

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA PRELIMINAR DOS  
COMPONENTES DOS BIO-ÓLEOS DE PALHA DE MILHO  
E BAGAÇO DE CASCA DE ACÁCIA NEGRA**

**ANA QUÉZIA STOBBE**

Orientadora: PROFA. DRA. CLÁUDIA ALCARAZ ZINI

Porto Alegre, novembro 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA PRELIMINAR DOS  
COMPONENTES DOS BIO-ÓLEOS DE PALHA DE MILHO  
E BAGAÇO DE CASCA DE ACÁCIA NEGRA**

**ANA QUÉZIA STOBBE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à  
atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de  
Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção  
do grau de Químico Industrial

**PROFA. DRA. CLÁUDIA ALCARAZ ZINI  
ORIENTADORA**

Porto Alegre, novembro 2011.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho àquele que conquistou meu coração, que me deu vida eterna.  
Aquele que me ensina todas as coisas e é o dono de toda sabedoria:

Jesus Cristo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Jesus, que me capacitou para realizar esse trabalho, bem como todo o curso de graduação.

Agradeço a meus pais, Vitor Hugo e Marcia, que foram essenciais nesse período de formação profissional, pois me animaram e me deram todo suporte para concluir o curso de Química Industrial.

Agradeço a meus irmãos, João Marcos e Elisabeth, por serem minha família, e compartilharem comigo todos esses anos.

Agradeço especialmente a mestranda Isadora Dalla Vecchia pelo auxílio durante este trabalho, por me acompanhar com paciência e especial atenção, que acrescentou mais que conhecimento, acrescentou amizade. Da mesma forma agradeço a doutoranda Candice Faccini pelo auxílio prestado durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao Engenheiro Nei Lima pelo entusiasmo e parceria firmada com a professora Claudia Zini e grupo de pesquisa com o fim de obter todas as informações e materiais necessários para que este trabalho se realizasse.

Agradeço ao Engenheiro Vitor Hoppe Oderich da empresa Oderich pelo envio da palha de milho para a realização deste trabalho.

Agradeço a Carla Moyses, Coordenadora de Comunicação da empresa Tanac pelo envio do bagaço de casca de acácia esgotado e também pelas informações técnicas fornecidas pelo Engenheiro do processo Tiago Portz.

Agradeço ao Maurício da empresa Celulose Riograndense do grupo CMPC pelas informações e resíduos fornecidos para este trabalho e também pela gentileza em receber a mim e ao grupo de pesquisa para visita à fábrica.

Agradeço à cada um dos professores da UFRGS que contribuíram para o meu aprendizado, tanto na área científica, quanto na seriedade que me instruíram na carreira profissional. Agradeço também a todos os colegas do grupo de pesquisa pelo convívio e aprendizado.

Por fim, e de nenhuma forma menos importante, agradeço a minha professora orientadora, Cláudia Alcaraz Zini, que em todo tempo me animou, me ensinou, me corrigiu e me elogiou, e me atendeu com paciência em todas as minhas dificuldades.

“ Porque Deus amou o mundo  
de tal maneira, que deu seu  
Filho unigênito, para que todo  
o que nele crê não pereça,  
mas tenha a vida eterna.”  
João 3:16

# ÍNDICE GERAL

Página

|   |     |
|---|-----|
| DEDICATÓRIA   |     |
| AGRADECIMENTOS  |     |
| ÍNDICE GERAL  |     |
| ÍNDICE DE FIGURAS   | i   |
| ÍNDICE DE TABELA  | ii  |
| LISTA DE ABREVIACÕES  | iii |
| RESUMO  | iv  |
| ABSTRACT  | v   |
| 1. INTRODUÇÃO   | 1   |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA                                      | 2   |
| 2.1. HISTÓRICO  | 2   |
| 2.2. BIOREFINARIA E BIO-ÓLEO                                  | 2   |
| 2.3. PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA                      | 5   |
| 2.4. PROCESSOS DE MELHORAMENTO ( <i>UPGRADE</i> ) DE BIO-ÓLEO | 9   |
| 2.5. PRODUTOS DA PIRÓLISE                                     | 10  |
| 2.5.1. Bio-óleo   | 11  |
| 2.6. BIOMASSAS  | 12  |
| 2.7. ANÁLISE DE BIO-ÓLEO                                      | 14  |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL   | 16  |
| 3.1. BIOMASSAS  | 16  |
| 3.2. PIRÓLISE   | 16  |
| 3.3. CROMATORFIA GASOSA                                       | 17  |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO                                     | 19  |
| 4.1. AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE GANHOS COM PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO  | 24  |
| 5. CONCLUSÕES   | 26  |
| 6. TRABALHOS FUTUROS  | 27  |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS                                 | 28  |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  | Página |
|--|--------|
| <b>Figura 1.</b> Esquema genérico de uma biorefinaria integrada  | 4      |
| <b>Figura 2.</b> Esquema geral do processo de produção de bioetanol a partir de biomassa   | 5      |
| <b>Figura 3.</b> Esquema geral que apresenta os produtos obtidos por conversão térmica de biomassa   | 6      |
| <b>Figura 4.</b> Vistas da planta de pirólise rápida com tecnologia da UNICAMP   | 11     |
| <b>Figura 5.</b> Fórmula estrutural da glucopirranose: unidade monomérica constituinte da celulose   | 12     |
| <b>Figura 6.</b> Representação da estrutura da lignina   | 13     |
| <b>Figura 7.</b> Esquema completo do forno de pirólise acoplado ao reator de quartzo e ao controlador e medidor de temperatura. 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. | 17     |
| <b>Figura 8.</b> Gráfico comparativo do rendimento de bio-óleo obtido a partir das biomassas de palha de milho, bagaço de casca de acácia e serragem de eucalipto (m/m, base seca)   | 19     |
| <b>Figura 9.</b> Porcentagem de área cromatográfica relativa aos picos cromatográficos de diferentes grupos químicos nos bio-óleos de palha de milho, casca de acácia e serragem de eucalipto  | 20     |
| <b>Figura 10.</b> Cromatogramas dos bio-óleos obtidos por pirólise das biomassas (A) palha de milho, (B) bagaço de casca de acácia e (C) serragem de eucalipto   | 21     |

## ÍNDICE DE TABELAS

|   | Página |
|---|--------|
| <b>Tabela 1.</b> Típicos rendimentos de produtos  | 7      |
| <b>Tabela 2.</b> Reatores de pirólise rápida e métodos de aquecimento   | 9      |
| <b>Tabela 3.</b> Compostos tentativamente identificados nos bio-óleos obtidos de pirólise das biomassas de palha de milho e bagaço de casca de acácia | 22     |



## LISTA DE ABREVIACOES

BTL: Biomassa para Líquido (do inglês, *Biomass To Liquid*).

FIESP: Federação das Indústrias do Estado de São Paulo

GC-FID: Cromatografia gasosa detector de ionização em chama (do inglês, *Gas Chromatography with Flame Ionization Detector*)

GC/MS: Cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas (do inglês, *Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detector*)

TGA: Análise Termogravimétrica (do inglês, *Thermogravimetric Analysis*)

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, *High Performance Liquid Chromathography*)

FTIR: Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Tranform Infrared Spectrometry*)

GPC: Cromatografia de permeação de gel (do inglês, *Gel Permeation Chromatography*)

NMR: Ressonância magnética nuclear (do inglês, *Nuclear Magnetic Ressonance*)

ETE: Estação de Tratamento de Efluentes

BEN: Balanço Energético Nacional

DRED: Departamento de Fontes e Desenvolvimento Econmico (do inglês, *Department of Resources and Economic Development*)

UNICAMP: Universidade Estadual de Campinas

## RESUMO

As biomassas de palha de milho e bagaço de casca de acácia foram pirolisadas e os bio-óleos resultantes foram analisados por cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. Foram tentativamente identificados 42 compostos no bio-óleo de palha de milho sendo que os dois compostos majoritários foram eugenol (14,6%) e dihidro-benzeno (8,1%). Os compostos majoritários no pirolisado de bagaço de casca de acácia negra foram cresol (9,6%) e siringol (6,3%). Os percentuais de área cromatográfica para os compostos fenólicos foram de 55% para o bio-óleo de casca de acácia e 58% para o bio-óleo de palha de milho. Os altos percentuais de compostos fenólicos destes resíduos apontam para o potencial dos mesmos para fabricação de resinas fenólicas e para defumação de alimentos, de forma que, tanto a palha de milho, como o bagaço da casca de acácia negra possam, eventualmente, ser empregados para produção de compostos de maior valor agregado, minimizando riscos ambientais pela sua incorreta disposição final e elevando-os à condição de matéria prima para novos processos.

## **ABSTRACT**

The biomasses corn husk and bagasse of black wattle bark were pyrolysed and the resulting bio-oils were analyzed using gas chromatography with a mass spectrometric detector. Forty-two compounds were tentatively identified in the bio-oil of corn husk and its major components were eugenol (14,6%) and dihydro benzene (8,1%). The main compounds in the bio-oil of the bagasse of black wattle bark were cresol (9,6%) e syringol (6,3%). Chromatographic analysis showed that phenolic compounds represented 55% and 58% of the total chromatographic area of the bio-oils of corn husk and bagasse of black wattle bark, respectively. This high percentage of phenolic compounds points the potential of both bio-oils for the production of phenolic resins and also for their use as wood smoke in the food industry. It means that both biomasses may eventually be employed for the production of added value compounds, minimizing environmental risk related to non-appropriate conditions of their final disposal and may also turn these residues into raw materials of new processes.

# 1. INTRODUÇÃO

Biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou de microorganismos, suscetível de ser transformada em energia (bioenergia).<sup>1</sup> A grande biodiversidade de biomassas brasileiras faz com que o país apresente grande potencial para a geração de energia ou para a produção de compostos de maior valor agregado. As possibilidades de matéria prima são diversas, desde sementes, grãos, cascas, folhas, bem como resíduos florestais e industriais. Dentre estes, podem ser citados palha de cana de açúcar, casca de arroz, caroço de pêssigo, semente de uva, capim elefante, fibra de coco, serragem de eucalipto e bagaços de laranja e outras frutas. Resíduos provenientes de atividade florestal, industrial e agroindustrial demandam um destino econômica e ambientalmente correto para que não se transformem em poluentes ambientais ou em desperdício de recursos, por serem subutilizados.<sup>2-6</sup> O emprego de biomassa proveniente de resíduos orgânicos industriais como matéria prima para a produção de energia ou produtos químicos é uma alternativa conveniente para este tipo de subproduto.<sup>1,7</sup>

Alguns resíduos gerados pela indústria gaúcha foram destacados para estudo neste trabalho, dada a preocupação existente para direcionamento dos mesmos para fins mais nobres: palha de milho, e bagaço de casca de acácia esgotado. Serragem de eucalipto é proveniente de fábrica de celulose e papel, foi também agregada à discussão nesta investigação, com a finalidade de comparar as principais classes de produtos químicos presente no bio-óleo obtido, bem como suas possibilidades de utilização.

A pirólise é um dos processos empregados para transformação de biomassa para fins energéticos e para produção de compostos químicos. Ela consiste em um complexo processo físico-químico, no qual ocorre a decomposição térmica de uma determina biomassa, em atmosfera não oxidante, gerando produtos 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.<sup>6,8</sup>

O objetivo deste trabalho foi realizar uma avaliação qualitativa preliminar dos líquidos pirolenhosos produzidos a partir de resíduos da agroindústria e da indústria de base florestal: palha de milho e bagaço de casca de acácia, empregando-se cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas. Além disso, foi feito uma revisão da literatura científica de forma a contextualizar os resultados obtidos e investigar as possibilidades de uso dos compostos obtidos de líquido pirolenhoso.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. HISTÓRICO**

No antigo Egito, os produtos empregados no processo de embalsamamento de corpos e também o alcatrão usado para impermeabilizar cascos de navios eram condensados provenientes de pirólise.<sup>9</sup> Assim, as tecnologias mais antigas de pirólise são creditadas aos egípcios, inclusive a descoberta de como fundir ferro utilizando o carvão, há pelo menos 5.000 anos. O processo de *pit kiln* (do inglês, forno de cova), um dos primeiros métodos utilizados, baseia-se no aquecimento lento de biomassa em uma cavidade coberta com o solo retirado do local escavado. Entretanto, podem ocorrer várias perdas energéticas e de líquido condensado (alcatrão) durante o longo período de aquecimento e na etapa posterior resfriamento, que totalizam 14 dias.<sup>10</sup>

Ao fim do século XVIII, metalurgistas e químicos desenvolveram uma indústria de destilação de madeira com reatores de pirólise e sistemas para recuperação e purificação de produtos. Produtos como acetato de calcário, formaldeído, metanol, ácido acético, fenóis, lubrificantes, betume e nafta puderam ser obtidos juntamente com carvão a partir de tecnologias de reatores semi-contínuos e de lote em escala industrial. Os avanços no desenvolvimento de reatores de pirólise, recuperação de energia, avançados condensadores, e novos produtos datam desse período. Mas, tais avanços foram ignorados pela crescente indústria do carvão e do petróleo.<sup>10</sup>

Os anos 70 e 80 foram marcados por mudanças nas políticas energéticas, impulsionando pesquisas para produção de energia a partir de biomassa, levando a modernas tecnologias de conversão termoquímica.<sup>11</sup>

A utilização da técnica de pirólise rápida visando obter alto rendimento do que até pouco tempo atrás era considerado um sub-produto, o bio-óleo, caracteriza-se como uma redescoberta da pirólise na década de 90. Durante este período, são separados e identificados por cromatografia gasosa e detector espectrométrico de massas, compostos majoritários, como por exemplo, hidroxiacetaldeído, ácido acético, hidroxipropanona, 3-hidroxipropanol, 5-hidroximetil-2-furaldeído.<sup>12</sup> Desde então, vem crescendo o interesse dos setores acadêmico e industrial no aprimoramento do processo de pirólise, bem como na caracterização dos bio-óleos obtidos, através de novas técnicas analíticas, na busca de novos usos e de maior eficiência no aproveitamento de biomassas diversas.

### **2.2. BIOREFINARIA E BIO-ÓLEO**

Bio-óleo é um líquido viscoso, de composição complexa, parcialmente solúvel em água, que apresenta cor marrom escura e um desagradável odor de fumaça. É composto de moléculas de

tamanhos diferentes, resultantes principalmente de despolimerização e fragmentação dos três principais blocos que constituem a biomassa: celulose, hemicelulose, lignina. Possui um alto teor de água em sua composição química, sendo geralmente rico em grupos fenólicos.<sup>2,13-15</sup> 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.<sup>2,16</sup>

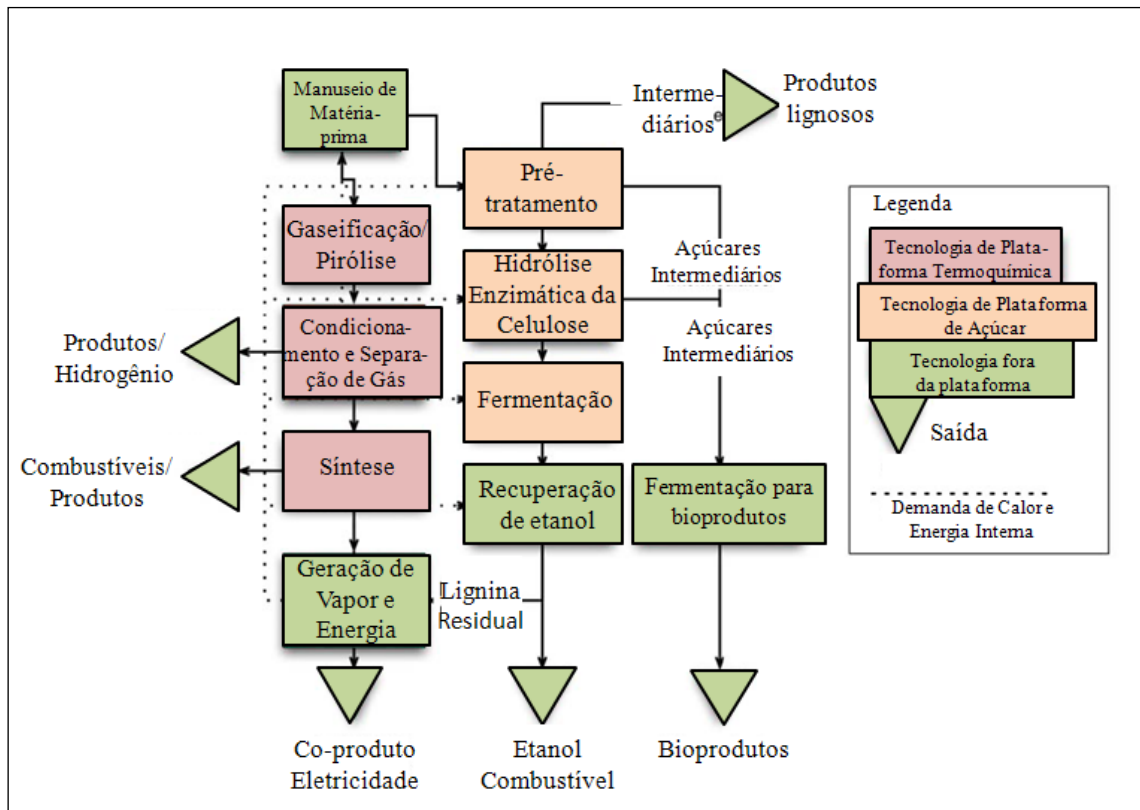
O conceito de biomassa varia de acordo com a área de estudo em que a biomassa está inserida. Do ponto de vista da Ecologia, biomassa é a quantidade total de matéria viva existente em um ecossistema ou numa população animal ou vegetal.<sup>17</sup> Do ponto de vista tecnológico, de forma geral, biomassa representa uma fonte renovável e alternativa de combustíveis e produtos químicos de maior valor agregado com baixo teor de enxofre e nitrogênio.<sup>18</sup>

A biomassa pode ser classificada em biomassa de primeira e de segunda geração. A de primeira geração é considerada a matéria que será utilizada exclusivamente para geração de energia e produtos químicos, sem passar por nenhum processo industrial anterior, acarretando em consumo de culturas agrícolas e na possibilidade eventual de aumento do preço de alimentos e do custo de produção de biocombustíveis.<sup>19</sup> A Federação das Indústrias do Estado de São Paulo (FIESP) mostra dados de fechamento de pelo menos 2.000 postos de trabalho em setembro de 2011 devido a problemas climáticos, visto que a produção de cana apresentou quebra de 10 a 15%.<sup>20</sup> A biomassa de segunda geração é um resíduo proveniente de algum processo produtivo e, neste caso emprega-se material de baixo ou nenhum valor agregado.<sup>19</sup> Nesta segunda alternativa não é necessário retirar matéria prima da produção de alimentos para produção de energia e produtos químicos, e o resíduo de um dado processo torna-se matéria-prima de um novo processo. As duas últimas décadas têm sido marcadas pelo avanço dos processos que convertem resíduos lignocelulósicos de baixo valor em combustíveis líquidos.<sup>21</sup>

Biorefinaria pode ser definida como uma unidade produtiva que integra processos e equipamentos capazes de produzir combustível, eletricidade e produtos químicos de maior valor agregado, a partir de biomassa.<sup>22</sup> O conceito de biorefinaria passa a estar intimamente ligado ao tema de biomassa e suas conversões, que podem ocorrer na plataforma bioquímica ou termoquímica da biorefinaria.

A biorefinaria integrada é um quadro conceitual que capitaliza as sinergias de tecnologias integradas de programas de biomassa previamente separados. Os diferentes processos de conversão de biomassa são colocados lado a lado, de modo que o produto de um processo se torne a matéria-prima do processo seguinte. Em razão da relativa baixa densidade energética e baixa densidade da biomassa, nos casos em que o transporte da mesma se faz necessário, pode-se empregar meios mecânicos de densificação da biomassa (prensa de pistão, prensa de rolo ou peletização) ou térmicos (pirólise ou torrefação).<sup>10</sup> A **Figura 1** representa um conceito de biorefinaria de integração genérica de todos os aspectos de tecnologia de conversão de biomassa,

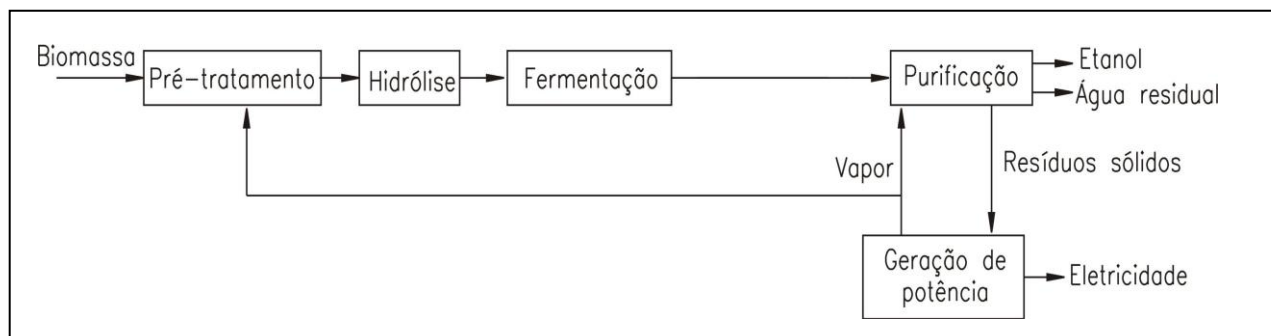
que não está preso à conversão bioquímica ou termoquímica, mas sim consiste em uma combinação de ambas as plataformas, otimizando a conversão em uma variedade de diferentes produtos combustíveis, químicos e energia.<sup>23</sup>



**Figura 1.** Esquema genérico de uma biorefinaria integrada.<sup>23</sup>

Os processos incluídos na plataforma bioquímica são hidrólise e fermentação e os da plataforma termoquímica são pirólise e/ou gaseificação somada a uma síntese catalítica. A plataforma bioquímica consiste na produção do bioetanol a partir da hidrólise dos carboidratos presentes na biomassa celulósica e lignocelulósica. A biomassa lignocelulósica requer pré-tratamento mediante ações mecânicas e físicas para preparar e dimensionar a biomassa, de forma a destruir sua estrutura celular para fazê-la mais acessível em um tratamento químico ou biológico posterior. O custo da produção de bioetanol a partir de matérias lignocelulósicas é relativamente alto, se comparado às atuais tecnologias de produção com matérias-primas açucaradas. A economia do processo depende criticamente da eficiência e rapidez das conversões de todos os açúcares presentes na celulose e hemicelulose da matéria-prima, já que esta representa mais de 40% do custo total do processo. A **Figura 2** mostra um esquema geral dos processos que fazem parte da plataforma bioquímica. A biomassa lignocelulósica é composta basicamente de carboidratos (celulose e hemicelulose), lignina e uma pequena parte constituída por extrativos, ácidos, sais e minerais. A celulose e hemicelulose são polissacarídeos que podem ser hidrolisados em açúcares e eventualmente ser fermentados para obtenção do bioetanol. Os processos de hidrólise dividem-se

em dois grandes grupos: ácida e enzimática. No primeiro caso a conversão da celulose e hemicelulose à açúcares simples é realizada através de uma solução ácida (diluída ou concentrada) e no segundo por um conjunto de enzimas. Estudos atuais indicam que o processo de hidrólise enzimática é preferido, porque a produção de toxinas para as leveduras é menor.<sup>25</sup>



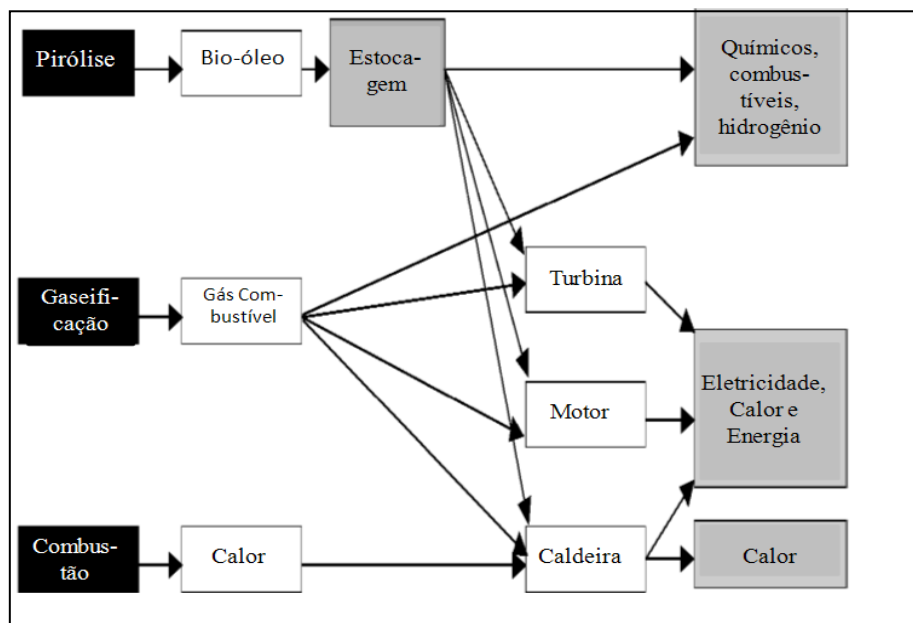
**Figura 2.** Esquema geral do processo de produção de bioetanol a partir de biomassa.<sup>25</sup>

As expectativas em relação à substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis permitem visualizar um novo modelo econômico, em que combustíveis de segunda geração e produtos químicos de valor agregado possam ser produzidos em grande escala em biorefinarias. É importante considerar que as fontes de biomassa estejam próximas das unidades de pirólise na intenção de reduzir custos com transporte. De acordo com alguns pesquisadores, a pirólise rápida é capaz de converter pelo menos 75% de biomassa em bio-óleo cru, a partir do qual 40% pode sofrer hidrotreatamento e ser convertido em gasolina verde e diesel verde.<sup>26, 27</sup>

### 2.3. PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

A conversão termoquímica da biomassa pode ocorrer através de diferentes processos, como, por exemplo, combustão, gaseificação e pirólise. Cada um desses processos conduz a um conjunto de produtos e utilizam diferentes configurações de equipamentos, operando de modo particular. A **Figura 3** apresenta os principais produtos gerados em cada processo termoquímico abordado neste texto.





**Figura 3.** Esquema geral que apresenta os produtos obtidos por conversão térmica de biomassa.<sup>27</sup>

Combustão é a oxidação de combustível, que gera calor, gases e água. É largamente empregada para produzir calor para o aquecimento de ambientes, gerar vapor em caldeiras e movimentar turbinas geradoras de eletricidade, empregando combustíveis como carvão, coque, biomassa, resíduos sólidos, entre outros.<sup>28</sup> Os produtos da combustão são de difícil estoque, se fazendo necessário sua imediata utilização.<sup>27</sup>

A combustão em leito fluidizado é um processo em que o combustível é mantido em suspensão em corrente gasosa, sem que o combustível e a areia, que compõem o leito sejam arrastados. A mistura eficiente no leito e a transferência de calor permitem a combustão completa a temperaturas mais baixas (900 a 950°C) além de possibilitar a manutenção dos baixos níveis de emissão de gases tóxicos, alta eficiência na combustão e baixo custo de manutenção.<sup>29</sup> Apesar da baixa eficiência para geração de eletricidade, 15% para plantas pequenas e 30% para plantas maiores e mais modernas, o custo é competitivo quando são usados rejeitos ou resíduos. Emissões de monóxido de carbono, devido à queima incompleta, de particulados e o manuseio de cinzas ainda são problemas técnicos. Esta tecnologia é largamente disponível no mercado com muitos casos de sucesso na Europa e América do Norte, geralmente utilizando resíduos agrícolas, florestais e industriais.<sup>27</sup> No Brasil, como exemplos de sucesso temos a queima do bagaço da cana-de-açúcar e da lixívia (licor negro), que é um resíduo da indústria de celulose e papel, e do carvão vegetal que é usado em usinas siderúrgicas como termo-redutor.

Gaseificação é um processo em que um líquido ou sólido a base de carbono, como biomassa, carvão, bio-óleo ou gasóleo, reage com oxigênio produzindo como produto principal um gás que contém monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano e nitrogênio. A gaseificação é efetuada a temperaturas muito elevadas, acima do ponto de fusão da matéria mineral

existente no combustível, geralmente a 1300-1600 °C. A integração da gaseificação com outros processos, por exemplo, em uma biorefinaria, é fundamental para viabilizar economicamente esta rota. Os produtos são utilizados em síntese de combustíveis para transporte e geração de eletricidade.<sup>27</sup>

Pirólise é a degradação térmica de materiais macromoleculares na presença de quantidades significativamente inferiores, ou mesmo na ausência de oxigênio, o que impedirá a combustão completa desses materiais.<sup>28,30</sup> A pirólise implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio. Os produtos da pirólise são gases, líquidos e sólidos, sendo que a fração de cada um deles é obtida em função da temperatura de operação, do tempo de residência dos gases e, em menor escala, da pressão de operação.<sup>28</sup> Mais apropriadamente, a pirólise é um processo de oxidação-redução, no qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono e a outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários podem combinar entre si para gerar moléculas mais complexas tais como ésteres e produtos poliméricos.<sup>31</sup>

O processo de pirólise pode ser classificado de acordo com a temperatura e tempo de residência dos gases, variando assim a proporção dos produtos obtidos. A pirólise lenta, também chamada de carbonização, tem como produto principal o carvão. Para isso, ocorre a aproximadamente 500°C, com taxas de aquecimento lentas e tempos de residência do vapor de 5 a 30 minutos. O vapor que permanece em contato com a matriz, leva a reações secundárias priorizando a formação do carvão. Já a pirólise rápida ocorre a temperaturas entre 425 e 500°C, com taxas de aquecimento rápidas e tempos de residência tipicamente menores que 2 segundos.<sup>30</sup> A **Tabela 1** apresenta a proporção das fases dos produtos obtidos em cada tipo de pirólise.

**Tabela 1.** Típicos rendimentos de produtos.<sup>30</sup>

| Processo        | Condições   | Líquido (%) | Carvão (%) | Gás (%) |
|-----------------|---|-------------|------------|---------|
| Pirólise Rápida | Temperatura moderada, tempo de residência curto             | 75          | 12         | 13      |
| Pirólise Lenta  | Baixa temperatura, tempo de residência acentuadamente longo | 30          | 35         | 35      |
| Gaseificação    | Alta temperatura, tempo de residência longo                 | 5           | 10         | 85      |

O tipo de pirólise exerce influência sobre a proporção de substâncias com maior (pirólise lenta) ou menor (pirólise rápida) peso molecular a serem obtidas. A presença de moléculas grandes no bio-óleo implica em maior viscosidade do bio-óleo, dificultando seu uso como

combustível e como matéria-prima para a formulação de resinas fenol-formaldeído embora essa característica possa ser útil para outros fins por exemplo, atuando como surfactante.<sup>24</sup>

O processo de produção de líquido a partir de pirólise rápida segue aspectos essenciais, como, altas taxas de aquecimento e transferência de calor, bem como grãos finos (para leito fluidizado: 2mm) de biomassa, controle cuidadoso da temperatura de reação (aprox.. 500°C) e temperatura da fase de vapor (400-450°C), tempo de residência do vapor menor do que 2 segundos, resfriamento rápido do vapor para obtenção de bio-óleo.<sup>30</sup>

O produto principal, bio-óleo, a partir de biomassas como madeira, papel, entre outras, apresenta rendimento de 60-95% em base seca. O rendimento de bio-óleo a partir de madeira está no intervalo de 72-80%, dependendo da quantidade relativa de celulose e lignina no material. A casca que apresenta alto conteúdo de lignina tem a tendência de produzir um baixo rendimento de líquido (60-65%), entretanto, apresenta alta densidade energética em relação aos líquidos obtidos por materiais ricos em celulose. O intervalo de rendimento para materiais com proporção elevada de celulose é de 75-93%. A biomassa deve estar seca, apresentando menos de 10% de umidade para minimizar a quantidade de água no óleo obtido.<sup>30,32</sup>

O reator é o elemento principal no processo de pirólise, e representa de 10 a 15% de todo o capital aplicado. Por isso, é importante o conhecimento de aspectos relativos a: cinética química, termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa.<sup>27</sup> A **Tabela 2** apresenta os tipos básicos de reatores, os métodos de aquecimento utilizados e algumas observações em relação ao processo. Os reatores de fácil acesso e construção são os de leito fluidizado. O reator que apresenta bom rendimento para obtenção de líquido é o Leito Fluidizado Borbulhante, bem como o reator de Cone Rotatório. Entretanto, este segundo apresenta complexidade no sistema de operação, sendo necessário estar conectado a um segundo reator para queima do material sólido gerado para fornecer calor ao reator de pirólise.

**Tabela 2.** Reatores de pirólise rápida e métodos de aquecimento.<sup>27,33</sup>

| Tipo de Reator               | Método de aquecimento                                      | Observações  |
|------------------------------|--|--|
| Leito Fixo                   | Combustão de produtos, gás superaquecido.                  | Partículas pequenas, fácil construção.   |
| Leito Fluidizado Borbulhante | Gases aquecidos ou tubos de fogo.                          | Partículas pequenas de biomassa, alto rendimento de líquido, fácil construção, bom controle de temperatura.                                    |
| Leito Fluidizado Circulante  | Gaseificação do carvão no leito para aquecimento de areia. | Hidrodinâmica complexa, bom controle de temperatura, tecnologia conhecida.   |
| Pirólise Abrasiva            | Paredes do reator.   | Alta pressão, partículas maiores, sem necessidade de gás inerte, reator complexo, movimentação acelerada das partículas em relação às paredes. |
| Fluxo Arrastado              | Produtos de combustão e areia aquecida.                    | Tecnologia simples, baixa transferência de calor, baixo rendimento de líquidos, alto fluxo de gás inerte.                                      |
| Cone Rotatório               | Paredes do reator e areia.                                 | Operação integrada complexa (sólidos são separados e queimados para aquecer areia), 60-70% de rendimento de líquido, centrifugação.            |
| Pirólise à Vácuo             | Paredes do reator.   | Partículas grandes, menor quantidade de carvão no líquido, não necessita fluxo de gás, baixo rendimento de líquido, mecanicamente complexo.    |

#### 2.4. PROCESSOS DE MELHORAMENTO (*UPGRADE*) DE BIO ÓLEO

O termo *upgrade* é descrito como métodos e processos químicos e físicos usados para beneficiar bio-óleos crus. Um dos princípios dos processos de *upgrade* é reduzir o conteúdo de oxigênio, visto que, neste caso, se espera obter um material semelhante aos combustíveis de origem petroquímica. Um dos processos de *upgrade* é o hidrotratamento em solventes doadores de hidrogênio, utilizando catalisadores como, por exemplo, Co-Mo, Ni-Mo e seus óxidos em autoclave. O oxigênio é removido na forma de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, e assim, a densidade energética é elevada. Um exemplo de remoção de oxigênio através de hidrotratamento e posterior uso de catalisador Co-Mo-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, permitiu reduzir o conteúdo de oxigênio do bio-óleo cru de 41,8% para 3% em massa.<sup>34</sup>

Alguns exemplos de decomposição catalítica de bio-óleos a hidrocarbonetos utilizando ZnO e zeólitas foram efetivos na redução do aumento de viscosidade. Entretanto, os resultados de

craqueamento catalítico não têm se mostrado positivos devido a alta formação de coque (8-25%) e a baixa qualidade dos combustíveis obtidos.<sup>34</sup>

A forma mais simples de usar o bio-óleo como combustível para transporte tem se apresentado na combinação com diesel, através do preparo de emulsões, havendo necessidade de baixa quantidade de agente emulsificante (0,5 a 2%) e nenhuma transformação química. Ocorre redução de viscosidade e também de efeito corrosivo, o qual é reduzido em 50% quando comparado ao bio-óleo cru.<sup>34</sup>

Outro aspecto importante é o desenvolvimento de técnicas de separação e de refino economicamente viáveis, a fim de que se possa comercializar compostos químicos presentes no bio-óleo. Alguns destes compostos, que despertam interesse econômico podem ser citados: os fenóis para fabricação de resinas, ácidos graxos para a formação de agentes anti-gelo (do inglês, *de-icers*); levoglucosano, hidroxiacetaldeído e alguns outros aditivos que são utilizados na indústria farmacêutica, de fertilizantes, de flavorizantes para alimentos e para produção de fibras sintéticas.<sup>34</sup>

## 2.5. PRODUTOS DA PIRÓLISE

O líquido cru proveniente da pirólise apresenta cor marrom escura e se aproxima da composição elementar da biomassa. É composto de uma mistura muito complexa de hidrocarbonetos oxigenados com uma apreciável proporção de água proveniente tanto do processo de pirólise, como da mistura original.<sup>26</sup>

Empresas localizadas em diversos países, com plantas como a Pytec na Alemanha, mostram que os bio-óleos são utilizados na indústria alimentícia como concentrado líquido ou como aroma de defumação, e pesquisas estão sendo feitas para sua utilização como massa aglutinante de madeira.<sup>35</sup>

A empresa BTG-BTL, situada na Holanda, é proprietária de uma biorefinaria baseada em bio-óleo obtido por pirólise. O bio-óleo pode ser obtido em unidades separadas e, então, centralizado em uma biorefinaria, onde será dividido em diversas frações, que poderão sofrer reações de *upgrade* com diferentes tecnologias.<sup>21</sup>

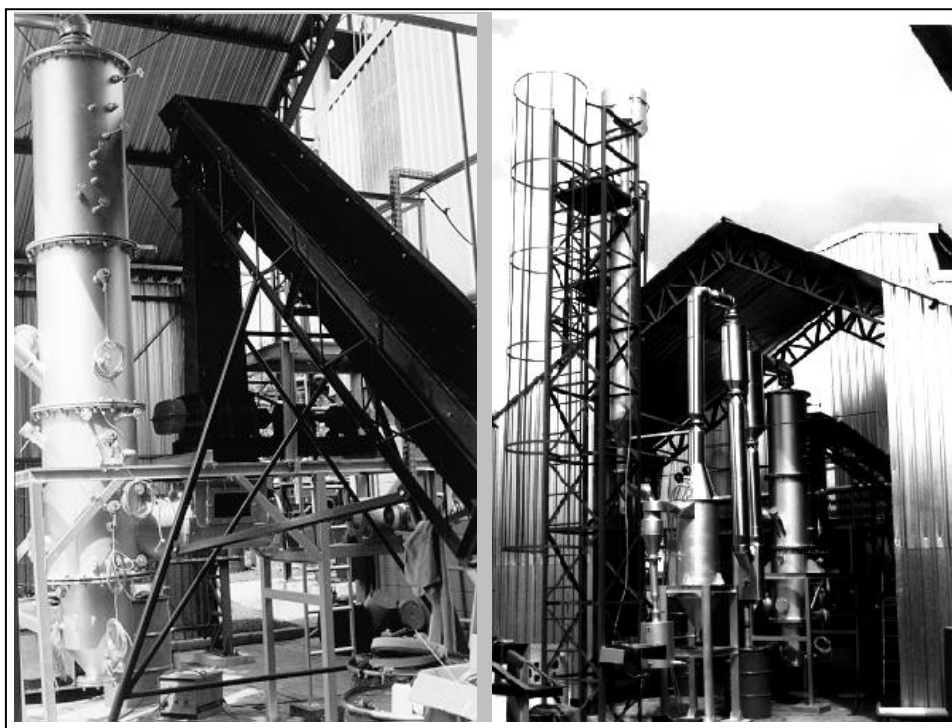
A empresa Carbonscape, utiliza tecnologia de microondas para obtenção de bio-óleo, o qual pode ser empregado em produtos farmacêuticos e em cosméticos. Além disso, foi demonstrado o potencial de uso de 100% de bio-combustível para aviões, obtidos a partir de algas e plantas, tais como *Jatropha*.<sup>36</sup>

A empresa Dynamotive, instalada no Canadá, realiza o processo de pirólise rápida em reator de leito fluidizado borbulhante, com rendimento entre 60 e 75% de bio-óleo. Um processo de *upgrade* é realizado visando reduzir o conteúdo de oxigênio de 50% a 10% no bio-óleo, tornando-o

adequado para ser misturado a combustíveis ricos em hidrocarbonetos ou pode ser empregado como combustível em indústrias. O processo é chamado de “BINGO” pela empresa.<sup>37</sup>

A empresa Ensyn, nos Estados Unidos da América desenvolveu uma tecnologia chamada RTP para converter biomassa em bio-óleo com até 80% de rendimento, com foco em produzir biocombustíveis de segunda geração. Há parcerias com duas outras empresas: a companhia UOP, especializada em refinarias de petróleo, que abriu uma divisão de energia e produtos químicos renováveis, e recebe bio-óleo da Ensyn para processo de *upgrade*; e a *Red Arrow*, empresa que produz ingredientes para alimentos a partir de bio-óleo.<sup>38</sup>

A Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) em Campinas, Brasil, construiu uma planta piloto de pirólise rápida para processamento e estudos da tecnologia. A capacidade de processamento é de 100 a 250 kg/h de biomassa em base seca. As biomassas utilizadas são capim elefante e bagaço de cana-de-açúcar em reator de leito fluidizado e o agente de fluidização é o ar.<sup>39</sup>



**Figura 4.** Vistas da planta de pirólise rápida com tecnologia da UNICAMP.<sup>39</sup>

### 2.5.1. Bio-óleo

O bio-óleo pode ser considerado uma microemulsão em que a fase contínua é uma solução aquosa de produtos da decomposição de holocelulose e pequenas moléculas de lignina decomposta. A fase contínua de líquido estabiliza a fase descontínua que é largamente composta de macromoléculas de lignina pirolisada. A estabilização da microemulsão é alcançada por ligações de hidrogênio e formação de nanomicelas e micromicelas. A natureza exata de cada bio-óleo depende da matriz e das condições de pirólise.<sup>40</sup> Uma descrição baseada em estudos da estrutura complexa

do bio-óleo por Roy et al<sup>41</sup> é a seguinte: “A complexa estrutura em multifases de bio-óleo obtidos por pirólise de biomassa pode ser atribuída a presença de partículas de carvão, materiais graxos, gotículas aquosas, gotículas de natureza diferente e micelas formadas de compostos densos em uma matriz de compostos derivados de holocelulose e água.”

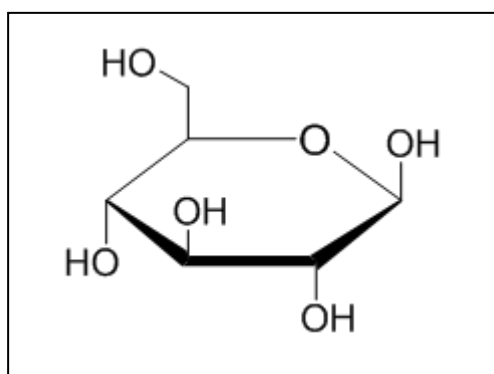
O bio-óleo pode ser empregado como um todo ou pode ser encaminhado para processos de fracionamento para que se obtenha misturas específicas de compostos ou mesmo, compostos isolados.

A fração aquosa do bio-óleo é composta de metanol, ácido acético, acetona, entre outros compostos e também pode ser empregada para diversos fins. Entretanto, o foco deste trabalho encontra-se na fração específica do bio-óleo.

## 2.6. BIOMASSAS

A composição da biomassa influenciará no rendimento e propriedades do bio-óleo, carvão e gases resultantes. A estrutura da biomassa é formada por celulose, hemicelulose, lignina e materiais minerais.<sup>26</sup>

As fibras de celulose proporcionam a força da madeira e constituem de 40-50% da madeira seca. A celulose é um polímero linear de alto peso molecular de glucopirranose (**Figura 5**), com número de repetição de monômeros de 5000 a 10000, apresentando-se cristalina e insolúvel em água devido às ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Regiões amorfas na celulose contêm água de hidratação, e água livre que rompe a estrutura com o vapor formado mediante aquecimento. A degradação de celulose ocorre entre 240 e 350 °C, formando anidrocelulose e levoglucosano. O máximo de perda é observado em 335 °C.<sup>30</sup>

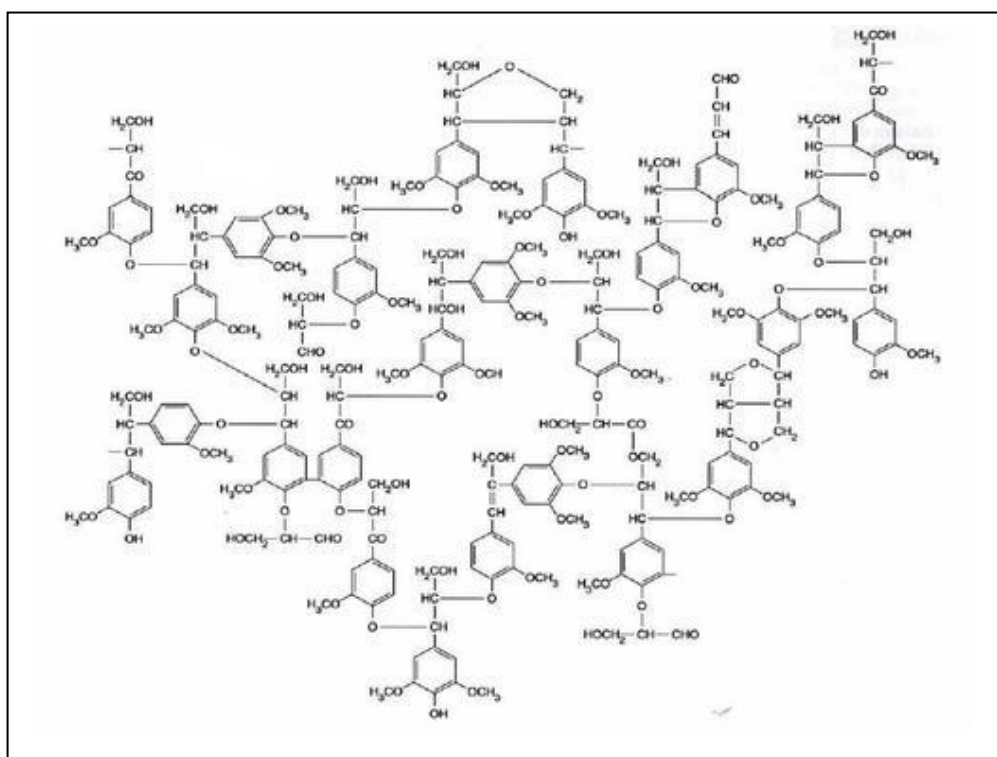


**Figura 5.** Fórmula estrutural da glucopirranose: unidade monomérica constituinte da celulose.

O segundo constituinte majoritário (25-35%) da madeira é hemicelulose, considerada uma mistura de vários monossacarídeos polimerizados, como glucose, manose, galactose, xilose, arabinose, ácido 4-o-metil-glucurônico e resíduos de ácido galacturônico. O peso molecular da

hemicelulose é menor que o da celulose, e seu número de repetição de monômeros é de 150. A hemicelulose apresenta ramificações similares a cadeias secundárias pequenas pendendo ao longo da cadeia polimérica principal. A temperatura de decomposição está entre 200-260 °C, indicando a presença de mais compostos voláteis, menos alcatrão e carvão do que a celulose. O ácido acético liberado durante o aquecimento é atribuído à desacetilação da hemicelulose.<sup>30</sup>

A lignina (**Figura 6**) é o terceiro componente majoritário da madeira (16-33%). É uma resina reticulada amorfa, sem estrutura exata, atuando como um aglomerante dos componentes das fibras celulósicas e também como agente protetor contra a ação destrutiva de fungos e bactérias sobre as fibras. As estruturas monoméricas que constituem a lignina são *p*-coumarila, coniferila e sinapila. A estrutura tridimensional altamente ramificada e de disposição irregular de uma série de unidades de fenilpropanos com substituições de grupos “hidróxi” e “metóxi” permitem a visualização da lignina. As ligações éter predominam entre as unidades formadoras da lignina, bem como ligações covalentes entre lignina e polissacarídeos que aumentam a vinculação adesiva entre as fibras de celulose e a matriz de lignina.<sup>30</sup>



**Figura 6.** Representação da estrutura da lignina.

A decomposição da lignina ocorre entre 280-500 °C, com um pico máximo observado entre 350-450 °C. A pirólise da lignina leva a formação de fenóis através da clivagem das ligações éter e carbono-carbono. A produção de carvão residual provém majoritariamente da lignina. O ácido pirolhenoso, assim denominado o líquido produzido a partir da pirólise de lignina, consiste tipicamente de 20% de componentes aquosos, como metanol, ácido acético, acetona e água; 15% de



resíduos de alcatrão, formado de compostos fenólicos homólogos e 10% de produtos gasosos que contêm metano, etano e monóxido de carbono, calculados em base seca de lignina. A constituição de biomassa também inclui minerais inorgânicos, cujo destino final são as cinzas, após a pirólise, e extratos orgânicos, como gorduras, ceras, alcalóides, proteínas, fenóis, amidos, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais, que podem ser extraídos com o uso de solventes polares e não polares.<sup>30</sup>

A palha de milho é dos principais resíduos resultantes da colheita do milho e pode ser destinada para cobertura de solo após colheita mecanizada, para alimentação de animais ou pode ser queimada em áreas rurais. Atualmente, também tem sido empregada para a produção de cigarros, embalagens de doces, artesanato de cestaria e de bonecas. Os principais estados brasileiros produtores são Paraná e Minas Gerais, seguidos de Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás, São Paulo, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. A palha de milho possui aproximadamente 25 a 41% de celulose, cerca de 34% de hemicelulose e 14% de lignina.<sup>59</sup>

A casca de acácia esgotada é proveniente do processo de extração de taninos da espécie exótica acácia negra (*Acacia mearnsii*), originária da Austrália. Em geral, a extração de taninos é feita em água quente com baixas concentrações de sal inorgânico, sendo favorecida pela adição de álcalis.<sup>42</sup> São produzidos extratos tanantes vegetais para a indústria coureira, floculantes/coagulantes e auxiliares de floculação para tratamento de águas de abastecimento e de efluentes, agentes de suspensão, dispersantes e fluidificantes para ama de perfuração e adesivos para a indústria da madeira.<sup>43</sup>

A serragem é um resíduo do processo de fabricação de celulose de eucalipto. As toras de madeira passam por lavagem para retirada de impurezas grosseiras como terra e areia e são encaminhadas para picadores de alta potência, sendo transformadas em cavacos. A partir daí seguem para peneiras vibratórias, onde os cavacos são classificados em aceitos, subdimensionados (serragem) e superdimensionados. A serragem tem sido utilizada, até então, como agente estruturante na compostagem de resíduos como esgoto e lodos, produção de painéis, briquetes e adubos e para produção de energia através de sua queima.<sup>44,45</sup>

## 2.7. ANÁLISE DE BIO-ÓLEO

A composição química do bio-óleo depende da composição da biomassa, condições da pirólise e tecnologia de *upgrade* utilizada em sua produção. De forma geral, a composição elementar do bio-óleo em base seca é similar à da biomassa: 54-58% de carbono; 5,5-7% de hidrogênio; 35-40% de oxigênio; e 0-0,2% de nitrogênio.<sup>30</sup> O conteúdo de água é de até 30% e afeta as propriedades como estabilidade, viscosidade, pH e corrosividade.<sup>24,26</sup>

A caracterização completa dos componentes químicos presentes no bio-óleo é bastante difícil devido à complexidade da matriz. Dentre as técnicas utilizadas para caracterização de bio-óleo podemos destacar: cromatografia gasosa acoplada a detector espectrométrico de massas (GC-MS), que analisa compostos voláteis e semi-voláteis; cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e HPLC acoplado a detector espectrométrico de massas, que analisa compostos não voláteis; espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), que analisa os grupos funcionais; espectroscopia de permeação de gel (GPC), que analisa a distribuição de massa molecular; e, ressonância magnética nuclear (NMR), que analisa os tipos os hidrogênios e carbonos nas estruturas específicas dos grupos funcionais e ligações.<sup>30</sup> A análise termogravimétrica (TGA) também tem sido importante para definição da temperatura ideal para a queima total da amostra.<sup>46</sup>

Durante a análise por HPLC a combinação de diferentes polaridade e pesos moleculares, bem como o grande número de compostos produzem extensos envelopes de picos, dificultando a caracterização da amostra. A cromatografia gasosa acoplada a detector espectrométrico de massas (GC/MS) e a detector de ionização em chama (GC-FID) consiste em uma técnica rápida, sensível, robusta, que permite separar e identificar um número razoável de compostos presentes no bio-óleo. O princípio da técnica cromatográfica consiste na separação de compostos de acordo com suas velocidades de eluição em uma fase móvel, à medida que interagem mais ou menos com uma fase estacionária. Tratando-se de cromatografia gasosa capilar, a fase estacionária é comumente uma fase líquida imobilizada nas paredes de um tubo capilar e a fase móvel é um gás, denominado gás de arraste.<sup>47</sup>

Um dos detectores mais poderosos para a cromatografia gasosa é o de espectrometria de massas, com o qual é possível medir a razão massa/carga de fragmentos ionizados da amostra, produzidos a partir do bombardeio dos analitos por um feixe de elétrons altamente energizado (70 eV). Este bombardeio ocorre na câmara de ionização e, a partir dali, o feixe de ions é colimado e acelerado por um conjunto de lentes, de forma a serem separados de acordo com suas massas no setor do analisador de íons. O analisador quadrupolar tem sido comumente empregado nesta tarefa, sendo que todo o detector opera sob alto vácuo. O resultado final é um cromatograma, para o qual se possui o espectro de massas de cada pico cromatográfico, o que auxilia grandemente na identificação dos compostos desconhecidos.<sup>47</sup> Neste trabalho, foi empregada a técnica de GC/MS.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. BIOMASSAS

As biomassas utilizadas nesse trabalho foram palha de milho, a casca de acácia esgotada, serragem proveniente de fábrica Kraft de celulose. Dados sobre estes dois últimos bio-óleos foram obtidos de trabalhos anteriores e empregado para fins de comparação.<sup>48</sup>

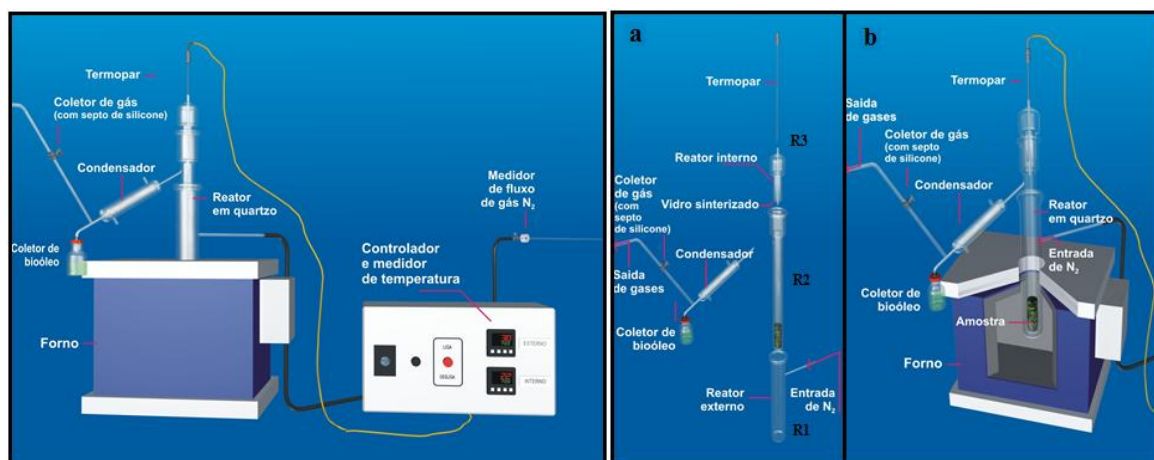
A palha de milho foi fornecida pela empresa Oderich, localizada na cidade de Orizona, Goiás, e constitui-se em resíduo atualmente empregado para geração de energia através da combustão. A empresa produz 80 toneladas por dia, gerando um total de 29200 toneladas por ano.

A casca de acácia esgotada é proveniente do processo de extração de taninos da espécie acácia negra, realizado pela empresa Tanac, localizada em Montenegro, Rio Grande do Sul. A extração dos tanantes é realizada através de extração líquido-sólido da casca de acácia. O resíduo resultante (bagaço) é seco e encaminhado para a caldeira, sendo que aproximadamente 10 % do mesmo são direcionados para uma empresa parceira que faz compostagem deste material

A serragem foi obtida da empresa Celulose Riograndense do grupo CMPC, localizada em Guaíba, Rio Grande do Sul, e a massa produzida é em média 30000 toneladas por ano de resíduo de serragem.

#### 3.2. PIRÓLISE

A escolha das condições para a pirólise foi feitas a partir de uma estudo preliminar realizado por Faccini e colaboradores<sup>39</sup> onde o melhor rendimento em bio-óleo, encontrado para material lignocelulósico foi de 100 °C/ min de taxa de aquecimento do forno, 1mL/min de fluxo de gás (N<sub>2</sub>) e 550 °C como temperatura final de pirólise. A **Figura 7** mostra um esquema do forno de pirólise empregado para obtenção dos bio-óleos. As análises termogravimétricas (TGA) de serragem foi empregada como base para a escolha das condições de pirólise.



**Figura 7:** Esquema completo do forno de pirólise acoplado ao reator de quartzo e ao controlador e medidor de temperatura. 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.

As amostras foram secas em estufa a temperatura de 105°C por aproximadamente 12 horas.<sup>49</sup> A seguir, foram separadamente trituradas e peneiradas para que se obtivesse granulometria entre 10 e 40 mesh. A massa utilizada de biomassa para os ensaios de pirólise foi de 7,00 gramas.<sup>48</sup>

Os produtos condensados foram recolhidos em frascos de vidro âmbar em cada uma das pirólises realizadas. Para remoção do máximo de produto do condensador foi utilizado diclorometano, que foi agregado ao produto coletado. O pH do produto foi medido ao final da reação. As extrações foram feitas utilizando-se um 1 mL de solução salina de cloreto de sódio, e adicionando-se 3 mL de diclorometano. A fase oleosa foi separada da fase aquosa, sendo que o solvente da fase oleosa foi evaporado à temperatura ambiente, mediante passagem de um fluxo brando de nitrogênio gasoso. Após a evaporação do solvente, pesou-se a massa de bio-óleo extraída, e preparou-se a alíquota da amostra a ser analisada por cromatografia gasosa.

### 3.3. CROMATOGRAFIA GASOSA

A análise por cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas foi realizada em equipamento Shimadzu, modelo QP2010Plus, utilizando-se coluna DB-5.625 (95% de polidimetilsiloxano e 5% de fenilsiloxano) com as seguintes dimensões: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura de fase estacionária. O fluxo de gás de arraste (hélio, com pureza de 99,999%) foi de 1 mL/min e a razão de divisão de amostras no injetor foi de 1:10. A temperatura inicial do forno foi de 50°C por 2 minutos, tendo atingido 280°C a 4°C/min, onde permaneceu por 3 minutos. A temperatura do injetor e detector foi de 280°C, a da interface de

fonte de íons de 200°C. O modo de operação do detector espectrométrico de massas foi de varredura por impacto eletrônico, mantendo-se o feixe de elétrons a 70 eV.

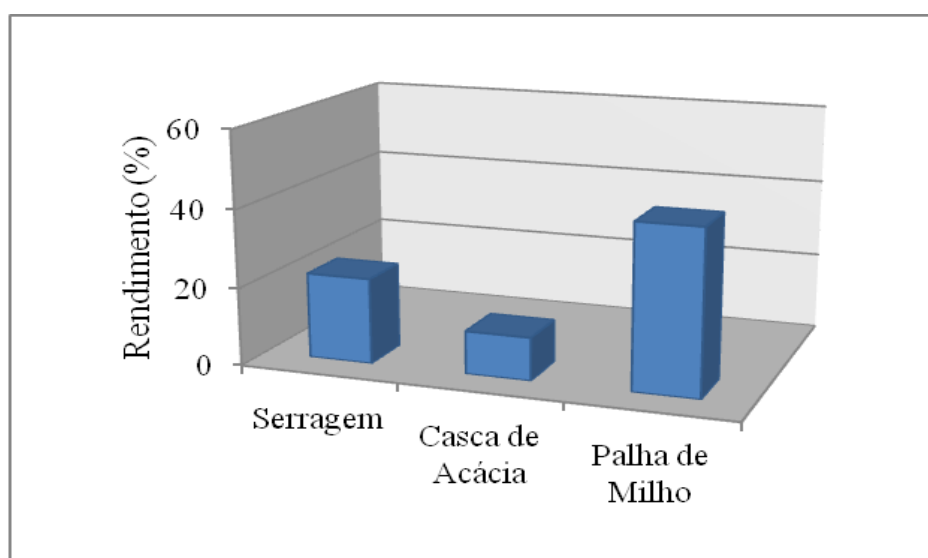
O processo de identificação foi baseado na comparação entre os espectros de massas dos componentes desconhecidos dos bio-óleos e aqueles de bibliotecas comerciais, como por exemplo, Willey 6<sup>a</sup> edição e NIST, de espectros de massas. Os compostos considerados tentativamente identificados apresentaram um valor mínimo de similaridade espectral de 75.

A abordagem quantitativa baseou-se no método da normalização interna, onde se considera somatório de todas as áreas cromatográficas como sendo 100% da amostra e calcula-se o percentual de cada componente a partir deste pressuposto. No que diz respeito aos fatores de resposta dos diferentes compostos e classes de compostos, empregou-se uma simplificação da realidade, considerando-se todos os fatores resposta como idênticos, já que este trabalho consiste em uma investigação preliminar dos bio-óleos de palha de milho e bagaço de casca de acácia.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

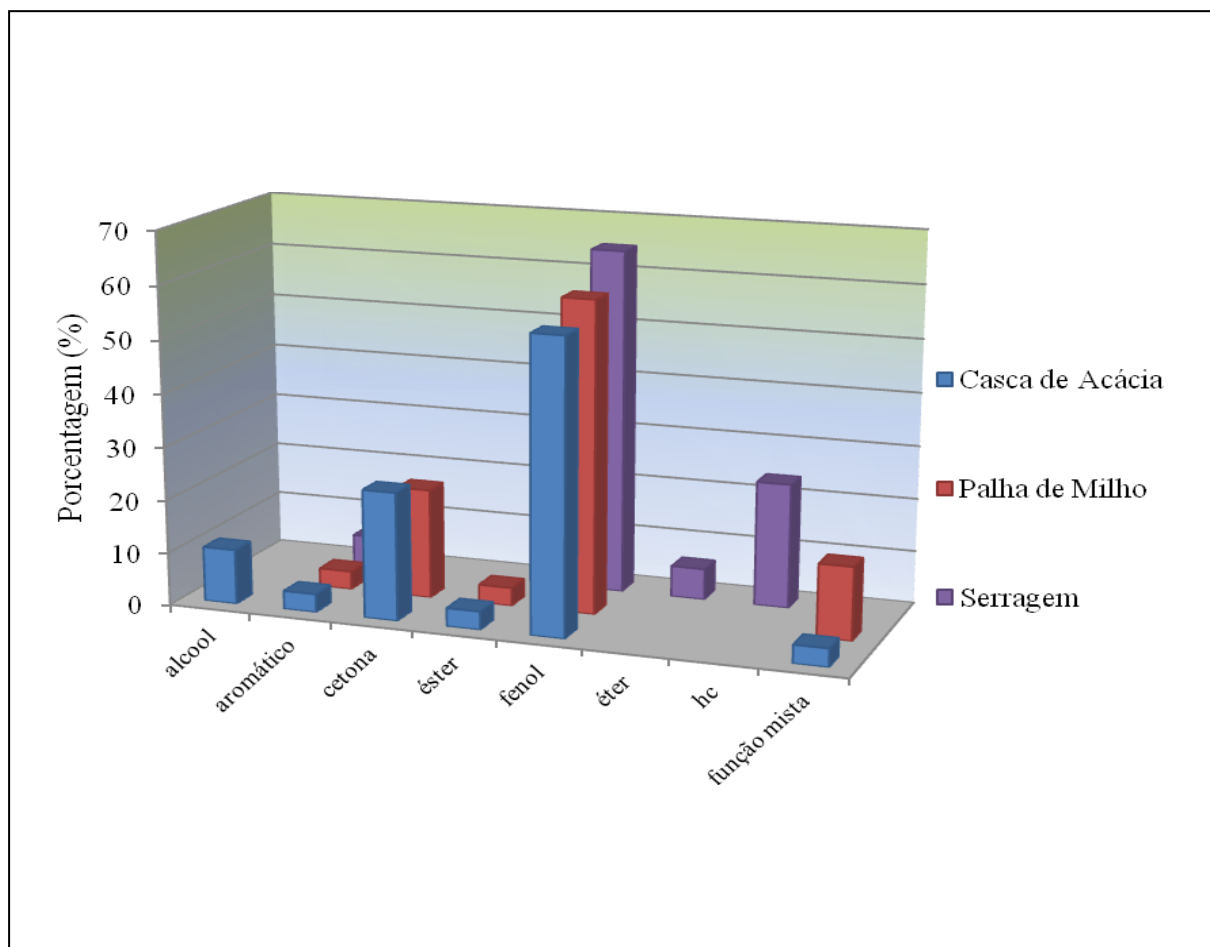
Os maiores rendimentos obtidos foram aqueles da pirólise de palha de milho (42%) e de serragem de eucalipto (22%). Segundo a literatura científica, os valores de rendimento para materiais lignocelulósicos são de 60 a 95%, sendo este rendimento dependente das características da matéria-prima e também do design do reator de pirólise e suas condições de operação.<sup>30</sup> Tendo em vista que o principal objetivo deste trabalho foi a caracterização qualitativa dos componentes dos bio-óleos obtidos de bagaço de casca de acácia e de palha de milho, não houve preocupação em otimização dos rendimentos no que tange ao emprego de condições otimizadas no processo de pirólise. As condições experimentais empregadas estão baseadas em planejamento experimental realizado anteriormente neste grupo de pesquisa, através do emprego de outro material lignocelulósico.<sup>48</sup> Explicações plausíveis para os baixos rendimentos encontram-se, portanto, na ausência de otimização do processo de pirólise para os resíduos específicos que foram utilizados nesta investigação. Entretanto, a menor eficiência da pirólise em nada prejudica os resultados qualitativos obtidos.

A **Figura 8** mostra a comparação entre os rendimentos de bio-óleo bruto em base seca das diferentes biomassas estudadas. A casca de acácia esgotada e a serragem, dentre os resíduos lignocelulósicos, apresentaram os menores rendimentos de bio-óleo. Uma justificativa a esse fato é que as cascas apresentam alto conteúdo de lignina, que tem a tendência de produzir um baixo rendimento de líquido.<sup>30</sup>



**Figura 8.** Gráfico comparativo do rendimento de bio-óleo obtido a partir das biomassas de palha de milho, bagaço de casca de acácia e serragem de eucalipto (m/m, base seca).

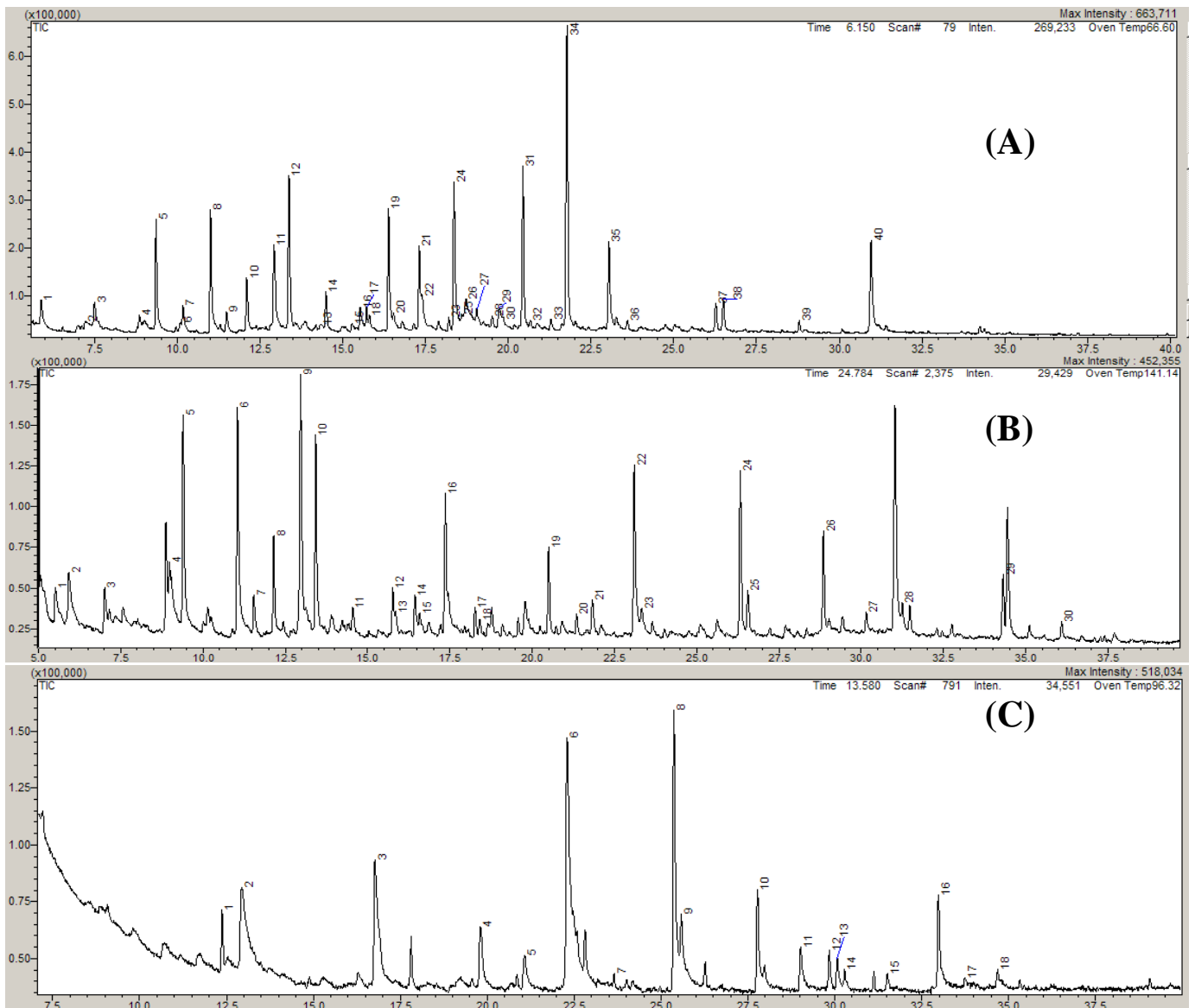
A **Figura 9** apresenta uma comparação entre os quatro tipos de bio-óleos, de acordo com o percentual de área cromatográfica de compostos de várias classes químicas.



**Figura 9.** Porcentagem de área cromatográfica relativa aos picos cromatográficos de diferentes grupos químicos nos bio-óleos de palha de milho, casca de acácia e serragem de eucalipto.

Os constituintes dos bio-óleos estudados foram tentativamente identificados por cromatografia gasosa monodimensional com detector espectrométrico de massas. A **Figura 10** mostra os cromatogramas obtidos para os bio-óleos de palha de milho, bagaço de casca da acácia e serragem de eucalipto e a **Tabela 3** apresenta os compostos tentativamente identificados nestes bio-óleos.

Os bio-óleos obtidos da palha de milho e casca de acácia apresentam majoritariamente fenóis em sua composição, assim como ocorre com a serragem de eucalipto, o que já era esperado, dados os relatos da literatura científica, que mostram resultados de conversões térmicas de materiais lignocelulósicos.<sup>50,51</sup>



**Figura 10.** Cromatogramas dos bio-óleos obtidos por pirólise das biomassas (A) palha de milho, (B) bagaço de casca de acácia e (C) serragem.



**Tabela 3.** Compostos tentativamente identificados nos bio-óleos obtidos de pirólise das biomassas de palha de milho e bagaço de casca de acácia.

| t <sub>R</sub><br>(min) | Área<br>%    | Palha de Milho                  | t <sub>R</sub><br>(min) | Área<br>%    | Bagaço de<br>Casca de Acácia              | t <sub>R</sub><br>(min) | Área<br>%    | Serragem de<br>Eucalipto        |
|-------------------------|--------------|---------------------------------|-------------------------|--------------|---|-------------------------|--------------|---------------------------------|
| 7,20                    | 0,66         | Tetrahydro-<br>furanona         | 5,51                    | 1,29         | Furfurálcool                              | 8,83                    | 0,84         | Fenol                           |
| 7,49                    | 1,09         | Hidróxi-<br>ciclopentenona      | 5,92                    | 1,93         | Acetóxiacetona                            | 12,94                   | <b>5,79</b>  | <b>Guaiacol</b>                 |
| 9,35                    | <b>5,13</b>  | <b>Fenol</b>                    | 7,01                    | 1,33         | C1-ciclopentenona                         | 16,77                   | <b>10,43</b> | <b>Cresol</b>                   |
| 10,16                   | 1,44         | Difenilhidantoina               | 8,98                    | 1,69         | Butenol                                   | 19,81                   | 3,83         | C2-guaiacol                     |
| 11,00                   | <b>5,75</b>  | C1-hidróxi-<br>ciclopentenona   | 9,40                    | <b>6,54</b>  | <b>Fenol</b>                              | 21,07                   | <b>8,39</b>  | <b>Eugenol</b>                  |
| 11,48                   | 0,92         | C2-<br>ciclopentenona           | 11,05                   | <b>7,30</b>  | C1-hidróxi-<br>ciclopentenona             | 22,30                   | <b>19,03</b> | <b>Siringol</b>                 |
| 12,09                   | <b>7,59</b>  | <b>Cresol</b>                   | 11,54                   | 1,20         | C2-ciclopentenona                         | 22,58                   | 2,76         | C4-ciclohexano                  |
| 13,37                   | <b>6,91</b>  | <b>Guaiacol</b>                 | 12,96                   | <b>12,44</b> | <b>Cresol</b>                             | 23,65                   | 0,35         | C1-deceno                       |
| 14,31                   | 0,4          | Maltol                          | 13,42                   | <b>6,10</b>  | <b>Guaiacol</b>                           | 25,37                   | <b>13,59</b> | <b>Trimetóxi-benzeno</b>        |
| 14,49                   | 1,81         | C2-hidróxi-<br>ciclopentenona   | 14,55                   | 0,85         | C2-hidróxi-<br>ciclopentenona             | 27,78                   | 4,76         | Diidróxi-metóxi-<br>acetofenona |
| 15,27                   | 0,6          | C2-Fenol                        | 15,77                   | 1,66         | Xilenol                                   | 29,02                   | 1,96         | C1-<br>dimetoxibenzaldeído      |
| 15,52                   | 1,41         | C1-diidro-<br>diidróxi-piranona | 16,44                   | 1,37         | C2-fenol                                  | 30,07                   | 8,99         | Metóxi-eugenol                  |
| 15,72                   | 1,40         | Xilenol                         | 17,36                   | 4,31         | Metóxi-cresol                             | 33,73                   | 0,62         | Acetosiringona                  |
| 16,38                   | <b>6,02</b>  | <b>C2-Fenol</b>                 | 18,26                   | 1,06         | dianidro- $\alpha$ -D-<br>glucopiranosose | 34,68                   | 0,52         | Desaspidinol                    |
| 17,31                   | 4,70         | Metóxi-cresol                   | 18,41                   | 0,50         | C2-benzofurano                            | 54,82                   | 0,19         | C4-nonano                       |
| 18,35                   | 8,07         | Dihidro-<br>benzofurano         | 20,50                   | 2,71         | C2-guaiacol                               | 55,93                   | 0,49         | Octadecano                      |
| 19,05                   | 0,63         | C2-cresol                       | 21,83                   | 2,69         | Eugenol                                   |                         |              |                                 |
| 20,44                   | <b>7,85</b>  | <b>C2-guaiacol</b>              | 23,10                   | <b>6,29</b>  | <b>Siringol</b>                           |                         |              |                                 |
| 20,67                   | 0,25         | Indanona                        | 26,33                   | <b>5,30</b>  | <b>C1-siringol</b>                        |                         |              |                                 |
| 21,77                   | <b>14,56</b> | <b>Eugenol</b>                  | 28,85                   | 2,90         | Diidróxi-metóxi-<br>acetofenona           |                         |              |                                 |
| 23,04                   | 4,92         | Dimetóxi-fenol                  | 30,16                   | 0,62         | C1-<br>dimetoxibenzaldeído                |                         |              |                                 |
| 23,60                   | 0,34         | C3-metóxi-fenol                 | 31,25                   | 1,27         | Metóxi-eugenol                            |                         |              |                                 |
| 26,27                   | 1,27         | Trimetóxi-benzeno               | 34,31                   | 1,96         | Metóxi-eugenol<br>(isômero)               |                         |              |                                 |
| 26,50                   | 1,46         | Isoeugenol                      | 36,09                   | 0,36         | Desaspidinol                              |                         |              |                                 |

O componente principal dos bio-óleos de palha de milho, bagaço de casca de acácia e serragem de eucalipto são eugenol (14,6%), cresol (9,6%) e siringol (19,0%), respectivamente. Além disso, quatro dos cinco compostos majoritários de cada um destes condensados também são fenóis (vide **Tabela 3**). Importante salientar que a identificação tentativa destes compostos deve ser posteriormente confirmada pelo uso de índices de retenção ou do uso de reagentes padrão. Entretanto, a grande semelhança entre os espectros de massas dos compostos dos bio-óleos e aqueles da biblioteca Wiley de espectros de massas permite que se façam considerações preliminares sobre a identidade destes componentes e seus possíveis usos. Os alcatrões de eucalipto são utilizados para formulações adesivas (resinas fenólicas) para madeira e apresentam pelo menos 50% do composto siringol, bem como seus derivados, além de outros compostos fenólicos. A substituição de fenol por alcatrões se mostrou eficiente, reduzindo em 50% o tempo necessário para a síntese do adesivo.<sup>52,53</sup> Tendo em vista, o percentual alto de compostos fenólicos dos bio-óleos também de palha de milho e bagaço de casca de acácia, é lógico supor que tais materiais também possam ser empregados com sucesso na produção de adesivos.

O siringol e seus derivados, juntamente com o guaiacol, são produtos empregados também no processo de defumação de alimentos. Neste caso, o principal responsável pelo aroma do alimento defumado é o siringol e o guaiacol contribui primordialmente para o sabor.<sup>35</sup>

O bio-óleo de palha de milho apresentou como composto majoritário o eugenol (14%), também presente em café, canela, cravo, mirra e em alguns tipos de vinho, sendo responsável pelo odor característico do cravo. O eugenol apresenta propriedades anti-sépticas, bactericidas e anestésicas, sendo empregado em tratamentos dentários.<sup>57,58</sup> Há estudos sobre a síntese de copolímeros que apresentam eugenol em sua cadeia e suas propriedades antimicrobianas para uso odontológico.<sup>55</sup>

Os taninos que foram extraídos da casca de acácia são polifenóis obtidos por extração sólido-líquido, mas os fenóis obtidos a partir da pirólise são de massa molecular menor e possivelmente provêm da decomposição de lignina.<sup>30</sup> O composto majoritário encontrado é o cresol (9,6%), que é utilizado na indústria de produtos químicos, para produzir uma mistura de fenóis utilizada na diluição de esmaltes eletroisolantes, empregados na cobertura de fios de cobre.<sup>56</sup>

Na aplicação como combustível, o bio-óleo tem um mercado potencialmente expressivo, do ponto de vista das aplicações em sistemas de geração de energia elétrica, onde existe a possibilidade de substituição de derivados de petróleo (diesel e óleo combustível). O consumo brasileiro de diesel para geração termelétrica é de 2 milhões de m<sup>3</sup> por ano e de óleo combustível também de 2 milhões de m<sup>3</sup> por ano, segundo dados do BEN (Balanço Energético Nacional do Ministério de Minas e Energia).<sup>54</sup>

#### 4.1. AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE GANHOS COM PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO

Estudo publicado em 2002 por Gómez e colaboradores<sup>60</sup> apresenta uma avaliação técnico-econômica da pirólise rápida de biomassa em um reator de leito fluidizado. A escolha da tecnologia de leito fluidizado por parte de várias empresas em diversos lugares do mundo se deve a sua versatilidade e custos atrativos de implantação.<sup>61</sup> A análise econômica realizada em planta piloto de pirólise rápida em leito fluidizado com processamento em média de 200 kg/h de biomassa, teve um custo inicial de aproximadamente R\$ 130.701,00 para construção da planta, considerando instalações elétricas, dosador de biomassa, condensador de gases, tanque de armazenamento de bio-óleo, entre outros equipamentos. Os custos mensais fixos foram de aproximadamente R\$ 5.190,00, considerando gastos como salários, aluguel, luz, telefone, fretes, entre outros. Além do custo fixo mensal, foram considerados os custos variáveis de cada mês. O lucro líquido médio para um ano de processamento de biomassa foi de R\$ 22.725,00.

O reator empregado neste trabalho é diferente daqueles propostos para escala piloto e industrial, mas fornece base de resultados em escala laboratorial, no que tange à composição dos compostos presentes no bio-óleo. Neste caso, serve como ponto de partida para as considerações referentes a ganhos em escala piloto ou industrial.

Tendo em vista o estudo já realizado anteriormente pelos pesquisadores da Unicamp, pode-se supor que uma planta de pirólise na mesma escala poderia ser empregada com lucro para a queima de resíduos de palha de milho e casca de acácia. Entretanto, este trabalho não se propõe a uma análise detalhada desta questão econômica, mas somente a algumas considerações gerais sobre o assunto, tendo em vista que o assunto é complexo e exige um maior detalhamento do local onde a planta será instalada, questões de logística, escala, etc.

Segundo Pimenta e colaboradores, a substituição de fenol por alcatrões de alto teor fenólico (mais de 50%) se mostrou eficiente, reduzindo em 50% o tempo necessário para a síntese de adesivos.<sup>52,53</sup> Um exemplo disto são os alcatrões de eucalipto utilizados para formulações adesivas (resinas fenólicas) para madeira, os quais apresentam pelo menos 50% do composto siringol, bem como seus derivados, além de outros compostos fenólicos. Assim, a fração fenólica do bio-óleo pode substituir o fenol petroquímico em até 50% em massa. De acordo com Gómez e colaboradores<sup>60</sup> o preço do fenol é de aproximadamente R\$ 1000,00 a tonelada. A variação do rendimento de bio-óleo pode variar entre 40 e 75%, em relação à biomassa seca. No caso deste trabalho, os rendimentos obtidos foram da ordem de 42% para palha de milho, em condições não otimizadas de operação. Espera-se que, otimizando-se as condições operacionais e alterando-se a escala para nível piloto ou industrial, seja possível obter rendimentos maiores e mais próximos do reportado na literatura como rendimento máximo (75%). Considerando-se que em um mês fosse processada 2 toneladas de biomassa seca, a massa de bio-óleo

obtida ao final do processo seria de 840 kg. Supondo-se que o bio-óleo obtido no processo fosse majoritariamente composto de compostos fenólicos, ter-se-ia R\$ 840,00/mês por este produto, de acordo com as fontes de literatura consultadas. O valor de 2 toneladas de biomassa por mês tem por base a produção de palha de milho da empresa Oderich. Neste caso, supõe-se que a disponibilidade de biomassa será ainda maior, pois não foram avaliados os montantes de palhicho e de sabugo gerados pela empresa, os quais serão considerados em uma próxima etapa da pesquisa realizada por este grupo.

O consumo brasileiro anual é de 60 mil toneladas de fenol para produção de resinas fenólicas (R\$ 60.000,00). Considerando-se a substituição de 50% do fenol (em volume) pelo bio-óleo, cerca de 30 mil toneladas de bio-óleo (R\$ 30.000,00) seriam necessárias anualmente para suprir este setor da indústria química de resinas sintéticas.<sup>54</sup>

Os comentários acima não representam uma avaliação rigorosa das possibilidades de implementação de processo de pirólise de biomassa lignocelulósica, mas são considerações preliminares para a sua realização futura. Em projeto já em andamento, será realizado um levantamento de outros produtos provenientes da pirólise, para que seja feita uma estimativa de seus preços, quantidade produzida, quantidades importada e exportada. Tais dados estão sendo levantados através da Federação das Indústrias do Estado do Rio Grande do Sul.

Outros aspectos também devem ser considerados nesta avaliação, como por exemplo, os ganhos ambientais e sociais. A reutilização de resíduos que não encontram usos nobres ou cujo destino é o aterro sanitário representa um ganho ambiental para as empresas e para a sociedade como um todo. Além disso, a pirólise de biomassa de 2ª geração pode ser realizada pela empresa geradora do resíduo ou mesmo por outra empresa, de forma a fomentar esta atividade econômica e também a criação de novos postos de trabalho. Aspectos como estes são de difícil mensuração em uma avaliação preliminar, mas certamente são de extrema importância para a sociedade.

## 5. CONCLUSÕES

A identificação tentativa preliminar de compostos dos bio-óleos de palha de milho e de bagaço de casca de acácia negra mostrou que estes condensados pirolíticos têm grande potencial de aplicação para fabricação de resinas fenólicas e também para uso na indústria alimentícia, nos processos de defumação (aromatizantes), visto que os compostos majoritários encontrados em ambos os bio-óleos foram majoritariamente fenóis. O uso já conhecido do bio-óleo de serragem de madeira para a fabricação de adesivos e a semelhança entre as principais classes químicas destes pirolisados (serragem, bagaço de casca de acácia negra e palha de milho) corroboram com esta hipótese.

O fato de a classe dos compostos fenólicos se apresentar como majoritária nos bio-óleos estudados e também no pirolisado da serragem de eucalipto sugere que a mistura de resíduos é uma possibilidade, nos casos em que as empresas se situem em locais próximos ou nos casos em que uma só indústria produza vários resíduos, cujos pirolisados tenham composições semelhantes. Sendo assim, este estudo abre perspectivas para o emprego de vários resíduos lignocelulósicos distintos, simultaneamente ou de forma isolada, para produção de compostos ou misturas de compostos de maior valor agregado, como é do caso das resinas fenólicas.

## **6. TRABALHOS FUTUROS**

Os compostos dos bio-óleos de palha de milho e casca de acácia negra serão tentativamente identificados através do uso de índices de retenção, bem como serão submetidos à identificação positiva através de co-injeção de padrões, para uma melhor caracterização destes condensados. A técnica de cromatografia gasosa bidimensional abrangente será empregada para melhor elucidação da composição destes bio-óleos. Bio-óleo de serragem de eucalipto, obtido através de processo industrial de pirólise com leito fluidizado será estudado em termos de composição química e naquilo que tange a sua possível comercialização. Bio-óleos de outros resíduos agro-industriais (cascas de frutas, tortas de processos, etc) também serão avaliados, a fim de verificar a possibilidade de uso destes materiais para produção de compostos químicos ou de misturas de compostos químicos de maior valor agregado.

O uso de uma mistura de resíduos industriais do tipo palha de milho, casca de frutas, entre outros será também investigado, já que os resíduos de empresas que trabalham com vários insumos agrícolas são produzidos em um mesmo local e podem ser, eventualmente, direcionados para produção de compostos semelhantes, com vantagens econômicas e ambientais.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Goldemberg, J.; Quím. Nova, Biomassa e energia, **2009**, 32, 582.
2. Cortez, L. A. B.; Lora, E. S.; Biomassa para energia, Editora da Unicamp, Campinas, **2006**.;
3. <http://ctcanavieira.com.br>, acessado em agosto de **2010**.;
4. Ripoli, T.C.C.; Ripoli, M.L.C., Biomassa de cana-de-açúcar: colheita, energia e ambiente. Piracicaba, **2004**.;
5. Ripoli, M.L.C.; Gamero, C.A.; Energ. Agric. Palhiço de Cana-de-açúcar: Ensaio Padronizado de recolhimento por enfardamento cilíndrico, **2007**, 22, 75.;
6. 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, 546.)
7. Galembeck, F.; Barbosa, C.A.S.; de Sousa, R.A.; Quím. Nova, **2009**, 32, 572.
8. Brás, A.M.; Miranda, F.; Hipólito, L.; Dias, L.S.; Revista O Minho, a Terra e o Homem, **2006**, 51, p 23-30.
9. Technical, Environmental and Economic Feasibility of Bio-oil in New-Hampshire's North Country, UNH Bio-oil Team Report (Final Report submitted to NH IRC), August **2002**.([www.unh.edu/p2/biooil/bounhif.pdf](http://www.unh.edu/p2/biooil/bounhif.pdf)).
10. Perez, M. G.; Das, K. C.; Adams, T. T.; Capítulo 26: Conversão Termoquímica de Biomassa em Biorefinarias, Livro: Conversão Termoquímica de Biomassa em Biorefinarias: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas, Embrapa Amazonia Ocidental, **2009**.
11. Site Revista Opiniões:<http://www.revistaopinioes.com.br/cp/materia.php?id=239>
12. Meier, D.; Faix, O.; State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic material – a review, Bioresource Technology, **1997**, 68, 71-77.
13. Couto, G.M.; dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, Brasil, **2009**.
14. Cortez, L.A.B.; Rocha, J.D.; Pérez, J.M.M.; "Energia na Indústria de Açúcar e Álcool" – UNIFEI, UNICAMP, **2004**, p 1-22.
15. Santos, F.; Curvelo, A.A.S.; Polímeros: Ciência e Tecnologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, **1999**.
16. Mesa, J.M.; Rocha, J.D.; Olivares, E.; Barboza, L.A.; Brossard, L.E.; Junior, L.E. B.; Revista Analytica, **2003**, 4, 32.
17. Site empresa Pelletstar, Portugal: <http://www.pelletstar.com/?pID=34&selID=34|45>
18. Amen-Chen, C.; Pakdel, H.; Roy, C.; Production of monomeric phenol by thermochemical conversion of biomass: a review, Biosource Technology, **2001**, 79, 277-299.

19. Duman, G.; Ucar, S.; Stahl, R.; Yanik, J.; The slow and fast pyrolysis of cherry seed, *Bioresource Technology*, **2011**, 102, 1869-1878.
20. Site Noticias Agrícolas:  
<http://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/sucroenergetico/97713-em-sao-paulo--setor-sucroalcooleiro-fecha-mais-de-2-mil-postos-de-trabalho.html>
21. Empresa BTG-BTL:  
<http://www.btg-btl.com/index.php?id=73&rid=44&r=oilapplication>
22. USI Biorefinarias: <http://usibiorefinarias.com/view/636/o-que-e-biorefinaria/>
23. Biomass Program – Sustainable Fuels, Chemicals, Materials, and Power; U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, **2003**.
24. Bridgwater, A. V.; Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1999**, 51, 3-22.
25. Lora, E. S.; Coral, D. O.; Rocha, M. H.; Rotas termoquímica e bioquímica para biocombustíveis: estado-da-arte, oportunidades e desafios para o Brasil, **2008**.
26. Garcia-Perez, M.; Capítulo 7: Biomass Pyrolysis and Bio-Oil Refineries, do Livro: *Introductory book to Bio-Systems Engineering*, McGraw-Hill Publisher, USA, **2010**.
27. Bridgwater, A. V.; Renewable fuels and chemical by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal*, **2003**, 91, 87-102.
28. Santos, D.; Gulyutlu, I.; Cabrita, I.; *Materiais e Energia. Conversão termoquímica de combustíveis*, **2010**, *Corros. Prot. Mater*, 29.
29. J. Stringer, *Materials Research*, **2004**, 7,1,1.
30. Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H.; Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy & Fuels*, **2006**, 20, 848-889.
31. Rocha, J. D.; Pérez, J. M. M.; Cortez, L. A. B.; Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa, Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool”, **2004**.
32. Chiaramonti, D.; Bonini, M.; Fratini, E.; Tondi, G.; Bridgwater, A. V.; Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines – Part I; emulsion production, *Biomass & Energy*, **2003**, 25, 85-99.
33. Bridgwater, A. V.; Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, **1999**, 51, 3-22.
34. Qi, Z.; Jie, C.; Tiejun, W.; Ying, X.; Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Conversion & Management*, **2007**, 48, 87-92.
35. Empresa PyTec: [http://www.pytecsite.de/pytec\\_port/index.htm](http://www.pytecsite.de/pytec_port/index.htm)
36. Site empresa CarbonScape:



- <http://carbonscape.com/applications/bio-oil-and-fine-chemicals/>
37. Site da empresa Dynamotive: <http://www.dynamotive.com/about/>
38. Site da empresa Ensyn: <http://www.ensyn.com/about-ensyn/overview/>
39. Pérez, J. M. M.; Cortez, L. A. B.; Gómez, E. O.; Rocha, J. D.; González, L. E. B.; Nunhes, J. R.; Tecnologia de leito fluidizado para pirólise rápida de biomassa vegetal, FEAGRI-UNICAMP.
40. Piskorz, J.; Scott, D. S.; Radlien, D. Composition of oils obtained by fast pyrolysis of different woods, *Pyrolysis Oils from Biomass Producing Analyzing and Upgrading*, American Chemical Society, **1988**, 167-178.
41. Garcia-Pérez, M.; Chaala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Rodrigue, D.; Roy, C.; Multiphase Structure of Bio-oils. *Energy & Fuels*, 20, 364-375, **2006**.
42. Pizzi, A.; *Wood adhesives: chemistry and technology*. New York: Marcell Dekker, 198.
43. Comunicação oral com o Engenheiro Tiago Portz, Tanac.
44. Site Revista Educação Ambiental:  
<http://www.revistaea.org/artigo.php?idartigo=905&class=02>
45. Fernandes, F.; Silva, S. M. C. P.; Manual prático para a compostagem de biosólidos; PROSAB, UEL.
46. Almeida, S. R.; Tese de Mestrado: Pirólise Rápida de Casca de Arroz: Estudo de Parâmetros e Caracterização de Produtos, PGCIMAT, UFRGS, **2010**.
47. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R., *Fundamentos de Química Analítica*, 8ª ed., Editora Thomson, **2006**.
48. Faccini, C. S.; Vecchia, I. D.; Camarão, E. B.; Lima, N.; Zini, C.A.; Caracterização de bio-óleo obtido de resíduo de processo kraft utilizando cromatografia gasosa e monodimensional e bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas, *Revista O Papel*, ABTCP, **2011**.
49. Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, Editora LTC, 6ª ed.
50. Amen-Chen, C.; Pakdel, H.; Roy, C.; Production of monomeric phenol by thermochemical conversion of biomass: a review, *Biosource Technology*, **2001**, 79, 277-299.
51. Kang, S.; Li, X.; Fan, J.; Chang, J.; Classified Separation of Lignin Hydrothermal Liquefied Products, *I&EC Research*, ACS, **2011**.
52. Pimenta, A. S.; Vital, B. R.; Alcatrão ou creosoto de eucalipto na produção de adesivos fenólicos para colagem de madeira, *Química Nova*, **1997**, 20, 365-371.
53. Mori, F. A.; Vital, B. R.; Pimenta, A. S.; Trugilho, P. F.; Jahm, G. N.; Lucia, R. M. D.; Análise cinética da cura de adesivos de taninos das cascas de três espécies de Eucalyptus por

- calorimetria diferencial exploratória (DSC), Sociedade de Investigações Florestais, **2002**, 26, 493-497.
54. Site da empresa Bioware: <http://www.bioware.com.br/pt/conteudos/27/carbonizacao-e-pirolise.aspx>
55. Tangerino, L. M. B.; Estudo das propriedades antimicrobianas de copolímeros derivados do eugenol, UFI, Itajubá, **2006**.
56. Site da empresa São Marco:  
[http://www.saomarco.com.br/site/produtos\\_quimicos.asp?qid=5&pid=27](http://www.saomarco.com.br/site/produtos_quimicos.asp?qid=5&pid=27)
57. Nascimento, P. M.; Tese de mestrado: Estudo da composição química, atividade antioxidante potencial, em diferentes graus de torrefação e análise comparativa com café arábica, UFU, MG, **2006**.
58. Coutinho, P.; Rocha, S.; Coimbra, A.; Efeito do tratamento com enzimas libertadoras de aroma na qualidade dos vinhos brancos da região da bairrada: Maria Gomes e Bical, 6º Encontro de Química de Alimentos, Universidade de Aveiro, Lisboa.
59. Site Assoc. Bras. Das Indústrias do Milho: <http://www.abimilho.com.br/>
60. González, L. E. B.; Cortez, L. A. B.; Pérez, J. M. M.; Rocha, J. D.; Gómez, E. O.; NIPE, UNICAMP; IV Enc. Energ. Meio Rural 2002. Avaliação preliminar técnico-econômica da pirólise rápida de biomassa.
61. Bridgwater AV.; Towards the 'bio-refinery' fast pyrolysis of biomass. Renewable Energy World, JamesxJames Editores, Londres, **2001**, 4, 66-83.