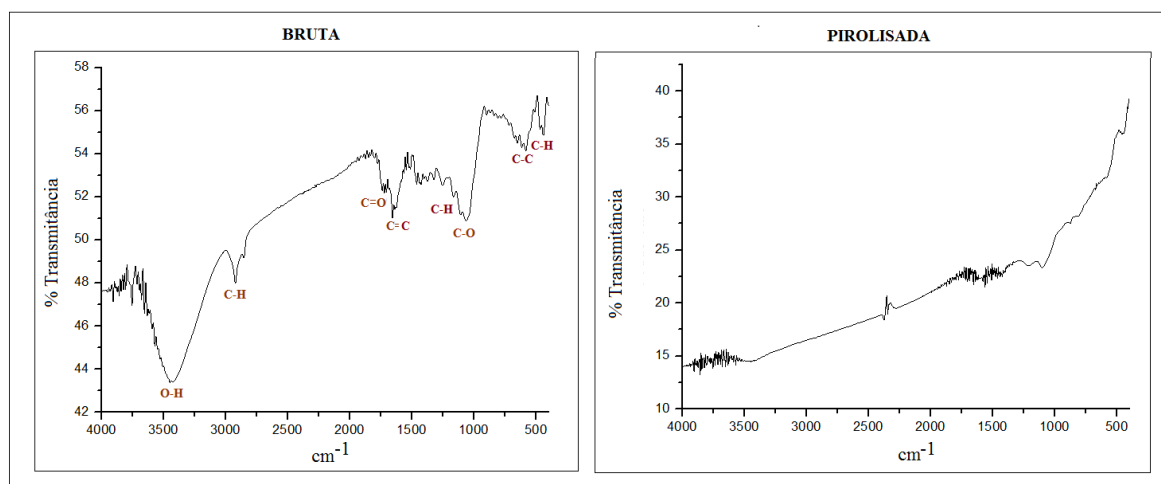


Figura 17: Comparação entre os espectros de infravermelho da palha da cana-de-açúcar bruta e pirolisada.

Em contraste com a palha bruta, o espectro de infravermelho do resíduo da palha de cana pirolisada não apresentou nenhuma banda significativa, mostrando que a pirólise provocou a remoção e/ou conversão dos grupos funcionais orgânicos de maior importância, mostrando como resultado, majoritariamente matéria inorgânica, especialmente sílica, e carbono residual.

Tabela VI: Relação de funções químicas identificadas nos espectros de infravermelho da biomassa da palha da cana-de-açúcar bruta.

Funções químicas	Grupo Funcional	Número de onda (cm ⁻¹)
Fenóis, álcoois, ácidos	O–H	3500 – 3300
Alcanos, aldeídos	C–H	3000 – 2750
Cetonas	C=O	1750 – 1675
Aromáticos, alcenos	C=C	1650 – 1550
Alcanos	C–H	1500 – 1250
Fenóis, álcoois	C–O	1250 – 1000
Aromáticos	C–C e C–H	500 – 750

A banda larga entre 3300 e 3500 cm⁻¹ na **Tabela VI**, diz respeito ao estiramento H-O, que corresponde aos grupos funcionais de fenóis, alcoóis e ácidos carboxílicos. Entre 2750 e 3000 cm⁻¹ encontra-se o sinal relativo ao estiramento C-H dos alcanos e aldeídos. Quanto à deformação axial da maior parte dos aldeídos, esta se localiza entre 2830 cm⁻¹ e 2695 cm⁻¹. Em aproximadamente 1715 observa-se a deformação axial do grupamento cetona, que ocorre na faixa entre 1675 e 1750 cm⁻¹. Provável deformação axial acoplada simétrica e assimétrica pode ser vista em 1640 e 1601 cm⁻¹ respectivamente, uma vez que a faixa de números de onda para este sinal situa-se entre 1550 e 1650 cm⁻¹. Entre 1365 e 1395 cm⁻¹ pode-se visualizar a deformação axial de C–H; entre 1000 e 1250 cm⁻¹, a deformação axial de C–O de álcoois e fenóis e em aproximadamente 750 cm⁻¹ a deformação angular fora do plano de C–H.^{51,67}

4.1.3 – Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a palha de cana bruta e para o resíduo sólido da pirólise são mostradas na **Figura 18**. Na amostra de PCB observa-se a presença de uma morfologia heterogênea, com regiões de textura macroporosa, (**Figuras 18A e 18B**), e outras de textura fibrosa, conforme **Figura 18C**.

Imagens da palha pirolisada (PCP) também estão apresentadas na **Figura 18 D, E e F**. Observa-se que a amostra pirolisada não apresenta a textura de macroporos verificada na palha bruta, ou seja, apresenta-se mais compacta. Dentre as três imagens, até mesmo a de maior aumento (10000 vezes) indica a ausência clara de macroporos.⁶⁹ Contudo, apesar da textura mais compacta, a densidade da palha pirolisada é a mesma da palha bruta.

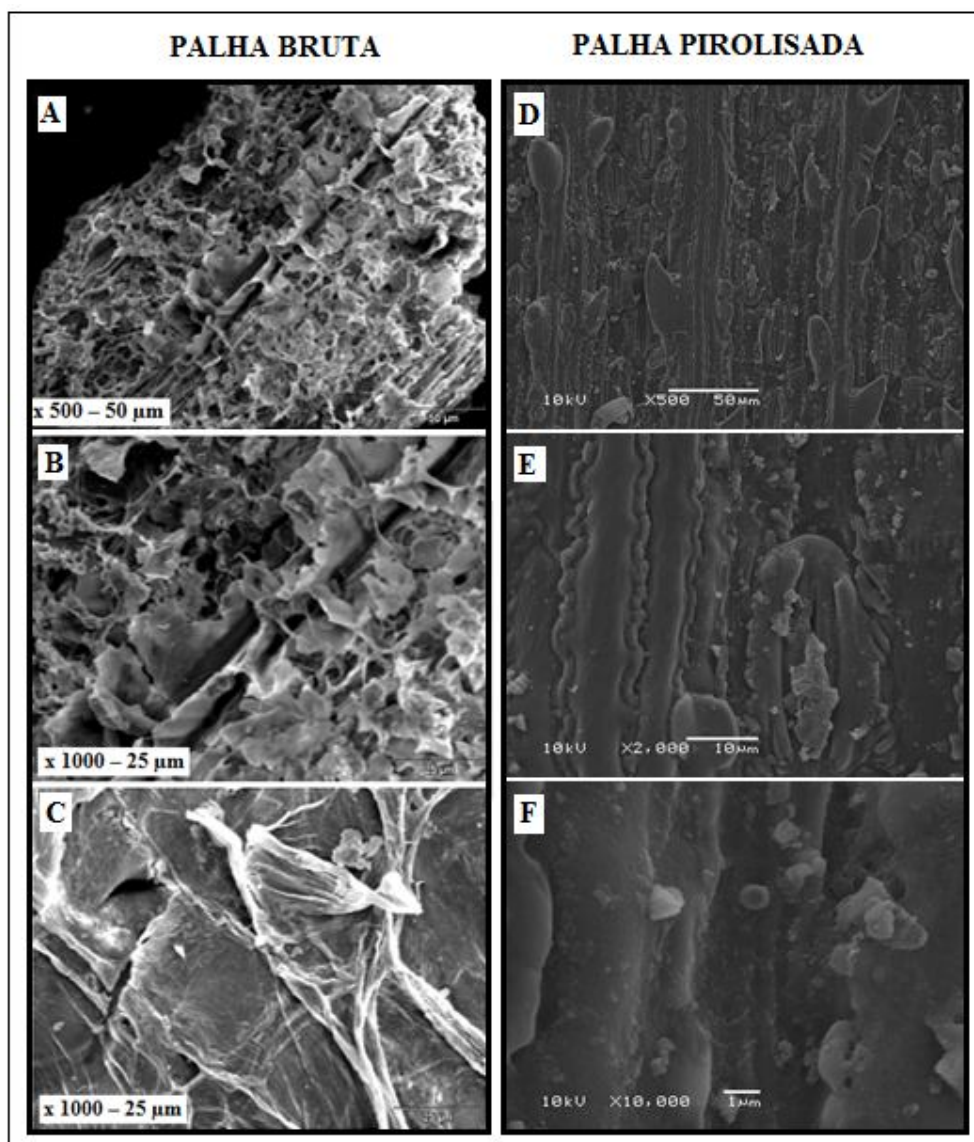


Figura 18: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da palha da cana-de-açúcar bruta e pirolisada.

4.1.4 – Análise Termogravimétrica

A palha de cana-de-açúcar bruta foi submetida à análise termogravimétrica (TGA), a fim de verificar seu comportamento relativamente à perda de massa durante o processo de aquecimento, bem como sua estabilidade térmica.

A **Tabela VII** apresenta as principais perdas de massa registradas na **Figura 19**. Os compostos liberados durante a queima são analisados na derivada da massa, traçada na curva em verde da **Figura 19**. Durante o processo de queima da biomassa, o comportamento de perda de massa em função da temperatura mostra que, até aproximadamente 82 °C ocorre a perda de água e CO₂. Na sequência, até aproximadamente 212 °C ocorre a eliminação do residual de água (~2 %) e inicia-se a degradação da biomassa. A partir daí, compostos orgânicos mais voláteis começam ser eliminados, bem como alguns semivoláteis, até aproximadamente 370 °C. No quarto estágio, a eliminação de compostos semivoláteis prossegue e somente após 500 °C, os compostos orgânicos fixos são degradados, restando quase 26 % de massa residual inorgânica, que contém carvão e cinzas. Desta forma, a queima total da biomassa pode ser efetuada em temperaturas inferiores a 700 °C.

De acordo com o termograma da palha de cana bruta (PC), apresentado na **Figura 19**, observa-se a perda de massa relativa à degradação térmica da palha de cana-de-açúcar (curva em vermelho) e de sua derivada (curva em verde). A decomposição térmica da palha acontece em cinco estágios entre 25 a 900 °C.

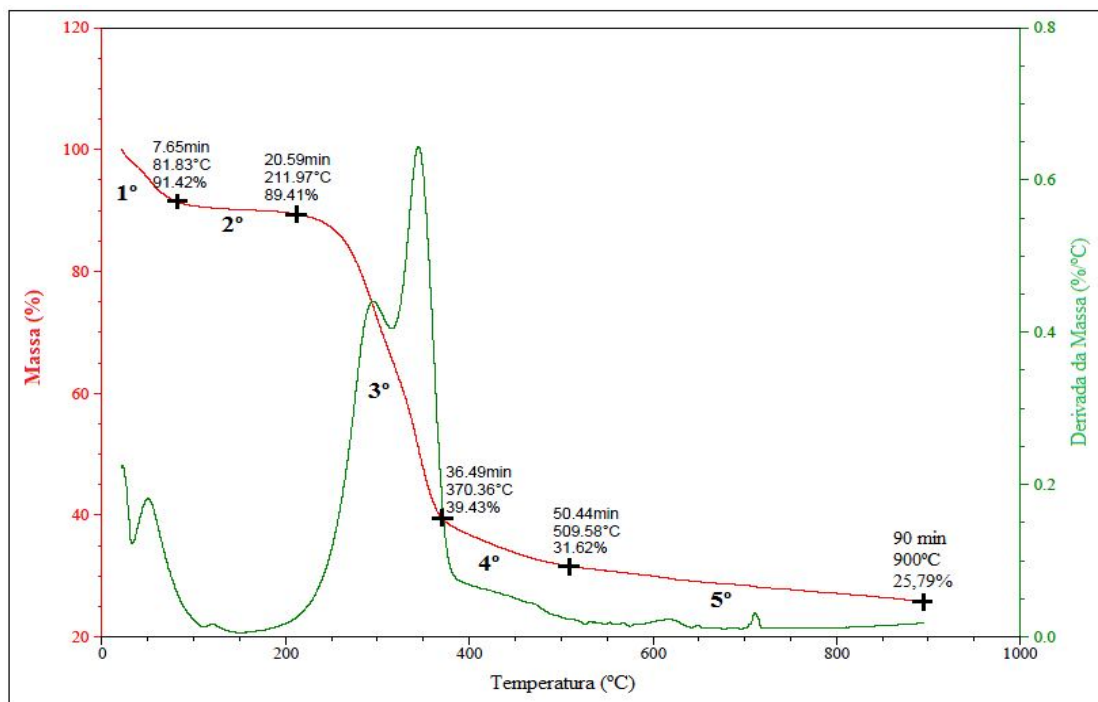


Figura 19: Curva termogravimétrica da palha de cana-de-açúcar com as regiões de perda de massas registradas.

Tabela VII: Análise termogravimétrica da palha da cana-de-açúcar bruta.

Estágios	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Perda de massa (%)	Justificativa
1º	25,0	81,8	8,6	CO ₂ e água
2º	81,8	212,0	2,0	Água
3º	212,0	370,4	50,0	Orgânicos voláteis
4º	370,4	509,6	7,8	Orgânicos semifixos
5º	509,6	900,0	5,8	Orgânicos fixos
Massa residual			25,8	Carvão e cinzas (inorgânicos)

O teor de lignina, celulose e hemicelulose é um parâmetro importante quando se visa à produção de carvão vegetal. Este processo varia de acordo com a natureza química de cada componente. De acordo com Rout *et al* (2009), a perda de massa durante a análise termogravimétrica de celulose, lignina e de uma biomassa mista ocorre o processo de desvolatilização e, para efeito de comparação, pode-se usar a curva apresentada na **Figura 20**.

71

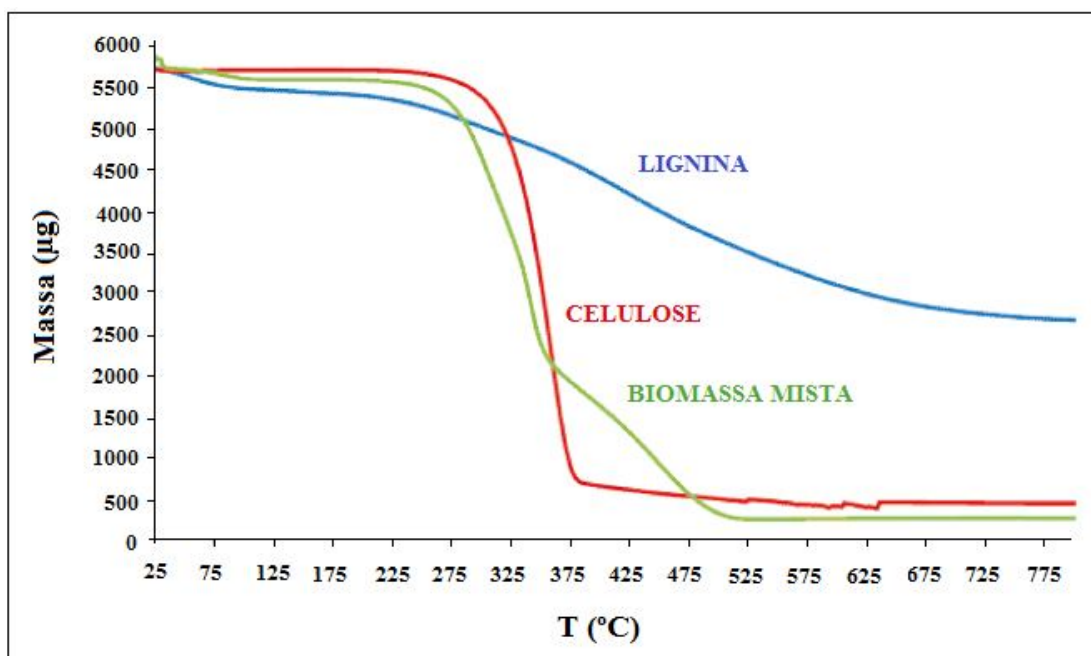


Figura 20: Análise termogravimétrica de lignina, celulose e biomassa mista (trigo-serragem de madeira) (Modificado da ref. 71).

Comparando-se as curvas das **Figuras 19 e 20**, o perfil da curva em vermelho de TGA da **Figura 20** é semelhante ao da celulose e da biomassa mista (celulose e hemiceluloses), curvas em vermelho e verde. A maior quantidade de celulose e a deficiência em lignina são devido à estrutura química de diferentes grupos funcionais presentes em cada substância macromolecular. As curvas estão diretamente relacionadas à resistência de degradação do material à medida que a temperatura aumenta, sendo mais estável a curva em azul (lignina). Portanto conclui-se que a biomassa da palha de cana-de-açúcar é termicamente instável durante o processo de pirólise rápida devido ao perfil de curva semelhante ao da celulose, ocorrendo uma fácil degradação em temperaturas entre 400 e 500 °C.^{69,70,71}

4.1.5 – Análise Klason

Os resultados obtidos da análise Klason estão expressos na **Tabela VIII** abaixo, os quais foram normatizados em relação ao teor de cinzas. Estes valores estão de acordo com a estrutura química esperada para a palha de cana-de-açúcar.²⁶ A quantidade de glicose estimada em aproximadamente 30 % confirma esta informação. Já a quantidade de xilose, arabinose e ácido acético (proveniente da degradação em meio ácido) somam aproximadamente 18 %. A lignina neste processo resultou em torno de 35 %. De acordo com o percentual total, durante os procedimentos experimentais de caracterização da palha houve perda de material em 4,6 %.

Tabela VIII: Análise do método Klason para a palha da cana-de-açúcar.

Constituintes Químicos	Composição Percentual (%)
Glicose (celulose)	30,10
Xilose (hemicelulose)	12,73
Arabinose (hemicelulose)	4,52
Ácido Acético (hemicelulose)	1,13
Lignina solúvel	1,21
Lignina insolúvel	34,25
Cinzas	12,48
TOTAL	96,40

4.2 – Determinação das variáveis do processo de pirólise

Os parâmetros utilizados no planejamento experimental da 1ª etapa foram testados com o objetivo de obter maior rendimento do produto líquido (bio-óleo), devido ao seu maior valor químico agregado na indústria.³⁵ As variáveis testadas diretamente no rendimento do bio-óleo foram: massa de biomassa usada, granulometria da biomassa, temperatura máxima de pirólise, taxa de aquecimento, tempo de permanência da biomassa na temperatura máxima de pirólise e fluxo de gás de arraste (N₂). Conforme dito na parte experimental, os rendimentos foram determinados em relação ao bio-óleo, sabendo-se que esta decisão não implica em considerar a quantidade de água e de voláteis formados no processo. A **Tabela IX** apresenta os resultados de rendimento em massa (m/m %) para a obtenção de bio-óleo em cada experimento realizado na 1º etapa do planejamento experimental.

Tabela IX: Resultados obtidos no planejamento experimental aplicado na pirólise da palha da cana-de-açúcar durante a 1ª etapa deste trabalho.

Experimento	m _{bio} (g)	R _{bio} (%) (m/m%)	m _{PCP} (g)	R _{PCP} (m/m%)
1	0,2244	7,8	0,7401	24,7
2	0,5333	17,8	0,9001	30,0
3	0,2472	8,2	0,7346	24,5
4	0,3193	10,6	0,8272	27,6
5	1,1961	23,9	1,7346	34,7
6	1,1818	23,6	1,4248	28,5
7	0,8353	16,7	1,1648	24,0
8	0,7931	15,9	1,4515	29,0
9	0,5626	14,1	1,1510	28,8
10	0,4351	10,9	1,3339	33,3
11	0,3058	7,6	1,1534	28,8

m_{bio} = massa final do bio-óleo (g); R_{bio}(%) = rendimento do bio-óleo (m/m%); m_{PCP} = massa final de resíduo sólido da pirólise (g); R_{PCP} = rendimento em resíduo sólido da pirólise (m/m%)

Nesta etapa, o maior rendimento em bio-óleo foi encontrado nos experimento 5 e 6, assinalado em negrito na **Tabela IX**, cujos valores de cada variável foram: 5 g de PC, fluxo de N₂ fixado em 1 mL/min e granulometria fina e picada, de acordo com a **Tabela II** (item 3.5.1, Parte Experimental).

Partindo-se como ponto de referência das variáveis fixadas desta primeira etapa, foram realizados os experimentos da segunda etapa, variando os demais parâmetros. Os resultados de rendimento de bio-óleo, carvão e cinzas estão mostrados na **Tabela X**.

Com os resultados obtidos na segunda etapa do processo, observou-se que nenhum dos experimentos (1 ao 18) apresentou um rendimento maior que o experimento 5 e 6 da primeira etapa. Observou-se que mesmo o experimento 8, com rendimento de bio-óleo de 18,5 %, conforme destacado em negrito na **Tabela X**, foi inferior ao experimento 5 (23,9 %). Neste experimento as variáveis foram fixadas em: fluxo de 20 mL/min, temperatura de 700 °C e tempo de 5 minutos.

Tabela X: Resultados obtidos no planejamento experimental aplicado na pirólise da palha da cana-de-açúcar durante a 2ª etapa deste trabalho, usando a melhor condição obtida na 1ª etapa.

Experimento	m_{bio} (g)	$R_{\text{bio}}(\%)$ (m/m%)	m_{PCP} (g)	R_{PCP} (m/m%)
1	0,6884	13,8	1,8651	37,3
2	0,7347	14,7	1,7942	35,9
3	0,7022	14,0	1,7887	35,8
4	0,8677	17,3	1,3374	26,7
5	0,9040	18,1	1,3484	27,0
6	0,7393	14,8	1,2657	25,3
7	0,4915	9,8	1,6641	33,3
8	0,9269	18,5	1,4362	28,7
9	0,6398	12,8	1,3622	27,2
10	0,4970	9,9	2,0598	41,2
11	0,7168	14,3	1,6957	33,9
12	0,9010	18,0	1,5945	32,0
13	0,5219	10,4	2,3269	46,5
14	0,6401	12,8	2,0080	40,2
15	0,6525	13,0	2,2037	44,1
16	0,3121	6,2	2,8210	56,4
17	0,2245	4,5	3,1265	62,5
18	0,6784	13,6	2,2540	45,1

m_{bio} = massa final do bio-óleo (g); $R_{\text{bio}}(\%)$ = rendimento do bio-óleo (m/m%); m_{PCP} = massa final de resíduo sólido da pirólise (g); R_{PCP} = rendimento em resíduo sólido da pirólise (m/m%)

A granulometria da amostra do tipo fina foi uns dos parâmetros de maior importância. Entretanto, deve-se levar em consideração outro parâmetro, como fluxo de N_2 . Diante do planejamento experimental adotado, notou-se que quanto menor o fluxo de N_2 , maior a quantidade de bio-óleo obtido. Isto se deve na medida em que a velocidade do fluxo varia, ou seja, quanto maior o fluxo, mais bio-óleo será arrastado e ficará depositado nas mangueiras de escape dos vapores e gases, não possibilitando uma condensação eficiente do material

condensável na forma de bio-óleo, ocorrendo a perda de produto líquido. Neste caso, a vazão do gás de arraste determina o tempo de permanência dos vapores da pirólise dentro do reator.

Desta forma, optou-se por escolher o experimento 5 ($v = 60$ °C/min, $T_p = 700$ °C e $T_f = 10$ min, $m = 5$ g, gr = fina, fl = 1 mL.min), devido a granulometria fina ser mais homogênea em relação à palha picada (experimento 6).

Isto se justifica devido a granulometria fina apresentar menores espaço vazios entre as partículas e possuir maior área superficial, tendo uma alta transferência de calor e superfície de contato. Consequentemente absorverá maior energia gerando um maior rendimento de bio-óleo durante a pirólise.

4.3 – Produtos da Pirólise da palha de cana-de-açúcar

4.3.1 - Fração aquosa e bio-óleo

Após a determinação do melhor experimento, calculou-se a quantidade de água presente no bio-óleo. A determinação do teor de água e também da purificação do bio-óleo para as análises posteriores foi realizada por extração líquido/líquido com diclorometano. A quantidade de água encontrada nos procedimentos de pirólise foi de $97,4 \pm 1,2$ % para ensaios realizados em triplicata. A fração aquosa retirada do bio-óleo não foi utilizada para análise neste trabalho, sendo armazenada para futuros trabalhos.

4.3.2 - Análise por ^1H NMR do bio-óleo obtido na pirólise

A análise por ^1H NMR foi utilizada para identificar hidrogênios ligados a carbonos de diversos grupos funcionais presentes no bio-óleo.⁵¹ A **Figura 20** apresenta o espectro do produto líquido após a extração da água.

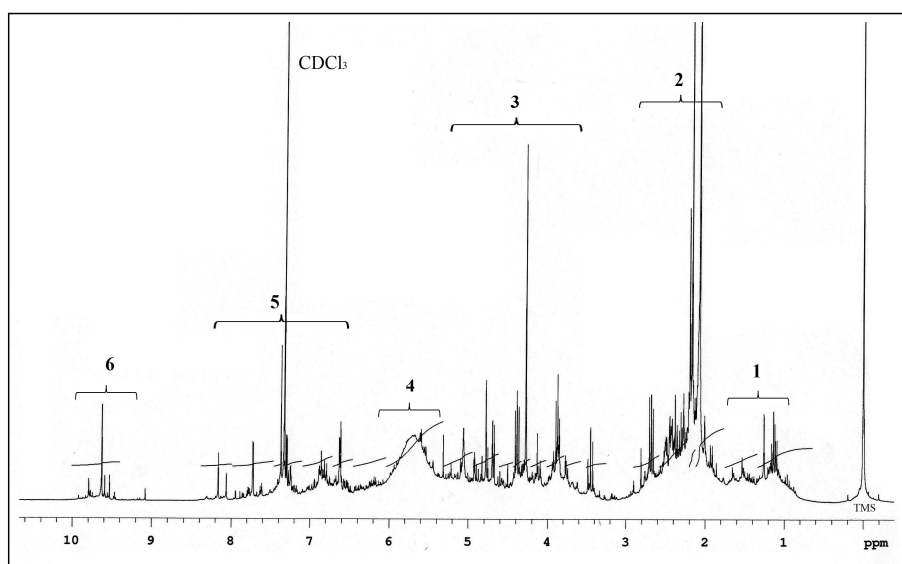


Figura 21: Espectro de ^1H NMR do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.

Na **Tabela XI** são apresentados os sinais dos hidrogênios já identificados com seus respectivos deslocamentos químicos observados na **Figura 21**. Através deste espectro pode-se prever a presença de alguns grupos funcionais no bio-óleo obtido por pirólise da palha de cana-de-açúcar.

Tabela XI: Identificação preliminar dos hidrogênios ligados aos possíveis compostos químicos presentes no bio-óleo da palha da cana-de-açúcar.⁵¹

Região	Faixa (ppm)	Hidrogênios ligados a grupos funcionais característicos das regiões
1	0,9 - 1,6	H de compostos alifáticos acíclicos ligados
2	1,8 – 3,0	H de compostos alifáticos β -dissubstituídos, alcinos
3	3,4 - 5,3	H de compostos alifáticos α -monossubstituídos e α -dissubstituídos, H ligados a O, N, S e alcenos
4	5,4 - 6,0	H de compostos de álcoois e fenóis
5	6,4 - 8,2	H de aromáticos, heteroaromáticos e alcenos
6	9,4 - 9,8	H de aldeídos

4.3.3 - Análise por espectroscopia no infravermelho do bio-óleo

Juntamente com as técnicas de ^1H NMR e cromatografia gasosa, a análise de infravermelho ajuda a complementar as informações necessárias para a identificação de compostos presentes na amostra.^{51,69}

A **Figura 22** apresenta o espectro de infravermelho do bio-óleo após a extração da água. A **Tabela XII**, construída a partir de Silverstein *et. al.* (2006)⁵¹ permitiu identificar conforme a faixa de absorbância os grupos funcionais presentes no bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.

Tabela XII: Relação de funções químicas identificadas em espectros de Infravermelho da amostra de bio-óleo da cana-de-açúcar bruta.

Funções químicas	Grupo Funcional	Número de onda (cm^{-1})
Fenóis, álcoois, ácidos	O-H	3600 - 3200
Anéis aromáticos	C-H	3000 - 2900
Cetonas, aldeídos	C=O, C=C	1800 - 1600
Alcanos	C-H	1500 - 1350
Álcoois, fenóis	C-O	1300 - 1000

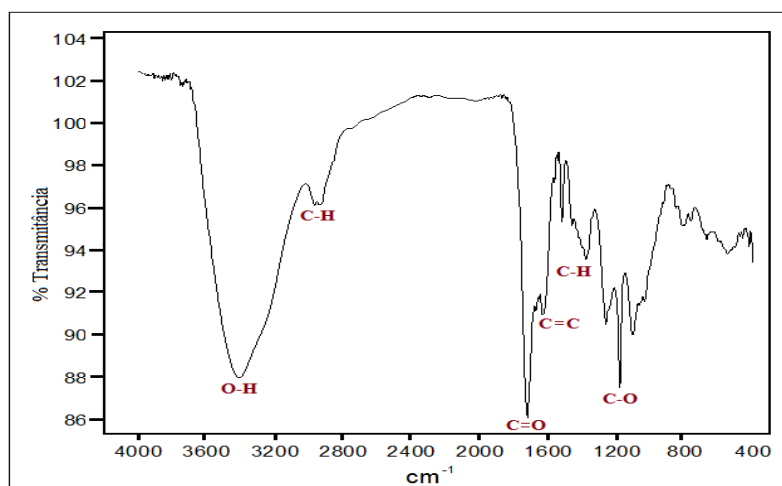


Figura 22: Espectro de infravermelho do bio-óleo de palha da cana-de-açúcar.

4.3.4 – Análise cromatográfica do bio-óleo e do produto gasoso

4.3.4.1– GC/MS do bio-óleo e do produto gasoso

A **Figura 23** apresenta o cromatograma do íon total (TIC) obtido pela análise por GC/MS do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar, nas condições de pirólise otimizadas. A identificação tentativa dos compostos assinalados na **Figura 23** está apresentada na **Tabela XIII**. Diz-se que a identificação é apenas *tentativa* por não terem sido usados padrões cromatográficos que confirmem a identificação proposta, sendo considerados identificados os compostos que apresentaram semelhança com os padrões da biblioteca do equipamento superior a 85 %.

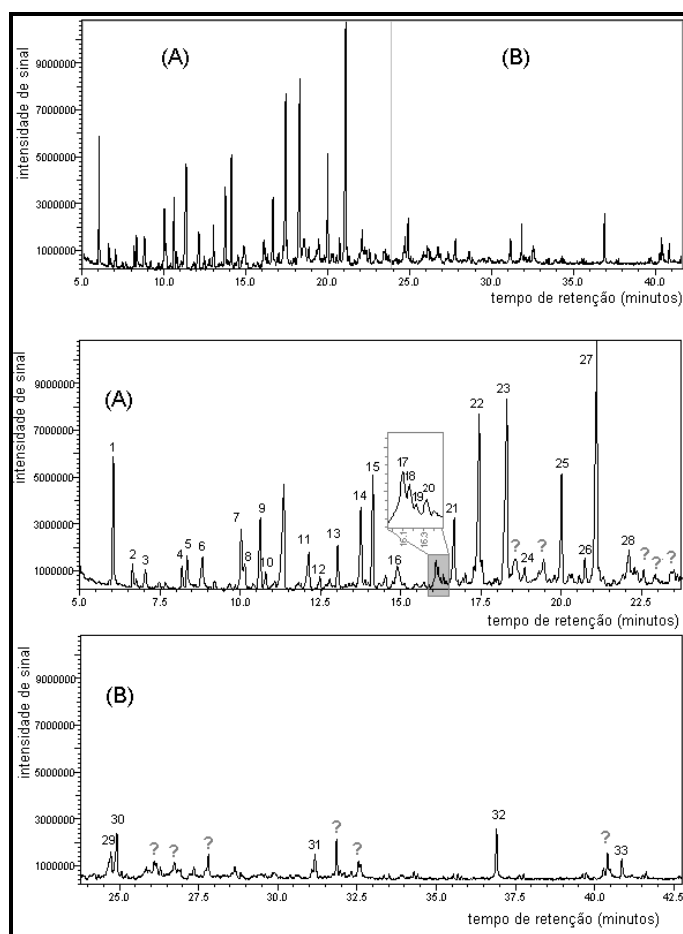


Figura 23: Cromatograma do Íon Total (GC/MS modo SCAN) do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar, obtido na condição ótima de pirólise. *Condições cromatográficas descritas no item 3.5.3.3.*

Tabela XIII: Caracterização completa dos compostos assinalados na **Figura 23**.

Pico	t _R (min.)	Nome	Fórmula	Função química	PM	% Área	
						Ident. (*)	Total(#)
1	6,05	C2 furano	C ₆ H ₈ O	éter	96	4,11	1,94
2	6,64	álcool furfurílico	C ₅ H ₈ O ₂	álcool	98	0,84	0,40
3	7,03	ciclohexanona	C ₆ H ₁₀ O	cetona	98	0,84	0,40
4	8,19	metil ciclopentenona	C ₆ H ₈ O	cetona	96	0,97	0,46
5	8,34	furanona	C ₄ H ₄ O ₂	lactona	84	1,59	0,75
6	8,83	metil furanona	C ₅ H ₆ O ₂	lactona	98	2,20	1,04
7	10,02	metil furfural	C ₆ H ₆ O ₂	aldeído	110	2,93	1,38
8	10,12	metil ciclohexanol	C ₇ H ₁₄ O	álcool	114	1,24	0,59
9	10,63	fenol	C ₆ H ₆ O	fenol	94	3,35	1,58
10	10,79	resorcinol- (benzenodiol)	C ₆ H ₆ O ₂	fenol	110	0,85	0,40
11	12,14	hidróxi metil ciclo pentenona	C ₆ H ₈ O ₂	cetona	112	2,40	1,13
12	12,47	C2 ciclo pentenona	C ₇ H ₁₀ O	cetona	110	0,70	0,33
13	13,03	metil fenol	C ₇ H ₈ O	fenol	108	2,00	0,95
14	13,76	metil fenol	C ₇ H ₈ O	fenol	108	4,21	1,99
15	14,13	metóxi fenol (guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	fenol	124	4,43	2,09
16	14,88	metil benzofurano	C ₉ H ₈ O	éter	132	2,35	1,11
17	16,09	C2 fenol	C ₈ H ₁₀ O	fenol	122	1,57	0,74
18	16,17	C2 fenol	C ₈ H ₁₀ O	fenol	122	0,69	0,33
19	16,23	metil indeno	C ₁₀ H ₁₀	HC aromático	130	0,43	0,20
20	16,33	metil indeno	C ₁₀ H ₁₀	HC aromático	130	0,64	0,30
21	16,67	C2 fenol	C ₈ H ₁₀ O	fenol	122	4,13	1,95
22	17,43	metil guaiacol	C ₈ H ₁₀ O ₂	fenol	138	8,77	4,14
23	18,28	dihidro benzofurano	C ₈ H ₈ O	éter	120	11,83	5,59
24	18,83	C3 fenol	C ₉ H ₁₂ O	fenol	136	1,69	0,80
25	19,99	C2 guaiacol	C ₉ H ₁₂ O ₂	fenol	152	5,52	2,61
26	20,74	metil naftaleno	C ₁₁ H ₁₀	HC aromático	142	1,71	0,81
27	21,10	vinil guaiacol	C ₉ H ₁₀ O ₂	fenol	150	14,63	6,91
28	22,09	metóxi guaiacol	C ₈ H ₁₀ O ₃	fenol	154	2,75	1,30
29	24,70	trimetóxi benzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃	fenol	168	2,65	1,25
30	24,92	eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	fenol	164	2,88	1,36
31	31,15	metóxi eugenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	fenol	194	1,35	0,64
32	36,89	ácido hexadecanóico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	ácido	256	2,55	1,20
33	40,86	ácido octadecanóico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	ácido	284	1,19	0,56
						% Área dos 2 ácidos identificados	1,77
						% Área dos 2 alcoóis identificados	0,98
						% Área de 1 aldeído identificado	1,38
						% Área das 6 cetonas identificadas	4,11
						% Área dos 3 éteres identificados	8,64
						% Área dos 16 fenóis identificados	29,05
						% Área dos 3 hidrocarbonetos aromáticos identificados	1,31
Número total de picos detectados						208 picos	

Percentual de picos identificados 15,86 %
 Área total de picos detectados 412719727 unidades de área
 Área total de picos identificados 873566142 unidades de área
 Percentual de área de compostos identificados 47,25 %

(*) % Ident. = percentual relativo da área de cada composto considerando apenas os 33 compostos tentativamente identificados

(#) % Total = percentual relativo da área de cada composto considerando todos os 208 picos integrados no cromatograma da **Figura 23**

A **Figura 24** apresenta uma distribuição das principais classes de compostos identificados. Este gráfico foi construído considerando-se o percentual de área de cada composto tentativamente identificado e também o número total de compostos (picos cromatográficos) encontrados para cada classe química, considerando-se apenas os compostos identificados e também o total de compostos detectados. Não se trata de uma quantificação, mas pode ser considerada como uma avaliação comparativa e semi-quantitativa dos compostos e funções encontradas no bio-óleo da palha de cana-de-açúcar.

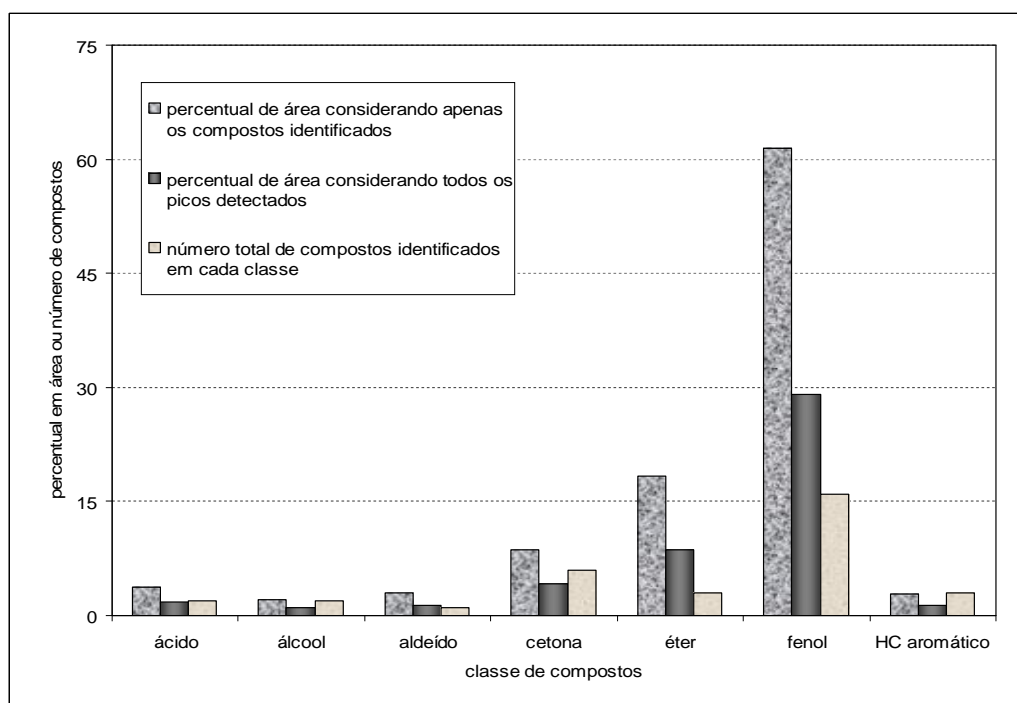


Figura 24: Distribuição das classes de compostos tentativamente identificados no bio-óleo da palha da cana-de-açúcar.

A **Figura 25** apresenta o cromatograma do íon total (TIC) obtido pela análise por GC/MS dos produtos gasosos de palha de cana-de-açúcar, nas condições de pirólise otimizadas, coletados por SPME com fibra de poli(acrilato) e a **Tabela XIV** apresenta a identificação tentativa (similaridade superior a 85%) dos compostos assinalados.

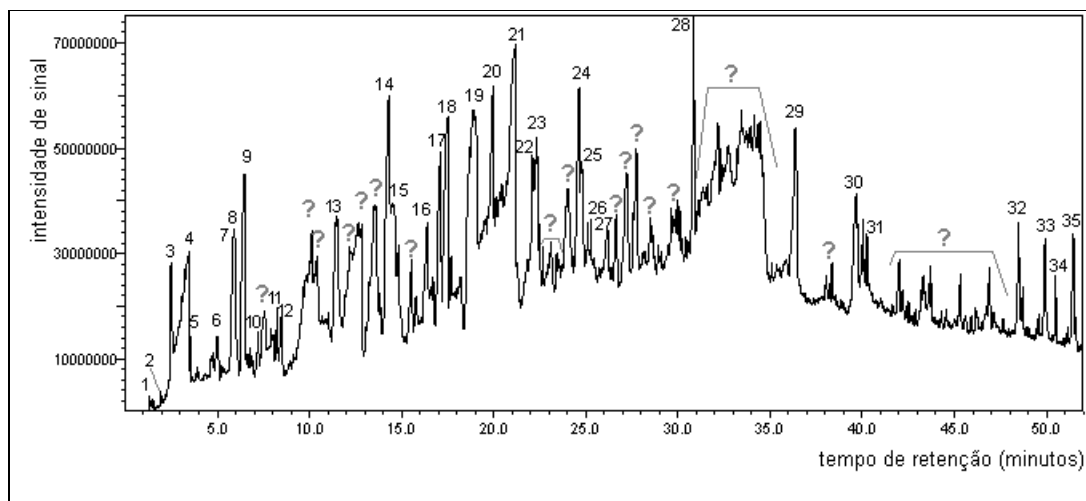


Figura 25: Cromatograma do Íon Total (GC/MS modo SCAN) da fração volátil da pirólise da palha da cana-de-açúcar, obtido na condição ótima de pirólise, coletado por SPME com fibra de PA. Condições cromatográficas descritas no item 3.5.3.3.

Tabela XIV: Caracterização completa dos compostos assinalados na **Figura 25**.

Pico	t_R (min.)	Nome	Fórmula	Função química	PM	% Área	
						Ident. (*)	Total (#)
1	1,45	dióxido de enxofre	SO ₂	óxido	64	0,01	0,05
2	1,52	butiraldeído	C ₄ H ₈ O	aldeído	72	0,01	0,04
3	2,47	ácido fórmico	C ₄ H ₂ O ₂	ácido	46	0,51	2,05
4	3,53	ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	ácido	60	0,11	0,44
5	3,63	ácido propanóico	C ₃ H ₆ O ₂	ácido	74	0,06	0,22
6	5,04	metil, butil éter	C ₅ H ₁₂ O	éter	88	0,27	1,10
7	5,92	furfural	C ₅ H ₄ O ₂	aldeído	96	0,80	3,22
8	6,00	furfural	C ₅ H ₄ O ₂	aldeído	96	0,33	1,33
9	6,47	álcool furfurílico	C ₅ H ₄ O ₂	álcool	96	1,08	4,32
10	7,21	metil furanona	C ₅ H ₆ O ₂	cetona	98	0,27	1,06
11	8,25	metil ciclopentenona	C ₆ H ₈ O	cetona	96	0,27	1,07
12	8,45	acetil furano	C ₆ H ₆ O ₂	éter	110	0,31	1,26
13	11,44	fenol	C ₆ H ₆ O	fenol	94	0,71	2,86
14	14,30	guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	fenol	124	1,64	6,58
15	14,49	metil-fenol	C ₇ H ₈ O	fenol	108	1,04	4,17
16	16,39	C2-fenol	C ₈ H ₁₀ O	fenol	122	0,95	3,81
17	17,10	C2-fenol	C ₈ H ₁₀ O	fenol	122	1,12	4,50
18	17,46	metóxi guaiacol	C ₈ H ₁₀ O ₂	fenol	138	1,07	4,28
19	18,87	dihidro-benzofurano	C ₈ H ₈ O	éter	120	2,16	8,67

20	19,96	C2-guaiacol	C ₉ H ₁₂ O ₂	fenol	152	1,39	5,58
21	21,12	Vinil-guaiacol	C ₉ H ₁₀ O ₂	fenol	150	2,17	8,73
22	22,10	eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	fenol	164	0,90	3,60
23	22,30	siringol	C ₈ H ₁₀ O ₃	fenol	154	0,70	2,82
24	24,63	isoeugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	fenol	164	1,21	4,85
25	24,77	trimetóxi benzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃	fenol	168	0,97	3,89
26	25,36	n-pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	HC alifático	212	0,11	0,46
27	26,36	acetovanilona	C ₉ H ₁₀ O ₃	fenol	166	0,26	1,03
28	30,85	metóxi eugenol	C ₁₃ H ₁₄ O ₃	fenol	194	1,09	4,39
29	36,35	ácido hexadecanóico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	ácido	256	1,19	4,80
30	39,68	eicoseno	C ₂₀ H ₄₀	HC olefínico	280	1,12	4,50
31	40,25	n-docosano	C ₂₂ H ₄₆	HC alifático	310	0,19	0,78
32	48,46	n-heptacosano	C ₂₇ H ₅₆	HC alifático	380	0,26	1,03
33	49,92	n-octacosano	C ₂₈ H ₅₈	HC alifático	394	0,22	0,88
34	50,49	esqualeno	C ₃₀ H ₅₀	HC olefínico	410	0,14	0,55
35	51,45	n-nonacosano	C ₂₉ H ₆₀	HC alifático	408	0,26	1,06
		% Área dos 4 ácidos identificados				7,52	1,87
		% Área do álcool identificado				4,32	1,08
		% Área dos 3 aldeídos identificados				4,59	1,14
		% Área das 2 cetonas identificadas				2,13	0,53
		% Área dos 3 éteres identificados				11,03	2,75
		% Área dos 14 fenóis identificados				61,10	15,22
		% Área dos 5 hidrocarbonetos alifáticos identificados				4,21	1,05
		% Área dos 2 hidrocarbonetos olefínicos identificados				5,04	1,26
		% Área do óxido identificado				0,05	0,01
		Número total de picos detectados			336 picos		
		Percentual de picos identificados			10,42 %		
		Área total de picos detectados			59446638358unidades de área		
		Área total de picos identificados			14802944751unidades de área		
		Percentual de área de compostos identificados			24,90 %		

(*) % ident = percentual relativo da área de cada composto considerando apenas os 35 compostos tentativamente identificados

(#) % total = percentual relativo da área de cada composto considerando todos os 336 picos integrados no cromatograma da **Figura 25**

A **Figura 26** apresenta uma distribuição das principais classes de compostos identificados, construído de forma semelhante ao gráfico apresentado na **Figura 24**.

Como pode ser mostrado, este método não apresentou resultados satisfatórios devido às coeluições dos compostos e uma baixa similaridade, impossibilitando uma identificação quantitativa adequada do formato e da distribuição dos picos no cromatograma. Desta forma, optou-se pela análise mais detalhada da SPME com a fibra de PDMS.

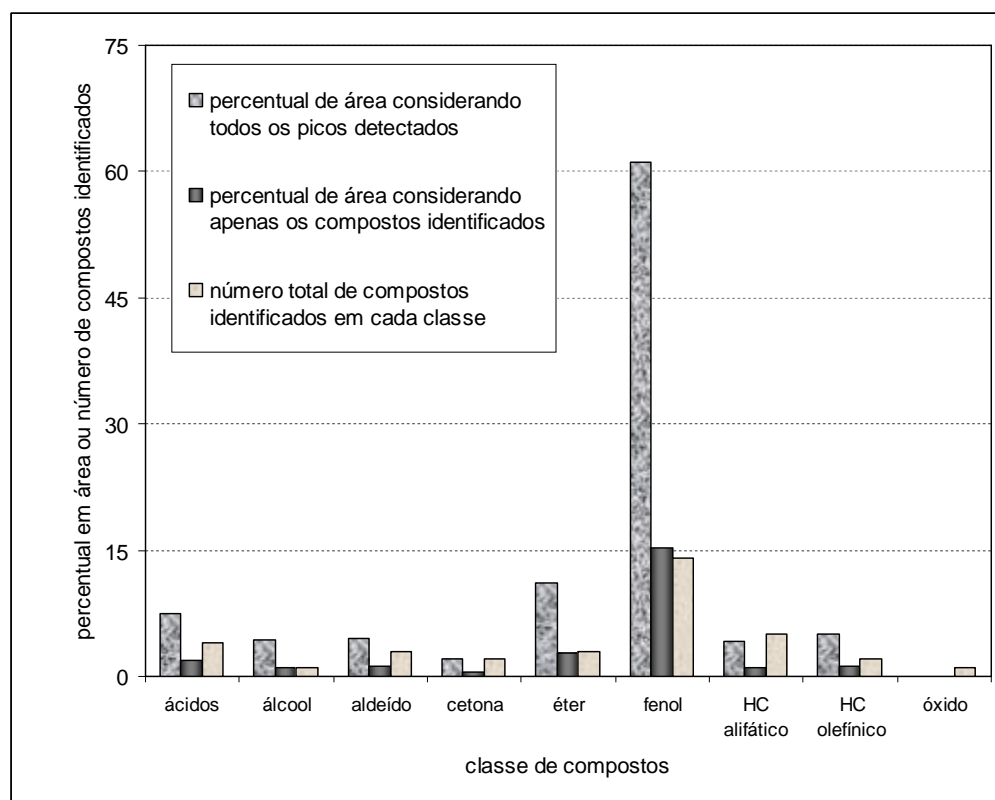


Figura 26: Distribuição das classes de compostos tentativamente identificados do produto volátil proveniente da pirólise da palha da cana-de-açúcar coletado com fibra de SPME tipo PA.

A **Figura 27** apresenta o cromatograma do íon total (TIC) obtido pela análise por GC/MS dos produtos gasosos de palha de cana-de-açúcar, nas condições de pirólise otimizadas, coletados por SPME com fibra de PDMS. A identificação tentativa dos compostos assinalados (similaridade superior a 85 %) na **Figura 27** está apresentada na **Tabela XV**. A **Figura 28** apresenta uma distribuição das principais classes de compostos identificados, construído de forma semelhante ao gráfico apresentado nas **Figuras 24 e 26**.

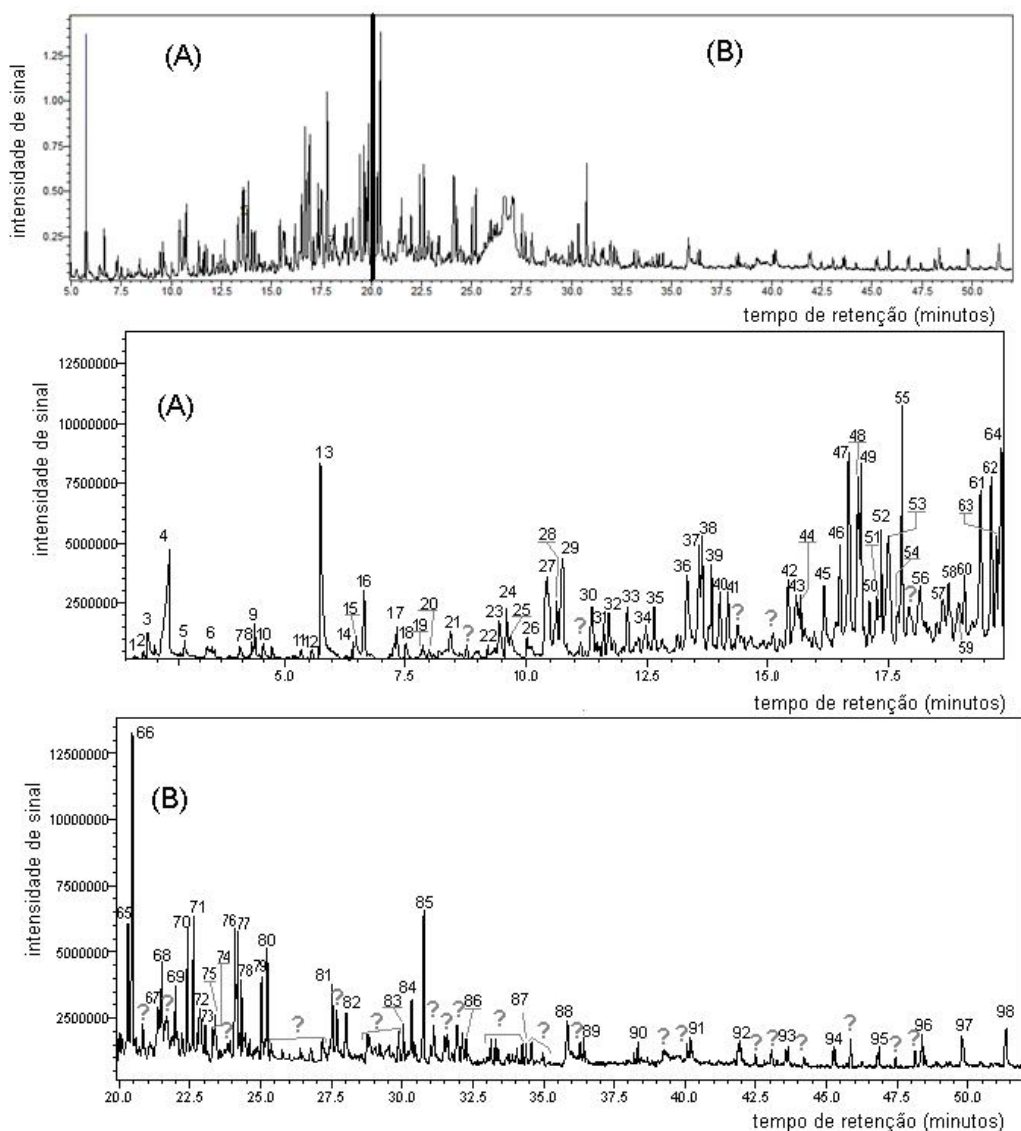


Figura 27: Cromatograma do Íon Total (GC/MS modo SCAN) da fração volátil da pirólise da palha da cana-de-açúcar, obtido na condição ótima de pirólise, coletado por SPME com fibra de PDMS. Condições cromatográficas descritas no item 3.5.3.3.

Tabela XV: Identificação e semi-quantificação dos picos assinalados na **Figura 27**.

Pico	t_R (min.)	Nome	Fórmula	Função química	PM	% Área	
						Ident. (*)	Total (#)
1	1,47	dióxido de enxofre	SO ₂	óxido	64	0,03	0,06
2	1,67	butiraldeído	C ₄ H ₈ O	aldeído	72	0,04	0,08
3	1,77	ácido fórmico	C ₄ H ₂ O ₂	ácido	46	0,18	0,37
4	2,28	ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	ácido	60	0,95	1,91
5	2,63	ácido iso-propanóico	C ₃ H ₆ O ₂	ácido	74	0,10	0,19
6	3,29	ácido propanóico	C ₃ H ₆ O ₂	ácido	74	0,04	0,07
7	3,93	pentenona	C ₅ H ₈ O	cetona	85	0,06	0,12

8	4,22	pentanona	C ₅ H ₁₀ O	cetona	86	0,05	0,09
9	4,26	metil, butil éter	C ₅ H ₁₂ O	éter	88	0,09	0,17
10	4,48	pentanal	C ₅ H ₁₀ O	aldeído	86	0,07	0,13
11	5,26	furfural	C ₅ H ₄ O ₂	aldeído	96	0,07	0,13
12	5,56	ácido hexanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	ácido	116	0,03	0,06
13	5,74	furfural	C ₅ H ₄ O ₂	aldeído	96	1,33	2,68
14	6,42	C2 benzeno	C ₈ H ₁₀	HC aromático	92	0,10	0,20
15	6,46	álcool furfúrflico	C ₅ H ₄ O ₂	álcool	96	0,13	0,25
16	6,65	C2 benzeno	C ₈ H ₁₀	HC aromático	92	0,37	0,75
17	7,33	C2 benzeno	C ₈ H ₁₀	HC aromático	92	0,15	0,31
18	7,51	n-nonano	C ₉ H ₂₀	HC alifático	128	0,10	0,21
19	7,84	metil ciclopentenona	C ₆ H ₈ O	cetona	96	0,10	0,19
20	7,92	acetil furano	C ₆ H ₆ O ₂	éter	110	0,05	0,11
21	8,42	metil furanona	C ₅ H ₆ O ₂	cetona	98	0,18	0,37
22	9,20	C3-benzeno	C ₉ H ₁₂	HC aromático	120	0,07	0,13
23	9,44	C3-benzeno	C ₉ H ₁₂	HC aromático	120	0,27	0,55
24	9,58	metil-furfural	C ₆ H ₆ O ₂	aldeído/éter	110	0,24	0,48
25	9,68	C3-benzeno	C ₉ H ₁₂	HC aromático	120	0,28	0,56
26	10,02	C3-benzeno	C ₉ H ₁₂	HC aromático	120	0,13	0,27
27	10,42	fenol	C ₆ H ₆ O	fenol	94	0,93	1,87
28	10,64	n-decano	C ₁₀ H ₂₂	HC alifático	142	0,43	0,87
29	10,77	resorcinol	C ₆ H ₆ O ₂	fenol	110	0,75	1,51
30	11,38	decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	álcool	158	0,36	0,72
31	11,60	limoneno	C ₁₀ H ₁₆	HC alifático	136	0,15	0,31
32	11,70	hidroxi-metil-ciclopentenona	C ₆ H ₈ O ₂	cetona	112	0,27	0,55
33	12,11	indeno	C ₉ H ₈	HC aromático	116	0,28	0,57
34	12,47	C4-benzeno	C ₁₀ H ₁₄	HC aromático	134	0,26	0,53
35	12,66	metil-fenol	C ₇ H ₈ O	fenol	108	0,32	0,64
36	13,34	4-metil-fenol	C ₇ H ₈ O	fenol	108	0,78	1,57
37	13,58	undeceno	C ₁₁ H ₂₂	HC olefínico	182	0,66	1,33
38	13,64	guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	fenol	124	0,60	1,20
39	13,84	n-undecano	C ₁₁ H ₂₄	HC alifático	156	0,67	1,35
40	14,03	fenil-propenal	C ₉ H ₈ O	aldeído	132	0,41	0,84
41	14,18	metil-benzofurano	C ₉ H ₈ O	éter	132	0,44	0,89
42	15,43	metil-indeno	C ₁₀ H ₁₀	HC aromático	130	0,52	1,04
43	15,61	metil-indeno	C ₁₀ H ₁₀	HC aromático	130	0,66	1,33
44	15,69	C5-benzeno	C ₁₁ H ₁₆	HC aromático	148	0,31	0,62
45	16,17	C2-fenol	C ₈ H ₁₀ O	fenol	122	0,64	1,29
46	16,52	naftaleno	C ₁₀ H ₈	HC aromático	128	0,73	1,47
47	16,69	dodecanol ramificado	C ₁₂ H ₂₆ O	álcool	186	1,43	2,88
48	16,88	metil-guaiacol	C ₈ H ₁₀ O ₂	fenol	138	1,08	2,17
49	16,93	n-dodecano	C ₁₂ H ₂₆	HC alifático	170	0,91	1,83
50	17,10	dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	HC olefínico	168	0,40	0,81
51	17,28	C2-benzofurano	C ₁₀ H ₁₀ O	éter	146	0,36	0,73
52	17,35	dodecano ramificado	C ₁₂ H ₂₆	HC alifático	184	0,64	1,29
53	17,50	C2-benzofurano	C ₁₀ H ₁₀ O	éter	146	1,27	2,57
54	17,68	C2-benzofurano	C ₁₀ H ₁₀ O	éter	146	0,27	0,55
55	17,79	dihidro-benzofurano	C ₈ H ₈ O	éter	120	1,66	3,34
56	18,17	hidroxi metil furfural	C ₆ H ₆ O ₃	aldeído	126	0,87	1,76
57	18,63	metil dihidro naftaleno	C ₁₁ H ₁₂	HC aromático	144	0,59	1,20
58	18,76	C6-benzeno	C ₁₂ H ₁₈	HC aromático	162	0,65	1,31

59	18,95	metil dihidro naftaleno	C ₁₁ H ₁₂	HC aromático	144	0,70	1,42
60	19,08	dodecano ramificado	C ₁₂ H ₂₆	HC alifático	212	0,59	1,18
61	19,43	C2-guaiacol	C ₉ H ₁₂ O ₂	fenol	152	1,34	2,71
62	19,63	n-trideceno	C ₁₃ H ₂₆	HC olefínico	182	1,14	2,30
63	19,73	dodecano ramificado	C ₁₂ H ₂₆	HC alifático	196	0,64	1,30
64	19,86	n-tridecano	C ₁₃ H ₂₈	HC alifático	184	1,45	2,92
65	20,30	trimetil-Ftalanol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	fenol	178	1,04	2,10
66	20,47	Vinil-guaiacol	C ₉ H ₁₀ O ₂	fenol	150	2,14	4,31
67	21,36	octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	HC olefínico	252	0,75	1,51
68	21,51	metoxi-guaiacol	C ₈ H ₁₀ O ₃	fenol	154	0,69	1,39
69	21,98	tridecano ramificado	C ₁₃ H ₂₈	HC alifático	212	0,46	0,92
70	22,41	heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	HC olefínico	238	0,89	1,79
71	22,63	n-tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	HC alifático	198	0,95	1,91
72	22,84	vanilina	C ₈ H ₈ O ₃	fenol	152	0,81	1,64
73	23,03	eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	fenol	164	0,31	0,63
74	23,30	C2-naftaleno	C ₁₂ H ₁₂	HC aromático	156	0,34	0,69
75	23,38	C2-naftaleno	C ₁₂ H ₁₂	HC aromático	156	0,57	1,16
76	24,10	ácido vanílico	C ₈ H ₈ O ₄	ácido	168	0,94	1,89
77	24,14	isoeugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	fenol	164	0,25	0,50
78	24,26	tetradecano ramificado	C ₁₄ H ₃₀	HC alifático	184	0,58	1,17
79	25,03	tetradecano ramificado	C ₁₄ H ₃₀	HC alifático	266	0,56	1,13
80	25,23	n-pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	HC alifático	212	0,71	1,43
81	27,53	pentadecanol	C ₁₅ H ₃₂ O	álcool	228	0,77	1,55
82	27,69	n-hexadecano	C ₂₂ H ₄₆	HC alifático	226	0,47	0,94
83	30,04	n-heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	HC alifático	240	0,39	0,80
84	30,33	C2-fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	fenol	194	0,53	1,06
85	30,76	heptadecanol	C ₁₇ H ₃₆ O	álcool	256	1,00	2,01
86	32,58	n-octadecano	C ₁₈ H ₃₈	HC alifático	254	0,13	0,25
87	34,38	n-nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	HC alifático	268	0,20	0,41
88	35,85	ácido hexadecanóico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	ácido	256	0,67	1,35
89	36,40	n-eicosano	C ₂₀ H ₄₂	HC alifático	282	0,27	0,54
90	38,33	n-eneicosano	C ₂₁ H ₄₄	HC alifático	296	0,18	0,36
91	40,18	n-docosano	C ₂₂ H ₄₆	HC alifático	310	0,42	0,84
92	41,95	n-tricosano	C ₂₃ H ₄₈	HC alifático	324	0,20	0,39
93	43,65	n-tetracosano	C ₂₄ H ₅₀	HC alifático	338	0,13	0,26
94	45,29	n-pentacosano	C ₂₅ H ₅₂	HC alifático	352	0,14	0,29
95	46,83	n-hexacosano	C ₂₆ H ₅₄	HC alifático	366	0,11	0,23
96	48,37	n-heptacosano	C ₂₇ H ₅₆	HC alifático	380	0,17	0,34
97	49,83	n-octacosano	C ₂₈ H ₅₈	HC alifático	394	0,13	0,25
98	51,35	n-nonacosano	C ₂₉ H ₆₀	HC alifático	408	0,37	0,75
					% Área dos 7 ácidos identificados	5,85	2,90
					% Área dos 5 alcoóis identificados	7,42	3,68
					% Área dos 7 aldeídos identificados	6,11	3,03
					% Área das 6 cetonas identificadas	1,32	0,65
					% Área dos 7 éteres identificados	8,36	4,14
					% Área dos 15 fenóis identificados	24,59	12,19
					% Área dos 27 hidrocarbonetos alifáticos identificados	24,46	12,12
					% Área dos 18 hidrocarbonetos aromáticos identificados	14,09	6,98

% Área dos 3 hidrocarbonetos olefínicos identificados	7,75	3,84
% Área do óxido identificado	0,06	0,03
Número total de picos detectados	351 picos	
Percentual de picos identificados	27,92 %	
Área total de picos detectados	2419941388 unidades de área	
Área total de picos identificados	1199289319 unidades de área	
Percentual de área de compostos identificados	49,56 %	

(*) % ident = percentual relativo da área de cada composto considerando apenas os 98 compostos tentativamente identificados.

(#) % total = percentual relativo da área de cada composto considerando todos os 351 picos integrados no cromatograma da **Figura 26**.

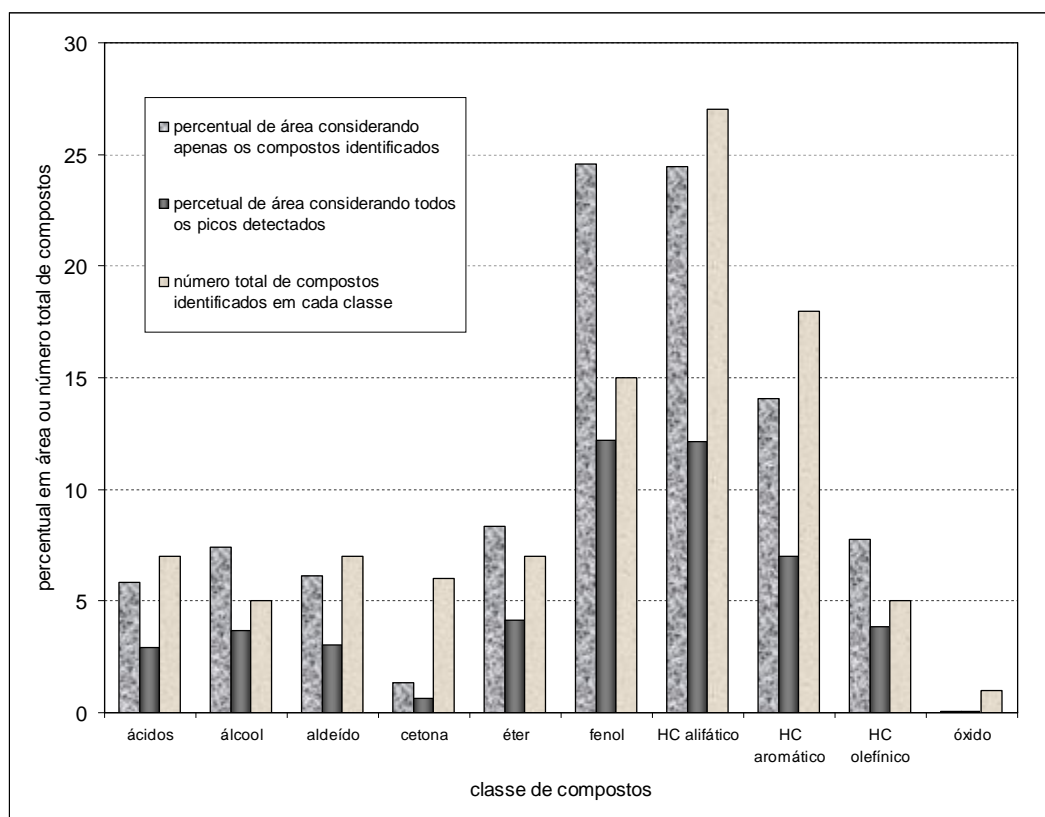


Figura 28: Distribuição das classes de compostos tentativamente identificados do produto volátil proveniente da pirólise da palha da cana-de-açúcar coletado com fibra de SPME tipo PDMS.

Percebe-se a predominância dos fenóis com destaque para o guaiacol e seus derivados, em todas as frações analisadas. Também se pode perceber a ausência de compostos mais leves no bio-óleo, justificando a análise dos voláteis através da técnica de microextração em fase sólida. Estes compostos, provavelmente, tenham sido arrastados pelo fluxo de gás nitrogênio durante o processo de pirólise e não foram adequadamente condensados e recolhidos com o bio-óleo.

Deve-se considerar, também, que para todas as amostras apenas foram identificados poucos picos (15,86 %, 10,42 % e 27,92 %, nos cromatogramas do bio-óleo e dos voláteis, por SPME/PA e SPME/PDMS, respectivamente) e considerando-se as áreas percentuais, menos de 50 % da área total em cada amostra foi identificada (47,25 %, 24,90 % e 49,56 %, respectivamente).

Isto se deve, possivelmente, à co-eluição de mais compostos em um mesmo tempo de retenção, justificando a aplicação de uma técnica mais sensível, seletiva e com maior poder de resolução, como a GC×GC, para a análise posterior destas amostras.

A **Figura 29** apresenta um resumo dos constituintes majoritários (considerando-se a área percentual relativa) em cada amostra, para fins de comparação.

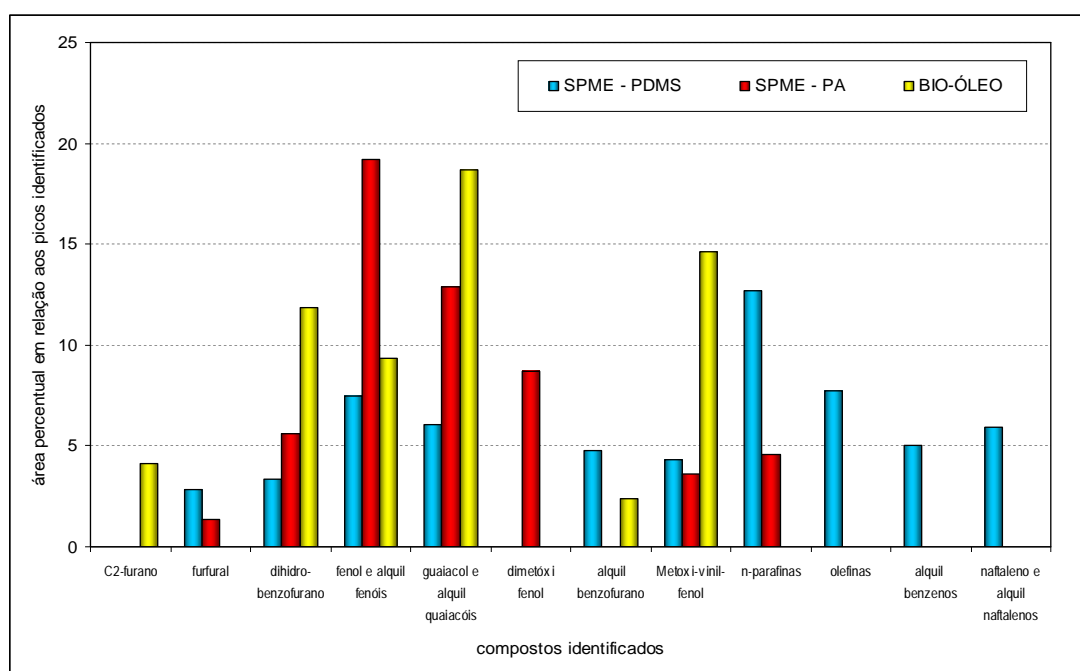


Figura 29: Distribuição dos compostos majoritários em cada uma das três amostras derivadas da pirólise da palha da cana-de-açúcar (bio-óleo e compostos voláteis da pirólise da cana, coletada com as fibras de PDMS e PA via SPME).

A análise desta **Figura 29** permite que se conclua que apenas fenóis, guaiacóis e dihidrobenzofurano foram detectados em quantidades apreciáveis nas três amostras. O composto majoritário em todas as amostras foi o vinil guaiacol (metóxi-vinil fenol), cuja estrutura está apresentada na **Figura 30**.

O guaiacol é um composto de extrema importância na indústria farmacêutica, sendo utilizado principalmente como expectorante, antisséptico, analgésico e em medicamentos para asma e bronquite. O vinil derivado do guaiacol é usado em perfumarias e analgésicos dentários. Outros derivados do guaiacol produzem flavorizantes, vanilina entre outras substâncias sintéticas de uso industrial.^{75,76}

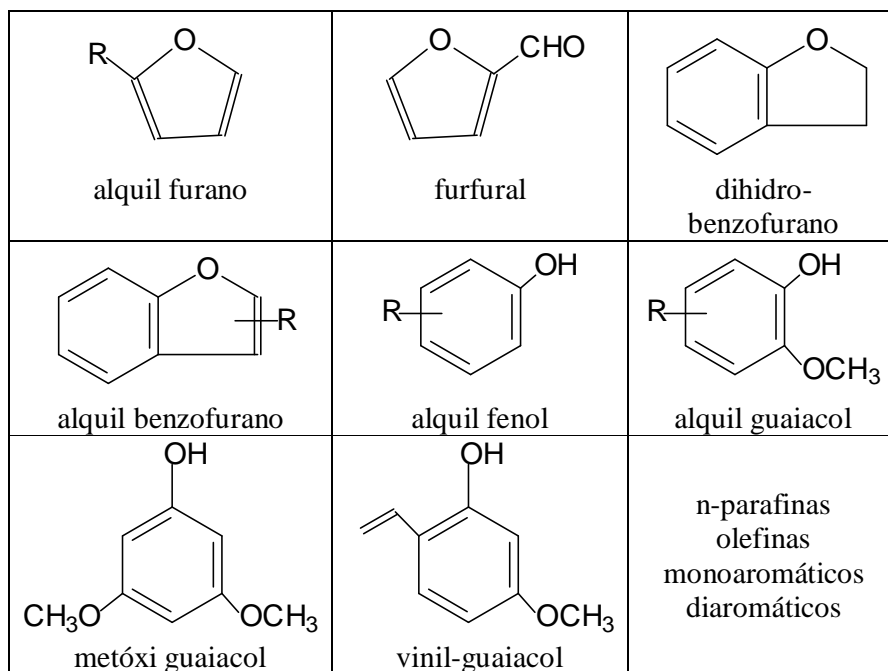


Figura 30: Principais estruturas identificadas nas amostras derivadas da pirólise da palha da cana-de-açúcar.

A ausência do levoglucosano, um derivado da celulose que é produzido apenas durante a pirólise de biomassa celulósica ou ligno celulósica, não sendo produzido por outros processos de degradação^{77,78} e é um importante marcador para avaliar se a combustão foi completa, indica também a necessidade de melhor analisar estas frações, reforçando, então, o uso da GC×GC.

4.3.4.2 – GC×GC/TOFMS do bio-óleo derivatizado

Visando uma melhor separação cromatográfica e reduzindo possíveis co-eluições ocorridas na análise via cromatografia monodimensional (GC/MS ou ¹D-GC/MS) utilizou-se a cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS). Os dados obtidos a partir das injeções realizadas no sistema GC×GC/TOFMS foram processados usando o software ChromaTOF da LECO. A identificação tentativa dos compostos foi feita através da comparação dos espectros de massas experimentais com o banco de dados das bibliotecas do equipamento (NIST e ADAMS).

Durante as análises do sistema GC×GC/TOFMS foi possível observar um maior número de compostos detectados em comparação à técnica monodimensional. Este fato se deve a alta sensibilidade da técnica GC×GC e sua maior capacidade de picos. Para esta análise, a amostra de bio-óleo foi derivatizada segundo o procedimento descrito na seção experimental 3.5.3.3.

A **Figura 31** apresenta o diagrama original de cores (A) para a análise do bio-óleo derivatizado e o diagrama de ápices (B), sem cores para facilitar a visualização dos picos tentativamente identificados. Os ápices em vermelho correspondem aos picos que foram identificados enquanto os ápices em preto referem-se às demais possibilidades de picos, mas com baixa similaridade com os espectros da biblioteca de espectros do equipamento, considerados, portanto, não identificados.

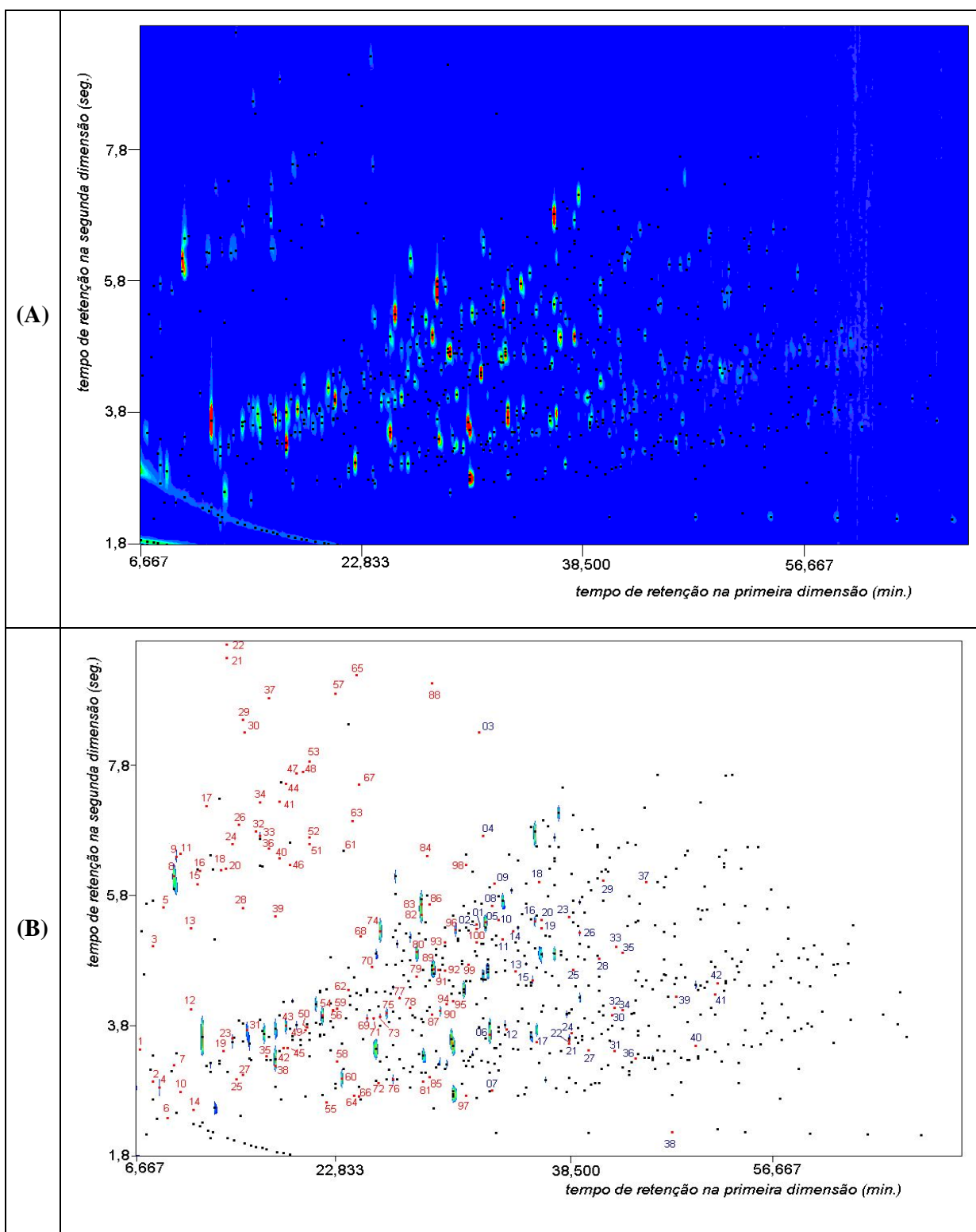


Figura 31: Diagrama de cores (A) e de ápices (B) para análise cromatográfica via GC×GC/TOFMS do bio-óleo derivatizado, obtido nas condições otimizadas de pirólise. Condições cromatográficas descritas no item 3.5.3.4.

A **Figura 32** apresenta a mesma análise através de um gráfico bidimensional gerado a partir apenas dos picos identificados na **Figura 31** e listados na **Tabela XVI**.

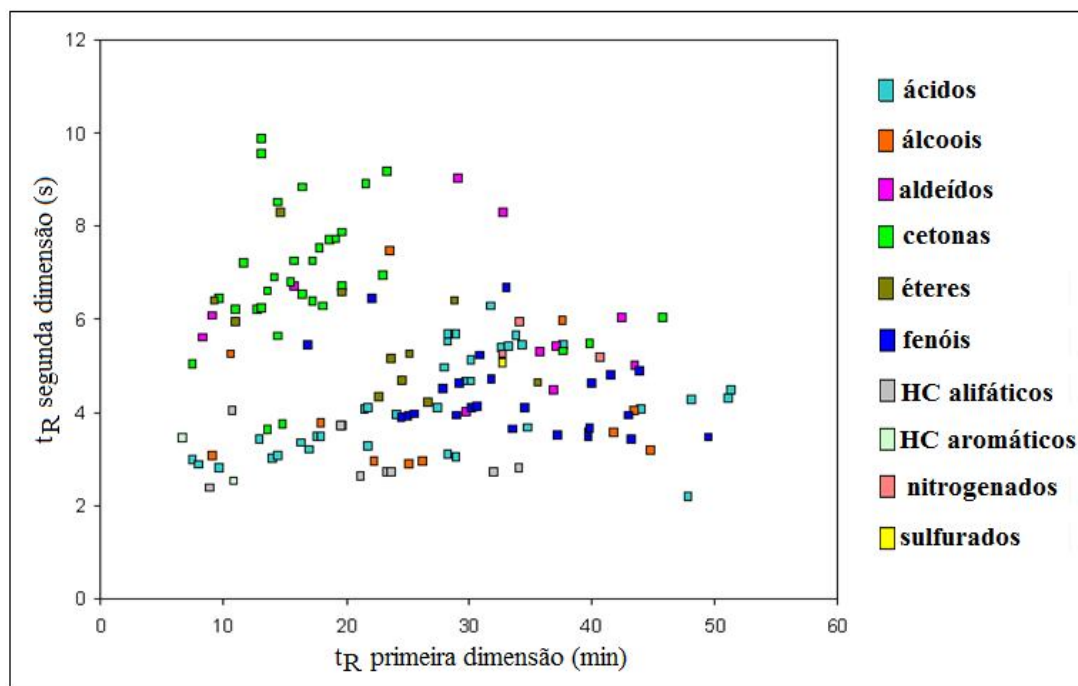


Figura 32: Gráfico bidimensional gerado a partir dos tempos de retenção na primeira e na segunda dimensão, dos picos identificados na **Tabela XVI**.

Conforme apresentado na **Tabela XVI** os compostos tentativamente identificados (similaridade superior a 85 %) nas amostras pertencem aos grupos funcionais majoritariamente oxigenados, como: ácidos, álcoois, ésteres, fenóis, açúcares, éteres e aldeídos, contendo também alguns hidrocarbonetos e outros constituintes em menor proporção. Nesta análise se percebe a presença do levoglucosano derivatizado (pico 140) e também de um derivado seu a levoglucosenona (pico 65), indicando, ainda em pequena quantidade (área percentual muito baixa) a pirólise de material lignocelulósico. Provavelmente este pico deve ter co-eluído na cromatografia monodimensional com outros compostos prejudicando e até impedindo a sua identificação.

Tabela XVI: Identificação e semi-quantificação dos picos assinalados na **Figura 31**.

Pico	Tempo de retenção		Nome	Fórmula	PM	Função química	% Área	
	ID (min)	2D (seg)					Ident. (*)	Total (#)
1	6,5	3,46	Tolueno	C ₇ H ₈	92	HC arom.	1,94	0,40
2	7,5	2,97	Ácido propenóico TMS	C ₆ H ₁₂ O ₂ Si	144	ácido	1,00	0,21
3	7,5	5,04	Ciclo pentanona	C ₅ H ₈ O	84	cetona	0,52	0,11
4	8	2,88	Ácido propanóico TMS	C ₆ H ₁₄ O ₂ Si	146	ácido	4,21	0,87
5	8,333	5,63	Furfural (isômero 1)	C ₅ H ₄ O ₂	96	aldeído	0,67	0,14
6	8,667	2,41	n-Nonano	C ₉ H ₂₀	128	HC alif.	0,10	0,02
7	9	3,13	Etanol TMS	C ₅ H ₁₄ OSi	118	alcool	0,20	0,04
8	9,167	6,11	Furfural (isômero 2)	C ₅ H ₄ O ₂	96	aldeído	17,31	3,56
9	9,333	6,41	Metil furano	C ₅ H ₆ O	82	éter	2,28	0,47
10	9,667	2,81	Ácido butanóico TMS	C ₇ H ₁₆ O ₂ Si	160	ácido	0,11	0,02
11	9,667	6,45	Ciclopentenona	C ₅ H ₆ O	82	cetona	0,06	0,01
12	10,5	4,07	C2 Benzeno	C ₈ H ₁₀	106	HC arom.	0,24	0,05
13	10,5	5,31	Furano metanol	C ₅ H ₆ O	98	álcool	0,08	0,02
14	10,67	2,55	Nonano ramificado	C ₉ H ₂₀	120	HC alif.	0,04	0,01
15	11	5,98	C2 Furano	C ₆ H ₈ O	96	éter	0,06	0,01
16	11	6,21	Metil furanona	C ₅ H ₆ O ₂	98	cetona	0,36	0,07
17	11,67	7,18	Ciclo pentenodiona	C ₅ H ₄ O ₂	96	cetona	0,29	0,06
18	12,83	6,2	Metil ciclo pentenona	C ₆ H ₈ O	96	cetona	0,78	0,16
19	13	3,43	Ácido butenóico TMS	C ₇ H ₁₄ O ₂ Si	172	ácido	0,27	0,05
20	13,17	6,23	Furanil etanona	C ₆ H ₆ O ₂	110	cetona	0,90	0,19
21	13,17	9,54	Butirolactona	C ₄ H ₆ O ₂	86	cetona	0,13	0,03
22	13,17	9,88	Furanona	C ₄ H ₄ O ₂	84	cetona	2,75	0,57
23	13,67	3,63	Hidróxi butenona TMS	C ₇ H ₁₄ O ₂ Si	158	cetona	0,56	0,12
24	13,67	6,6	Hidróxi ciclo pentenona	C ₂ H ₆ O ₂	98	cetona	0,32	0,07
25	14	3	Ácido pentanóico TMS	C ₈ H ₁₈ O ₂ Si	174	ácido	0,05	0,01
26	14,17	6,9	Ciclo hexenona	C ₆ H ₈ O ₂	96	cetona	0,24	0,05
27	14,5	3,07	Ácido pentanóico TMS	C ₈ H ₁₈ O ₂ Si	174	ácido	0,10	0,02
28	14,5	5,62	Dimetil ciclo pentanona	C ₇ H ₁₀ O	110	cetona	0,07	0,02
29	14,5	8,5	Metil furanona	C ₅ H ₆ O ₂	98	cetona	0,72	0,15
30	14,67	8,31	Furano	C ₄ H ₄ O	68	éter	0,04	0,01
31	14,83	3,75	Hidróxi butenona TMS	C ₇ H ₁₄ O ₂ Si	158	cetona	1,96	0,40
32	15,5	6,79	Ciclo hexenodiona	C ₆ H ₆ O ₂	110	cetona	0,04	0,01
33	15,83	6,72	Metil furfural	C ₆ H ₆ O ₂	110	aldeído	1,15	0,24
34	15,83	7,24	Metil ciclo pentenona	C ₆ H ₈ O	96	cetona	0,28	0,06
35	16,33	3,35	Ácido pentenóico TMS	C ₈ H ₁₆ O ₂ Si	172	ácido	0,33	0,07
36	16,5	6,53	Furanil hidróxi metil cetona	C ₆ H ₆ O ₃	126	cetona	0,07	0,01
37	16,5	8,83	Metil furanona	C ₅ H ₆ O ₂	98	cetona	0,37	0,08
38	17	3,21	Ácido pentenóico TMS	C ₈ H ₁₆ O ₂ Si	172	ácido	0,03	0,01
39	17	5,5	Fenol	C ₆ H ₆ O	94	fenol	0,07	0,01
40	17,33	6,38	Dimetil ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O	110	cetona	0,04	0,01

41	17,33	7,25	Piranodiona	C ₅ H ₄ O ₃	112	cetona	0,18	0,04
42	17,67	3,48	Ácido pentenóico TMS	C ₈ H ₁₆ O ₂ Si	172	ácido	0,52	0,11
43	17,83	3,82	Metóxi furanil TMS	C ₈ H ₁₄ O ₂ Si	170	álcool	4,08	0,84
44	17,83	7,52	Dihidróxi dimetil furanona	C ₆ H ₈ O ₂	112	cetona	0,28	0,06
45	18	3,48	Ácido pentenóico, TMS	C ₈ H ₁₆ O ₂ Si	172	ácido	0,70	0,14
46	18,17	6,28	Furanil propanona	C ₇ H ₈ O ₂	124	cetona	0,09	0,02
47	18,67	7,68	Ciclo hexenodiona	C ₆ H ₆ O ₂	110	cetona	0,05	0,01
48	19,17	7,7	Ciclo hexenodiona	C ₆ H ₆ O ₂	110	cetona	0,16	0,03
49	19,33	3,75	Metil (metil etenil) ciclo hexeno	C ₁₀ H ₁₆	136	HC alif.	0,06	0,01
50	19,67	3,71	Ácido pentenóico TMS	C ₈ H ₁₆ O ₂ Si	172	ácido	0,51	0,10
51	19,67	6,6	Acetil metil furano	C ₇ H ₈ O ₂	124	éter	0,07	0,01
52	19,67	6,7	Dimetil ciclo pentenona	C ₇ H ₁₀ O	110	cetona	0,25	0,05
53	19,67	7,87	Ciclo butenodiona	C ₄ H ₂ O ₂	148	cetona	0,06	0,01
54	20,67	3980	Fenol TMS	C ₉ H ₁₄ OSi	166	fenol	1,72	0,35
55	21	2,65	n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	156	HC alif.	0,11	0,02
56	21,5	4,06	Ácido pentenóico, TMS	C ₈ H ₁₆ O ₂ Si	172	ácido	0,05	0,01
57	21,67	8,9	Metil hexenona	C ₇ H ₁₂ O	112	cetona	0,18	0,04
58	21,83	3,27	Ácido hexanóico, TMS	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si	188	ácido	0,09	0,02
59	21,83	4,08	Ácido furano carboxílico TMS	C ₈ H ₁₂ O ₃ Si	184	ácido	0,07	0,01
60	22,17	3,01	Etileno glicol di-TMS	C ₈ H ₂₂ O ₂ Si ₂	206	álcool	2,74	0,56
61	22,33	6,5	Metóxi fenol (Guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	124	fenol	0,06	0,01
62	22,67	4,37	Dietóxi hexano	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	174	éter	0,03	0,01
63	23	6,95	C ₂ ciclo hexenona	C ₈ H ₁₂ O	124	cetona	0,04	0,01
64	23,17	2,75	Undecano ramificado	C ₁₁ H ₂₄	156	HC alif.	0,05	0,01
65	23,33	9,18	Levogluosenona	C ₆ H ₆ O ₃	126	cetona	0,33	0,07
66	23,5	2,74	Undecano ramificado	C ₁₁ H ₂₄	156	HC alif.	0,03	0,01
67	23,5	7,51	Maltol	C ₆ H ₆ O ₃	126	álcool	0,24	0,05
68	23,67	5,19	Furano metanol TMS	C ₈ H ₁₄ O ₂ Si ₂	170	éter	0,83	0,17
69	24,17	3,93	Ácido hidróxi butanóico, TMS	C ₈ H ₁₈ O ₃ Si	190	ácido	1,15	0,24
70	24,5	4,72	Furano metanol TMS	C ₈ H ₁₄ O ₂ Si	170	éter	0,09	0,02
71	24,67	3,93	Metil fenol TMS	C ₁₀ H ₁₆ OSi	180	fenol	0,68	0,14
72	25	2,95	Butanodiol, mono TMS	C ₁₀ H ₂₆ O ₂ Si	234	álcool	0,09	0,02
73	25,17	3,96	Metil fenol TMS	C ₁₀ H ₁₆ OSi	180	fenol	0,60	0,12
74	25,17	5,27	Furano metanol TMS	C ₈ H ₁₄ O ₂ Si	170	éter	0,08	0,02
75	25,67	4,01	Metil fenol TMS	C ₁₀ H ₁₆ OSi	180	fenol	1,68	0,35
76	26,17	3	Etileno glicol, (TMS)	C ₈ H ₂₂ O ₂ Si ₂	206	álcool	1,88	0,39
77	26,67	4,24	C3 furano	C ₇ H ₁₀ O	110	éter	1,61	0,33
78	27,5	4,09	Ácido metil furano carboxílico TMS	C ₉ H ₁₄ O ₃ Si	198	ácido	0,09	0,02
79	28	4,57	Cresol mono TMS	C ₉ H ₁₄ O ₂ Si	182	fenol	0,11	0,02
80	28	4,95	Ácido sórbico, TMS	C ₉ H ₁₆ O ₂ Si	184	ácido	3,41	0,70
81	28,33	3,1	Ácido propanodióico di TMS	C ₉ H ₂₀ O ₄ Si ₂	248	ácido	0,10	0,02
82	28,33	5,52	Ácido hexenóico, TMS	C ₉ H ₁₈ O ₂ Si	186	ácido	0,11	0,02
83	28,33	5,68	Ácido hexenóico, TMS	C ₉ H ₁₈ O ₂ Si	186	ácido	9,24	1,90

84	28,83	6,42	Dihidro benzofurano	C_8H_8O	120	éter	0,13	0,03
85	29	3,03	Ácido hexanodióico di TMS	$C_{12}H_{24}O_4Si_2$	288	ácido	0,14	0,03
86	29	5,68	Uracil TMS	$C_7H_{12}N_2O_2Si$	184	ácido	0,84	0,17
87	29,17	3,99	C_2 fenol TMS	$C_{11}H_{18}OSi$	194	fenol	0,23	0,05
88	29,17	9,06	Hidróxi metil furfural	$C_6H_6O_3$	126	aldeído	0,16	0,03
89	29,33	4,69	Metóxi fenol TMS	$C_{10}H_{16}O_2Si$	196	fenol	1,71	0,35
90	29,83	4,05	Hidróxi benzaldeído TMS	$C_{10}H_{14}O_2Si$	194	aldeído	1,25	0,26
91	29,83	4,67	Ácido pentenóico TMS	$C_8H_{16}O_2Si$	172	ácido	0,03	0,01
92	30,17	4,66	Ácido benzóico TMS	$C_{10}H_{14}O_2Si$	194	ácido	0,27	0,06
93	30,17	5,1	Ácido ciclo hexano carboxílico TMS	$C_{10}H_{20}O_2Si$	200	ácido	0,11	0,02
94	30,33	4,15	C_2 fenol TMS	$C_{11}H_{18}OSi$	194	fenol	0,03	0,01
95	30,83	4,2	C_2 fenol TMS	$C_{11}H_{18}OSi$	194	fenol	0,05	0,01
96	31	5,29	Ácido heptenóico TMS	$C_{10}H_{20}O_2Si$	200	fenol	2,01	0,41
97	31,83	2,75	n-Tridecano	$C_{13}H_{28}$	184	HC alif.	0,04	0,01
98	31,83	6,28	Ácido hexanóico TMS	$C_9H_{20}O_2Si$	188	ácido	0,40	0,08
99	32	4,76	Metóxi fenol TMS	$C_{10}H_{16}O_2Si$	196	fenol	0,04	0,01
100	32,67	5,1	C_4 tiofeno	$C_{12}H_{20}S$	196	sulfurado	0,04	0,01
101	32,67	5,3	Nitro catecol	$C_6H_5NO_4$	155	nitrogenado	0,11	0,02
102	32,67	5,37	Ácido furanoacetico TMS	$C_9H_{14}O_3Si$	198	ácido	0,24	0,05
103	32,83	8,31	Acetóxi metil furaldeído	$C_8H_8O_4$	168	aldeído	0,07	0,01
104	33,17	6,72	metóxi vinil fenol	$C_9H_{10}O_2$	150	fenol	0,07	0,01
105	33,33	5,4	Ácido metil furano carboxílico, TMS	$C_9H_{14}O_3Si$	198	ácido	2,58	0,53
106	33,67	3,69	Cresol di TMS	$C_{12}H_{22}O_2Si_2$	254	fenol	1,24	0,25
107	33,83	2,83	Tridecano ramificado	$C_{13}H_{28}$	184	HC alif.	0,04	0,01
108	33,83	5,65	Ácido metil furano carboxílico, TMS	$C_9H_{14}O_3Si$	198	ácido	0,29	0,06
109	34	6	Piridil fenol TMS	$C_{12}H_{11}NO$	185	nitrogenado	0,23	0,05
110	34,33	5,44	Ácido octenóico TMS	$C_{11}H_{22}O_2Si$	214	ácido	0,20	0,04
111	34,67	4,14	C_8 fenol	$C_{14}H_{22}O$	206	fenol	0,03	0,01
112	34,83	3,68	Ácido butenodióico di TMS	$C_{10}H_{20}O_4Si_2$	260	ácido	0,07	0,01
113	35,67	4,65	Dimetil xanteno	$C_{15}H_{14}O$	210	éter	0,03	0,01
114	35,83	5,33	Hidróxi benzaldeído TMS	$C_{10}H_{14}O_2Si$	194	aldeído	0,28	0,06
115	37	4,52	Metóxi hidróxi benzaldeído TMS	$C_{11}H_{16}O_3Si$	224	aldeído	0,66	0,14
116	37,17	5,42	C_2 trimetóxi benzaldeído	$C_{12}H_{16}O_4$	224	aldeído	1,74	0,36
117	37,33	3,57	Cresol di TMS	$C_{12}H_{22}O_2Si_2$	254	fenol	0,20	0,04
118	37,5	6,02	Etil ciclo hexanol TMS	$C_9H_{18}O_2Si_2$	186	álcool	0,12	0,03
119	37,67	5,31	Hidróxi acetofenona TMS	$C_{11}H_{16}O_2Si$	208	cetona	0,05	0,01
120	37,67	5,44	Ácido cetocapróico TMS	$C_9H_{18}O_3Si$	202	ácido	0,04	0,01
121	39,83	3,55	Metil cresol di TMS	$C_{13}H_{24}O_3Si_2$	268	fenol	0,06	0,01
122	39,88	3,63	Hidróxi fenil etanol di TMS	$C_{14}H_{22}O_2Si_2$	282	fenol	2,44	0,50
123	39,83	5,48	Hidróxi acetofenona TMS	$C_{11}H_{16}O_{11}Si$	208	cetona	0,10	0,02
124	40	3,71	Etóxi fenol di TMS	$C_{14}H_{26}O_2Si_2$	282	fenol	1,52	0,31
125	40,17	4,68	Propenil cresol mono TMS	$C_{13}H_{20}OSi_2$	236	fenol	0,08	0,02
126	40,67	5,24	Metóxi fenazina	$C_{13}H_{10}N_2O$	210	nitrogenado	0,78	0,16

127	41,67	3,63	Nonanol TMS	C ₁₂ H ₂₈ OSi	216	álcool	0,03	0,01	
128	41,67	4,85	Etóxi fenol di TMS	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ Si ₂	282	fenol	1,16	0,24	
129	42,5	6,04	Metóxi hidróxi benzaldeído TMS	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ Si	224	aldeído	0,43	0,09	
130	43,17	3,98	C ₂ Cresol di TMS	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ Si ₂	282	fenol	0,06	0,01	
131	43,33	3,48	Benzeno tri hidróxi tri TMS	C ₁₅ H ₃₀ O ₃ Si ₃	342	fenol	0,84	0,17	
132	43,33	4,09	Álcool vanílico di TMS	C ₁₄ H ₂₆ O ₃ Si ₂	298	álcool	0,06	0,01	
133	43,5	5,03	Dimetóxi hidróxi benzaldeído TMS	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ Si	254	aldeído	0,07	0,01	
134	44	4,06	Ácido hidróxi benzóico di TMS	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ Si ₂	282	ácido	0,05	0,01	
135	44	4,94	Metóxi propenil fenol TMS	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si	236	fenol	0,42	0,09	
136	44,67	3,26	Dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	186	álcool	0,03	0,01	
137	45,83	6,02	Dimetil hidróxi acetofenona TMS	C ₁₁ H ₁₆ O ₁₁ Si	236	cetona	0,10	0,02	
138	47,83	2,19	Ácido dihidróxi benzenocarboxílico tri TMS	C ₁₆ H ₃₀ O ₄ Si ₃	370	ácido	0,02	0,005	
139	48,17	4,27	Ácido metil hidróxi benzóico di TMS	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ Si ₂	296	ácido	0,02	0,004	
140	49,67	3,51	Levoglucosano TMS	C ₁₅ H ₃₄ O ₅ Si ₃	378	fenol	0,46	0,09	
141	51,17	4,3	Ácido hidróxi cinâmico di TMS	C ₁₅ H ₂₆ O ₃ Si ₂	310	ácido	0,21	0,04	
142	51,33	4,47	Ácido metóxi hidróxi benzenocarboxílico di TMS	C ₁₄ H ₂₄ O ₄ Si ₂	312	ácido	0,04	0,01	
							% Área dos 37 ácidos identificados	27,67	5,69
							% Área dos 11 alcoóis identificados	9,54	1,96
							% Área dos 11 aldeídos identificados	23,79	4,89
							% Área das 32 cetonas identificadas	12,36	2,54
							% Área dos 11 éteres identificados	5,25	1,08
							% Área dos 26 fenóis identificados	17,56	3,61
							% Área dos 10 hidrocarbonetos identificados	2,66	0,55
							% Área dos nitrogenados e sulfurados identificados	1,16	0,24
					Número total de picos detectados	721 picos			
					Percentual de picos identificados	19,69 %			
					Área total de picos detectados	284894643 unidades de área			
					Área total de picos identificados	58582868 unidades de área			
					Percentual de área de compostos identificados	20,56 %			

(*) % ident = percentual relativo da área de cada composto considerando apenas os 142 compostos tentativamente identificados.

(#) % total = percentual relativo da área de cada composto considerando todos os 721 picos integrados no cromatograma da **Figura 31**.

A **Figura 33** apresenta uma distribuição das principais classes de compostos identificados, construído de forma semelhante ao gráfico apresentado nas **Figuras 31 e 32**.

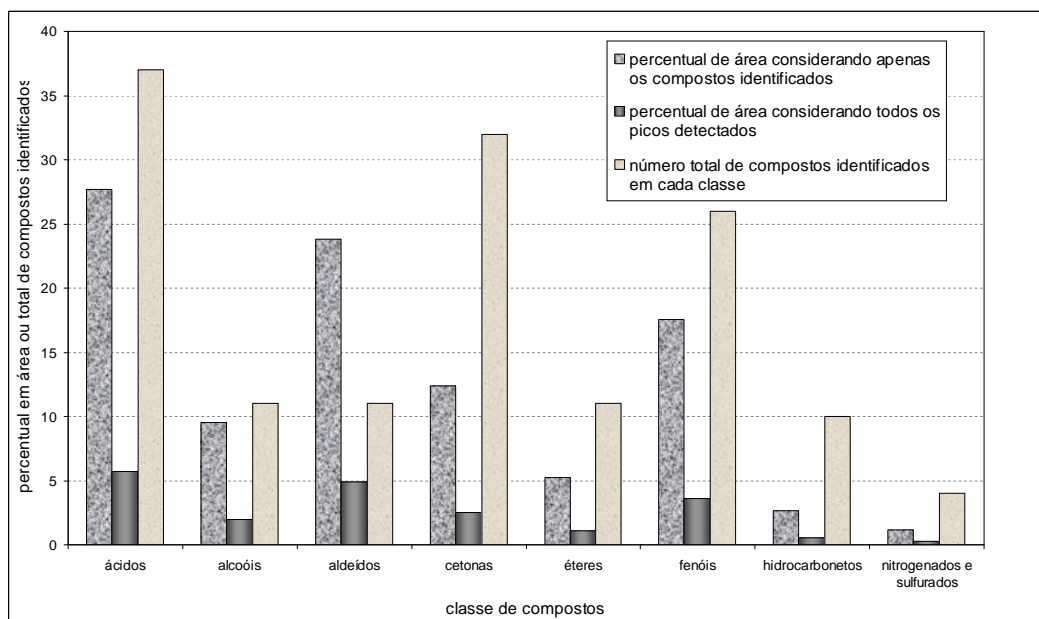


Figura 33: Distribuição das classes de compostos tentativamente identificados do bio-óleo da pirólise da palha da cana-de-açúcar derivativado analisado por GCxGC/TOFMS.

4.3.4.3 – GCxGC/TOFMS do produto gasoso via SPME

A **Figura 34** apresenta o diagrama original de cores (A) para a análise da fração volátil da pirólise da palha de cana-de-açúcar, coletada por SPME usando fibra de PDMS e o diagrama de ápices (B), sem cores para facilitar a visualização dos picos tentativamente identificados. Os ápices em vermelho correspondem aos picos que foram identificados enquanto os ápices em preto referem-se às demais possibilidades de picos, mas com baixa similaridade com os espectros da biblioteca de espectros do equipamento.

A **Figura 35** apresenta a mesma análise através de um gráfico bidimensional gerado a partir dos picos identificados na **Figura 33** e listados na **Tabela XVII**.

Conforme na **Tabela XVII** os compostos tentativamente identificados (similaridade superior a 85 %) nas amostras pertencem também a compostos oxigenados (ácidos, álcoois, ésteres, fenóis, açúcares, éteres e aldeídos), além de hidrocarbonetos. Percebe-se nesta figura que o levoglucosano, composto derivado diretamente da celulose e do amido, proveniente da cana-de-açúcar, tem presença predominante nesta amostra.

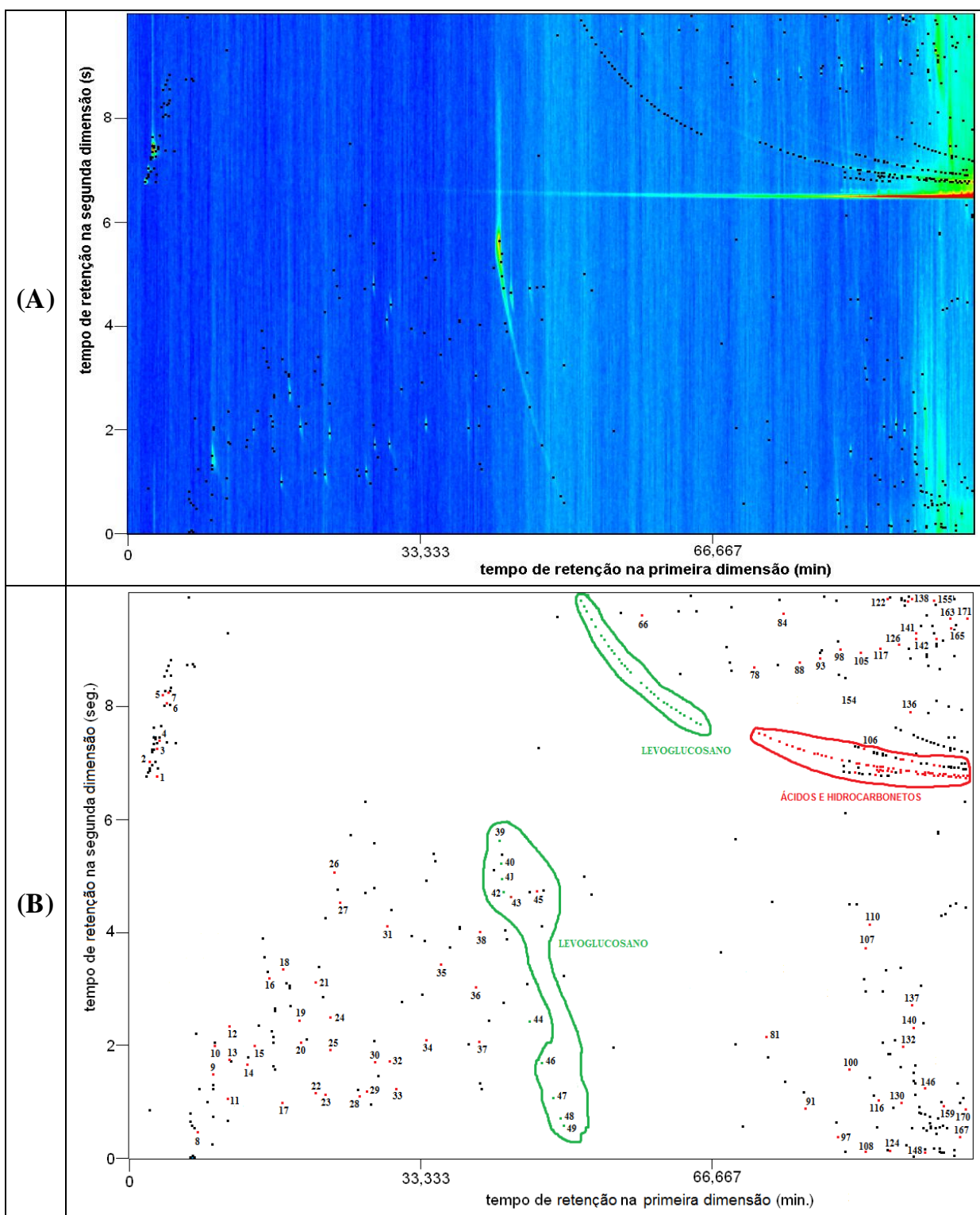


Figura 34: Diagrama de cores (A) e de ápices (B) para análise cromatográfica via GC×GC/TOFMS da fração volátil da pirólise da palha da cana-de-açúcar, coletada por SPME com fibra de PDMS, obtido nas condições otimizadas de pirólise. *Condições cromatográficas descritas no item 3.5.3.4.*

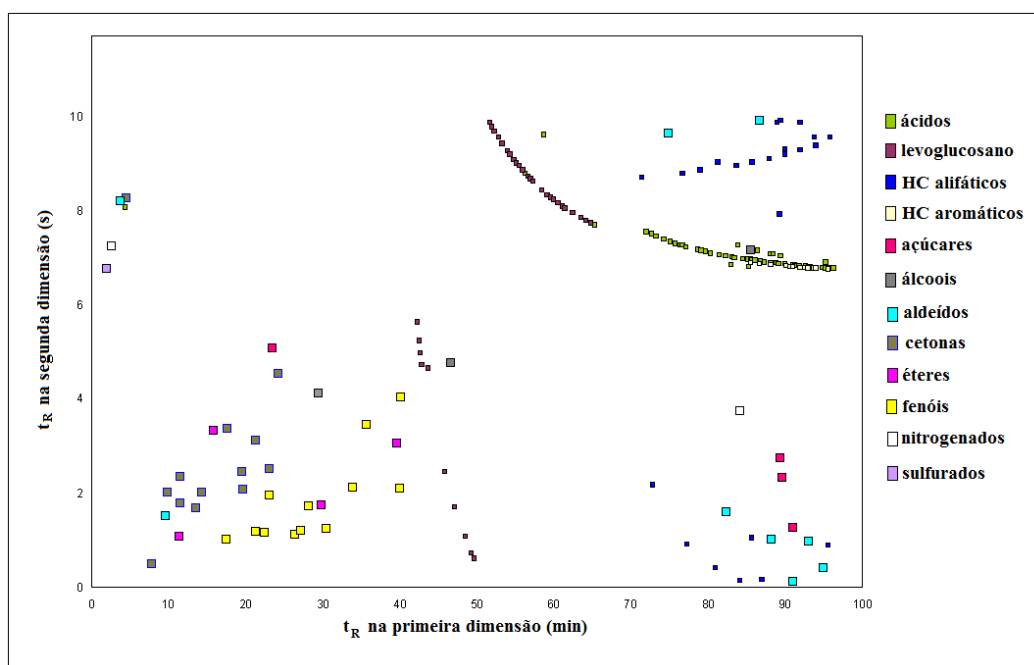


Figura 35: Gráfico bidimensional gerado a partir dos tempos de retenção na primeira e na segunda dimensão, dos picos identificados na **Tabela XVII**.

Tabela XVII: Identificação e semi-quantificação dos picos assinalados na **Figura 34**.

Pico	Tempo de retenção		Nome	Função química	% Área	
	1D (min)	2D (seg)			Ident. (*)	Total (#)
1	2,00	6,77	dióxido de enxofre	óxido	6,70	3,74
2	2,67	7,25	glicil valina	nitrogenado	0,11	0,06
3	3,17	7,26	furano	éter	0,23	0,13
4	3,83	8,21	butanal	aldeído	0,19	0,11
5	4,33	8,07	acido propanoico	ácido	0,27	0,15
6	4,50	8,26	pentanona	cetona	0,17	0,10
7	7,83	0,48	ciclopentanona	cetona	0,14	0,08
8	9,67	1,51	furfural	aldeído	7,29	4,07
9	9,83	2,01	ciclopentenona	cetona	0,90	0,50
10	11,33	1,07	metil furano	éter	0,12	0,07
11	11,50	2,36	hexanona	cetona	0,08	0,04
12	11,50	1,76	hexanona	cetona	0,32	0,18
13	13,50	1,67	metil ciclopentenona	cetona	0,35	0,20
14	14,33	2,01	hidroxiciclopentenona	cetona	1,05	0,59
15	15,83	3,32	C2 furano	éter	0,07	0,04
16	17,50	1,00	fenol	fenol	2,21	1,23
17	17,67	3,36	ciclohexenodiona	cetona	0,43	0,24
18	19,50	2,45	metil vinil ciclopentanona	cetona	0,05	0,03
19	19,67	2,07	metil ciclopentanodiona	cetona	0,81	0,45
20	21,33	3,13	heptanona	cetona	0,11	0,06
21	21,33	1,17	metil fenol	fenol	0,26	0,14
22	22,50	1,14	metil fenol	fenol	1,08	0,60
23	23,00	2,51	dimetil hidroxi furanona	cetona	0,20	0,11

24	23,00	1,93	guaiacol	fenol	1,07	0,60
25	23,50	5,08	pentenol	álcool	0,77	0,43
26	24,17	4,54	levoglucosanona	cetona	0,21	0,12
27	26,33	1,11	C2 fenol	fenol	0,18	0,10
28	27,17	1,20	C2 fenol	fenol	1,67	0,93
29	28,17	1,72	metil guaiacol	fenol	0,81	0,45
30	29,50	4,12	dihidro glicopiranoose	açúcar	1,12	0,62
31	29,83	1,73	di hidro benzofurano	éter	1,64	0,91
32	30,50	1,25	C3 fenol	fenol	0,07	0,04
33	34,00	2,11	vinil guaiacol	fenol	0,84	0,47
34	35,67	3,45	metoxi guaiacol	fenol	0,19	0,10
35	39,67	3,04	trimetoxi benzeno	éter	0,26	0,14
36	40,00	2,08	C3 guaiacol	fenol	0,07	0,04
37	40,17	4,03	C3 guaiacol	fenol	0,04	0,02
38	42,33	5,63	levoglucosano	levoglucosano	25,19	14,05
39	42,50	5,23	levoglucosano	levoglucosano	7,25	4,04
40	42,67	4,96	levoglucosano	levoglucosano	4,13	2,30
41	42,83	4,73	levoglucosano	levoglucosano	5,03	2,80
42	43,67	4,64	levoglucosano	levoglucosano	0,92	0,51
43	45,83	2,44	levoglucosano	levoglucosano	1,94	1,08
44	46,67	4,75	anidroglicopiranoose	açúcar	0,09	0,05
45	47,17	1,70	levoglucosano	levoglucosano	1,18	0,66
46	48,50	1,08	levoglucosano	levoglucosano	0,42	0,23
47	49,33	0,72	levoglucosano	levoglucosano	0,23	0,13
48	49,67	0,60	levoglucosano	levoglucosano	0,89	0,49
49	51,67	9,88	levoglucosano	levoglucosano	0,16	0,09
50	52,00	9,78	levoglucosano	levoglucosano	0,14	0,08
51	52,33	9,69	levoglucosano	levoglucosano	0,21	0,12
52	52,83	9,55	levoglucosano	levoglucosano	0,13	0,07
53	53,33	9,42	levoglucosano	levoglucosano	0,30	0,16
54	54,00	9,27	levoglucosano	levoglucosano	0,11	0,06
55	54,33	9,19	levoglucosano	levoglucosano	0,10	0,06
56	54,83	9,08	levoglucosano	levoglucosano	0,14	0,08
57	55,17	9,01	levoglucosano	levoglucosano	0,10	0,06
58	55,50	8,95	levoglucosano	levoglucosano	0,13	0,07
59	56,00	8,85	levoglucosano	levoglucosano	0,08	0,05
60	56,33	8,78	ácido graxo alifático	ácido	0,08	0,04
61	56,67	8,73	levoglucosano	levoglucosano	0,08	0,04
62	57,00	8,67	levoglucosano	levoglucosano	0,08	0,04
63	57,33	8,61	levoglucosano	levoglucosano	0,17	0,10
64	58,50	8,43	levoglucosano	levoglucosano	0,19	0,11
65	58,67	9,62	ácido graxo alifático	ácido	0,38	0,21
66	59,17	8,34	levoglucosano	levoglucosano	0,08	0,05
67	59,67	8,27	levoglucosano	levoglucosano	0,05	0,03
68	60,00	8,23	levoglucosano	levoglucosano	0,05	0,03
69	60,50	8,16	levoglucosano	levoglucosano	0,10	0,06
70	61,17	8,08	levoglucosano	levoglucosano	0,07	0,04
71	61,50	8,05	levoglucosano	levoglucosano	0,04	0,02
72	62,50	7,95	levoglucosano	levoglucosano	0,07	0,04
73	63,50	7,85	levoglucosano	levoglucosano	0,07	0,04
74	64,17	7,79	levoglucosano	levoglucosano	0,05	0,03
75	64,83	7,73	levoglucosano	levoglucosano	0,08	0,04
76	65,33	7,69	ácido graxo alifático	ácido	0,02	0,01
77	71,50	8,70	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,26	0,15

78	72,00	7,54	ácido graxo alifático	ácido	0,03	0,01
79	72,67	7,50	ácido graxo alifático	ácido	0,07	0,04
80	72,83	2,17	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,07	0,04
81	73,33	7,45	ácido graxo alifático	ácido	0,06	0,03
82	74,33	7,39	ácido graxo alifático	ácido	0,08	0,04
83	74,83	9,65	aldeído alifático de cadeia longa	aldeído	0,07	0,04
84	75,17	7,34	ácido graxo alifático	ácido	0,10	0,06
85	75,83	7,30	ácido graxo alifático	ácido	0,10	0,06
86	76,50	7,26	ácido graxo alifático	ácido	0,04	0,02
87	76,67	8,79	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,40	0,22
88	76,67	7,26	ácido graxo alifático	ácido	0,05	0,03
89	77,17	7,23	ácido graxo alifático	ácido	0,07	0,04
90	77,33	0,90	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,31	0,17
91	78,67	7,17	ácido graxo alifático	ácido	0,09	0,05
92	79,00	8,86	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,30	0,17
93	79,17	7,15	ácido graxo alifático	ácido	0,06	0,03
94	79,67	7,13	ácido graxo alifático	ácido	0,16	0,09
95	80,33	7,10	ácido graxo alifático	ácido	0,06	0,03
96	81,00	0,40	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,18	0,10
97	81,33	9,02	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,26	0,14
98	81,50	7,06	ácido graxo alifático	ácido	0,24	0,13
99	82,33	1,59	aldeído alifático de cadeia longa	aldeído	0,28	0,15
100	82,33	7,04	ácido graxo alifático	ácido	0,18	0,10
101	83,00	6,84	ácido graxo alifático	ácido	0,06	0,03
102	83,17	7,01	ácido graxo alifático	ácido	0,21	0,12
103	83,50	7,00	ácido graxo alifático	ácido	0,22	0,12
104	83,67	8,96	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,99	0,55
105	84,00	7,26	ácido graxo alifático	ácido	0,04	0,02
106	84,17	3,74	arginina	nitrogenado	0,07	0,04
107	84,17	0,14	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,73	0,41
108	84,50	6,97	ácido graxo alifático	ácido	0,07	0,04
109	85,17	6,96	ácido graxo alifático	ácido	0,33	0,19
110	85,33	6,80	ácido graxo alifático	ácido	0,05	0,03
111	85,50	6,89	difenil C3 benzeno	HC aromático	0,04	0,02
112	85,50	6,95	ácido graxo alifático	ácido	0,15	0,08
113	85,50	7,17	metil arabinopiranosose	açúcar	0,02	0,01
114	85,67	1,04	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,14	0,08
115	85,83	9,03	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,46	0,25
116	85,83	6,94	ácido graxo alifático	ácido	0,16	0,09
117	86,17	6,94	ácido graxo alifático	ácido	0,16	0,09
118	86,50	7,14	ácido graxo alifático	ácido	0,08	0,04
119	86,67	6,87	difenil C3 benzeno	HC aromático	0,04	0,02
120	86,67	9,91	aldeído alifático de cadeia longa	aldeído	0,42	0,24
121	86,83	6,92	ácido graxo alifático	ácido	0,31	0,17
122	87,00	0,15	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,25	0,14
123	87,33	6,91	ácido graxo alifático	ácido	0,33	0,18
124	88,00	9,10	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	1,11	0,62
125	88,17	6,84	difenil C3 benzeno	HC aromático	0,03	0,02
126	88,17	7,08	ácido graxo alifático	ácido	0,05	0,03
127	88,17	6,89	ácido graxo alifático	ácido	0,61	0,34
128	88,33	1,00	aldeído alifático de cadeia longa	aldeído	0,12	0,06
129	88,50	7,07	ácido graxo alifático	ácido	0,06	0,03
130	88,83	6,88	ácido graxo alifático	ácido	0,41	0,23
131	89,00	9,87	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,31	0,17

132	89,17	6,87	ácido graxo alifático	ácido	0,05	0,03
133	89,33	7,91	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,20	0,11
134	89,50	2,73	álcool alifático de cadeia longa	álcool	0,10	0,06
135	89,50	9,91	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,37	0,21
136	89,50	7,04	ácido graxo alifático	ácido	0,06	0,03
137	89,67	2,32	álcool alifático de cadeia longa	álcool	0,07	0,04
138	90,00	9,31	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,26	0,14
139	90,00	9,20	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,30	0,17
140	90,00	6,86	ácido graxo alifático	ácido	0,11	0,06
141	90,17	6,82	difenil C3 benzeno	HC aromático	0,06	0,03
142	90,67	6,81	difenil C3 benzeno	HC aromático	0,04	0,02
143	91,00	1,26	álcool alifático de cadeia longa	álcool	0,10	0,06
144	91,00	6,80	difenil C3 benzeno	HC aromático	0,07	0,04
145	91,00	0,12	aldeído alifático de cadeia longa	aldeído	0,07	0,04
146	91,00	6,84	ácido graxo alifático	ácido	0,13	0,07
147	91,33	6,84	ácido graxo alifático	ácido	0,34	0,19
148	91,50	6,83	ácido graxo alifático	ácido	0,04	0,02
149	91,83	6,83	ácido graxo alifático	ácido	0,08	0,05
150	92,00	6,79	difenil C3 benzeno	HC aromático	0,07	0,04
151	92,00	9,30	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	1,27	0,71
152	92,00	9,88	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,04	0,02
153	92,50	6,79	difenil C3 benzeno	HC aromático	0,05	0,03
154	92,67	6,82	ácido graxo alifático	ácido	0,28	0,15
155	93,00	6,78	difenil C3 benzeno	HC aromático	0,04	0,02
156	93,17	0,95	aldeído alifático de cadeia longa	aldeído	0,12	0,07
157	93,17	6,81	ácido graxo alifático	ácido	0,04	0,02
158	93,33	6,81	ácido graxo alifático	ácido	0,04	0,02
159	93,67	6,77	difenil C3 benzeno	HC aromático	0,11	0,06
160	93,83	9,56	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,11	0,06
161	94,00	6,77	difenil C3 benzeno	HC aromático	0,10	0,06
162	94,00	9,39	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,02	0,01
163	94,83	6,79	ácido graxo alifático	ácido	0,04	0,02
164	95,00	0,40	aldeído alifático de cadeia longa	aldeído	0,35	0,19
165	95,33	6,78	ácido graxo alifático	ácido	0,07	0,04
166	95,33	6,90	ácido graxo alifático	ácido	0,15	0,08
167	95,67	0,88	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,06	0,03
168	95,67	6,75	difenil C3 benzeno	HC aromático	0,14	0,08
169	95,83	9,56	HC alifático de cadeia longa	HC alifático	0,27	0,15
170	95,83	6,78	ácido graxo alifático	ácido	0,07	0,04
171	96,33	6,78	ácido graxo alifático	ácido	0,02	0,01
				ácido	6,92	3,86
				açúcar	1,22	0,68
				álcool	1,05	0,58
				aldeído	8,90	4,97
				cetona	4,84	2,70
				éter	2,32	1,29
				fenol	8,48	4,73
				HC alifático	8,67	4,84
				HC aromático	0,77	0,43
				levoglucosano	49,95	27,87
				nitrogenado	0,18	0,10
				óxido de enxofre	6,70	3,74
			área total		38246610 unidades de área	
			área total identificada		21335791 unidades de área	

número total de picos	477
número de picos identificados	171
% picos identificados	35,85
% área identificada	55,78

A mesma análise bidimensional pode ser representada por um diagrama tridimensional, de acordo com a **Figura 36(A)**, que melhor representa a intensidade do sinal gerado pelo levoglucosano. A estrutura deste composto está apresentada na **Figura 36(B)** e sua distribuição no espaço bidimensional (cerca de 34 picos entre o pico 38 e o 75) ou mesmo no espaço tridimensional pode ser explicada pela grande polaridade, conseqüentemente, grande interação com as fases estacionárias tanto na primeira dimensão como na segunda dimensão. O levoglucosano é um marcador molecular da queima completa de biomassa e da pirólise da celulose, não sendo produzido por outros processos de degradação. O estudo deste marcador é importante para avaliar o impacto das queimadas na qualidade do ar.^{77,78}

A análise por GC/MS não demonstrou esta propriedade, pela inexistência do pico ou mesmo de uma “banda cromatográfica” provavelmente por permanecer ligado à coluna ou mesmo por uma eventual discriminação na injeção. O bio-óleo, no entanto, não apresentou esta característica na análise bidimensional, pois a mesma foi realizada após a derivatização do óleo, reduzindo a polaridade do levoglucosano. É possível, também, que uma parte deste composto tenha sido perdida durante a diluição do bio-óleo para a análise, ou tenha ficado aderida às paredes do reator ou do frasco coletor.

A **Figura 37** apresenta uma distribuição das principais classes de compostos identificados na fração volátil por GC×GC/TOFMS, construído de forma semelhante ao gráfico apresentado nas **Figuras 33 e 34**.

Desta forma, conclui-se que a técnica de GC×GC foi fundamental para a caracterização mais adequada dos produtos voláteis e semivoláteis derivados da pirólise da palha de cana-de-açúcar estudada neste trabalho. Uma avaliação mais completa necessitaria de um fracionamento do bio-óleo a fim de isolar as frações mais polares e melhor caracterizá-las. Além disso, compostos como o levoglucosano (majoritário na análise dos voláteis por SPME/PDMS) poderia ser realizada por HPLC devido à sua elevada polaridade e solubilidade em água.

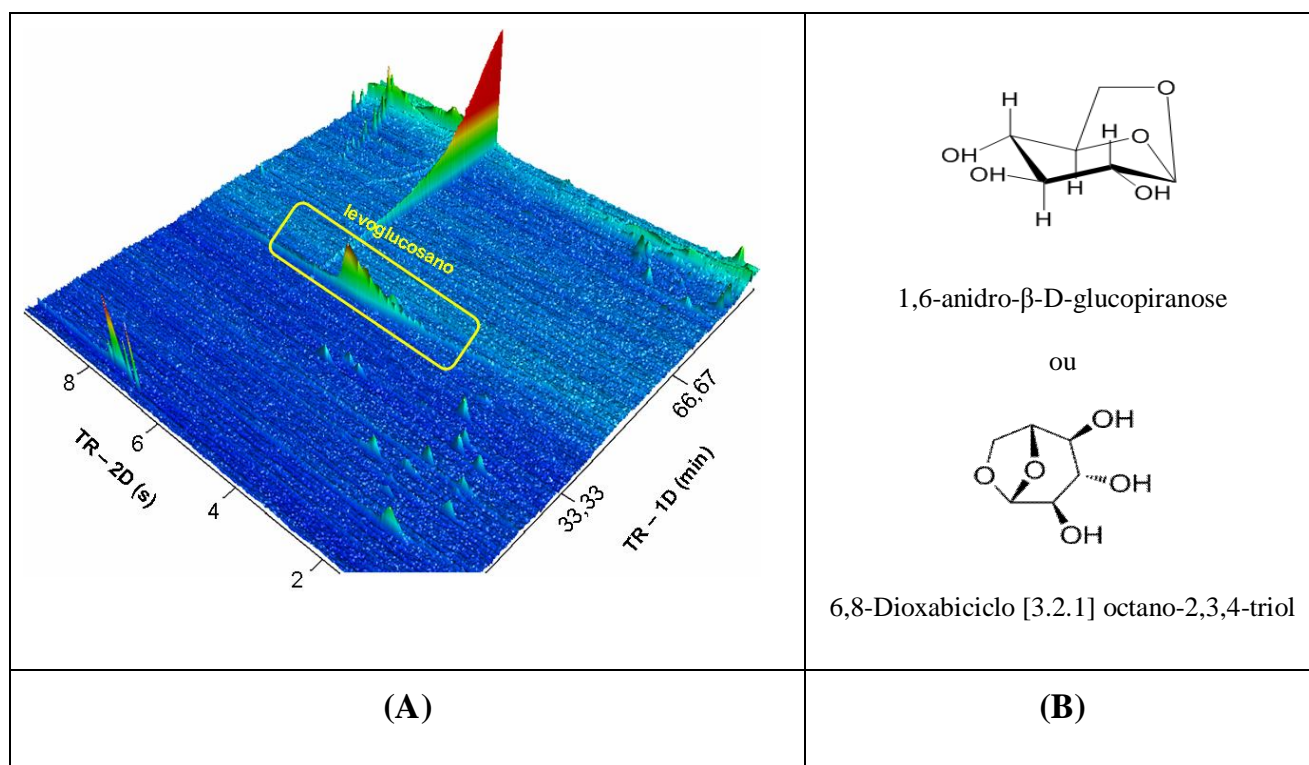


Figura 36: Diagrama tridimensional (A) para análise cromatográfica via GC \times GC/TOFMS da fração volátil da pirólise da palha da cana-de-açúcar, coletada por SPME com fibra de PDMS, obtido nas condições otimizadas de pirólise, e (B) fórmula estrutural do levoglucosano. Condições cromatográficas descritas no item 3.5.3.4.

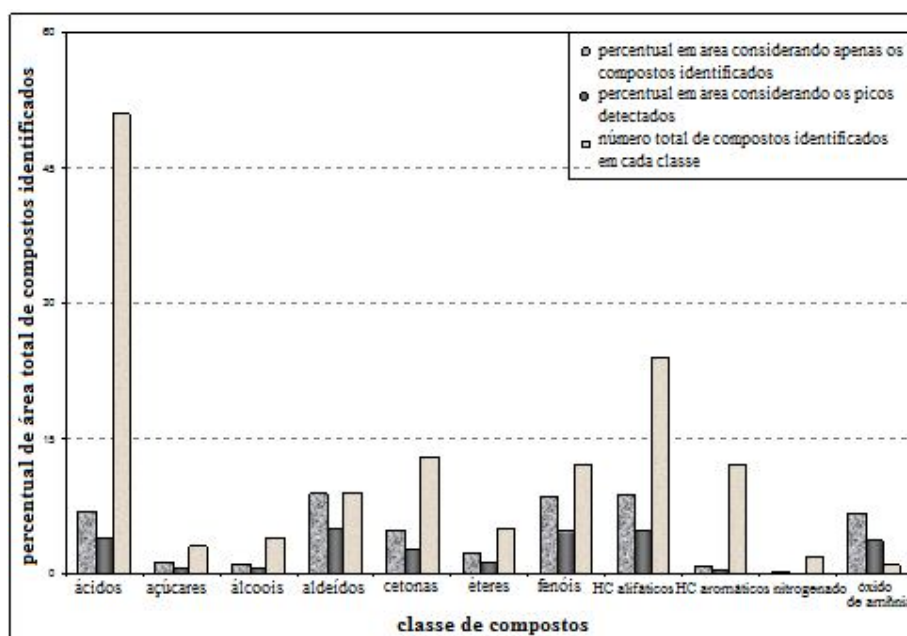


Figura 37: Distribuição das classes de compostos tentativamente identificados da fração volátil da pirólise da palha da cana-de-açúcar, coletada por SPME com fibra de PDMS, analisada por GC \times GC/TOFMS.

CONCLUSÕES

5 – CONCLUSÕES

- ✓ A palha de cana-de-açúcar, biomassa escolhida para este trabalho, mostrou-se uma matéria-prima viável para aproveitamento energético e industrial, uma vez que o Brasil - maior produtor mundial de cana-de-açúcar - produz milhares de toneladas de palha por ano, gerando resíduos agrícolas de considerável impacto ambiental;
- ✓ O processo de pirólise adotado, incluindo a projeção e desenvolvimento do forno e do reator, permitiu a realização da pirólise rápida com a obtenção e caracterização dos três produtos principais (bio-óleo, voláteis, carvão e cinzas), cujos rendimentos estiveram relacionados com os parâmetros escolhidos e otimizados para o processo;
- ✓ Neste trabalho, através de um planejamento experimental fatorial, otimizaram-se as variáveis, visando à obtenção de maior rendimento em bio-óleo, sendo obtidos os seguintes parâmetros: massa de 5 g de palha de cana com granulometria fina, fluxo de nitrogênio de 1 mLmin⁻¹, temperatura de pirólise de 700 °C, taxa de aquecimento 60°C min⁻¹ e tempo de espera após o final da pirólise de 10 min, resultando em aproximadamente 24% de bio-óleo bruto;
- ✓ O teor de água presente no bio-óleo foi bastante elevado (≈ 97%) sendo necessária separação da mesma por extração com solvente orgânico;
- ✓ Foi possível comparar as propriedades físico-químicas da palha e de seu pirolisado através da caracterização imediata deste material nas diversas técnicas empregadas;
- ✓ As análises diretas adotadas foram de extrema importância para confirmar o potencial energético e as características físico-químicas existentes da palha em relação ao poder calorífico superior e inferior da palha;
- ✓ A análise de termogravimetria mostrou-se uma técnica fundamental devido às informações sobre perda de massa durante o processo de aquecimento, assim como na sua estabilidade térmica. Pode-se observar que a queima da palha ocorre até 500°C, o que permite utilizar temperaturas inferiores a 700°C, conforme estipulado no planejamento experimental, sem perdas significativas de bio-óleo;
- ✓ A técnica de Ressonância Magnética Nuclear mostrou a existência de hidrogênios ligados a carbonos de diversos grupos funcionais presentes no bio-óleo, como H de compostos alifáticos, olefínicos, álcoois, fenóis, aromáticos e aldeídos;

- ✓ Os espectros de infravermelho para a palha bruta e bio-óleo indicaram a presença de uma variedade de grupos funcionais como fenóis, álcoois, ácidos, alcanos, cetonas, aldeídos e aromáticos, enquanto que para o produto pirolisado esses grupos orgânicos foram mascarados através da queima, mostrando um perfil de material inorgânico e carbono residual como componentes majoritários;
- ✓ A microscopia eletrônica de varredura permitiu a comparação da palha de cana bruta e seu pirolisado. Nesta técnica pôde-se observar que após a queima da mesma houve uma mudança de morfologia e da textura macroporosa existente na palha, comprovando a textura fibrosa característica deste material;
- ✓ Outra técnica importante que complementou a caracterização da palha bruta foi método Klason, pois comprovou que a composição química da palha é constituída de celulose, hemicelulose e lignina, sendo coerente com a literatura científica, indicando o material lignocelulósico existente na palha;
- ✓ A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas indicou a presença de pelo menos 33 compostos tentativamente identificados e distribuídos em grupos de fenóis, éteres, cetonas, hidrocarbonetos aromáticos e éteres. Entre os compostos identificados obtiveram-se como majoritários o guaiacol e seus derivados alquilados, que possuem importância industrial reconhecida tanto na indústria química com farmacêutica;
- ✓ A técnica de SPME-GC/MS revelou-se bastante útil no estudo dos voláteis da pirólise. A fibra de PDMS apresentou melhor resultado na análise por SPME com 98 compostos tentativamente identificados nos seguintes grupos: ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, fenóis, HC alifáticos, aromáticos e olefínicos;
- ✓ A caracterização realizada por GC×GC/TOFMS foi fundamental para uma maior compreensão das classes químicas presentes no bio-óleo e na fração volátil, já que estes contêm compostos químicos complexos (muitos isômeros) e a técnica é mais sensível, seletiva e com maior poder de resolução para a identificação dos mesmos.
- ✓ Foram tentativamente identificados no bio-óleo, por GC×GC/TOFMS 142 compostos dos mais diversos grupos como: ácidos, álcoois, ésteres, fenóis, açúcares, éteres, aldeídos e hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, cetonas, nitrogenados e sulfurados;

- ✓ Foram tentativamente identificados na fração volátil coletada com fibra de PDMS, por GC×GC/TOFMS, 171 compostos dos mais diversos grupos como: ácidos, álcoois, fenóis, açúcares, éteres, aldeídos e hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, cetonas, nitrogenados, sulfurados, com destaque para o levoglucosano;
- ✓ A identificação do levoglucosano na fração volátil por GC×GC/TOFMS foi importante como marcador para a determinação da queima completa da biomassa usada, uma vez que este composto não é produzido por outros processos de degradação de biomassa;
- ✓ A técnica de GC×GC/TOFMS foi fundamental para a caracterização mais adequada dos produtos voláteis e semivoláteis derivados da pirólise da palha de cana-de-açúcar estudada neste trabalho.
- ✓ De uma forma geral, a biomassa escolhida mostrou grande potencial como geradoras de matérias-primas interessantes para a indústria (fenóis, furanos, cetonas, aldeídos) e também para finalidades energéticas (hidrocarbonetos, álcoois);
- ✓ Pode-se concluir que o processo industrial de pirólise rápida adotado neste trabalho, necessita de um melhor aperfeiçoamento e adaptação de peças do equipamento e parâmetros do processo para que ocorra um maior rendimento em bio-óleo, especialmente na melhor condensação dos vapores, uma vez que a fração volátil apresentou uma composição considerável e semelhante à fração líquida.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados aqui apresentados, pode-se propor como trabalhos a serem desenvolvidos na sua continuação:

- ✓ Aprimoramento das condições de coleta dos produtos da pirólise, visando o maior rendimento em bio-óleo com fins de aproveitamento industrial do resíduo de palha de cana-de-açúcar;
- ✓ Realização de “up-grade” do bio-óleo, visando o aumento de determinadas classes de compostos, como hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, através de processos de tratamento catalítico;
- ✓ Fracionamento do bio-óleo, objetivando isolar componentes importantes para a futura utilização industrial;
- ✓ Caracterização dos compostos mais polares e solúveis em água através de outras técnicas cromatográficas como HPLV/UD-DAD e LC/MS/MS.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cortez, L. A. B.; Lora, E. S.; Biomassa para energia, *Editora da Unicamp*, Campinas – SP, Brasil, **2006**.
2. Arbex, M. A.; Cancado, J. E. D.; Pereira, L. A. A. et al.; Queima de biomassa e efeitos sobre a saúde *J. Bras. Pneumol.* , **2004**, 30, 2, p 158-175.
3. Nogueira, L. A. H. et al; Bioetanol de Cana-de-Açúcar: energia para o Desenvolvimento Sustentável, *livro completo*, 1ª edição, RJ, BNDES, encontrado em <http://www.bioetanoldecana.org/>, **2008**, 11, p 25-32.
4. DECRETO Nº 2.661, DE 8 DE JULHO DE 1998 disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/d2661.htm, acessado em novembro de **2010**.
5. LEI Nº 11.241, DE 19 DE SETEMBRO DE 2002 disponível em: <http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2002/lei%20n.11.241,%20de%2019.09.2002.htm> , acessado em novembro de **2010**.
6. Brás, A. M.; Miranda, F.; Hipólito, L.; Dias, L. S.; *Revista O Minho, a Terra e o Homem*, **2006**, 51, p 23-30.
7. Bioware, gerando bons negócios em bioenergia: disponível em: http://www.bioware.com.br/fotos/file/material%20informativo_Bioware_2009_07_08.pdf Acessado em Setembro de **2010**.
8. Miranda, I. C.; Araújo, C. R.; Mothé, C. G.; *Revista Analítica*, Utilização da biomassa para fins energéticos e inserção na matriz energética mundial: panorama atual e perspectiva futura, **2010**, 46, 4, p 98-111.
9. Goldemberg, J.; *Química Nova*, Biomassa e energia, **2009**, 32, p 582-587.
10. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME: Balanço Energético Nacional 2008 (Ano Base 2007). Disponível em <http://www.mme.gov.br/mme>. Acessado em outubro de **2010**.
11. REVISTA BRASILEIRA DE BIO ENERGIA, Atlas da biomassa no Brasil, Referência para investimentos na área de biomassa como fonte de energia, disponível em <http://cenbio.iee.usp.br/rbb.htm>, acessado em outubro de **2010**, Ano 1, nº 2, 2007, p 33.
12. CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA – CENBIO disponível em: <http://cenbio.iee.usp.br/saibamais/fontes.htm>, acessado em outubro de **2010**.

13. Noronha, S.; Rodrigues, D.; Laschefski, K.; Ortiz, L.; Schlesinger, S.; Assis, W. F. T.; *Revista Agronegócio e biocombustíveis: uma mistura explosiva*, Impactos da expansão das monoculturas para a produção de bioenergia, Editora Núcleo Amigos da Terra, RJ, **2006**, 9, p 1-23.
14. UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – ÚNICA disponível em: <http://www.unica.com.br/default.asp>, acessado em outubro de **2010**.
15. Sousa, E. L.; Macedo, I. C.; *Revista da União da Indústria da Cana-de-açúcar*, Etanol e Bioeletricidade: A cana-de-açúcar no futuro da matriz energética, **2009**, 10, p 28.
16. Filho, P. L D.; *Análise de Custos na Geração de Energia com Bagaço de Cana-de-Açúcar: um Estudo de Caso em Quatro Usinas de São Paulo*, (dissertação de Mestrado), Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, **2009**.
17. Gonçalves, T. M.; *II Fórum Ambiental da Alta Paulista*, Impacto da queima da palha da cana-de-açúcar na saúde, Estância Turística de Tupã, SP, 25 a 28 de outubro de **2006**.
18. Ripoli, T. C. C.; Ripoli, M. L. C., *Biomassa de cana-de-açúcar: colheita, energia e ambiente*. Piracicaba, **2004**, p 302.
19. Ripoli, M. L.C.; Gamero, C. A.; *Energ. Agric.* Palhiço de Cana-de-açúcar: Ensaio Padronizado de recolhimento por enfardamento cilíndrico, Botucatu, **2007**, 22, 1, p 75-93.
20. CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA – CTC, disponível em <http://www.ctcanavieira.com.br/site/>, acessado em agosto de **2010**.
21. Michelazzo, M. B.; Braunbeck, O. A.; *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Análise de seis sistemas de recolhimento do palhiço na colheita mecânica da cana-de-açúcar, **2008**, 12, 5, p 546-552.
22. Corsi, M. A. S.; Serra, E.; *Programa de Desenvolvimento da Educação (PDE) do Estado do Paraná*, A produção de cana-de-açúcar e a relação com as questões ambientais, **2007**, 1-21.
23. Szmrecsányi, T.; *Informações Econômicas*, Tecnologia e degradação ambiental: o caso da agroindústria canavieira no estado de São Paulo, **1994**, 24, 10, p 73-82.
24. Alves, F.; *Revista Saúde e Sociedade*, Por que morrem os cortadores de cana? , **2006**, 15, 3, p 90-98.
25. Marabezi, K.; *Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar* (dissertação de mestrado), Universidade de São Paulo – USP – São Carlos, São Paulo, **2009**.

26. Canilha, L.; Carvalho, W.; Rocha, G. J. M.; Almeida e Silva, J. B.; Gulietti, M. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol. In: *47º Congresso Brasileiro de Química - CBQ*, 2007. Disponível em: www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/11/11-570-713.htm. Acessado em outubro de **2010**.
27. Rabelo, S. C.; Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. (dissertação de Mestrado). Disponível em: <http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000418358>. Acessado em outubro de **2010**.
28. Rodrigues, F. A.; Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. (dissertação de Mestrado). Disponível em: <http://cutter.unicamp.br/document/?code=vtls000418936>. Acessado em junho de **2009**.
29. Aguiar, C. M.; Hidrólise Enzimática de Resíduos Lignocelulósicos Utilizando Celulases Produzidas pelo fungo *Aspergillus niger*, Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, (dissertação de Mestrado), **2010**.
30. Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review; *Energy & Fuels*, **2006**, 20, p 848-889.
31. Barbosa, L. C. A.; Silvério, F. O.; Veloso, D. P.; *Química Nova*, A pirólise como técnica analítica, **2008**, 31, 6, p 1543-1552.
32. Cardoso, A. L.; Biorrefinaria: investigação de processos físico-químicos, fermentativo e térmico para o aproveitamento de serragem de eucalipto (tese de Doutorado), Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, RS, **2009**.
33. Couto, G. M.; Utilização de serragem de *Eucalyptus sp.* na preparação de carvões ativados (dissertação de Mestrado), Universidade Federal de Lavras – UFLA, Minas Gerais, **2009**.
34. Cortez, L. A. B.; Rocha, J. D.; Pérez, J. M. M.; *Curso "Energia na Indústria de Açúcar e Alcool"* – UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004, Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa, UNICAMP, **2004**, p 1-22.
35. Santos, F.; Curvelo, A. A. S.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Utilização de Ligninas em Resinas Fenólicas. 1. Preparação de Novolacas a Partir de Lignossulfonatos, USP – Universidade de São Paulo, Jan/Mar, **1999**.

36. Pereira, J. C. D.; Sturion, J. A.; Higa, A. R.; Higa, R. C. V.; Shimizu, J. Y.; *Embrapa Florestas*, Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil, **2000**, 38, 113.
37. Bioware, gerando bons negócios em bioenergia: disponível em: <http://www.bioware.com.br/> Acessado em outubro de **2010**.
38. Couhert, C.; Commandre', J. M.; Salvador, S., *Biomass and Bio Energy*, Failure of the component additivity rule to predict gas yields of biomass in flash pyrolysis at 950°C, **2009**, 33, p 316–326.
39. Mesa, J. M.; Rocha, J. D.; Olivares, E.; Barboza, L. A.; Brossard, L. E.; Junior, L. E. B.; *Revista Analytica*, Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa, **2003**, 4, p 32-36.
40. Diniz, J.; Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente (tese de Doutorado), Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, RS, **2005**.
41. Samaniedo, M. R. P.; Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto (dissertação de Mestrado), Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, São Paulo, **2007**.
42. Martini, P. R. R.; Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos (dissertação de Mestrado), Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, RS, **2009**.
43. Almeida, S. R.; Pirólise Rápida de casca de arroz: estudos de parâmetros e caracterização de produtos (dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, **2010**.
44. Yaman, S.; *Energy Conversion and Management*, Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, **2004**, 45, p 651-671.
45. Army, S. A.; Bosio, B.; Arato, E.; *Renewable Energy*, Syngas from sugarcane pyrolysis: An experimental study for fuel cell applications, **2010**, 35, p 29-35.
46. Lee, M. K.; Tsai, W. T.; Tsai, Y. L.; Lin, S. H.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Pyrolysis of Napier grass in a induction-heating reactor, **2010**, 88, p 110-116.
47. Strezov, V.; Evans, T. J.; Hayman, C.; *Bioresource Technology*, Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum Schum*) to bio-gas, bio-oil and charcoal, **2008**, 99, p 8394-8399.
48. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª edição, **2002**, p 488.

49. Miranda, T.; Esteban, A.; Rojas, S.; Montero, I.; Ruiz, A.; *International Journal Molecular Sciences*, Combustion Analysis of Different Olive Residues, **2008**, 9, p 512-525.
50. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C.; *Fuel*, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, **2007**, 86, p 1781-1788.
51. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, editora LTC, 7ª edição, **2007**, p 70.
52. Bridgwater, A.V.; Czernik, S.; *Energy & Fuels*, Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil, **2004**, 18, p 590-598.
53. Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S.; Introdução a métodos cromatográficos, Editora da Unicamp, **1997**, p 1-279.
54. Rebouças, L. M. C.; Sabino, A. R.; Nogueira, F. A. R.; Araújo, O. R. P.; Sant'ana, A. E. G.; Separação de alquilfenóis por SPE em duas fases estacionárias diferentes, 4º PDPETRO, Campinas, SP, 21-24 de outubro de **2007**.
55. Von Mühlen, C.; Caracterização química de compostos nitrogenados do petróleo brasileiro e de óleos voláteis de plantas brasileiras usando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (Tese de doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, RS, **2007**.
56. Rodrigues, J. A. M.; Análise voltamétrica, após derivatização, de compostos passíveis de condensação cíclica – Análise em alimentos (tese de Doutorado), Universidade do Porto, Portugal, **1998**.
57. Valente, A. L. P.; *Quím. Nova*, Microextração por fase sólida, **2000**, 23, 4, p 523-530.
58. Erve, T. J. van't.; Rautiainen, R. H.; Robertson, L. W.; Luthe, G.; *Environment Int.*, Trimethylsilyldiazomethane: A safe non-explosive, cost effective and less-toxic reagent for phenol derivatization in GC applications, **2010**, 36, p. 835-842.
59. Bortoluzzi, J. H.; Aplicação da Técnica de SPME-GC-MS na determinação dos produtos voláteis gerados na degradação térmica de polímeros (tese de Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, **2007**.
60. Barrionuevo, W. R.; Lanças, F. M.; *Quím. Nova*, Extração em Fase Sólida (SPE) e Micro Extração em Fase Sólida (SPME) de piretróides em água, 24, 2, 2001, p. 172-175.
61. Oliveira, A. R. M.; Magalhães, R. S.; Santana, F. J. M.; Bonato, P. S.; *Quím. Nova*, Microextração em fase líquida (LPME): fundamentos da técnica e aplicações na análise de fármacos em fluidos biológicos, **2008**, 31, 3, p 637-644.

62. Martins, A. F.; Diniz, J.; Stahl, J. A.; Cardoso, A. L.; Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto, *Quím. Nova*, **2007**, 30, 4, p 873-878.
63. Calado, V.; Montgomery, D. C.; Planejamento de Experimentos usando o Statistica, *E-papers Serviços Editoriais Ltda*, Rio de Janeiro – RJ, abril de **2003**.
64. Método ASTM – American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke, Disponível em http://www.techstreet.com/standards/ASTM/D5865_10?product_id=1673089, acessado em novembro de 2010, D5865, **2007**, p 1-14.
65. Goyal, H. B.; Seal, Diptendu.; Saxena, R. C.; *Renawable and Sustainable Energy Reviews*, Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A Review, **2008**, 12, p 504-517.
66. Rodríguez, R. A. V.; *Relatório Científico da Bioware Tecnologia de Termoconversão de Biomassa S/C LTDA*, Uso da Biomassa como Energia Limpa e Matéria Prima Renovável, Campinas, **2006**, p. 1-57.
67. Wu, Y. P. S.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, The structural and termal characteristics of wheat straw hemicellulose, 88, **2010**, p.134-139.
68. Acma, H. H.; Yaman, S.; Kucukbayrak, S.; *Energy Conversion and Management*, Burning characteristics of chemically isolated biomass ingredients, 52, **2011**, p. 746-751.
69. Ghetti, P. Ricca, L. Angelini, L.; *Fuel*, Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products, **1996**, 75, 5, p. 565-573.
70. Raveendran, K.; Ganesh, A.; Khilar, K. C.; *Fuel*, Pyrolysis characteristics of biomass and biomass componentes, **1996**, 75, 8, p. 987-998.
71. Rout, P. K.; Kaik, M. K.; Naik, S. N.; Goud, V. V.; Das, L. M.; Dalai, A. K.; *Energy Fuels*, Supercritical CO₂ Fractionation of Bio-oil Produced from Mixed Biomass of Wheat and Wood Sawdust, **2009**, 23, p. 6181-6188.
72. Norma TAPPI T211 om-93, "Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C", – Atlanta, **1994-1995**, Disponível em: <http://www.grayhall.org.uk/BeloitResearch/tappi/t211.pdf>, acessado em novembro de 2010.
73. Norma TAPPI T222 os-74 – Atlanta, **1994-1995**, Disponível em: http://www.tappi.org/content/pdf/standards/numeric_index_tms.pdf, acessado em novembro de 2010.

74. Gomide, J. L.; Demuner, B. J.; *Revista Árvore*, Influência da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden, **2005**, 29, 3, p. 455-560.
75. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Hydrogen-ion Activity to laminated materials, glass, Third Edition, 13, **1981**, p. 62.
76. Quintino Mingola, Química Farmacêutica, Edições Melhoramentos, USP, **1967**, p. 122-124.
77. Simoneit, B. R. T. *Applied Geochemistry*, Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, **2002**, 17, 129-162.
78. Leithead, A.; Li, S. M.; Hoff, R.; Cheng, Y.; Brook, J. *Atmos. Environ*, Levoglucosan and dehydroabietic acid: Evidence of biomass burning impact on aerosols in the Lower Fraser Valley **2006**, 40, 2721-2734.

ANEXOS

8.1 – ANEXO 1: Quadro referente às safras da cana-de-açúcar processadas pelas usinas brasileiras nos últimos 20 anos.

ESTADOS/SAFRA	90/91	91/92	92/93	93/94	94/95	95/96	96/97	97/98	98/99	99/00
ACRE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RONDONIA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AMAZONAS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PARA	184.432	168.919	126.640	167.701	74.842	237.779	243.255	247.045	307.650	521.339
TOCANTINS	0	110.000	85.190	137.780	180.033	221.355	127.084	184.761	20.962	0
TOTAL (REGIÃO)	184.432	278.919	211.830	305.481	254.875	459.134	370.339	431.806	328.612	521.339
MARANHÃO	594.940	539.558	299.137	130.213	259.800	567.594	725.190	898.988	1.118.330	938.174
PIAUI	464.108	383.653	306.470	242.999	328.185	414.324	339.965	337.032	312.580	218.022
CEARA	506.233	419.862	286.418	184.070	160.493	466.542	404.580	325.613	367.684	131.166
R. G. NORTE	2.169.458	1.907.703	2.099.847	1.503.432	2.064.334	2.414.480	2.558.041	2.645.204	2.807.772	1.892.617
PARAIBA	4.570.479	4.415.621	3.890.548	1.964.791	3.239.910	3.584.115	4.742.596	5.329.824	3.888.104	3.418.496
PERNAMBUCO	18.679.258	18.328.157	17.278.745	12.052.342	16.477.943	17.076.508	20.157.163	16.970.789	15.588.250	13.320.164
ALAGOAS	22.617.202	21.482.547	21.047.857	15.826.998	20.067.353	19.706.078	23.542.254	23.698.079	17.345.105	19.315.230
SERGIPE	1.395.449	948.152	671.003	589.742	620.391	617.099	1.043.931	1.063.417	1.037.538	1.163.285
BAHIA	1.052.942	1.487.154	1.072.575	1.621.756	1.155.974	2.107.303	2.321.713	2.581.225	2.347.217	2.098.231
TOTAL (REGIÃO)	52.050.069	49.912.407	46.952.600	34.116.343	44.374.383	46.954.043	55.835.433	53.850.171	44.812.580	42.495.385
MINAS GERAIS	9.850.491	10.434.200	8.680.877	8.420.826	9.485.374	8.991.955	9.906.236	11.971.312	13.483.617	13.599.488
ESPIRITO SANTO	1.193.648	1.750.164	1.678.052	1.289.530	1.912.852	1.775.723	1.828.661	2.465.729	1.942.022	2.126.902
RIO DE JANEIRO	4.522.390	6.564.082	5.162.801	4.861.973	5.479.990	5.217.136	5.437.211	4.926.275	5.191.421	4.953.176
SAO PAULO	131.814.535	137.281.277	136.562.226	143.832.064	148.941.517	152.097.970	170.422.412	180.596.909	199.521.253	194.234.474
TOTAL (REGIÃO)	147.381.064	156.029.723	152.083.956	158.404.393	165.819.733	168.082.784	187.594.520	199.960.225	220.138.313	214.914.040
PARANA	10.751.114	11.182.127	11.978.771	12.476.582	15.518.958	18.557.004	22.258.512	24.874.691	24.177.859	24.351.048
SANTA CATARINA	463.388	322.309	350.341	342.983	235.476	0	0	0	0	0
R. G. SUL	38.393	38.641	52.723	56.591	46.345	30.877		45.459	32.493	0
TOTAL (REGIÃO)	11.252.895	11.543.077	12.381.835	12.876.156	15.800.779	18.587.881	22.258.512	24.920.150	24.210.352	24.351.048
MATO GROSSO	3.325.019	2.850.880	3.115.402	3.834.094	4.907.255	6.739.310	8.084.832	9.786.054	10.306.270	10.110.766
MATO GROSSO DO SUL	3.977.877	3.935.141	3.706.409	3.720.947	3.725.355	4.674.560	5.404.641	5.916.046	6.589.965	7.410.240
GOIAS	4.257.804	4.672.096	4.904.219	5.078.591	5.830.527	6.329.500	8.215.687	8.192.963	8.536.430	7.162.805
TOTAL (REGIÃO)	11.560.700	11.458.117	11.726.030	12.633.632	14.463.137	17.743.370	43.963.672	23.895.063	25.432.665	24.683.811
TOTAL DO BRASIL	222.429.160	229.222.243	223.356.251	218.336.005	243.412.907	251.557.212	287.763.964	303.057.415	314.922.522	306.965.623

Dissertação de Mestrado

ESTADOS/SAFRA	00/01	01/02	02/03	03/04	04/05	05/06	06/07	07/08	08/09
ACRE	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RONDONIA	0	0	0	0	0	0	0	0	106.292
AMAZONAS	0	201.036	255.852	250.881	267.767	252.672	224.700	318.141	303.350
PARA	527.383	283.406	311.492	419.514	580.999	510.086	697.400	575.525	626.865
TOCANTINS	0	0	0	0	0	95.314	179.300	0	55.456
TOTAL (REGIÃO)	527.383	484.442	567.344	670.395	848.766	858.072	1.101.400	893.666	1.091.963
MARANHÃO	799.490	1.094.115	1.105.114	1.303.509	1.275.119	1.797.490	1.660.300	2.134.604	2.280.160
PIAUI	248.289	273.691	284.180	322.802	349.329	492.369	706.000	689.130	900.181
CEARA	65.671	73.637	88.954	63.907	79.444	40.709	27.400	8.250	122.355
R. G. NORTE	2.388.270	2.064.515	2.681.857	2.614.068	2.917.677	2.356.268	2.397.400	2.047.750	3.186.768
PARAIBA	3.594.320	4.001.051	4.335.516	5.017.263	5.474.229	4.291.473	5.107.700	5.653.047	5.885.978
PERNAMBUCO	14.366.994	14.351.050	14.891.497	17.003.192	16.684.867	13.858.319	15.293.700	19.844.415	18.949.518
ALAGOAS	25.198.251	23.124.558	22.645.220	29.536.815	26.029.770	22.532.291	23.635.100	29.444.208	27.309.285
SERGIPE	1.413.639	1.316.925	1.429.746	1.526.270	1.465.185	1.109.052	1.136.100	1.371.683	1.831.714
BAHIA	1.920.653	2.048.475	2.213.955	2.136.747	2.268.369	2.391.415	2.185.600	2.522.923	2.541.816
TOTAL (REGIÃO)	49.995.577	48.348.017	49.676.039	59.524.573	56.543.989	48.869.386	52.149.300	63.716.010	63.007.775
MINAS GERAIS	10.634.653	12.204.821	15.599.511	18.915.977	21.649.744	24.543.456	29.034.195	35.723.246	42.480.968
ESPIRITO SANTO	2.554.166	2.010.903	3.292.724	2.952.895	3.900.307	3.804.231	2.894.421	3.938.757	4.373.248
RIO DE JANEIRO	3.934.844	3.072.603	4.478.142	4.577.007	5.638.063	4.799.351	3.445.154	3.831.652	4.018.840
SAO PAULO	148.256.436	176.574.250	192.486.643	207.810.964	230.280.444	243.767.347	263.870.142	296.242.813	346.292.969
TOTAL (REGIÃO)	165.380.099	193.862.577	215.857.020	234.256.843	261.468.558	276.914.385	299.243.912	339.736.468	397.166.025
PARANA	19.320.856	23.075.623	23.892.645	28.485.775	28.997.547	24.808.908	31.994.581	40.369.063	44.829.652
SANTA CATARINA	0	0	0	0	0	0	0	0	0
R. G. SUL	0	80.262	102.999	93.836	77.997	57.976	91.919	128.980	107.184
TOTAL (REGIÃO)	19.320.856	23.155.885	23.995.644	28.579.611	29.075.544	24.866.884	32.086.500	40.498.043	44.936.836
MATO GROSSO	8.669.533	10.673.433	12.384.480	14.349.933	14.447.155	12.335.471	13.179.510	14.928.015	15.283.134
MATO GROSSO DO SUL	6.520.923	7.743.914	8.247.056	8.892.972	9.700.048	9.037.918	11.635.096	14.869.066	18.090.388
GOIAS	7.207.646	8.782.275	9.922.493	13.041.232	14.006.057	14.559.760	16.140.043	21.082.011	29.486.508
TOTAL (REGIÃO)	22.398.102	27.199.622	30.554.029	36.284.137	38.153.260	35.933.149	40.954.649	50.879.092	62.860.030
TOTAL DO BRASIL	257.622.017	293.050.543	320.650.076	359.315.559	386.090.026	387.441.876	425.535.761	494.829.613	569.062.629

Unidades: Toneladas

Fonte: União da Indústria de Cana-de-açúcar/ÚNICA e Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/MAPA

Nota: Os dados da safra 2008/2009 para a Região Norte/Nordeste referem-se à posição final de 30/08/09.