



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

RAFAEL FARIAS RABELO

**PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO TERMOQUÍMICA DOS CACHOS SEM
FRUTOS DE DENDÊ (*Elaeis guineensis*, Jacq.)**

BELÉM/PA

2016



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

RAFAEL FARIAS RABELO

**PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO TERMOQUÍMICA DOS CACHOS SEM
FRUTOS DE DENDÊ (*Elaeis guineensis*, Jacq.)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Pará, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Luiz de Ferreira França

BELÉM/PA

2016

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

Rabelo, Rafael Farias, 1984-

Processo de transformação termoquímica dos cachos
sem frutos de dendê (*elaeis guineensis*, jacq.) / Rafael
Farias Rabelo. - 2016.

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

1. Biomassa. 2. Resíduos industriais. 3.
Dendê- Indústria. 4. Termoquímica. I. Título.

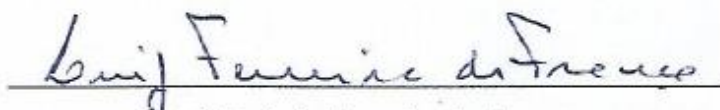
CDD 22. ed. 662.88

RAFAEL FARIAS RABELO

PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO TERMOQUÍMICA DOS CACHOS SEM
FRUTOS DE DENDÊ (*Elaeis guineensis*, Jacq.)

DATA DA AVALIAÇÃO: 12 / 05 / 2016
CONCEITO: APROVADO

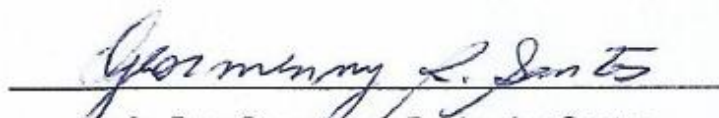
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Manoel Fernandes Martins Nogueira
(PPGEM/ITEC/UFPA - Membro)



Profa. Dra. Geormenny Rocha dos Santos
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Membro)

Dedico esse trabalho a Deus que sempre me serve de inspiração, aos meus pais, Paulo Paiva Rabelo e Florisnete Farias Rabelo por todo apoio e incentivo e ao nosso querido país, Brasil, por ter me proporcionado educação pública de qualidade em todas as etapas de minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e oportunidades.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, **Professor Dr. Luiz Ferreira de França**, pela oportunidade de me apresentar a operação de processamento térmico e permitir que esse trabalho fosse realizado. Agradeço pela paciência e apoio, pelas instruções, conselhos e sugestões ao longo destes dois anos e por contribuir para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao **CNPq**, pela bolsa de mestrado que possibilitou a execução do presente trabalho.

Ao **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ)**, que me proporcionou conhecimento e oportunidade.

A minha mãe **Florisnete Rabelo**, por proporcionar oportunidades em minha vida, pelas cobranças, incentivos e modelo de ser humano, que me fizeram ter uma visão mais crítica da vida. Obrigado minha mãe.

A minha namorada **Luiza Feio**, pelo incentivo e companheirismo, que me fazem sempre querer evoluir a cada dia, obrigado meu amor.

Aos professores: **Dr. Manoel Fernandes Martins Nogueira e Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves**, por aceitarem o convite como membros desta banca. Os quais contribuíram com sugestões para correção deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório, em especial aos amigos **Orildo Santos e Brenda Honorato**, que contribuíram física e mentalmente para a realização desse trabalho.

A todos que me ajudaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

“A menos que modifiquemos à nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.”

Albert Einstein

RESUMO

O processamento térmico de biomassa é uma operação importante para agregar valor aos resíduos gerados pelas indústrias de dendê. O objetivo deste trabalho foi acompanhar a influência da temperatura (400, 500, 600 e 700°C) e do tamanho das partículas no processamento térmico de cachos sem frutos (CSF) de palma. Utilizou-se um equipamento para processamento térmico contendo um reator de $4,4 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, com possibilidade de recuperação de produtos sólidos e líquidos. As matérias primas utilizadas eram constituídas de frações do CSF com granulometrias variadas (amostra inteira (sem peneiramento), fração grossa (retida em peneira de 28 mesh), fração média (retida em peneira de 60 mesh) e fração fina (retida no fundo da peneira)), que foram devidamente caracterizadas através de análise imediata, composição lignocelulósica, termogravimétrica e poder calorífico superior. Nos produtos sólidos foi feita a análise imediata e poder calorífico superior e nos produtos líquidos foram realizadas as medidas de poder calorífico superior, densidade, viscosidade cinemática e pH. O rendimento máximo de sólido ocorreu a 400°C, o de produto gasoso a 700°C e o de líquido apresentou valores equivalentes nas temperaturas de 400, 500 e 600°C. As matérias-primas utilizadas apresentaram em sua composição lignocelulósica valores que variaram de 45 a 53% de celulose, 17 a 23% de hemicelulose e 30 a 40% de lignina. A análise termogravimétrica mostrou maiores porcentagens de degradação na temperatura de 300°C, indicando maior perda de massa relativa à celulose. Produto sólido apresentou maiores teores de carbono fixo e menores teores de voláteis a 600 e 700°C, apresentou também ganhos significativos quanto ao poder calorífico, de 40,57 a 55,04% para amostra inteira, de 56,74 a 70,12% para fração grossa, de 44,22 a 54,25% para fração média e de 32,77 a 45,52% para fração fina. Produto líquido também apresentou ganhos significativos quanto ao poder calorífico, de 56,48 a 68,59% para amostra inteira, de 71,69 a 85,00% para fração grossa, de 54,76 a 66,28% para fração média e de 46,42 a 63,31% para fração fina. Valores de densidade, viscosidade cinemática e pH diminuíram com a redução granulométrica de CSF.

Palavras-chave: Processamento Térmico. Biocombustível. Resíduo Florestal.

ABSTRACT

The biomass thermal processing is an important operation to add value to the generated waste by palm oil industries. The objective of this work was to monitor the temperature influence (400, 500, 600 and 700°C) and the particle size in the thermal processing of palm fruit bunches without (PFB). It was used an apparatus for thermal processing containing a $4,4 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ reactor, with possible recovery of solid and liquid products. The raw materials used were composed with PFB fractions of different particle size (entire sample (without screening), coarse fraction (retained on a 28 mesh sieve), mean fraction (retained on 60 mesh sieve) and fine fraction (retained in the sieve bottom)), which were properly characterized by immediate analysis, lignocellulosic composition, thermogravimetric and higher calorific power. In the solid products, it was made immediate analysis and higher calorific power value, on the other hand, in the liquid products, it was measured the higher calorific power, the density, the kinetic viscosity and the pH values. The solid maximum efficiency occurred at 400°C temperature, the gaseous product at 700°C temperature and the liquid had equivalent values at temperatures of 400, 500 and 600°C. The experiments raw materials showed lignocellulosic values between 45 to 53% of cellulose, 17 to 23% of hemicellulose and 30 to 40% of lignin in their composition. The thermogravimetric analysis showed higher degradation percentages at 300°C temperature, indicating a higher weight loss relative to the cellulose. The solid product showed higher percentages of fixed carbon and lower volatile percentages at 600 and 700 °C temperatures, also showed significant gains on the calorific power value, the results varied from 40.57 to 55.04% for the entire sample, from 56.74 to 70.12 % for coarse fraction, from 44.22 to 54.25% for mean fraction and 32.77 to 45.52% for fine fraction. The liquid product also showed significant gains in the calorific power value, the results varied from 56.48 to 68.59% for the entire sample, from 71.69 to 85.00% for coarse fraction, from 54.76 to 66.28% for mean fraction and 46.42 to 63.31% for fine fraction. Density values, kinematic viscosity and pH decreased with particle size reduction of PFB.

Keywords: Thermal Processing. Biofuel. Forest Residue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Migração do cultivo de dendê	4
Figura 2 - Gráfico de produção de óleo de palma no Brasil	8
Figura 3 - Gráfico de importação de óleo de palma no Brasil	9
Figura 4 - Estrutura de lignina, celulose e hemicelulose da biomassa	13
Figura 5 - Sistema de processamento térmico	21
Figura 6a - Cacho Dendê	23
Figura 6b - Cachos sem frutos	23
Figura 7a - Cacho moído integral	23
Figura 7b - Cacho moído-28 mesh	23
Figura 7c - Cacho moído-60 mesh	23
Figura 7d - Cacho moído-fundo	23
Figura 8 - Equipamento utilizado no processamento térmico	29
Figura 9 - Reator utilizado no processamento térmico	30
Figura 10 - Curvas de aquecimento do processo	38
Figura 11 - Resultado ATG/DTG da amostra inteira	40
Figura 12 - Resultado ATG/DTG da fração grossa	41
Figura 13 - Resultado ATG/DTG da fração média	42
Figura 14 - Resultado ATG/DTG da fração fina	43
Figura 15 - Processamento Térmico da amostra inteira	46
Figura 16 - Processamento Térmico da fração grossa	48
Figura 17 - Processamento Térmico da fração média	49
Figura 18 - Processamento Térmico da fração fina	50
Figura 19 - Comportamento Produto Sólido	51
Figura 20 - Comportamento Produto Líquido	52
Figura 21 - Comportamento Produto Gasoso	53
Figura 22a - Amostra inteira	55
Figura 22b - Fração grossa	55
Figura 22c - Fração média	55
Figura 22d - Fração fina	55
Figura 23 - Comportamento análise imediata produto sólido	59
Figura 24a - Produto Líquido da amostra inteira	62

Figura 24b - Produto Líquido da fração grossa	62
Figura 24c - Produto Líquido da fração média	62
Figura 24d - Produto Líquido da fração fina	62

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Principais países produtores de óleo de dendê	7
Tabela 2 - Análise imediata, composição lignocelulósica e poder calorífico de CSF encontrados na literatura	11
Tabela 3 - Resultados da análise imediata das matérias-primas	34
Tabela 4 - Composição lignocelulósica das matérias primas	36
Tabela 5 - Resultados poder calorífico das matérias primas	39
Tabela 6 - Resultados do processamento térmico da amostra inteira	45
Tabela 7 - Resultados do processamento térmico da fração grossa	46
Tabela 8 - Resultados do processamento térmico da fração média	48
Tabela 9 - Resultados do processamento térmico da fração fina	49
Tabela 10 - Resultados da análise imediata dos produtos sólidos obtidos a 400°C	56
Tabela 11 - Resultados da análise imediata dos produtos sólidos obtidos a 500°C	56
Tabela 12 - Resultados da análise imediata dos produtos sólidos obtidos a 600°C	57
Tabela 13 - Resultados da análise imediata dos produtos sólidos obtidos a 700°C	57
Tabela 14 - Resultados poder calorífico dos produtos sólidos	60
Tabela 15 - Resultados poder calorífico dos produtos líquidos	63
Tabela 16 - Resultados densidade absoluta dos produtos líquidos	64
Tabela 17 - Resultados viscosidade cinemática dos produtos líquidos	66
Tabela 18 - Resultados pH do produto líquido	67

LISTA DE SIMBOLOS

ATG	Análise termogravimétrica
<i>CEL</i>	Celulose (%)
CSF	Cacho sem fruto
DTG	Derivada termogravimetria
<i>FDA</i>	Fibra detergente ácido (%)
<i>FDN</i>	Fibra detergente neutro (%)
<i>HEM</i>	Hemicelulose (%)
k	Constante (mm^2/s^2)
<i>LIG</i>	Lignina (%)
<i>m</i>	Massa da amostra (g)
<i>M_v</i>	Matéria Volátil (%)
Mt	Tonelada Métrica
MW	Megawatt
PCS	Poder calorifico superior (MJ/kg)
t	Tempo
T	Temperatura (°C)
<i>T_{cf}</i>	Teor de carbono fixo (%)
<i>T_{cinzas}</i>	Teor de cinzas (%)
TG	Termogravimetria
<i>w_{bu}</i>	Teor de água (%)

LETRAS GREGAS

β	Beta
ρ	Densidade absoluta (kg/m^3)
ν	Viscosidade cinemática (mm^2/s)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	OBJETIVOS.....	2
1.1.1	Objetivo geral.....	2
1.1.2	Objetivos específicos.....	3
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1	CULTIVO DE DENDÊ.....	4
2.2	ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS.....	6
2.3	PRODUÇÃO DE ÓLEO DE PALMA.....	7
2.4	BIO-ENERGIA.....	9
2.5	BIOMASSA.....	10
2.5.1	Cachos sem frutos (CSF).....	11
2.5.2	Hemicelulose, Celulose e Lignina.....	12
2.5.3	Pré-tratamentos da biomassa.....	13
2.5.4	Pirólise lenta e rápida de Biomassa.....	15
2.5.5	Gaseificação de Biomassa.....	15
2.6	PRODUTOS DA BIOMASSA SUBMETIDA A PROCESSOS TERMOQUÍMICOS.....	16
2.6.1	Bio-Óleo.....	16
2.6.2	Bio-Carvão.....	17
2.6.3	Biogás.....	18
3	EFEITO DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO.....	18
3.1	Efeito do tempo de residência.....	18
3.2	Efeito do tamanho de partícula.....	19
3.3	Efeito da temperatura.....	19
4	EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA PROCESSAMENTO TÉRMICO.....	21
5	MATERIAL E MÉTODOS.....	22
5.1	MATÉRIA-PRIMA.....	22
5.2	PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	22
5.3	CARACTERIZAÇÕES FÍSICA E QUÍMICA DA MATÉRIA-PRIMA.....	24
5.4	PROCESSAMENTO TÉRMICO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	28
5.4.1	Descrição do equipamento.....	28

5.4.2	Procedimento experimental.....	30
5.5	ANÁLISES DOS PRODUTOS.....	32
5.5.1	Produto sólido.....	32
5.5.2	Produto líquido.....	32
5.5.3	Produto gasoso.....	33
5.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	33
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
6.1	RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS NA MATÉRIA-PRIMA.....	34
6.1.1	Resultado da Análise Imediata.....	34
6.1.2	Composição lignocelulósica do CSF.....	35
6.2	TRANSFORMAÇÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA.....	37
6.2.1	Padronização do Equipamento.....	37
6.2.2	Poder Calorífico Superior (PCS) das matérias primas.....	39
6.2.3	Comportamento da ATG.....	40
6.2.4	Resultados do processamento térmico.....	45
6.3	CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS PRODUTOS OBTIDOS NO PROCESSAMENTO TÉRMICO.....	54
6.3.1	Produto Sólido.....	54
6.3.1.1	Resultado da Análise Imediata do produto sólido.....	55
6.3.1.2	Poder Calorífico Superior (PCS) dos produtos sólidos obtidos a partir do processamento térmico.....	60
6.3.2	Produto Líquido.....	61
6.3.2.1	Poder Calorífico Superior (PCS) dos produtos líquidos obtidos a partir do processamento térmico.....	63
6.3.2.2	Massa específica do produto líquido.....	64
6.3.2.3	Viscosidade cinemática do produto líquido.....	66
6.3.2.4	pH do produto líquido.....	67
6.3.3	Produto Gasoso.....	68
7	CONCLUSÕES.....	69
8	REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

O dendezeiro (*Elaeis guineensis*, **Jacq.**) se destaca pela produção de óleo de palma, óleo vegetal mais utilizado para processamento de alimentos, cosméticos, produtos químico e combustível, com uma produção de cerca de 62 milhões de toneladas em 2015. O óleo de palma representa mais de 30% da produção de óleos vegetais do mundo e cerca de 75% da sua produção é destinada a exportação, caracterizando-se como uma *commodity*.

No Brasil, além do uso alimentar, o óleo de palma encontra aplicação industrial em siderurgia, laminações de chapas de aço, banho de estanhagem, indústrias de tintas e vernizes, fábricas de sabões, sabonetes, detergentes, velas, produtos farmacêuticos e cosméticos, produtos de confeitaria, entre outros (BARCELOS et al., 1995).

A Malásia é o principal beneficiador mundial de dendê (FAO, 2015) e o Brasil ocupa o 12º lugar, tendo o Estado do Pará como maior produtor.

O dendê, cultivado no Brasil no sul da Bahia e no Pará, tem como principal aplicação à obtenção de óleo para uso alimentício. No entanto, o seu potencial de produção de óleo tem despertado o interesse para o desenvolvimento de combustíveis limpos. O Governo Federal lançou no ano de 2010 o Programa de Produção Sustentável de Óleo de Palma no Brasil (BRASIL, 2011) onde prevê o plantio de dendezeiros em áreas desmatadas da Amazônia para a produção de biodiesel, desta forma a geração de resíduos será ainda maior, alavancando pesquisas para o aproveitamento dos resíduos em produtos economicamente competitivos. Em seu processamento são gerados subprodutos como fibra, casca, amêndoa, tortas, engaços e efluentes líquidos.

Nas usinas de processamento do dendê os resíduos sólidos do processo de extração do óleo (torta do mesocarpo e cachos vazios) têm sido utilizados como combustíveis nas caldeiras, produzindo o vapor utilizado em diversos processos da fábrica, inclusive para cogeração de energia, diminuindo, assim, a aquisição de energia elétrica da rede (FERNANDES, 2009).

Uma vasta quantidade de biomassa de palma é gerada a partir da cadeia produtiva do óleo de dendê a cada ano. Em uma estimativa conservadora, por cada tonelada de óleo de palma produzido, são gerados cerca de 1 t de cachos sem frutos (CSF), 0,7 t de torta do mesocarpo, 0,3 t de torta das amêndoas e 0,3 t de cascas de

amêndoas são gerados, o que eleva a produção total de biomassa de palma para 2,3 t (DALIMIN 1995). Esta grande quantidade de biomassa de palma, se não tratada adequadamente, pode representar uma ameaça ambiental grave. Dessa forma, há um interesse crescente na utilização dessa biomassa de palma como uma fonte renovável de energia ou matéria-prima para produzir uma variedade de produtos de alto valor agregado, devido às suas propriedades físico-químicas favoráveis e conteúdos ricos em nutrientes (SULAIMAN et al., 2011).

Características de biomassa, tais como teor de água, teor de cinza, matéria volátil, elementos inorgânicos, componentes estruturais, poder calorífico, tamanho de partículas, e a densidade são de grande importância na compreensão das alterações que ocorrem na estrutura química do CSF, e que irão afetar o seu desempenho quando exposto a temperaturas elevadas durante a conversão termoquímica (OMAR et al., 2011).

Outro benefício que pode ser destacado é a redução da dependência do petróleo, haja vista que o processamento térmico (utilizando adaptações apropriadas) também produz bio-óleo, bio-carvão e biogás. Dessa forma, quando direcionada aos produtores locais, é um incentivo ao desenvolvimento regional e geração de emprego e renda no campo, uma vez que há uma grande variedade de culturas que podem ser adaptadas para gerar matéria-prima para a produção de biocombustíveis.

Portanto faz-se necessário a realização de estudos relacionados à utilização de resíduos lignocelulósicos oriundos da cadeia produtiva do óleo de dendê para a produção de produtos de maior valor energético que possam ser incorporados numa cadeia produtiva de biodiesel num arranjo de biodestillaria.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Contribuir com o desenvolvimento de tecnologias utilizando conversões termoquímicas para obtenção de combustíveis verdes a partir dos resíduos do dendê, os quais são usados atualmente apenas como biomassa para combustão e como substrato orgânico usado no solo.

1.1.2 Objetivos específicos

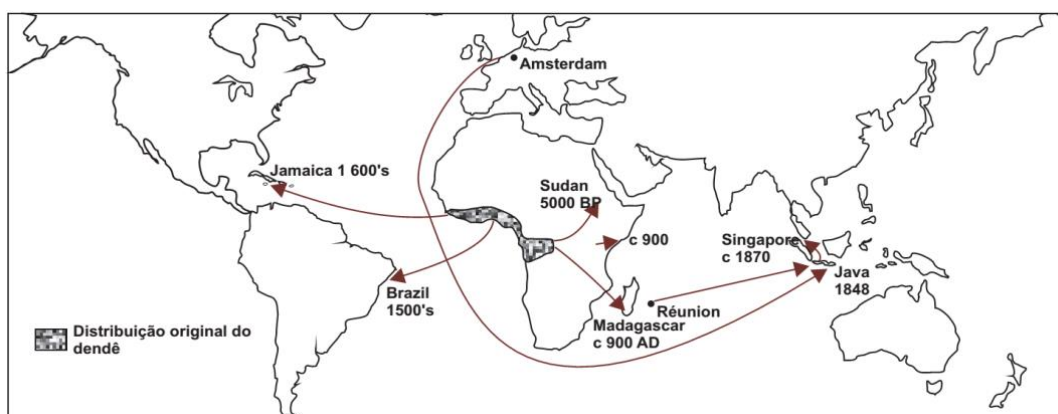
- Identificar as características químicas, físico-químicas e termofísicas do CSF após processo de cominuição;
- Avaliar a influência da granulometria sobre o rendimento e a qualidade dos produtos obtidos no processamento térmico do CSF;
- Avaliar a influência da temperatura de operação sobre o rendimento e a qualidade dos produtos obtidos no processamento térmico do CSF;
- Levantamento de dados operacionais do processamento térmico e de seu equipamento.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CULTIVO DE DENDÊ

A palma de óleo, ou dendezeiro, é uma palmeira nativa do continente africano que, no presente se encontra domesticada, entretanto pode-se encontrar na forma selvagem e semisselvagem e é cultivada em três principais áreas do Trópico Equatorial: África, Sudeste da Ásia e América (Central e Sul). Evidências históricas mostram que a dispersão da espécie ocorreu em função da sua domesticação pelo homem, Figura 1. Atualmente, o Sudeste Asiático, representado pela Malásia e Indonésia, é responsável por 85,43% da produção mundial de óleo de palma (FAOSTAT, 2010).

Figura 1- Migração do cultivo de dendê



Pertencente à família das Arecaceae, é uma planta perene de grande porte, que apresenta melhor desenvolvimento em regiões tropicais, com clima quente e úmido, precipitação elevada e bem distribuída ao longo do ano. A produção do dendê inicia-se com 3 anos após o plantio e sua produção é distribuída ao longo do ano, por mais de 25 anos consecutivos, sendo considerada como excelente atividade para a geração de emprego permanente (CRUVINEL, 2004).

O dendezeiro possui grande importância econômica mundial devido ao óleo extraído de seu fruto. Dois tipos de óleos podem ser extraídos, o óleo de palma extraído industrialmente da polpa do fruto e o óleo de palmiste extraído da amêndoa (BOARI, 2008). Comercialmente, estes dois tipos de óleos, são utilizados em várias

áreas da indústria. O óleo de palma possui ampla utilização na alimentação humana, na fabricação de margarinas, panificação, biscoito, massas, tortas entre outros. Já o óleo de palmiste é valorizado nas indústrias farmacêutica, cosmética e de perfumaria (BOARI, 2008; FURLAN, 2003).

Do lado econômico, as empresas devem ter a preocupação com o custo, pois alguns resíduos são aproveitados diretamente e outros dependentes de tratamentos, o que implica no investimento de recursos, tanto para o uso quanto para o descarte. No aspecto sanitário/ambiental, a reciclagem ou tratamento dos resíduos diminui ou até elimina os riscos de poluição, evitando habitat para inúmeros vetores de doenças e animais peçonhentos. Socialmente, o aproveitamento dos resíduos pode gerar atividades na pequena agricultura/pecuária.

O principal problema no cultivo da palmeira produtora de óleo de palma e suas indústrias conexas é a sua quantidade substancial de resíduos de biomassa. Os resíduos, como CSF, cascas de amêndoas, tortas, efluentes de óleo de palma, troncos de palmeiras e folhas de palmeiras são gerados após a colheita dos frutos da palmeira, processamento de óleo de palma ou na plantação de palmeiras (MUSHTAQ et al., 2015).

Tem se buscado o reaproveitamento de resíduos e estabelecimento de novos usos de produtos e subprodutos agropecuários em substituição aos recursos não renováveis. Em razão disso, a química verde, química limpa, química ambientalmente benigna, ou química autossustentável já é realidade, especialmente em países com indústria química bastante desenvolvida e que apresentam controle rigoroso na emissão de poluentes. Um bom exemplo é a adoção crescente do conceito de biorrefinaria, cuja lógica é análoga às refinarias de petróleo e integra os processos visando à valorização total da matéria-prima. (LEISTRITZ et al., 2007).

Vários destinos já foram dados aos resíduos da cultura de dendê. Por exemplo, os engaços podem ser usados em compostagem natural ou mecanizados (FURLAN JÚNIOR, 2006). As cascas são usadas como combustível (SINGH et al., 1989). As cinzas de caldeira da agroindústria do dendê têm o potencial de serem usadas como adubo (OLIVEIRA, 2006). A torta de palmiste pode ser amplamente utilizada na alimentação de animais domésticos, participando da composição de rações (RODRIGUES FILHO et al., 1996). A fibra do mesocarpo pode ser usada como adubo orgânico (FERREIRA et al., 1998).

A prática regular para converter estes resíduos em um produto útil se dá através de processos mecânicos simples, como trituração, picagem e peletização para redução de tamanho. Cerca de 75% dos resíduos sob a forma de troncos e folhas de palmeiras são deixados para apodrecer no plantio para fins de reciclagem de nutrientes e mucilagem. Os restantes 25% dos resíduos sólidos afins cachos vazios, cascas de palmiste e fibras do mesocarpo são usados em combustão direta para gerar eletricidade em usinas de óleo de palma e ao mesmo tempo reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. Resíduos de óleo de palma são também fonte de energia renovável e sustentável (UMAR et al., 2013). Além de combustão direta, outra conversão termoquímica como o processamento térmico é um método que pode ser implementado para transformar os resíduos em produtos de alto valor agregado.

2.2 ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS

De forma geral, os resíduos da agroindústria de processamento de produtos de origem vegetal (frutas, oleaginosas, fibrosas, madeiras, etc.) e origem animal (laticínios, avicultura de corte, aquicultura, etc.) apresentam em suas composições diferentes constituintes, que abrem muitas oportunidades de agregação de valor pela aplicação do conceito de biorrefinaria.

A economia mundial vive um período de transição para um novo modelo, baseado no desenvolvimento em bases sustentáveis, cuja característica principal aponta para uma mudança qualitativa nos padrões de produção e consumo (BASA, 2013). Esse novo modelo econômico, permite perceber claramente que as dimensões econômicas, ambientais e sociais precisam coexistir em equilíbrio, a fim de gerarem de maneira sustentável o bem-estar da humanidade.

O novo padrão de desenvolvimento da economia impõe ao setor produtivo assumir uma postura de aliado do meio ambiente, a partir da utilização de processos produtivos que incorporem tecnologias ambientalmente limpas com vistas a conservar os recursos naturais e preservar a saúde dos consumidores, sem perder de vista a rentabilidade dos negócios como meio de garantir a permanência das empresas no mercado e conquista de outros.

Assim, a produção industrial e agroindustrial planejada, busca diminuir a liberação de resíduos no meio ambiente de forma desordenada utilizando forma economicamente viável. Além disso, permite criar novas oportunidades para o

estabelecimento de parcerias e de soluções entre a indústria e a agropecuária, que implicam na redução do potencial de surgimento de novos passivos ambientais (ABREU, 2006).

2.3 PRODUÇÃO DE ÓLEO DE PALMA

O óleo de palma é o óleo vegetal mais produzida no mundo, sendo responsável por 33,6% da produção mundial de óleo vegetal em 2013. Em 2012 ele se tornou o quarto produto agrícola mais amplamente negociada em termos monetários, em mais de USD 35,5 bilhões. Em 2015, a Indonésia e a Malásia responderam por 86,3% da produção mundial de óleo de palma e 87,3% das exportações de óleo de palma (FAO, 2015). Como a demanda global de óleo vegetal deverá triplicar até 2050, as áreas de cultivo de óleo de palma são obrigadas a expandir significativamente (FAO, 2006). Os principais produtores de óleo de palma do mundo podem ser observados na Tabela 1.

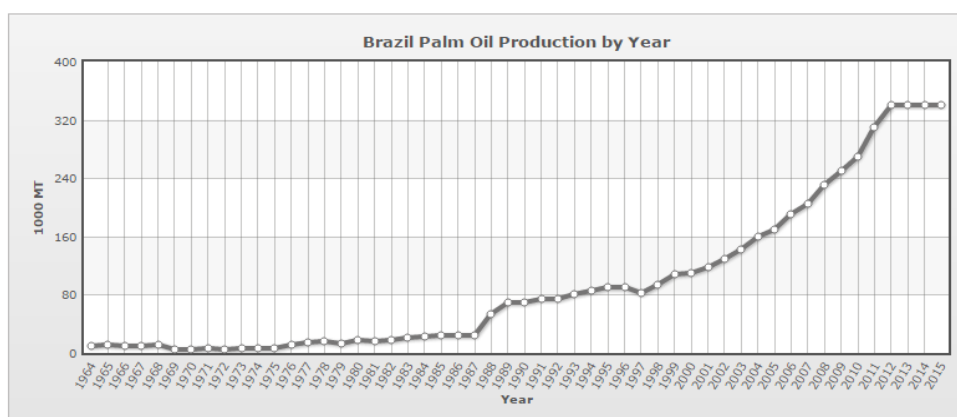
Tabela 1 - Principais países produtores de óleo de palma

Posição	Países	Produção (MT/ANO)
1	Indonésia	33000
2	Malásia	20500
3	Tailândia	2200
4	Colômbia	1130
5	Nigéria	970
6	Papua Nova Guiné	580
7	Equador	510
8	Gana	500
9	Honduras	490
10	Guatemala	470
11	Costa do Marfim	415
12	Brasil	340

Fonte: FAO 2015

A produção de óleo de palma no Brasil começou aproximadamente 50 anos atrás, como pode ser observada no gráfico de produção de óleo de palma descrito na Figura 2, e particularmente desde 2000, a demanda doméstica por óleo de palma tem aumentado tanto para alimentos quanto para a produção de biodiesel (OLIVEIRA et al., 2013). No entanto, a produção brasileira ainda é incipiente em comparação com os principais países produtores, como a Malásia e a Indonésia. Na verdade, ela nem sequer atende à demanda interna atual (CÉSAR et al., 2013) como observado na Figura 3, que descreve a importação de óleo de palma do Brasil, em toneladas métricas por ano. Em todo o país, a terra dedicada à produção de óleo de palma brasileiro abrange apenas 1.400 km² (GLASS, 2013), o que contrasta com as plantações de cana que cobrem 55.000 km² apenas no estado de São Paulo e 90.000 km² no Brasil em 2012, (MAPA, 2010; RUDORFF et al., 2010).

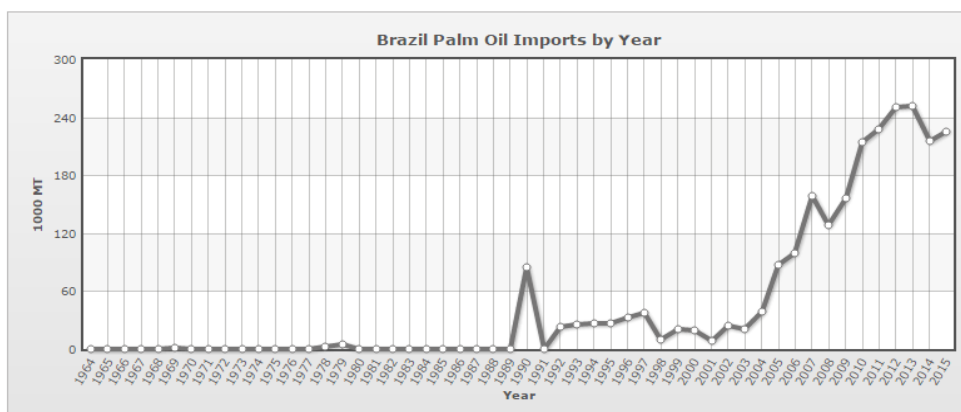
Figura 2 - Gráfico de produção do óleo de palma no Brasil



Fonte: FAO

O Brasil é um país de dimensões continentais e diversificado potencial para a produção de sementes oleaginosas. Óleo de palma, uma das oleaginosas mais produtivas do mundo, pode ser cultivado na região amazônica, sendo assim uma oportunidade para produzir esse produto e atender à demanda nacional e internacional. Essa percepção veio especialmente com lançamento em 2010 do Programa de Óleo de Palma Sustentável. De 2010 a 2012, o setor de óleo de palma apresentou aumento, de 1090 km² para quase 1400 km² no Pará, o maior produtor, devido ao crescimento do setor de bioenergia com a implantação de novos produtores como, Vale / Biopalma e PBIO / Galp (JACCOUD e VILLELA, 2013).

Figura 3 - Gráfico de importação do óleo de palma no Brasil



Fonte: FAO

Uma expansão de até 3.300 km² de plantações de óleo de palma em 2020 está atualmente a ser considerada pelos produtores e pelo governo do Estado do Pará para aumentar a produção de óleo de palma (GLASS, 2013). Como mencionado, o Pará é o maior produtor de óleo de palma no Brasil com até 95% da área de cultivo para produção desse produto no país, seguido pelo estado da Bahia. Portanto, a expansão está atualmente focada no Pará. O zoneamento agroecológico identificou as áreas mais adequadas para esta cultura, e o Programa de Óleo de Palma Sustentável identificou que as culturas de óleo de palma devem ser estabelecidas em terras desmatadas e degradadas que haviam sido mapeadas a partir de 2008. O desmatamento para a produção de óleo de palma foi proibido (MAPA, 2010; EMBRAPA, 2010), mas nenhum quadro regulamentar foi feito sobre as potenciais áreas para expansão de óleo de palma, o que coloca riscos sociais e ambientais, em especial para áreas sensíveis da região amazônica.

2.4 BIO-ENERGIA

Bio-energia é uma das principais soluções de energia renovável derivada de matéria orgânica ou biomassa, como usinas de energia e de silvicultura, resíduos agrícolas ou urbanos, e podem ser convertidas em formas líquidas, sólidas ou gasosas (EUROPEAN COMMISSION. AGRICULTURE AND BIOENERGY, 2015). Bio-energia é a quarta maior fonte de energia depois do carvão, petróleo e gás natural. Estes três combustíveis fósseis primários juntos representam cerca de 80% da atual

demanda mundial de energia ao passo que a bio-energia representa 10% da atual demanda mundial de energia (LADANAI e VINTERBACK, 2009).

Bio-energia tem importância estratégica para atenuar as emissões de gases do efeito estufa, aliviando o uso de combustíveis fósseis, preservando os recursos não renováveis, e melhorando a segurança energética mundial, por isso, se apresenta na agenda política energética de vários países (GOLD e SEURING, 2011; DAMEN e FAAIJ, 2006).

2.5 BIOMASSA

Combustíveis fósseis, como petróleo, carvão e gás natural representam as principais fontes de energia do mundo. No entanto, os problemas ambientais associados com a utilização desses combustíveis fósseis são bem conhecidos e estabelecidos, tais como o aquecimento global, a chuva ácida e poluição urbana (SAIDUR et al., 2011). Devido a isso, as agências governamentais e de pesquisa estão interessadas na investigação de fontes alternativas de geração de energia. Um dos recursos que tem despertado grande interesse na comunidade científica é a biomassa, uma fonte de energia renovável, na medida em que é à base de carbono e fornece combustíveis comparáveis aos combustíveis fósseis (KANAUJIA et al., 2014; MORAES et al., 2012; HOSSAIN e DAVIES 2013).

A biomassa é um material complexo, composto principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, e a um menor grau de taninos, ácidos graxos, resinas e sais inorgânicos. Esta matéria-prima renovável é de grande potencial, uma vez que pode ser usado para geração de energia e para a produção de produtos químicos de alto valor, (MORAES et al., 2012; SFESTSAS et al., 2011). Os resíduos florestais, culturas energéticas, resíduos orgânicos, resíduos agrícolas, dentre outros, são materiais que podem ser utilizados para a produção de energia (MORAES et al., 2012; VAZ JR 2014). A utilização de resíduos agrícolas e industriais como fontes de biomassa é uma opção ambientalmente amigável porque, em muitos casos, a disposição final destes materiais pode ser um risco ambiental e/ou toxicológico (CARRIQUIRY et al., 2011).

A biomassa pode ser convertida em energia por meio de vários processos termoquímicos. A escolha do processo depende do tipo e da quantidade de biomassa disponível, o tipo desejado de energia, os regulamentos ambientais, e as condições

económicas, entre outros fatores. Estes processos podem ser classificados em duas categorias: 1) processos de combustão direta, que envolve a utilização direta de biomassa como combustível e 2) processos que convertem a biomassa em produtos energéticos úteis, utilizados como fonte de energia. Esta categoria inclui o processamento térmico (VAZ JR 2014; CARRIQUIRY et al., 2011; LIM et al., 2012).

2.5.1 Cachos sem frutos (CSF)

Cachos sem frutos (CSF) de palma é um dos principais resíduos da indústria de óleo de palma, além das tortas e cascas de amêndoas. CSF é uma fonte valiosa de biomassa que pode ser prontamente convertida em energia. A percentagem em massa de celulose, hemicelulose, lignina varia em diferentes espécies de biomassa (Mohan et al., 2006). A Tabela 2 mostra resultados de análise imediata, composição lignocelulósica e poder calorífico de CSF encontrados na literatura.

Tabela 2 – Análise imediata, composição lignocelulósica e poder calorífico de CSF encontrados na literatura

Propriedades	Valores
Teor de água (%)	7,95 ¹ , 5,18 ² , 8,75 ³ , 7,95 ⁴
Voláteis (%)	83,86 ¹ , 82,58 ² , 76,67 ³ , 83,86 ⁴ , 81,9 ⁵
Cinzas (%)	5,36 ¹ , 3,45 ² , 3,02 ³ , 5,36 ⁴ , 3,1 ⁵
Carbono Fixo (%)	10,78 ¹ , 8,97 ² , 8,68 ³ , 10,78 ⁴ , 12,6 ⁵
Celulose (%)	59,7 ¹ , 22,24 ² , 38,1 ³ , 63,0 ⁵ , 43,3 ⁶
Hemicelulose (%)	22,1 ¹ , 20,58 ² , 20,1 ³ , 35,3 ⁵ , 24,4 ⁶
Lignina (%)	18,1 ¹ , 30,45 ² , 10,5 ³ , 36,6 ⁵ , 32,2 ⁶
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	19,35 ¹ , 17,02 ² , 18,96 ³ , 17,08 ⁴

¹ Sulaiman e Abdullah (2011)

² Mohammed et al., (2012)

³ Ma e Yousof (2005)

⁴ Yang et al., (2006)

⁵ Abdullah e Gerhauser (2008)

⁶ Sukiran (2008)

Cachos sem frutos (CSF) são responsáveis por cerca de 20 a 25% dos resíduos gerados na indústria de óleo de palma, resultando em volumes consideráveis de resíduos orgânicos, que são produzidos continuamente, requerendo procedimentos de remoção eficazes e adaptados à natureza. CSF são usados principalmente como um substituto de fertilizantes minerais por aplicação direta no campo ou em alguns casos, depois da incineração e ocasionalmente, após compostagem. CSF retornam nutrientes minerais e matéria orgânica ao solo e ajudam a manter a fertilidade do mesmo (SALATES et al., 2004).

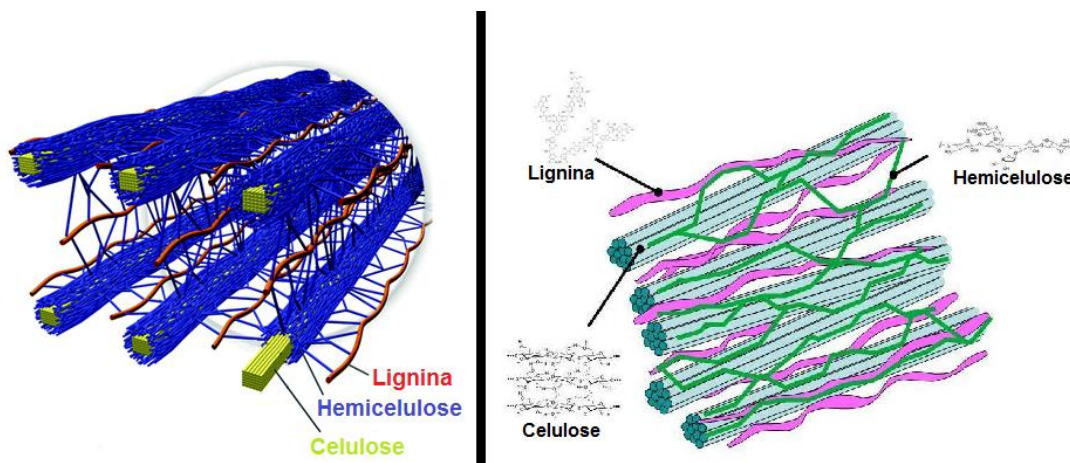
CSF eram tradicionalmente queimados e suas cinzas recicladas na plantação como fertilizante. No entanto, devido a problemas de poluição, a incineração de CSF tem entrado em desuso. Em vez disso CSF é devolvido para o campo para atuar como cobertura morta ou utilizado como combustível para atender a demanda de energia das fábricas de óleo de palma. Esta solução não pode ser considerada como definitiva, pois a quantidade de biomassa gerada é muito grande. Nos últimos anos, vários pesquisadores têm investigado o uso mais eficiente de CSF e outros resíduos da indústria do óleo de palma como fontes de energia ou como matérias-primas para a indústria.

2.5.2 Hemicelulose, Celulose e Lignina

Estruturas lignocelulósicas de Biomassas vegetais podem ser observadas na Figura 4. A celulose é o principal constituinte estrutural nas paredes celulares das plantas e é composto por longas cadeias de unidades de celobiose que estão ligados a subunidades D-glicose através de β -(1,4)-ligações glicosídicas. Estas ligações de articulação são quebradas através de hidrólise, que são catalisadas por ácidos ou celulasas (WYMAN, 1999; PEREZ et al., 2002). Esta natureza de ligação permite que a estrutura das microfibrilas desenvolva uma forte ligação de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares (KESHWANI, 2010). Microfibrilas são geralmente incorporados numa matriz que contém hemicelulose e lignina.

A hemicelulose é composta por ramos laterais curtos de monossacáridos tais como pentoses (xilose e arabinose), hexose (glucose, manose e galactose), e ácido urónico (KUHAD et al., 1997). Ao contrário de celulose, elas não formam microfibrilas, mas podem formar ligações de hidrogênio com a celulose e lignina.

Figura 4 - Estrutura de lignina, celulose e hemicelulose da biomassa



A lignina tem uma estrutura complexa, de peso molecular elevado contendo polímeros reticulados de monómeros fenólicos. Lignina na parede celular primária proporciona suporte estrutural, impermeabilidade e resistência contra o ataque microbiano (PEREZ et al., 2002). Pode ser considerado como um material de cimentação que proporciona elasticidade e resistência mecânica à madeira (MCGINNIS e SHAFIZADEH, 1980). Macromolécula fenólica com um elevado grau de ligações cruzadas entre as unidades de fenilpropano. Esta reticulação torna a lignina termicamente mais estável do que a hemicelulose (RAMIAH, 1970). A diferença de reatividade da biomassa, devido às variações na composição química devem ser melhores compreendidas para que o processo possa ser otimizado para obter combustíveis e produtos químicos com alta seletividade e eficiência (CARRIER et al., 2011). As características destes componentes estruturais aumentam o custo do tratamento de culturas lignocelulósicas (BANERJEE et al., 2010).

2.5.3 Pré-tratamentos da biomassa

O pré-tratamento da biomassa para processos térmicos envolve operações como secagem, trituração, torrefação e pirólise rápida.

O processo de secagem remove a água contida na biomassa promovendo a sua evaporação por transferência de calor, diminuindo o teor de água contido na biomassa, o ar ou a parede dos reatores, são utilizados para transferir o calor da fonte quente para a biomassa úmida, e o calor é transferido do ar ou das paredes para a biomassa por diferença de temperatura, onde o calor transferido para a biomassa é

utilizado para vaporizar a água e a diferença de pressão parcial de vapor de água existente entre o ar e/ou as paredes e a superfície da biomassa determina uma transferência de água para o ar (RENDEIRO e NOGUEIRA, 2008).

A trituração é um pré-requisito para vários processos de reaproveitamento de produtos, dentre os quais se destaca a utilização da biomassa para fins energéticos. Este processo torna-se necessário quando se visa à redução de tamanho a dimensões abaixo de 5 a 20 mm, proporcionando uma melhor alimentação na fornalha com aumento significativo da área do combustível, além da redução do custo energético de operação. Tamanho excessivo das partículas produz uma menor reatividade do combustível, o que gera problemas no início da combustão da biomassa, qualidade baixa do gás e problemas de transporte através do equipamento. (RENDEIRO e NOGUEIRA, 2008).

A torrefação pode ser definida como um processo de pré-carbonização da biomassa, que se desenvolve em temperaturas entre 200°C e 300°C. Nestas temperaturas a hemicelulose presente na biomassa é degradada e ocorre a remoção da umidade, do ácido acético e de outros compostos leves de baixo poder calorífico. O produto resultante da torrefação corresponde a um intermediário entre a biomassa e o carvão, com altos rendimentos energéticos (FONSECA, 2009). Esta operação permite que ocorra a produção de combustível com alta preservação de massa e baixo teor de água.

A pirólise rápida da biomassa constitui outra forma de pré-tratamento. Esta tecnologia, através do aquecimento rápido da biomassa a temperaturas na ordem de 500°C, em condições não oxidantes, tem o potencial de converter cerca de 65 % da biomassa seca em um óleo vegetal, denominado bio-óleo, com densidade próxima à do óleo combustível e conteúdo energético pouco superior ao da biomassa que lhe deu origem. Este bio-óleo apresenta as vantagens de baixo custo de transporte e facilidade de alimentação em equipamentos pressurizados (USHIMA, 2008).

2.5.4 Pirólise lenta e rápida de Biomassa

O processo de pirólise lenta é muito utilizado, com a finalidade de produzir carvão, denominado também de carbonização. Esse mesmo processo pode vir a formar, além do carvão, uma fração oleosa chamada de bio-óleo, a depender dos parâmetros empregados no processo. Na carbonização a taxa de aquecimento é baixa e o tempo de residência empregado é alto com temperaturas em torno de 500°C. Na produção de bio-óleo a taxa de aquecimento é alta, resultando em uma maior formação de fração líquida com geração de pequenas quantidades de carvão e gases (MOHAN et al., 2006).

O processo de pirólise rápida é uma decomposição térmica operada na ausência de oxigênio, em que a biomassa é rapidamente aquecida e convertida principalmente em aerossóis e vapores condensáveis, que, após arrefecimento e condensação, dão origem a um produto líquido (SAIDUR et al., 2011). Este produto líquido é uma mistura complexa de centenas de compostos orgânicos, que consiste principalmente de álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, oligômeros e derivados de lignina (ZHANG et al., 2013). Geralmente, este produto líquido compreende duas fases, uma fase não aquosa, denominado bio-óleo, que consiste em moléculas de elevada massa molecular, e uma fase aquosa, chamada fase aquosa da pirólise, que consiste de compostos de baixa massa molecular (HOSSAIN e DAVIES, 2013). Esta fase aquosa é derivada da umidade presente na biomassa e de produtos de reações que ocorrem durante o processo de pirólise (BRIDGWATER, 2012).

2.5.5 Gaseificação de Biomassa

A gaseificação tem sido investigada por um grande número de pesquisadores. Alguns dos parâmetros importantes avaliados em pesquisas incluem a origem da matéria-prima, agentes de gaseificação, pressão total utilizada, a variação da pressão parcial dos agentes de gasificação, mudanças geométricas da amostra durante a gaseificação e a gaseificação catalisada. Um dos parâmetros mais importantes que foram investigados é o efeito catalítico de teor de cinzas na gaseificação (AHMED e GUPTA, 2010).

O processo de gaseificação da biomassa resulta de complexas reações, ainda não bem conhecidas em sua totalidade. Porém, de forma introdutória e em termos teóricos, pode ser subdividido em várias etapas:

- Etapa de pirólise ou decomposição térmica, que se desenvolve a temperaturas próximas de 600°C;
- Oxidação de parte do carbono fixo do combustível, método que constitui a fonte de energia térmica para o processo de volatilização e gaseificação;
- Gaseificação propriamente dita, que inclui reações heterogêneas entre os gases e o coque residual, assim como reações homogêneas entre os produtos já formados;
- Oxidação parcial dos produtos da pirólise.

Dependendo da organização do processo de gaseificação (movimento relativo da biomassa e do gás de gaseificação), estas etapas transcorrem em diferentes regiões do gaseificador.

Em algumas situações especiais pode-se gaseificar um combustível sólido utilizando oxigênio puro ao ar enriquecido com este gás, reduzindo assim as perdas de energia associadas à presença de gases inertes, como é o nitrogênio, que constitui quase 80% em volume do ar atmosférico. O gás produzido neste caso apresenta um poder calorífico mais elevado, porém o alto custo de produção de oxigênio é uma importante limitação econômica desta alternativa.

2.6 PRODUTOS DA BIOMASSA SUBMETIDA A PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

2.6.1 Bio-Óleo

Durante processamentos térmicos convencionais, um produto líquido conhecido como bio-óleo é obtido, uma mistura complexa de água e centenas de compostos orgânicos (KANAUJIA et al., 2014). O rendimento e composição do bio-óleo são afetados por vários fatores, tais como a temperatura de processamento térmico (MAZLAN et al., 2015) e as propriedades da matéria-prima (ONAL et al., 2014). Bio-óleo convencional é um combustível líquido de baixa qualidade com baixo poder calorífico, má estabilidade e alta corrosividade (LU et al., 2009), devido a presença de diversos compostos indesejáveis, tais como água, ácidos, compostos oxigenados termicamente instáveis e oligômeros não voláteis (ABNISA e WAN DAUD, 2014). Por isso, só pode ser diretamente utilizada em dispositivos térmicos tais como

caldeiras e fornos que têm requisitos baixos nas propriedades dos combustíveis. Além disso, de acordo com a composição química de bio-óleo, existem muitos produtos químicos valiosos, mas a maioria deles estão disponíveis em baixas concentrações, devido à fraca seletividade durante o processo de tratamento térmico convencional (BRIDGWATER, 2012). Por conseguinte, o isolamento de produtos químicos de interesse nos bio óleos convencionais é muito difícil ou economicamente inviável (RAGAUSKAS et al., 2006). A fim de melhorar o bio-óleo, um dos métodos eficazes é controlar a seletivamente do processamento térmico da biomassa, para obter bio-óleo com melhores propriedades do combustível ou composto desejável mais enriquecido.

2.6.2 Bio-Carvão

Nos últimos anos, o chamado bio-carvão (ou carvão verde) tem recebido muita atenção no setor de energia. Para ser claro bio-carvão, como o nome indica, é um substituto de carvão fóssil, que é produzido a partir de recursos de biomassa renovável. Ele é considerado como um substituto de carvão, porque pode ser manuseado e queimado na mesma maneira como o carvão fóssil, onde o combustível é utilizado em centrais elétricas sem a necessidade de infraestrutura adicional. Propriedades físicas do bio-carvão permitem maiores taxas de co incineração nessas instalações permitindo menores emissões de dióxido de carbono líquido. Além disso, a bio-carvão pode assumir forma de pastilha ou briquete, a fim de alcançar uma maior densidade de energia em massa (mais próxima ao carvão) para efeito de transporte (AGAR e WIHERSAARI, 2012).

Bio-carvão de biomassa é um combustível sólido termicamente degradado produzido no processo de pirólise, podendo incluir os processos de torrefação e carbonização hidrotérmica com diferentes características e aplicações. Dependendo das condições de processamento, o produto sólido resultante é o carvão vegetal (temperatura do processo acima de 320°C) ou madeira torrada (temperatura do processo entre 200 e 300°C) (WANG et al., 2014). Existem também alguns subprodutos desprendidos e refinado durante o seu processamento, tais como destilados e gases. Bio-carvão é um produto novo, e sua produção comercial para aplicações industriais são recentes.

2.6.3 Biogás

O interesse pelo biogás como fonte de bioenergia é crescente uma vez que o biogás produzido no reator pode vir a ser utilizado para a produção de energia elétrica e/ou térmica, contribuindo assim para a exploração de fontes de energia renováveis ao diminuir o consumo de óleo de base fóssil (COMPARETTI et al., 2012; MONARCA et al., 2009). O biogás é um biocombustível que pode ser obtido através da digestão anaeróbica de uma grande variedade de matéria orgânica, matérias-primas, principalmente resíduos orgânicos da agricultura, da pecuária e da indústria (BACENETTI et al., 2014).

3 EFEITO DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO

As condições de reação são muito importantes no processamento térmico. A produção de bio-carvão, bio-óleo e biogás através do processamento térmico são influenciados por parâmetros do processo tais como a temperatura, tempo de reação, tamanho de partícula e outros. Estes parâmetros de funcionamento não só controlam o rendimento dos produtos obtidos, mas também afetam a qualidade dos mesmos. Na maioria das vezes a finalidade do processamento térmico é maximizar o rendimento dos produtos obtidos por isso é importante discutir o efeito destas condições de processo.

3.1 Efeito do tempo de residência

Baixas temperaturas associadas com um longo tempo de residência são necessárias para a obtenção de maiores teores de bio-carvão e menores de bio-óleo (ENCINAR et al., 2000). Aumentar o tempo de residência do processamento térmico ajuda a despolimerização dos componentes da biomassa, dando-lhes tempo suficiente para reagir. Enquanto que, se o tempo de permanência é menor, a despolimerização dos constituintes da biomassa não se conclui e o rendimento de bio-carvão é reduzido (PARK et al., 2008). O tempo de residência não só afeta o rendimento dos produtos obtidos, mas também influencia a qualidade e as características dos mesmos, promovendo o desenvolvimento de micro e macro poros nos produtos sólidos. Tempo de residência mais longos tem sido relatado para

aumentar o tamanho de poro em bio-carvão (TSAI et al., 2007). O efeito do tempo de residência é geralmente determinado pela temperatura de operação, velocidade de aquecimento e de outros parâmetros, o que torna muito desafiador a determinação do tempo de residência adequado no processamento térmico, para obter produtos desejados (FASSINO et al., 2009).

3.2 Efeito do tamanho de partícula

O tamanho das partículas é um fator que deve ser bem observado no processamento térmico, uma vez que pode aumentar a distribuição de calor na biomassa. O aumento do tamanho de partícula da biomassa retarda o fluxo de calor que ocorre dentro de um reator no processamento térmico. Este gradiente de temperatura favorece a maior obtenção de carvão no processo (ENCINAR et al., 2000). Observa-se também que com o aumento do tamanho de partícula, o vapor formado durante o processamento térmico da biomassa tem de cobrir uma distância maior através da matéria-prima utilizada, causando assim mais reações secundárias e resultando na formação de maiores quantidades de produtos sólidos.

Diversos trabalhos (ATES et al., 2004; DEMIRBAS 2004; ZHANG et al., 2013; CHOI et al., 2012; MANI et al., 2010) demonstraram que o tamanho das partículas influencia principalmente quanto ao rendimento obtido de bio-carvão, entretanto, nenhuma mudança significativa no rendimento bio-carvão, bio-óleo e biogás foi relatado por Encemar (2000) e Aysu e Kusuk (2013) a partir do aumento do tamanho das partículas. Estas observações flutuantes com uma tendência diferente sugerem que o papel do tamanho de partícula no rendimento dos produtos obtidos a partir do processamento térmico não é ainda completamente compreendido e outras investigações neste campo são necessárias.

3.3 Efeito da temperatura

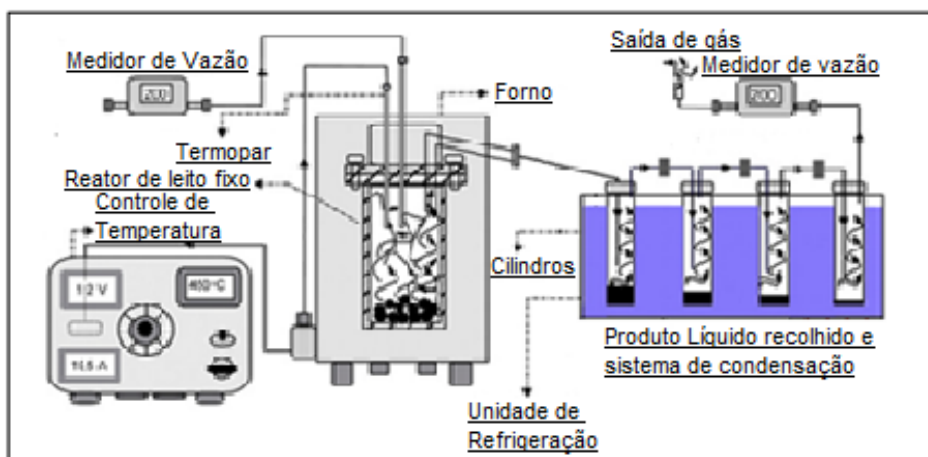
O aumento de temperatura no processamento térmico afeta o rendimento dos produtos obtidos. O aumento da temperatura permite o craqueamento térmico de hidrocarbonetos pesados que conduzem ao aumento de produtos líquidos e gasosos e diminui o rendimento de produto sólido.

Temperatura de processamento térmico influencia significativamente na distribuição e propriedades dos produtos gerados (HORNE e WILLIAMS 1996; GARCIA et al., 2008; WESTERHOF 2010). De um modo geral, os rendimentos de bio-óleo alcançam maiores concentrações, a temperaturas entre 400 e 600°C, e em seguida, esses rendimentos entram em declínio. Temperaturas superiores a 600°C convertem os produtos líquidos e sólidos em gás, devido às reações de cisão secundárias dominantes (LI et al., 2007). As frações polares, alifáticas e aromáticas nos produtos líquidos melhoram com o aumento das temperaturas de 300 a 500°C e de 600 a 800°C (ATES e ISIKDAG 2008). De modo geral, temperaturas superiores a 700°C aumentam o teor de carbono dos produtos líquidos, sob a forma de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), tais como pireno e fenantreno, devido às reações de desidratação e descarboxilação (AKHTOR e BRIDGWATER 2008). A variação no rendimento de produto gasoso e sua composição (CO, CO₂, CH₄, H₂) com a temperatura de processamento térmico foi examinado por Uddin et al., (2014). As características físico-químicas (área de superfície, condutividade elétrica, concentração de elementos inorgânicos, teor de carbono, estrutura aromática e poder calorífico) do produto sólido a partir de pirólise rápida a temperaturas diferentes foram também investigadas por (AZARGOHAR et al., 2014; PARK e JANG 2012; BURHENNE et al., 2013 e TRINH et al., 2013).

4 EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA PROCESSAMENTO TÉRMICO

O aparato para a realização do processamento térmico consiste basicamente em um controlador de temperatura, um reator e uma unidade condensadora de gás, como mostrado na Figura 5, O detalhamento completo do equipamento é encontrado no subtópico 5.4.1.

Figura 5 - Sistema de processamento térmico



5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 MATÉRIA-PRIMA

Os cachos de dendê ainda com os frutos foram cedidos pela empresa Biopalma, localizada no município de Moju-Pará, a aproximadamente 150 quilômetros de Belém, no mês de maio de 2015. Os mesmos foram recebidos no Laboratório de Operações de Separação (LAOS), da Universidade Federal do Pará (UFPA) para serem submetidos aos procedimentos experimentais.

5.2 PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

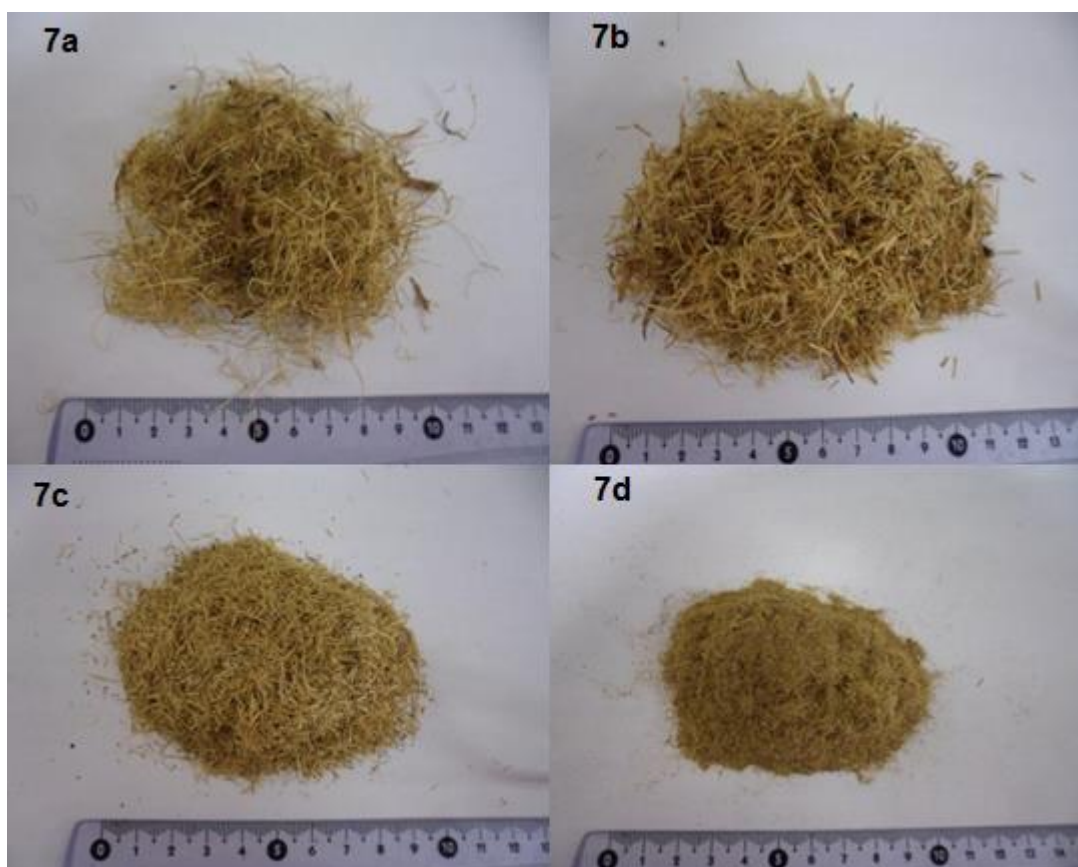
Os cachos de dendê com frutos (Figura 6a) foram inicialmente lavados em água corrente para eliminação de sujidades e, em seguida, autoclavados por 30 minutos (PRISMA, CS) a 120°C para facilitar a retirada dos frutos. Os cachos vazios obtidos após a retirada de todos os frutos e engaços (Figura 6b) foram novamente lavados em água corrente para a garantia da retirada total de sujidades e, depois, secos a 105°C, em estufa microprocessada com circulação forçada de ar (FABBE, 170) durante 24 horas. Após secos, os cachos foram cortados manualmente para a redução de seu tamanho e triturados em um moinho de facas (MAQTRON, B-611) e depois em outro moinho de facas tipo Willye (TECNAL, TE-625), para alcançar a granulometria desejada. O material triturado (Figura 7a) foi submetido à separação granulométrica usando um conjunto de duas peneiras da série Tyler (28 mesh e 60 mesh) num rotor (BERTEL, 1713). As frações grossa (massa retida na peneira de 28 mesh), média (massa retida na peneira de 60 mesh) e fina (massa retida no fundo), mostradas nas Figuras 7b, 7c e 7d, respectivamente, foram usadas como matérias primas nos experimentos.

Figuras 6a e 6b - Cacho Dendê e Cachos Sem Frutos



Fonte: Autor

Figuras 7a, 7b, 7c e 7d - Cacho moído integral, Cacho moído-28 mesh, Cacho moído-60 mesh e Cacho moído-fundo



Fonte: Autor

5.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICA E QUÍMICA DA MATÉRIA-PRIMA

As matérias primas foram submetidas às seguintes análises:

- *Análise imediata*

A análise imediata é composta pelo teor de água, matéria volátil, cinzas e carbono fixo, conforme NBR 8112, complementadas pelas normas E871, E872 e D1102.

Para a determinação do teor de água (NBR 8112 e E871) tomou-se 5g de amostra em cadinho de cerâmica, levados a estufa (QUIMIS, Q314M242) a 105°C e permanecendo nesta condição até massa constante. O teor de água, w_{bu} , foi calculado pela Eq. 1.

$$w_{bu} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

m_1 é a massa inicial da amostra e m_2 é a massa final, em g;

Para a determinação da matéria volátil (NBR 8112 e E872) a amostra seca na estufa a 105°C foi submetida a aquecimento num forno mufla (QUIMIS, Q-3181424), a 950°C. Inicialmente a amostra é colocada na tampa da mufla por 2 minutos, depois esta é colocada dentro da mufla com a tampa aberta por 3 minutos e, finalmente, dentro da mufla com a tampa fechada por 6 minutos. O cadinho com a amostra é, depois, retirado e levado a um dessecador (sem sílica) para resfriamento e depois pesado em balança analítica (SHIMADZU, AUY220). A matéria volátil, M_V , foi calculado pela Eq. 2.

$$M_V = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

m_2 é a massa final depois do teor de água e m_3 é a massa final após aquecimento na mufla, em g;

Para determinação do teor de cinzas (NBR 8112 e D1102), a amostra que passou no forno mufla a 950°C, foi novamente submetida a aquecimento num forno mufla, a 750°C por 6 horas. O cadinho com a amostra foi, depois, retirado e levado a um dessecador (sem sílica) para resfriamento e depois pesado em balança analítica. O teor de cinzas T_{cinzas} , foi calculado pela Eq. 3.

$$T_{cinzas} = \left(\frac{m_3 - m_4}{m_3} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

m_3 é a final depois da matéria volátil e m_4 é a massa final após aquecimento na mufla, em g;

Para determinação de carbono fixo (NBR 8112) foi realizada a soma dos valores obtidos da matéria volátil com teor de cinzas, com a diferença de 100. O teor de carbono fixo, T_{cf} , foi calculado pela Eq. 4.

$$T_{cf} = 100 - (M_V + T_{cinzas}) \quad (4)$$

- Poder calorífico superior

Para determinação do poder calorífico das amostras, utilizou-se calorímetro isoperibólico (PARR, 6200). Usando-se aproximadamente 1 g de amostra dentro de uma cápsula de combustão (ou cadinho), montada no suporte da bomba de combustão do aparelho, colocando-se um pavio para permitir o contato da resistência do aparelho com a amostra, em seguida, a bomba de combustão foi fechada e carregada com oxigênio a pressão constante de 3 MPa. Montou-se a bomba de combustão no Calorímetro Isoperibólico, conectando-se os terminais de ignição da bomba aos cabos de ignição do calorímetro. A análise do calorímetro começou com a combustão da amostra e o resultado foi obtido por leitura observada diretamente no equipamento, utilizando unidade de leitura de MJ/kg.

- Determinação da Celulose, Hemicelulose e Lignina

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

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

- *Fibra Detergente Ácido (FDA)*

Usou-se amostras de aproximadamente 1 g (triplicata), em pequenos sacos fabricados em tecido TNT, os quais foram submersos em água destilada dentro de um béquer de 500ml, sendo agitado por 15 minutos para evitar formação de “grumos”. Em seguida as amostras foram retiradas da água e colocadas no suporte do analisador de fibras (TECNAL, TE-149), sendo adicionados 3,0 L de Solução Detergente Ácido, permanecendo por 60 minutos a uma temperatura de 100°C. A solução foi drenada e procedeu-se a lavagem das amostras por quatro vezes com água destilada na temperatura de 100°C por 5 minutos. Em seguida as amostras foram retiradas e lavadas com etanol P.A em um béquer com agitação manual por 3 minutos. Depois foram lavadas com acetona P.A, colocadas em cadinho de vidro poroso (Gooch) e posteriormente secas em estufa (QUIMIS, Q314M242) a 105°C por 4 horas. Em seguida cada cadinho foi deixado em dessecador até a temperatura ambiente e depois pesado em balança analítica (SHIMADZU, AUY220), obtendo-se P_1 . Continuando, as amostras foram colocadas dentro de frascos de vidro contendo 50 mL de H_2SO_4 a 72% (p/p). Estes foram colocados no bloco digestor (Químis-Q327M242) sob temperatura em torno de 112°C por 30 minutos, sendo agitado vigorosamente a cada 10 minutos. Em seguida as amostras foram colocadas de volta nos cadinhos, submetidas a três lavagens com água destilada e uma lavagem com etanol PA, depois secas em estufa a 105°C, resfriadas em dessecador e pesadas em balança analítica, obtendo-se P_2 . Em seguida, os cadinhos com as amostras foram submetidos a temperatura de 550°C, por 2 horas, na mufla (QUIMIS, Q-3181424). Depois de resfriadas em dessecador foram pesados, obtendo-se P_3 .

- *Fibra Detergente Neutro (FDN)*

O procedimento é semelhante ao usado na análise de FDA, sendo que às amostras no suporte do analisador de fibras (TECNAL, TE-149), foram adicionados 3,0 L de Solução Detergente Neutro, permanecendo por 60 minutos a uma temperatura de 100°C. As lavagens, secagem e pesagem foram feitas da mesma forma, obtendo-se P_4 . Neste ponto os cadinhos contendo as amostras foram levados à mufla a 550°C por 2 horas depois e depois resfriados em dessecador e pesados, obtendo-se P_5 .

- Preparação das soluções

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

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

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

- Cálculo dos teores de celulose, hemicelulose e lignina

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

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

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

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

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

$$HEM = FDN - FDA \quad (9)$$

Onde:

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

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

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

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

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

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

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

- *Análise termogravimétrica (TG/DTG)*

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico (Netzsch, TG 209 F1 Libra), de acordo com as seguintes condições:

- Taxa de aquecimento: 5°C / min;
- Gás de purga: Nitrogênio;
- Taxa de gás de purga: 20 mL / min;
- Temperatura inicial: 25°C;
- Temperatura final: 800°C.

5.4 PROCESSAMENTO TÉRMICO DAS MATÉRIAS PRIMAS

5.4.1 Descrição do equipamento

O equipamento para processamento térmico de biomassa (Figura 8) é constituído de um reator (Figura 9) com diâmetro de 0,075 m, comprimento de 0,1 m, capacidade volumétrica de $4,4 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, construído em aço inoxidável AISI 316 com tampa flangeada com junta de vedação por gaxetas de fibra cerâmica, envolto em uma coleira cerâmica de aquecimento elétrico de 1,5 kW, controlador de temperatura

através de sensor tipo K, instalado em conexão tipo swagelok, permitindo seu deslizamento ao longo do reator. Conexões de entrada e saída de gases também com conexão swagelok, tendo um medidor mássico de fluxo (CONTECH, 4860) na entrada com faixa de vazão de 0,0264 a 1,32 m³/h (CNTP), para controle da vazão do gás. Na saída do reator há um modulo catalítico (acessório removível) com capacidade de 5x10⁻⁵ m³, constituído de um tubo de aço inox de 0,0254 m shc 40, comprimento de 0,1 cm, com cabeceira removível para permitir a troca de catalisador e construído de modo a permitir a passagem dos gases de saída do reator antes da condensação. Todo este conjunto está acomodado numa câmara de isolamento térmico. Na saída da câmara de isolamento tem-se um sistema de condensação dos gases produzidos, montado em um banho (caixa de aço inox) submersos em água ou e gelo, constituído de um conjunto de quatro “traps” construídos em tubo de aço inox AISI 316 com tamanho de 0,0254 m, comprimento de 0,15 m montados em série e apresentando peças helicoidais em seu interior para facilitar a condensação dos gases. Neste sistema é feita a separação das frações líquida (condensáveis) e gasosa (incondensáveis). Na linha de saída dos incondensáveis tem-se um medidor mássico de fluxo (CONTECH, 4860) com faixa de vazão de 0,0264 a 1,32 m³/h (CNTP) para determinação do fluxo do gás de saída. O equipamento dispõe ainda de um quadro elétrico com uma chave geral, alimentação elétrica dos medidores de fluxo e controles de aquecimento do reator.

Figura 8 - Equipamento utilizado no processamento térmico



Fonte: Autor

Figura 9 - Reator utilizado no processamento térmico



Fonte: Autor

5.4.2 Procedimento experimental

Inicialmente foram feitos experimentos preliminares para determinação do tempo necessário para avaliação das transformações termoquímicas observadas nas condições operacionais pré-estabelecidas de 400, 500, 600 e 700°C, faixa de temperatura mais usuais em processamento termoquímico de biomassa vegetal (KHOR et al., 2009; ABDULLAH et al., 2011; SUKIRAN et al., 2009; KIM et al., 2013; PIMENIDOU e DUPONT, 2012). Estes experimentos permitiram a definição do tempo de processamento em 30 minutos.

Os experimentos de transformação termoquímica consistiram em pesar aproximadamente 25 g de matéria-prima em balança analítica (SHIMADZU, AUY220). Posteriormente a matéria-prima era colocada dentro do reator e o mesmo era fechado, tendo seus 8 parafusos bem fixados para evitar vazamentos. O reator era revestido com fibra de vidro para diminuir a troca térmica com o ambiente e depois acondicionado na câmara de isolamento térmico. Em seguida o reator era conectado no tubo de aço que estava ligado ao sistema de condensação de gases, o módulo catalítico não foi utilizado nos experimentos. A câmara de isolamento era então fechada, colocando-se gelo e água na caixa de aço inox onde ficava o sistema de condensação de gases. O equipamento era então ligado, acionando a chave geral. Programava-se a temperatura de operação desejada (400, 500, 600 ou 700°C), e acionava-se a chave de aquecimento, assim como a chave do medidor de vazão,

esperava-se a temperatura de operação chegar ao valor desejado, e a partir daí, contava-se o tempo de 30 minutos, para o processamento térmico das amostras.

Ao final do processamento térmico, desligavam-se as chaves de aquecimento e do medidor de vazão. Abria-se a tampa da câmara de isolamento, e esperava-se até que o reator atingisse a temperatura ambiente. O tempo de resfriamento dependia da temperatura de processamento térmico utilizada, variando de 1 a 3 horas. Depois de atingida a temperatura ambiente, o reator era desparafusado, e a tampa do mesmo era retirada. A massa remanescente de sólido contida dentro do reator era colocada em um Becker com capacidade de 1 litro, com peso conhecido, e depois pesado em balança analítica (SHIMADZU, AUY220). O rendimento era então calculado em termos percentuais com relação à massa de matéria prima usada.

O conjunto de quatro “traps” era aberto e o líquido contido nos mesmos era colocado em garrafas pequenas de vidro, tendo sua massa determinada em balança analítica (SHIMADZU, AUY220), obtendo-se assim o rendimento em termos percentuais com relação à massa de matéria prima usada, as tubulações do equipamento eram limpas com álcool isopropílico para a total retirada de resíduos de produto líquido contido nos mesmos

O rendimento em gás era calculado pela diferença entre a massa inicial da matéria prima utilizada com a soma das massas dos produtos sólidos e líquidos obtidos no processamento térmico. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Foi utilizada como matéria prima nos experimentos cada uma das frações obtidas do CSF: fração grossa (retida em 28 mesh), fração média (retida em 60 mesh), fração fina (retida no fundo) e fração inteira (moída sem peneiramento). Assim foi possível observar o efeito da granulometria nos processamentos térmicos feitos a 400, 500, 600 e 700°C.

5.5 ANÁLISES DOS PRODUTOS

5.5.1 Produto sólido

- *Poder calorífico superior*

O sólido obtido a partir do processamento térmico, foi submetido à análise de poder calorífico superior (PARR, 6200).

5.5.2 Produto líquido

- *Poder calorífico superior*

O líquido obtido a partir do processamento térmico, foi submetido à análise de poder calorífico superior (PARR, 6200). Para obtenção do poder calorífico, retirou-se a água contida nos produtos líquidos. O procedimento para retirada de água da amostra consistia em colocar a mesma a baixas temperaturas, entre 10 a 0°C, por aproximadamente 10 minutos, facilitando assim a retirada da água contida na amostra.

- *Densidade*

Para a análise da densidade utilizou-se densímetro digital (KEMKYOTO ELECTRONICS, DA- 130), a uma temperatura de 25°C. Os valores das densidades foram obtidos por leitura direta do equipamento.

- *Viscosidade cinemática*

Para determinação da viscosidade cinemática dos produtos líquidos, utilizou-se viscosímetro (QUIMIS, Q303SR26) de acordo com norma ISO 31105, ASTM 446 a uma temperatura de 40°C, se utilizou para determinar a viscosidade tubo capilar de nº 100. A viscosidade foi calculada pela Eq. 10.

$$v = Kt \quad (10)$$

Onde:

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

- pH

O pH dos produtos líquidos foram obtidos por leitura direta em pHmetro (Hanna, HI221).

5.5.3 Produto gasoso

O produto gasoso do processo teve sua vazão determinada em kg/h, o mesmo não foi utilizado.

5.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para análise estatística dos dados obtidos no trabalho, foram utilizados testes de comparação de médias, através do teste de Tukey (1953), com nível de significância de 5%, através de programa estatístico *STATISTICA 7.0*. Onde os resultados descritos nas tabelas devem ser lidos na horizontal, e letras iguais presente nos resultados corresponde à igualdade estatística entre os mesmos, assim como, letras diferentes corresponde à diferença estatística entre os mesmos.

Todas as análises desenvolvidas no presente trabalho, e que são descritas em tabelas ou gráficos, foram realizadas em triplicata.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS NA MATÉRIA-PRIMA

6.1.1 Resultado da Análise Imediata

A análise imediata tem por objetivo quantificar o teor de água, matéria volátil (condensáveis e não condensáveis), cinzas e carbono fixo contidos em uma amostra de biomassa.

A análise imediata das matérias-primas apresentou os valores mostrados na Tabela 3, onde se percebe um alto valor de matéria volátil, indicando a possibilidade da obtenção de produtos líquidos e gasosos através de processamento térmico. Estes valores estão representados pela média da triplicata (somada ao desvio padrão).

Tabela 3 – Resultados da análise imediata das matérias-primas

(%)	Amostra Inteira	Fração Grossa	Fração Média	Fração fina
Teor de água	6,93 ± 0,78 ^a	7,68 ± 0,41 ^a	5,42 ± 1,14 ^b	6,50 ± 0,83 ^a
Matéria volátil	76,96 ± 2,99 ^a	78,48 ± 2,30 ^a	80,80 ± 0,90 ^a	76,58 ± 3,27 ^a
Cinzas	5,58 ± 1,21 ^a	4,65 ± 1,65 ^{ab}	3,61 ± 0,34 ^b	5,40 ± 1,07 ^a
Carbono fixo	10,54 ± 1,78 ^a	9,19 ± 0,66 ^a	10,18 ± 0,59 ^a	11,52 ± 2,63 ^a

A análise estatística mostrou que, há um nível de significância de 5%, os valores obtidos para o teor de água são estatisticamente iguais na amostra inteira, fração grossa e fração fina, e diferente com relação à fração média. Para matéria volátil todas as amostras apresentaram resultados estatisticamente iguais. Por sua vez, os valores de cinzas encontrado para as amostras inteira, grossa e fina, foram estatisticamente iguais, assim como, para a grossa e média. Todos os resultados de carbono fixo também foram estatisticamente iguais.

Segundo Nogueira (2007) e Calegari et al (2005), o teor de água presente na Biomassa pode interferir em outras propriedades, como o Poder Calorífico Inferior

(PCI) que está intimamente ligado a este fator, pois decresce com o aumento da umidade.

Quanto menor o teor de matéria volátil presente na matéria-prima, esta queimará de forma mais lenta durante o processo de liberação de energia, entretanto, quanto maior o teor de matéria volátil maior o rendimento de produto líquido (ASADULLAH et al., 2008).

Segundo Bridgwater (2012), biomassas que possuem baixos teores de cinzas, apresentam rendimentos mais elevados de produto líquido após processamento térmico.

Para Abnisa et al. (2014), altas percentagens de carbono fixo presentes na biomassa resultam em produtos com elevado teor de carbono após processamento térmico.

Laahijani e Zainal (2011) obtiveram para análise imediata de CSF os valores de 7,8% de teor de água, 79,34% de matéria volátil, 4,5% de cinzas e 8,36% de carbono fixo, valores semelhantes aos encontrados no trabalho.

Ninduangdee et al., (2015) analisaram CSF com granulometria em torno de 0,2 mm, encontrando 8,2% de teor de água, 74,2% de matéria volátil, 12,8% de carbono fixo e 4,8% de cinzas. A granulometria estudada pelos autores é semelhante à granulometria da fração média deste trabalho, 0,25 mm, e os resultados obtidos também são semelhantes aos encontrados no presente trabalho.

6.1.2 Composição lignocelulósica do CSF

Hemicelulose, celulose e lignina reagem de diversas maneiras a diferentes temperaturas e originam diferentes distribuições de produtos quando submetidas a processamentos térmicos (DE WILD, 2011).

Os valores de lignina, celulose e hemicelulose das matérias-primas foram determinados a partir dos resultados das análises de Fibra Detergente Ácido (FDA) e Fibra Detergente Neutro (FDN). Na Tabela 4 estão listados os resultados obtidos em termos de média e desvio padrão das triplicatas.

Tabela 4 – Composição lignocelulósica das matérias primas

Amostra	Inteira	Fração Grossa	Fração Média	Fração Fina
Lignina	38,33 ± 2,16 ^a	29,99 ± 0,13 ^b	34,18 ± 1,20 ^c	35,51 ± 0,77 ^c
Celulose	45,45 ± 2,11 ^a	48,27 ± 1,22 ^b	43,84 ± 2,13 ^a	47,71 ± 1,93 ^{ab}
Hemicelulose	20,22 ± 0,64 ^a	21,74 ± 0,34 ^b	21,98 ± 1,12 ^b	16,78 ± 1,58 ^c

Observa-se uma predominância de celulose em todas as matérias primas usada, indicando que são matérias viáveis para produção de gás de síntese, pois contém também quantidade significativa de hemicelulose.

Em termos de lignina, a amostra inteira e a fração grossa são estatisticamente diferentes das demais amostras, enquanto que a fração média e a fração fina são estatisticamente iguais.

Para os valores obtidos de celulose observa-se que, a amostra inteira, assim como as frações média e fina são estatisticamente iguais, as amostras grossa e fina também apresentaram resultados estatisticamente iguais.

E, para hemicelulose, observa-se que a amostra inteira e a fração fina apresentaram valores estatisticamente diferentes, e as frações grossa e média apresentaram valores estatisticamente iguais, que apresentaram o mesmo comportamento. Observa-se também um decréscimo no teor de hemicelulose de acordo com a diminuição da granulometria.

A composição de CSF obtida por Sulaiman e Abdullah (2011) apresenta um valor de 59,7% para celulose, 22,1% para hemicelulose e de 18,1% para lignina, que são muito diferentes dos encontrados neste trabalho para todas as frações, com exceção dos valores de hemicelulose.

Sabil et al. (2013) reportaram valores de 38,30% para celulose, 35,30% para hemicelulose e 22,21% para lignina do CSF inteiro e, para CSF triturado, numa granulometria de 0,35 a 0,50 mm estes valores foram de 49,06% para celulose, 24,46% para hemicelulose e 26,48% para lignina. Shuit et al. (2009) também analisando CSF numa granulometria de 0,35 a 0,50 mm obtiveram 40,02% para celulose, 36,86% para hemicelulose e 23,09% para lignina.

Portanto, observa-se que para os resultados dos primeiros autores, quando comparada com a amostra inteira deste trabalho os valores obtidos de celulose são semelhantes, entretanto, os valores de hemicelulose e lignina são diferentes. Quando

se compara os resultados do CSF triturado aos dados obtidos nas frações grossa, média e fina nota-se que para celulose e hemicelulose os valores se assemelham aos encontrados pelos mesmos autores, enquanto que a lignina apresentou valores bastante diferentes aos trabalhos mencionados.

As divergências observadas entre as composições das matérias primas usadas com os valores da literatura, deve ser devido à característica heterogênea destes materiais, e também podem ser atribuídas a condições adversas de solo, clima, adubação, origem da planta ou tempo de colheita.

6.2 TRANSFORMAÇÃO TERMOQUÍMICA DA BIOMASSA

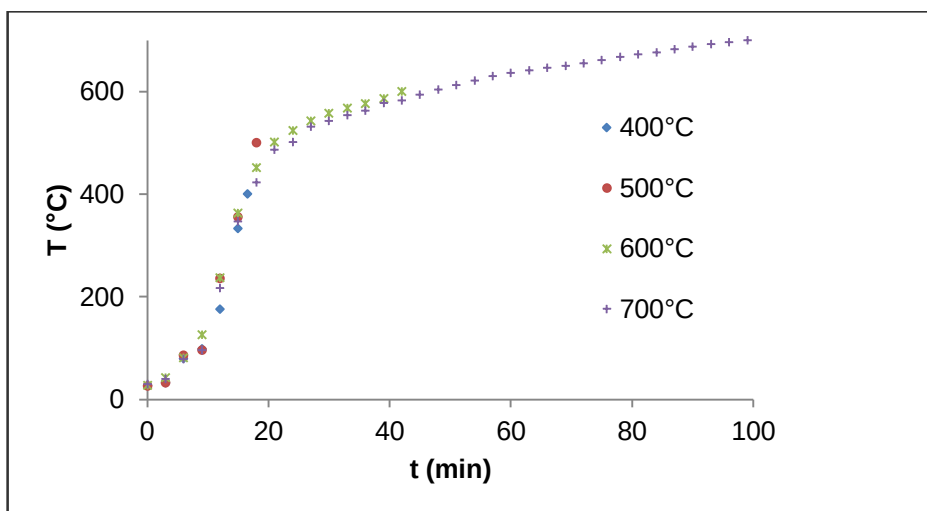
A obtenção de produtos sólido, líquido e gasoso, de biomassa lignocelulósica, com características combustíveis pode ser conseguida através de processos térmicos, como carbonização, pirólise e gaseificação. A composição destes produtos é influenciada pelas condições operacionais usadas, como temperatura, presença de oxigênio ou gás inerte, como nitrogênio, e composição da biomassa em celulose, hemicelulose e lignina.

Neste trabalho, amostras de CSF em quatro granulometrias diferentes foram submetidas a um processo de transformação termoquímica a temperaturas de 400 a 700°C, num equipamento em batelada, analisando-se os produtos obtidos (frações sólida, líquida e gasosa) em termos de rendimento e características físico-químicas e termo físicas.

6.2.1 Padronização do Equipamento

Foram realizados testes preliminares para conhecimento da resposta do equipamento ao comando do aquecimento. Para isto foram determinadas curvas de aquecimento com o termostato regulado para cada uma das temperaturas pré-definidas para os experimentos de 400, 500, 600 e 700°C, com a finalidade de obter o comportamento da temperatura com o tempo ($T \times t$), anotando-se a temperatura alcançada dentro do reator a cada 3 min. As curvas de aquecimento resultantes estão representadas na Figura 10. O ponto final considerado na curva de aquecimento para cada temperatura foi àquela marcada (pré-definida) no termostato de comando e deu-se no tempo em que fora alcançada a temperatura de operação desejada.

Figura 10 - Curvas de aquecimento do processo



Observa-se que nos primeiros dez minutos em que a temperatura está abaixo de 100°C, a taxa de aquecimento é de aproximadamente 10°C/min. Na faixa que vai de 10 a 20 min, de 100°C para aproximadamente 500°C, a taxa de aquecimento observada é maior, de aproximadamente 50°C/min. A partir de vinte minutos a taxa de aquecimento diminui continuamente, indo de cerca de 8°C/min a 500°C até 3°C/min a 600°C e depois até 1,3°C/min a 700°C. Isto implica num tempo maior para alcançar a temperatura de operação, sendo 42 minutos para alcançar 600°C, e cerca de 100 min para atingir a temperatura de 700°C.

Isto mostra que na configuração atual o equipamento tem uma eficiência relativa, pois o mesmo desempenha condições de processamento térmico satisfatórias até temperaturas de 500°C, acima desta temperatura sua taxa de aquecimento se mostrou lenta, o que acarreta em perdas de energia e tempo, mas que podem ser solucionadas com uma otimização do equipamento.

6.2.2 Poder Calorífico Superior (PCS) das matérias primas

O poder calorífico é um parâmetro de avaliação da capacidade energética dos combustíveis de biomassa (BRAND, 2010). O poder calorífico de um material é expresso pela quantidade de energia que é liberada quando o material é queimado no ar. Sendo assim, o calor gerado durante a combustão de diferentes espécies florestais ou resíduos madeireiros podem variar dependendo de suas propriedades físicas, químicas e anatômicas (ALMEIDA, 2010).

Os resultados encontrados para poder calorífico do CSF sem processamento térmico e com suas respectivas frações (inteira, grossa, média e fina), são observados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados poder calorífico das matérias primas

Granulometria	Poder Calorifico (MJ/kg)
Inteira	18,75 ± 0,07 ^a
Fração Grossa	17,20 ± 0,15 ^b
Fração Média	18,95 ± 0,08 ^{ac}
Fração Fina	18,98 ± 0,14 ^c

Observa-se na Tabela 5 que os valores do poder calorífico das matérias primas são aproximadamente iguais, o que é comprovado pela análise estatística, a qual indica que não houve diferença significativa entre as frações média e a fina e entre a amostra inteira e a fração média. Apenas o resultado da amostra grossa, com valor de 17,20 MJ/kg, apresentou diferença estatística significativa quando comparada as demais.

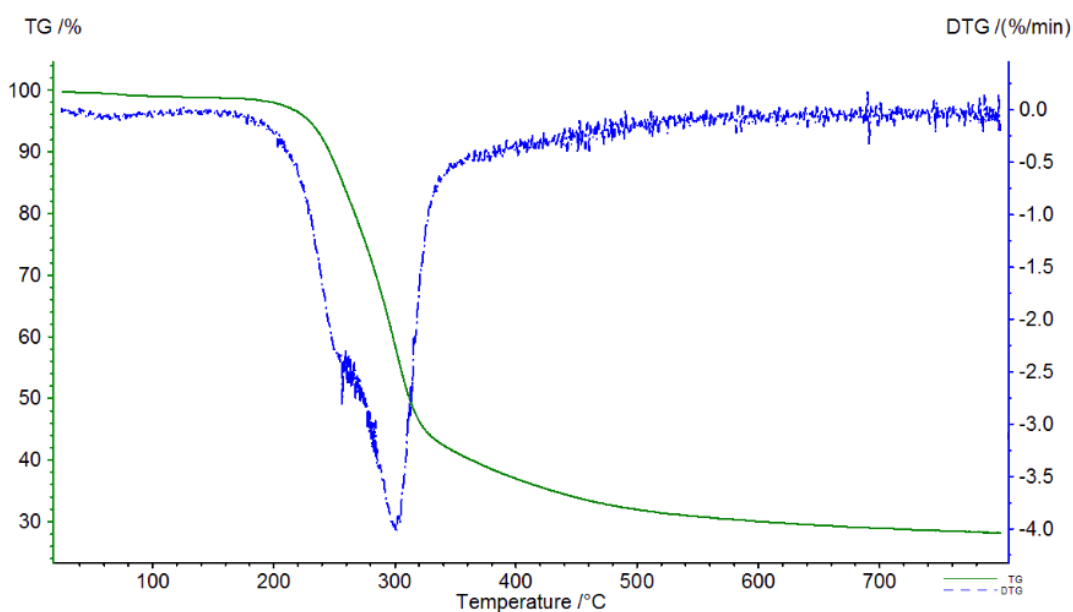
Mohammed et al., (2012) encontraram valores de 17,02 MJ/kg para poder calorífico de CSF. Ma e Yousof, (2005) obtiveram valor de 18,96 MJ/kg para a mesma matéria-prima, assim como, Yang et al., (2006) encontraram valores de 17,08 MJ/kg de poder calorífico de cachos vazios de dendê. Os resultados encontrados pelos autores se assemelham aos obtidos neste trabalho, em todas as frações estudadas.

6.2.3 Comportamento TG/DTG

Nesta análise as curvas termogravimétricas (TG) representam a perda de massa, em porcentagem, em função da temperatura, enquanto as curvas DTG correspondem à derivada primeira das curvas TG e apresentam a variação da massa em relação ao tempo, registradas em função da temperatura.

Observam-se a partir das Figuras 11, 12, 13 e 14 os resultados encontrados na análise termogravimétrica, onde estão representadas as curvas termogravimétricas (TG/DTG) obtidas a partir do CSF nas amostras inteiras, frações grossa, média e fina, respectivamente, utilizando faixa de temperatura de 25 a 800°C.

Figura 11 – Resultado TG/DTG da amostra inteira



Como mostrado na Figura 11, formaram-se três estágios distintos de degradação da amostra inteira, a partir do aumento da temperatura, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. No primeiro estágio, que compreende até aproximadamente 200°C, observa-se um pequeno pico DTG em torno de 100°C, indicando remoção do teor de água.

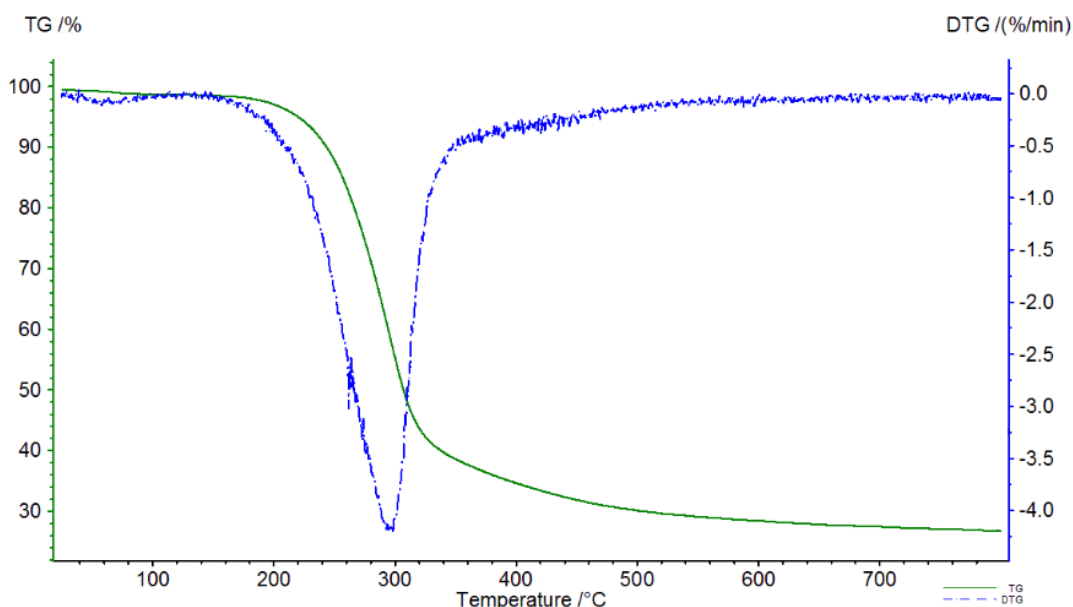
No segundo estágio formado entre 200 e 360°C, as ligações químicas da amostra começaram a quebrar e os compostos voláteis mais leves foram liberados. Esta fase normalmente representa a decomposição de hemicelulose e celulose (LAPUERTA et al., 2004). A diferença nos processos de degradação da celulose e da

hemicelulose não é totalmente compreendida, no entanto, para hemicelulose é estabelecida quebra de ligações químicas a temperaturas mais baixas em comparação com a celulose (DEMIRBAS e ARIN, 2004).

Analisando-se o segundo pico formado pela curva DTG, não se consegue estabelecer de forma clara, a diferença de degradação entre a hemicelulose e a celulose, isso ocorreu provavelmente pelo baixo teor de hemicelulose presente na amostra, como mencionado no subtópico 6.1.2.

O terceiro estágio de degradação ocorreu de forma uniforme, entre 360 a 800°C e corresponde principalmente a decomposição da lignina e a oxidação do carvão (LAPUERTA et al., 2004), geralmente a oxidação do carvão ocorre entre 600 e 900°C, e o material remanescente é considerado cinza.

Figura 12 – Resultado TG/DTG da fração grossa



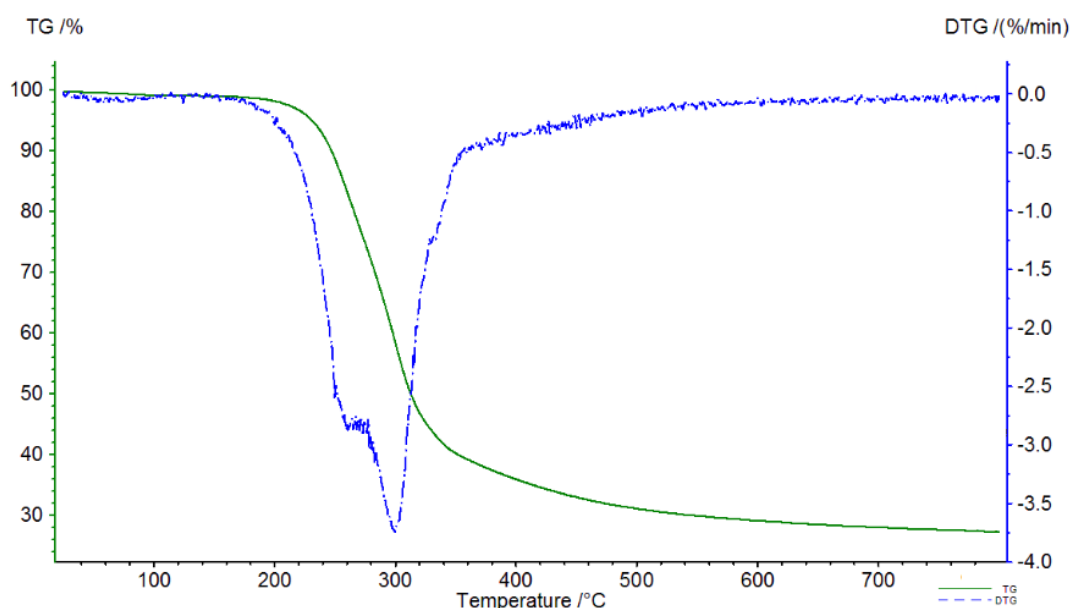
Observam-se a partir da Figura 12, três estágios distintos de degradação da fração grossa, a partir do aumento da temperatura. No primeiro estágio, que ocorre até aproximadamente 100°C, observa-se um pequeno pico na curva DTG, indicando remoção do teor de água.

O segundo estágio de degradação é formado em torno de 180 a 360°C, nesse estágio as ligações químicas da amostra começaram a quebrar e os compostos voláteis mais leves são liberados, representando a decomposição de hemicelulose e celulose.

Analisando-se o segundo pico formado pela curva DTG, novamente não se consegue estabelecer de forma clara, a diferença de degradação entre a hemicelulose e a celulose, fato esse que mais uma vez ocorre provavelmente pelo baixo teor de hemicelulose presente na amostra, como mencionado no subtópico 6.1.2.

O terceiro estágio de degradação ocorreu de forma uniforme de 360°C a 800°C e correspondem principalmente a decomposição da lignina e a oxidação do carvão.

Figura 13 - Resultado TG/DTG da fração média

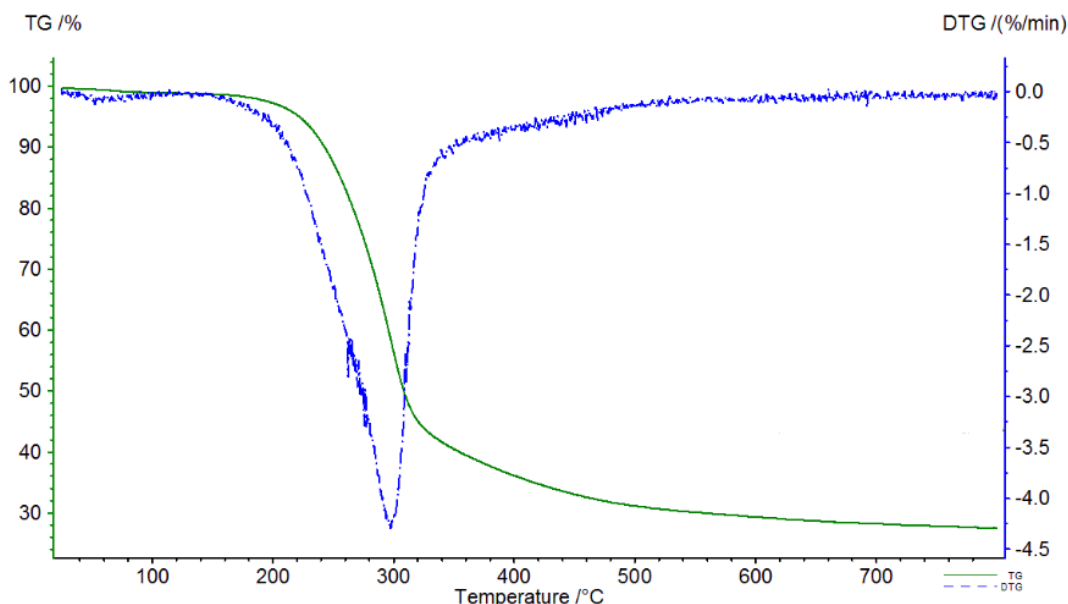


A partir da Figura 13, observam-se o comportamento da termogravimetria para amostra média, mais uma vez formaram-se três estágios distintos de degradação, a partir do aumento da temperatura. No primeiro estágio, que ocorreu até aproximadamente 100°C, foi observado um pequeno pico na curva DTG, indicando remoção do teor de água.

No segundo estágio formado entre 160 a 380°C, houve a decomposição principalmente de hemicelulose e celulose e diferentemente do que foi observado para as amostras inteiras e fração grossa, consegue-se visualizar dois picos de degradação, um primeiro mais discreto em torno de 260°C, que provavelmente corresponda à degradação da hemicelulose, seguido por um segundo pico mais bem definido em torno de 300°C, correspondente à degradação da celulose. O terceiro estágio de degradação novamente se deu a partir 380°C, e se manteve uniforme até

800°C, correspondendo principalmente à decomposição da lignina e oxidação de carvão.

Figura 14 - Resultado TG/DTG da fração fina



Por meio da figura 14, observam-se o comportamento da termogravimetria para a amostra fina, novamente houve a formação de três estágios distintos de degradação, a partir do aumento da temperatura. No primeiro estágio, como nos demais experimentos, notou-se um pequeno pico formado na curva DTG em torno de 100°C, indicando remoção do teor de água.

No segundo estágio formado em torno de 160 a 360°C, ocorreu à decomposição de hemicelulose e celulose. Analisando-se o segundo pico formado pela curva DTG, mais uma vez não se consegue estabelecer de forma clara, a diferença de degradação entre a hemicelulose e a celulose, fato esse que novamente ocorre provavelmente pelo baixo teor de hemicelulose presente na amostra, como mencionado no subtópico 6.1.2.

O terceiro estágio de degradação aconteceu após 360°C e se manteve uniforme até 800°C e corresponde principalmente à decomposição da lignina e oxidação de carvão.

Segundo Dermirbas e Arin (2004) a hemicelulose, celulose e lignina reagem de maneiras diferentes as variações de temperaturas, ocorrendo assim distribuições distintas nos produtos formados a partir da pirólise. Entre estes três

principais componentes da biomassa, a hemicelulose é o mais fácil de ser pirolisado a uma temperatura entre 200 e 350°C, devido à sua estrutura de polímeros ramificados com cadeias laterais curtas (GAUR E REED, 1998). A celulose com as suas cadeias de matriz semicristalinas associadas umas com as outras, tornam-se termicamente mais estável quando comparadas a hemicelulose, e decompõem-se principalmente entre 305 a 375°C (ABDULLAH et al., 2011). A lignina se decompõe de forma constante principalmente numa faixa de temperatura em torno de 250 a 500°C, e possuem uma estrutura complexa de polímeros fenólicos que envolvem os polissacarídeos das paredes celulares, produzindo assim materiais compósitos mais fortes e duráveis (CHEN e KUO, 2010).

De acordo com Antal e Gronli (2003); Aykiri-Acma et al., (2006) e Thomsen et al., (2011), hemicelulose e celulose são os constituintes de biomassa que dão origem a maior quantidade de produtos voláteis gerados durante a pirólise, enquanto que o teor de lignina é o principal responsável pela produção de bio-carvão.

A partir dos resultados termogravimétricos, nota-se que houve semelhança entre o comportamento das amostras analisadas, todas apresentaram um pico maior de degradação em torno de 300°C. Não se conseguiu distinguir a degradação da hemicelulose e da celulose, com exceção da fração média, onde se observa a formação de um pequeno pico, embora não se possa afirmar que o mesmo corresponda à degradação de hemicelulose, a dificuldade em se observar a degradação desse componente se deu provavelmente aos baixos teores encontrados nas amostras analisadas, como mencionado no subtópico 6.1.2.

Avaliando os resultados termogravimétricos encontrados, e com o pressuposto que a degradação da hemicelulose e celulose são as principais responsáveis pela formação do produto líquido, constata-se que temperaturas na faixa de 250 a 400°C, para a matéria-prima utilizada, são suficientes para obtenção de rendimentos satisfatórios de produtos líquidos.

Sulaiman e Abdullah (2011) realizaram análise termogravimétrica em CSF, utilizando como granulometria 0,25 a 0,355 mm, e obtiveram maior taxa de degradação a 354°C. Yan et al., (2005) também realizaram análise termogravimétrica em CSF, e obtiveram maior taxa de degradação a 310°C, ambos os estudos utilizaram como taxa de aquecimento 10°C/min e também não observou-se a formação de picos nas curvas DTG referentes a degradação de hemicelulose.

6.2.4 Resultados do processamento térmico

Nas Tabelas 6, 7, 8 e 9 são mostrados os resultados obtidos nos experimentos feitos com a amostra inteira, fração grossa, fração média e fração fina, respectivamente.

Tabela 6 - Resultados do processamento térmico da amostra inteira

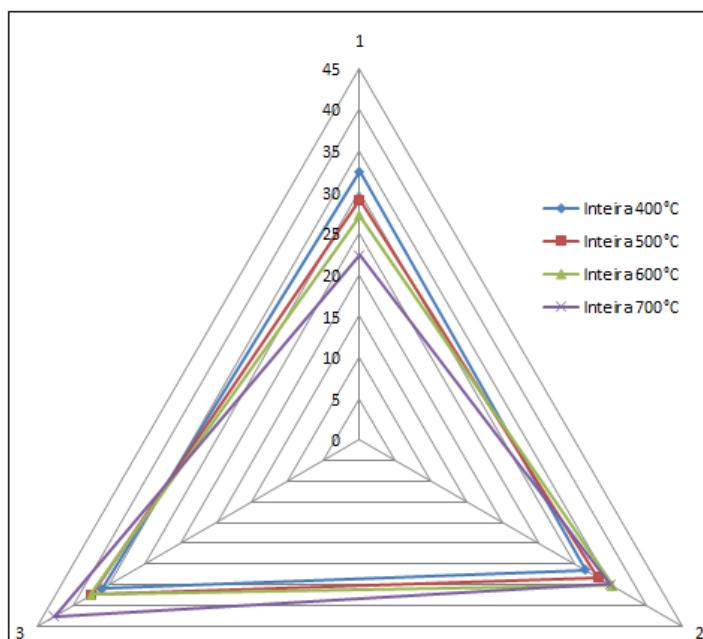
%	400°C	500°C	600°C	700°C
Sólido	32,49 ± 0,82 ^a	29,07 ± 1,17 ^{ab}	27,14 ± 0,19 ^b	22,35 ± 2,55 ^c
Líquido	31,52 ± 1,08 ^a	33,38 ± 4,68 ^{ab}	35,37 ± 2,21 ^b	34,97 ± 0,53 ^c
Gás	35,93 ± 1,35 ^a	37,43 ± 3,44 ^a	37,49 ± 2,22 ^a	42,67 ± 2,04 ^b

Observando-se os resultados obtidos no processamento térmico da amostra inteira, verifica-se que o rendimento em produto sólido obtido nas temperaturas a 400 e 500°C, e também a 500 e 600°C, não apresentaram diferença estatística significativa entre si, entretanto, o valor obtido a 700°C se apresentou estatisticamente diferente de todos.

Por sua vez, avaliando-se o rendimento de líquido, observa-se que aqueles obtidos a 400 e 500°C não apresentaram diferença estatística significativa, assim como a 500 e 600°C, mas foram estatisticamente diferentes daquele obtido a 700°C.

E, em relação aos rendimentos em produtos gasosos, observa-se que os produtos obtidos a 400, 500 e 600°C não apresentaram diferença estatística significativa, entretanto, o resultado encontrado a 700°C apresentou diferença estatística significativa em relação aos demais.

Figura 15 - Processamento Térmico da amostra inteira



Para compreender melhor a análise, utilizou-se o gráfico de radar (Figura 15) onde se pode observar o comportamento de todos os resultados obtidos para processamento térmico da amostra inteira, o gráfico apresenta três eixos, o primeiro corresponde ao rendimento em sólido (1), o segundo ao rendimento em líquido (2) e o terceiro ao rendimento em gás (3). Nota-se que o percentual de sólido diminui com a temperatura, sendo esta diminuição mais acentuada na temperatura de 700°C. O percentual de líquido apresentou um comportamento diferente, aumentando com a temperatura na faixa de 400 a 600°C e diminuindo a 700°C. O percentual de produto gasoso se manteve aproximadamente constante nas temperaturas de 400 a 600°C, aumentando de forma acentuada na temperatura de 700°C.

Tabela 7 - Resultados do processamento térmico da fração grossa

%	400°C	500°C	600°C	700°C
Sólido	29,04 ± 0,48 ^a	27,63 ± 0,19 ^b	25,62 ± 0,18 ^c	24,60 ± 0,85 ^c
Líquido	41,71 ± 1,20 ^a	37,61 ± 2,05 ^b	38,27 ± 2,43 ^b	34,78 ± 1,26 ^c
Gás	29,25 ± 0,88 ^a	34,77 ± 2,24 ^b	35,44 ± 2,60 ^b	40,63 ± 2,11 ^c

Observa-se a partir dos resultados obtidos no processamento térmico da fração grossa, que os rendimentos em produto sólido obtidos nas temperaturas a 400, 500 e 600°C apresentaram diferença estatística entre si, entretanto, os valores obtidos a 600 e 700°C mostraram-se iguais estatisticamente.

Nos resultados encontrados para rendimento de líquido, nota-se que aqueles obtidos a 500 e 600°C são estatisticamente iguais, entretanto, o rendimento de líquido encontrado a 400 e 700°C se mostraram estatisticamente diferentes dos demais.

Para os rendimentos obtidos em produto gasoso, observa-se que os valores encontrados a 500 e 600°C são estatisticamente iguais entre si, enquanto que os valores obtidos a 400 e 700°C são estatisticamente diferentes entre si e também dos demais.

Através do gráfico de radar (Figura 16) pode-se observar o comportamento de todos os resultados obtidos no processamento térmico da fração grossa. No eixo 1, correspondente ao rendimento em sólido, observa-se que este diminui em termos percentuais com a temperatura até 600°C, mantendo-se constante de 600 a 700°C. No eixo 2, correspondente ao rendimento em líquido, nota-se que o percentual deste oscila com a temperatura, diminuindo de 400 a 500°C, aumentando de 500 a 600°C e depois diminuindo de forma mais acentuada de 600 a 700°C. No eixo 3, correspondente ao rendimento em gás, observa-se que o percentual deste é menor a 400°C, aumentando com a temperatura, apesar de ter valores equivalente nas temperaturas de 500 e 600°C.

Figura 16 - Processamento Térmico da fração grossa

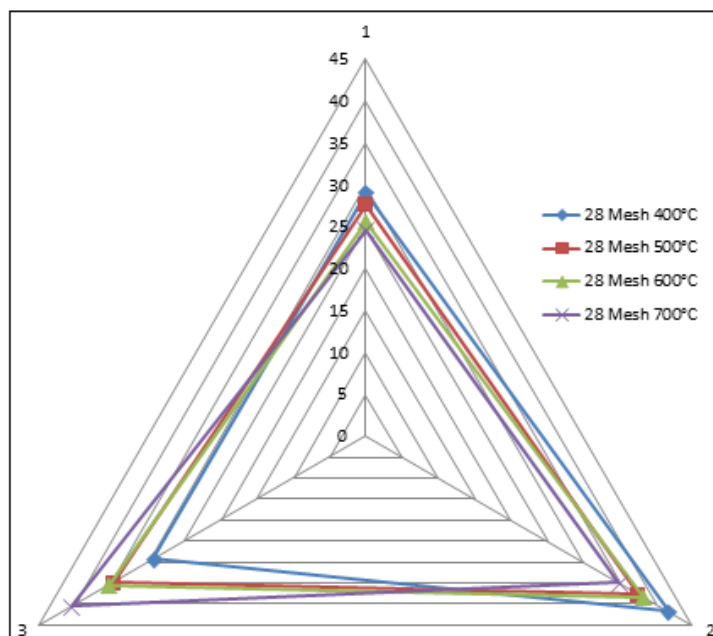


Tabela 8 - Resultados do processamento térmico da fração média

%	400°C	500°C	600°C	700°C
Sólido	32,44 ± 0,51 ^a	28,40 ± 0,22 ^b	26,70 ± 0,25 ^c	25,68 ± 0,29 ^d
Líquido	41,37 ± 0,65 ^a	42,48 ± 0,55 ^a	44,67 ± 0,32 ^b	36,41 ± 1,01 ^c
Gás	26,18 ± 0,17 ^a	29,11 ± 0,46 ^b	28,33 ± 0,50 ^b	37,95 ± 1,20 ^c

Observando-se os resultados obtidos a partir do processamento térmico da fração média verifica-se que os rendimentos em produto sólido, em termos de percentagem, nas temperaturas de 400, 500, 600 e 700°C, apresentam diferença estatística significativa entre si.

Para os resultados encontrados dos rendimentos do produto líquido, observa-se que aqueles obtidos a 400 e 500°C não apresentaram diferença estatística significativa em termos percentuais, enquanto que para os obtidos a 600 e 700°C houve diferença significativa em relação aos demais valores.

E, em relação aos rendimentos em produto gasoso, nota-se que os produtos obtidos a 500 e 600°C não apresentaram diferença estatística significativa, enquanto que os produtos obtidos a 400 e 700°C são estatisticamente diferentes dos demais, em termos percentuais.

A partir do gráfico de radar (Figura 17), observa-se o comportamento de todos os resultados obtidos no processamento térmico da fração média. No eixo 1, correspondente ao rendimento em sólido, observa-se que os resultados deste percentual diminuem com a temperatura, sendo essa diminuição mais acentuada a partir de 500°C. No eixo 2, correspondente ao rendimento em líquido, observa-se um aumento deste percentual de acordo com o aumento de temperatura, a exceção ocorre a 700°C, onde acontece uma diminuição de forma acentuada deste percentual. No eixo 3, correspondente ao rendimento em gás, observa-se percentuais menores a 400°C, um aumento destes valores a 500 e 600°C e um aumento de forma acentuada na porcentagem obtida a 700°C.

Figura 17 - Processamento Térmico da fração média

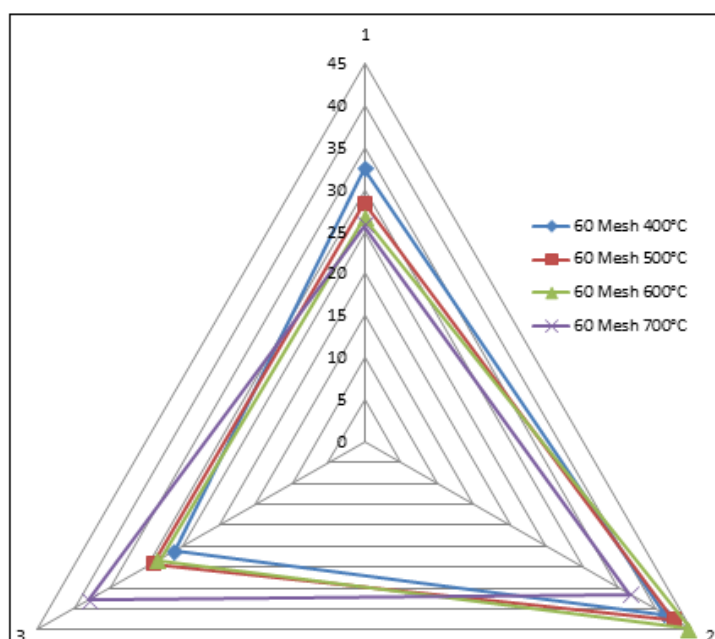


Tabela 9 - Resultados do processamento térmico da fração fina

%	400°C	500°C	600°C	700°C
Sólido	28,83 ± 0,20 ^a	26,96 ± 1,59 ^b	24,76 ± 0,33 ^c	25,42 ± 0,09 ^c
Líquido	40,71 ± 0,14 ^a	35,43 ± 0,59 ^b	38,45 ± 3,00 ^a	35,53 ± 1,38 ^b
Gás	30,45 ± 0,09 ^a	37,60 ± 1,08 ^b	36,78 ± 2,74 ^b	39,05 ± 1,43 ^b

Observa-se a partir dos valores obtidos no processamento térmico da fração fina, que o rendimento em produto sólido obtido a 600 e 700°C apresentaram

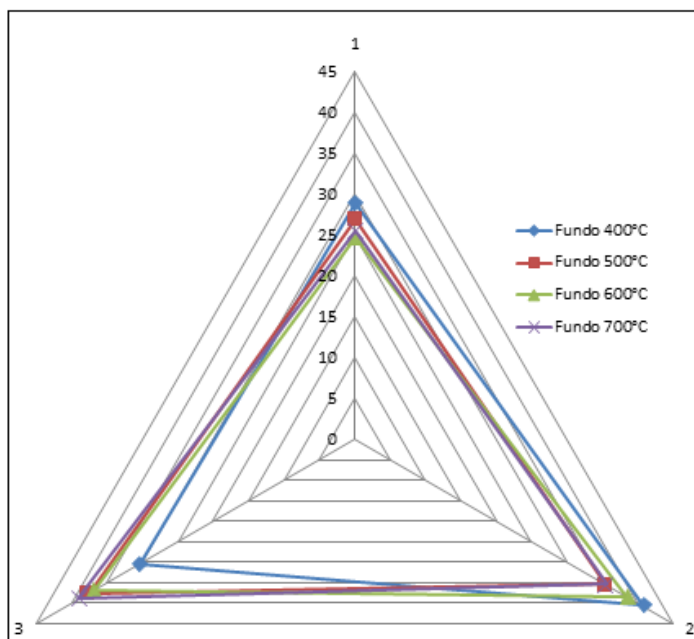
valores estatisticamente iguais entre si, enquanto que para os rendimentos obtidos a 400 e 500°C houve diferença estatística quando comparado às demais.

Para o rendimento de líquido, nota-se que a 400 e 600°C os valores obtidos são estatisticamente iguais entre si, e diferentes dos obtidos a 500 e 700°C, os quais são estatisticamente iguais entre si.

Para os rendimentos em produtos gasosos, verifica-se que o rendimento obtido a 400°C é diferente estatisticamente dos demais, enquanto que os rendimentos obtidos a 500, 600 e 700°C apresentaram valores estatisticamente iguais entre si.

Desta forma, a partir do gráfico de radar (Figura 18), observam-se os comportamentos de todos os resultados obtidos no processamento térmico da fração fina. No eixo 1, correspondente ao rendimento em sólido, verifica-se que estes percentuais diminuem de 400 a 600°C e tem um pequeno aumento a 700°C. No eixo 2, correspondente ao rendimento em líquido, observa-se que o percentual deste oscila com a temperatura, diminuindo de 400 a 500°C, aumentando de 500 a 600°C e depois diminuindo novamente de 600 a 700°C. No eixo 3, correspondente ao rendimento em gás, observa-se que o percentual deste também oscilou com a temperatura, aumentando de forma acentuada de 400 a 500°C, diminuindo de 500 a 600°C e depois aumentando novamente de 600 a 700°C.

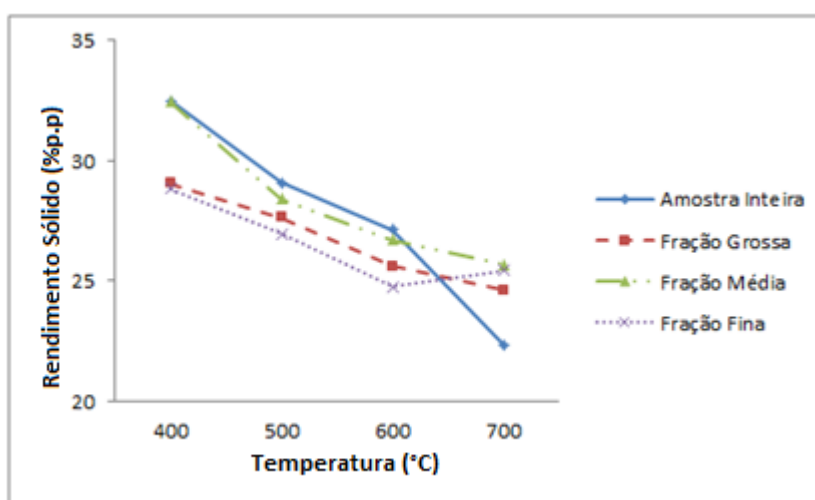
Figura 18 - Processamento Térmico da fração fina



Constatou-se a partir dos resultados de processamento térmico do CSF, que para os rendimentos dos produtos sólidos, ocorreu diminuição na percentagem desse produto com o aumento da temperatura, todas as frações analisadas apresentaram este mesmo comportamento. Observou-se também que a maior percentagem de redução do produto sólido, ocorreu na amostra inteira, com 31,20%, seguida pela fração média com 20,83%, fração grossa com 15,29% e fração fina com 11,83%, a média de redução dos produtos sólidos obtidos foi de 19,79%, no entanto, este desempenho era esperado, pois quanto maior a temperatura de operação maior o consumo de biomassa e consequentemente menor percentagem de produto sólido obtido no fim do processamento térmico. Os maiores teores de produto sólido foram obtidos na amostra inteira e fração média, ambas a 400°C.

O aumento da temperatura no processamento térmico, afeta o rendimento do produto sólido de forma negativa, pois o aumento da temperatura permite o craqueamento térmico de hidrocarbonetos pesados, que conduz ao aumento de líquido e gás e diminui o rendimento em produto sólido, o comportamento dos rendimentos de produtos sólidos obtidos pode ser observado a partir da Figura 19. O aumento da temperatura de pirólise de 400 para 700°C causou redução de 10% no rendimento de bio-carvão obtido a partir da casca de avelã (PUTUN et al., 1999) e 17% de redução de bio-carvão obtido a partir do talo de gergelim (ATES et al., 2004).

Figura 19 - Comportamento Produto Sólido

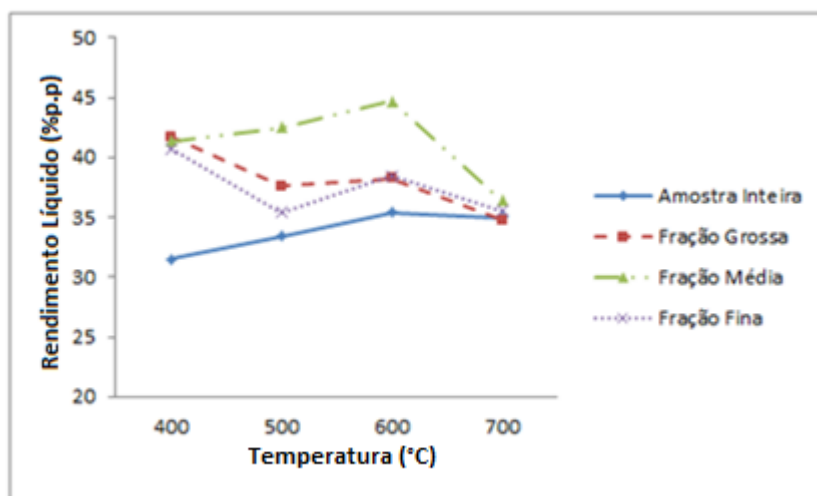


Observou-se a partir dos valores encontrados para rendimento do produto líquido que em todas as frações utilizadas, os resultados se mostraram equivalentes

a 400, 500 e 600°C, excetuando-se o processamento térmico da fração fina, que apresentou diminuição acentuada na percentagem de produto líquido a 500°C, quando se comparou com 400 e 600°C. Para temperatura de operação de 700°C, observou-se redução na percentagem do produto líquido obtido, em todos os processamentos térmicos, excetuando-se a amostra inteira. O maior teor de produto líquido foi obtido na fração média a 600°C.

Essa tendência foi ocasionada pela maior formação de produtos gasosos nesta temperatura, o que diminuiu a percentagem do produto líquido gerado nesta condição, o comportamento dos rendimentos de produtos líquidos obtidos pode ser observado a partir da Figura 20. Temperaturas mais elevadas de processamento térmico levam ao craqueamento do produto líquido, resultando em maior produção de gás e menor rendimento de líquido (ZANZI et al., 2002; CHEN et al., 2003; JI-LU, 2007).

Figura 20 - Comportamento Produto Líquido

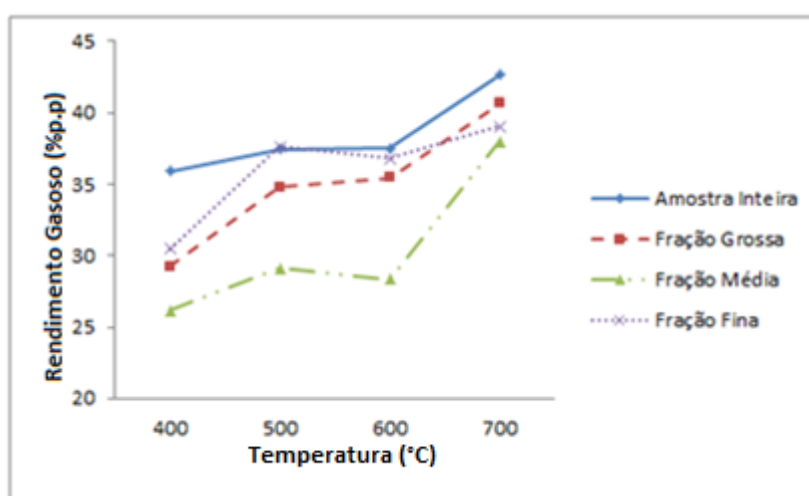


Verificou-se a partir dos resultados encontrados para rendimento do produto gasoso, que houve um aumento percentual quando comparados os valores obtidos em 400°C aos obtidos a 500, 600 e 700°C. As percentagens obtidas no processamento térmico a 700°C foram superiores às demais temperaturas, revelando que a 700°C a formação de gás no processamento térmico é maior. O maior teor de produto gasoso foi obtido na amostra inteira a 700°C.

O maior aumento de percentagem do produto gasoso ocorreu na fração média, com 44,96%, seguida pela fração grossa com 38,91%, fração fina com 28,24%

e amostra inteira com 18,76%, a média de aumento dos produtos gasosos obtidos foi de 32,72%, o comportamento dos rendimentos de produtos gasosos obtidos pode ser observado a partir da Figura 21. O aumento nos produtos gasosos ocorre predominantemente devido ao craqueamento secundário dos vapores do processamento térmico a temperaturas mais elevadas. No entanto, as decomposições secundárias do carvão a temperaturas mais elevadas também podem gerar outros produtos gasosos não condensáveis (HORNE e WILLIAM, 1996).

Figura 21 - Comportamento Produto Gasoso



Neste contexto, Do et al., (2014) realizaram pirólise rápida em CSF, usando leito fluidizado, com tamanho de partícula de 0,40 mm, e obtiveram a 450°C resultados de 43% para produto líquido, 39% para produto sólido e 18% para produto gasoso. Os mesmos autores obtiveram para pirólise a 500°C, resultados de 60% para produto líquido, 24% para produto sólido e 16% para produto gasoso. Realizaram também pirólise a 550°C e encontraram 45% de produto líquido, 32% de produto sólido e 23% de produto gasoso.

Dessa mesma forma, Sukiran (2008) realizou pirolise em CSF, utilizando leito fluidizado, com tamanho de partícula entre 0,091 a 0,106 mm, e obteve a 400°C resultados de 33,22% para produto líquido, 27,81% para produto sólido e 38,97% para produto gasoso. A 500°C obteve 35,36% para produto líquido, 24,95% para produto sólido e 39,69% para produto gasoso. A 600°C encontrou 32,86% de produto líquido, 24,16% de produto sólido e 42,98% de produto gasoso. A 700°C obteve 30,76% de produto líquido, 23,14% de produto sólido e 46% de produto gasoso.

As condições estabelecidas pelos autores podem ser comparadas aos resultados obtidos no processamento térmico das frações grossa, média e fina em todas as temperaturas utilizadas, pois os autores utilizaram granulometria entre 0,40 a 0,091 mm, semelhante à granulométrica utilizada neste trabalho. Notou-se que os valores encontrados para o primeiro estudo, quanto ao produto líquido, são semelhantes aos encontrados no trabalho, principalmente os obtidos a 450 e 550°C, já os valores encontrados a 500°C apresentaram resultados elevados. Para o produto sólido, observou-se que os valores encontrados pelos autores são maiores aos encontrados no trabalho, entretanto, também seguem a tendência de diminuir sua percentagem com o aumento de temperatura. E, para o produto gasoso observou-se que os valores obtidos pelos autores são menores aos encontrados no trabalho, essas diferenças de resultados podem ser explicadas principalmente pelo tipo de pirólise realizada e pelo tempo de processo empregado pelos mesmos. O segundo estudo apresentou valores semelhantes aos encontrados no trabalho.

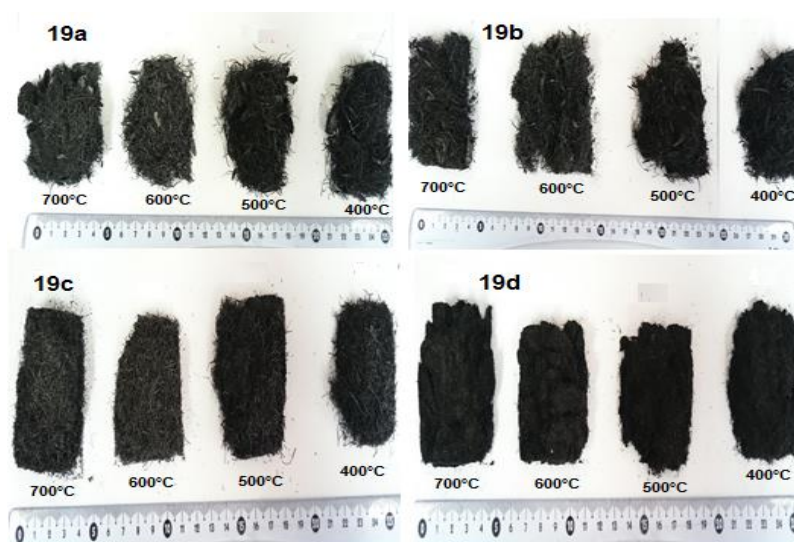
6.3 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS PRODUTOS OBTIDOS NO PROCESSAMENTO TÉRMICO

6.3.1 Produto Sólido

O produto sólido é semelhante ao carvão fóssil, sendo uma característica útil, uma vez que podem ser utilizados como biocombustível (valor calorífico elevado), como adsorvente químico (como um substituto para o carvão ativado) ou para a alteração do solo (BRENNAN et al., 2014 e AGARWAL et al., 2015)

Para demonstração das características dos produtos sólidos obtidos no final do processamento térmico são mostradas fotos destes na Figura 22a (Amostra Inteira), Figura 22b (Fração Grossa), Figura 22c (Fração Média) e Figura 22d (Fração Fina).

Figura 22a, 22b, 22c e 22d - Amostra inteira, Fração grossa, Fração média e Fração fina



Fonte: Autor

Nota-se, a partir das figuras, a diminuição granulométrica das amostras, observando-se partículas de tamanhos maiores para amostra inteira e fração grossa, e granulometria menor para fração média e fina.

Quanto ao aumento de temperatura não se observou mudanças visíveis no aspecto das amostras.

Verificou-se que quanto maior a temperatura empregada para processamento térmico, menor a percentagem de produto sólido formado. Notou-se que ao usar temperaturas de operação de 400, 500 e 600°C, obteve-se maiores percentagens de produto sólido. A 700°C o produto sólido apresentou os menores percentuais obtidos.

6.3.1.1 Resultado da Análise Imediata do produto sólido

As análises imediatas dos produtos sólidos apresentaram seus valores mostrados nas Tabelas 10, 11, 12 e 13 para temperaturas de processamento térmico de 400, 500, 600 e 700°C respectivamente, mencionando os resultados para teor de

água, material volátil, cinzas e carbono fixo para todas as granulometrias estudadas. Estes valores estão representados pela média da triplicata somada ao desvio padrão.

Tabela 10 – Resultados da análise imediata dos produtos sólidos obtidos a 400°C

(%)	Amostra Inteira	Fração Grossa	Fração Média	Fração fina
Teor de água	4,08 ± 0,13 ^a	4,34 ± 0,60 ^a	4,47 ± 0,62 ^a	3,56 ± 0,55 ^a
Matéria Volátil	32,43 ± 0,55 ^a	32,97 ± 0,50 ^a	33,25 ± 1,38 ^a	30,18 ± 0,96 ^b
Cinzas	5,21 ± 0,51 ^a	5,08 ± 0,14 ^a	4,36 ± 0,64 ^a	4,85 ± 0,27 ^a
Carbono Fixo	58,36 ± 0,66 ^a	57,60 ± 0,87 ^a	57,93 ± 1,41 ^a	61,41 ± 1,73 ^b

Segundo a Tabela 10, a análise estatística mostrou que, a um nível de significância de 5%, os valores obtidos para o teor de água são estatisticamente iguais em todas as amostras. Para matéria volátil todas as amostras apresentaram resultados estatisticamente iguais, com exceção da fração fina que apresentou resultado estatisticamente diferente dos demais. Por sua vez, todos os valores de cinzas encontrados são estatisticamente iguais. Todos os resultados de carbono fixo foram estatisticamente iguais, excetuando-se mais uma vez os resultados obtidos na fração fina.

Tabela 11 – Resultados da análise imediata dos produtos sólidos obtidos a 500°C

(%)	Amostra Inteira	Fração Grossa	Fração Média	Fração fina
Teor de água	2,52 ± 0,48 ^a	2,40 ± 0,60 ^a	2,27 ± 0,29 ^a	1,99 ± 0,34 ^a
Matéria Volátil	27,44 ± 1,05 ^a	27,25 ± 0,58 ^a	26,48 ± 0,35 ^a	26,22 ± 1,48 ^a
Cinzas	4,92 ± 0,23 ^a	5,22 ± 0,61 ^a	5,03 ± 0,29 ^a	5,07 ± 0,68 ^a
Carbono Fixo	65,12 ± 1,62 ^a	65,13 ± 1,33 ^a	66,23 ± 0,39 ^a	66,72 ± 1,98 ^a

A partir da Tabela 11, a análise estatística mostrou que, os valores obtidos para o teor de água, matéria volátil, cinzas e de carbono são estatisticamente iguais entre si.

Tabela 12 – Resultados da análise imediata dos produtos sólidos obtidos a 600°C

(%)	Amostra Inteira	Fração Grossa	Fração Média	Fração fina
Teor de água	0,80 ± 0,40 ^a	0,61 ± 0,16 ^a	0,72 ± 0,35 ^a	0,67 ± 0,26 ^a
Mat. Volátil	19,73 ± 0,80 ^a	18,49 ± 1,36 ^a	17,96 ± 0,71 ^a	17,43 ± 1,00 ^a
Cinzas	5,67 ± 1,04 ^a	4,85 ± 0,96 ^a	4,99 ± 0,36 ^a	4,75 ± 0,89 ^a
Carbono Fixo	73,79 ± 1,21 ^a	76,05 ± 2,46 ^b	76,32 ± 0,83 ^b	77,15 ± 1,59 ^b

Segundo a Tabela 12, a análise estatística mostrou que, os valores obtidos para o teor de água, matéria volátil e cinzas são estatisticamente iguais entre si. Todos os resultados de carbono fixo também foram estatisticamente iguais, excetuando-se o resultado obtido na amostra inteira.

Tabela 13 – Resultados da análise imediata dos produtos sólidos obtidos a 700°C

(%)	Amostra Inteira	Fração Grossa	Fração Média	Fração fina
Teor de água	0,13 ± 0,06 ^a	0,15 ± 0,08 ^a	0,09 ± 0,07 ^a	0,09 ± 0,08 ^a
Mat. Volátil	10,66 ± 1,16 ^a	9,83 ± 1,04 ^{ab}	8,49 ± 0,96 ^{ab}	7,67 ± 1,23 ^b
Cinzas	5,53 ± 0,74 ^a	4,74 ± 0,85 ^a	5,52 ± 0,74 ^a	5,07 ± 0,79 ^a
Carb. Fixo	85,95 ± 1,26 ^{ab}	85,28 ± 0,37 ^a	86,87 ± 1,26 ^{ab}	87,16 ± 1,47 ^b

A partir da tabela 13, a análise estatística mostrou que, os valores obtidos para o teor de água são estatisticamente iguais. Para matéria volátil a amostra inteira, fração grossa e fração média apresentaram resultados estatisticamente iguais, assim como, a fração grossa, fração média e fração fina. Por sua vez, os valores de cinzas são estatisticamente iguais. Para os resultados de carbono fixo a amostra inteira e

fração grossa apresentaram resultados estatisticamente iguais, assim como, a amostra inteira, fração média e fração fina.

Observa-se a partir dos resultados mencionados, que o teor de água dos produtos sólidos diminuiu de aproximadamente 4% a 400°C até aproximadamente 0,1% a 700°C, o aumento da temperatura de processo torna a biomassa mais friável e menos higroscópica, apesar dessa característica da biomassa, ainda foi possível observar a presença de água no material analisado principalmente a 400 e 500°C, que ocorreu pelas condições de armazenamento e o tempo que o material demorou a ser analisado.

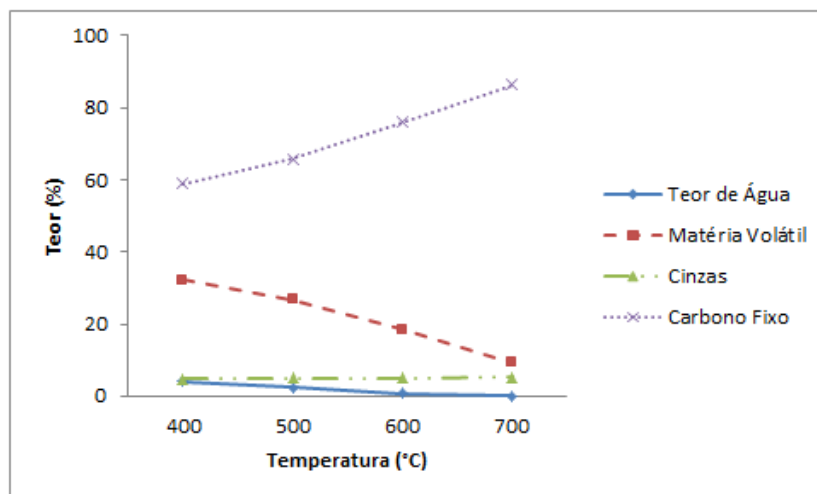
Os teores de matéria volátil obtidos apresentaram decréscimo com o aumento de temperatura, diminuindo assim de aproximadamente 32% a 400°C até aproximadamente 9% a 700°C, tendo assim uma perda de 71,55% de matéria volátil com o aumento da temperatura de processamento térmico. Quando a biomassa é carbonizada, o material volátil que a mesma contém é volatilizado e quanto menor o teor de material volátil presente no carvão, o mesmo queimarás mais lentamente durante o processo de produção de energia, ou seja, seu aproveitamento será mais eficiente.

Os teores de cinzas obtidos se mantiveram constantes em todas as faixas de temperatura analisadas, ficando em torno de 5%, o teor de cinzas diminui o PCS, portanto quanto menor este teor, maior a qualidade dos produtos obtidos a partir do processamento térmico.

Para os teores de carbono fixo encontrados observa-se um aumento nos resultados com o aumento de temperatura, sendo de aproximadamente 58% a 400°C até aproximadamente 86% a 700°C, tendo assim um ganho de 46,73% de carbono fixo com o aumento da temperatura de processamento térmico. O percentual de carbono fixo presente na biomassa, estabelece a quantidade de calor liberado, sendo que quanto maior este percentual mais lentamente o combustível irá queimar.

A partir dos resultados encontrados na análise imediata do produto sólido, pode-se constatar que houve aumentos significativos no teor de carbono fixo desses produtos, além da diminuição considerável no teor de matéria volátil dos mesmos, gerando assim ao produto sólido obtido a partir do processamento térmico, um alto valor agregado, pois se obteve um combustível sólido enriquecido energeticamente, o comportamento da análise imediata do produto sólido pode ser observado a partir da Figura 23.

Figura 23 - Comportamento análise imediata produto sólido



Hu et al., (2016) realizaram pirólise em serragem de madeira para obtenção de pellets, e obtiveram como resultados de análise imediata desse material a 450°C percentuais de 23,05% de matéria volátil, 4,85% de cinzas e 72,10% de carbono fixo, a 550°C percentuais de 12,28% de matéria volátil, 6,78% de cinzas e 80,93% de carbono fixo e a 650°C percentuais de 8,37% de matéria volátil, 7,36% de cinzas e 84,26% de carbono fixo. Huff et al., (2014) realizaram pirólise em madeira de pinheiros para obtenção de bio-carvão, e obtiveram como resultados de análise imediata desse material a 400°C percentuais de 4,88% de teor de água, 19,57% de matéria volátil, 3,99% de cinzas e 76,44% de carbono fixo e para 500°C obtiveram percentuais de 4,29% de teor de água, 11,67% de matéria volátil, 2,37% de cinzas e 82,11% de carbono fixo. Ambos os estudos demonstraram a mesma tendência dos resultados encontrados no trabalho, diminuição do percentual de matéria volátil, e aumento de carbono fixo com o aumento da temperatura de operação.

6.3.1.2 Poder Calorífico Superior (PCS) dos produtos sólidos obtidas a partir processamento térmico

Os resultados do PCS dos produtos sólidos obtidos após processamento térmico, em todas as temperaturas de operação, podem ser observados a partir Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados poder calorifico dos produtos sólidos

T (°C)	400	500	600	700
Amostra Inteira (MJ/kg)	28,83 ± 0,24 ^a	29,07 ± 0,13 ^a	28,18 ± 0,19 ^b	26,36 ± 0,24 ^c
Fração Grossa (MJ/kg)	29,26 ± 0,08 ^a	29,11 ± 0,77 ^a	28,04 ± 0,37 ^b	26,96 ± 0,21 ^c
Fração Média (MJ/kg)	28,76 ± 0,49 ^a	29,23 ± 0,05 ^b	28,55 ± 0,08 ^a	27,33 ± 0,03 ^c
Fração fina (MJ/kg)	27,43 ± 0,02 ^a	27,62 ± 0,10 ^a	25,18 ± 0,19 ^b	25,20 ± 0,05 ^b

Observam-se na Tabela 14, os valores encontrados para os produtos sólidos obtidos a partir do processamento térmico, nota-se que para a amostra inteira o poder calorífico a 400 e 500°C não apresentaram diferença estatística significativa, enquanto que os resultados a 600 e 700°C são estatisticamente diferentes dos demais.

Nota-se para a fração grossa, que a 400 e 500°C os resultados são iguais estatisticamente e a 600 e 700°C são diferentes dos demais. Para os resultados encontrados para fração média, percebe-se que a 400 e 600°C os resultados encontrados são iguais estatisticamente, enquanto que 500 e 700°C os resultados são estatisticamente diferentes dos demais. E, para a fração fina, observa-se que 400 e 500°C, assim como a 600 e 700°C os resultados são estatisticamente iguais.

Verifica-se, observando a influência da temperatura, que os valores obtidos a 400, 500 e 600°C foram equivalentes e os menores valores encontrados foram a 700°C.

Em relação às frações utilizadas, observou-se que a amostra inteira, fração grossa e média apresentaram resultados semelhantes em todas as temperaturas, entretanto, a fração fina apresentou valores menores quando comparada as demais, evidenciando, a influência granulométrica na diminuição do poder calorífico obtido.

Comparando os resultados de poder calorífico do material *in natura* com os encontrados no produto sólido, observou-se que houve um acréscimo de 40,57 a 55,04% para a amostra inteira, de 56,74 a 70,12% para fração grossa, de 44,22 a 54,25% para fração média e de 32,77 a 45,52% para fração fina, resultados estes que evidenciaram a eficiência do processamento térmico para obtenção de produtos de altos valores energéticos.

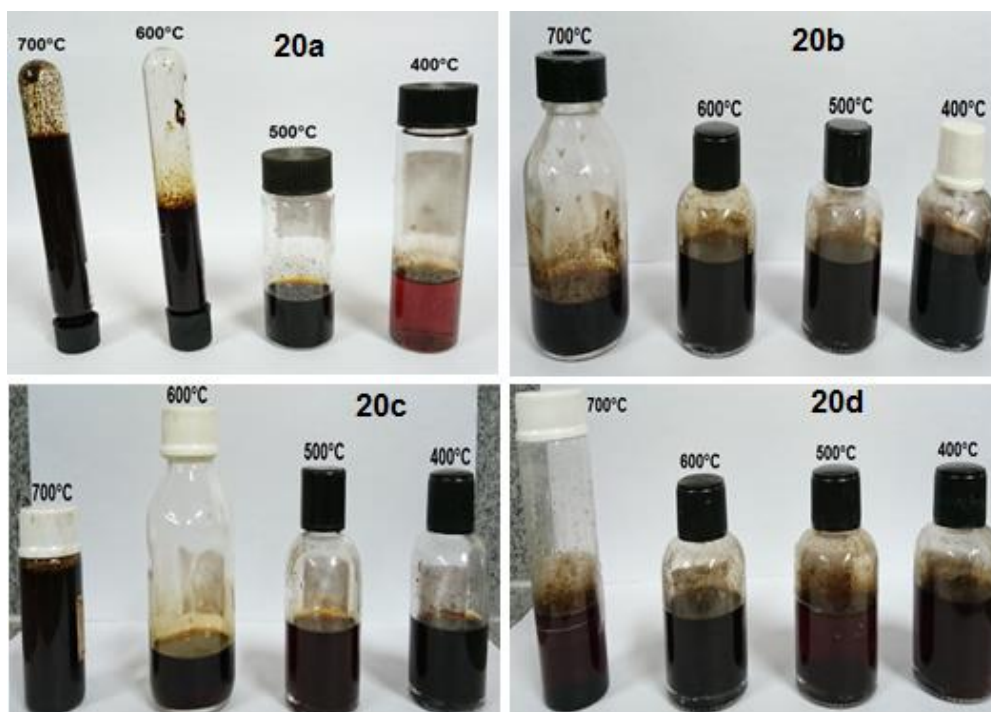
Neste contexto, Khor et al., (2009) encontram 28,61 MJ/kg de poder calorífico em bio-carvão, obtido a partir de pirólise a 500°C de CSF. Os resultados encontrados pelos autores assemelham-se aos resultados encontrados no trabalho.

6.3.2 Produto Líquido

Durante o processamento térmico, o produto líquido também conhecido como bio-óleo é obtido, esse produto líquido é uma mistura complexa de água e centenas de compostos orgânicos (KANAUJIA et al., 2014).

Para demonstração das características dos produtos líquidos obtidos no final do processamento térmico são mostradas fotos destes na Figura 24a (Amostra Inteira), Figura 24b (Fração Grossa), Figura 24c (Fração Média) e Figura 24d (Fração Fina).

Figura 24a, 24b, 24c e 24d – Produto Líquido da amostra inteira, Produto Líquido da fração grossa, Produto Líquido da fração média e Produto Líquido da fração fina



Fonte: Autor

Observa-se a partir das figuras, que os produtos líquidos obtidos no processamento térmico apresentam coloração âmbar, e com predominância da fração aquosa, como pode ser observado nas figuras.

O comportamento do produto líquido no processamento térmico apresentou variações distintas de acordo com a fração analisada, para as amostras inteiras e frações médias, houve aumento no percentual de líquido com o aumento da temperatura, porém, a 700°C todos os produtos tiveram diminuição em seu percentual.

No processamento térmico das frações grossas e finas houve diminuição no percentual de líquido, quando comparou-se as temperaturas de 400 e 500°C, e houve aumento no percentual de líquido, quando comparou-se as temperaturas de 500 e 600°C em todas as frações estudadas.

6.3.2.1 Poder Calorífico Superior (PCS) dos produtos líquidos obtidos a partir do processamento térmico

Os resultados do PCS dos produtos líquidos obtidos após processamento térmico, em todas as temperaturas de operação, podem ser observados a partir Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados poder calorifico dos produtos líquidos

T (°C)	400	500	600	700
Amostra Inteira (MJ/kg)	31,44 ± 0,55 ^a	31,61 ± 0,31 ^a	30,51 ± 0,52 ^a	29,34 ± 0,31 ^b
Fração Grossa (MJ/kg)	31,48 ± 0,38 ^{ab}	31,82 ± 0,17 ^a	30,76 ± 0,18 ^b	29,53 ± 0,50 ^c
Fração Média (MJ/kg)	31,11 ± 0,12 ^a	31,51 ± 0,39 ^a	30,04 ± 0,06 ^b	29,33 ± 0,24 ^c
Fração fina (MJ/kg)	30,95 ± 0,39 ^a	30,55 ± 0,59 ^{ab}	29,79 ± 0,22 ^b	27,95 ± 0,42 ^c

Observam-se na Tabela 15, os valores encontrados para os produtos líquidos obtidos a partir do processamento térmico, nota-se que para a amostra inteira o poder calorífico a 400, 500 e 600°C não apresentaram diferença estatística significativa, enquanto que o resultado a 700°C foi estatisticamente diferentes dos demais.

Verifica-se que para a fração grossa, o poder calorifico obtido a 400 e 500°C são iguais estatisticamente, assim como, a 400 e 600°C, entretanto a 700°C encontrou-se valores estatisticamente diferente dos demais. Para os resultados encontrados para fração média, percebe-se que a 400 e 500°C os resultados encontrados são iguais estatisticamente, enquanto que a 600 e 700°C os resultados são estatisticamente diferentes dos demais. E, para a fração fina, observa-se que a 400 e 500°C, assim como a 500 e 600°C os resultados são estatisticamente iguais, entretanto o resultado obtido a 700°C foi estatisticamente diferente dos demais.

Verificou-se ainda, observando a influência da temperatura, que os maiores valores obtidos de poder calorífico, ocorreram no processamento térmico a 400 e 500°C, em seguida, o processamento térmico a 600°C e depois a 700°C.

Em relação às frações utilizadas, assim como nos resultados encontrados para poder calorífico do produto sólido, observou-se que a amostra inteira, fração grossa e fração média apresentaram resultados semelhantes em todas as temperaturas, entretanto, a fração fina apresentou valores menores quando comparada as demais, evidenciando mais uma vez, a influência granulométrica na diminuição do poder calorífico obtido.

Comparando os resultados de poder calorífico do material in natura com os encontrados no produto líquido, observa-se que houve um acréscimo de 56,48 a 68,59% para a amostra inteira, de 71,69 a 85,00% para fração grossa, de 54,76 a 66,28% para fração média e de 46,42 a 63,31% para fração fina, resultados estes que mais uma vez evidenciam a eficiência do processamento térmico para obtenção de produtos de altos valores energéticos.

Neste contexto, Khor et al., (2009) encontram 31,44 MJ/kg de poder calorífico em bio-óleo, obtido a partir de pirólise a 500°C em CSF. O resultado encontrado pelos autores assemelha-se aos resultados encontrados no trabalho.

6.3.2.2 Massa específica do produto líquido

Na Tabela 16 são mostrados os valores da massa específica para os produtos líquidos obtidos após processo térmico.

Tabela 16 - Resultados densidade absoluta dos produtos líquidos

T (°C)	Massa específica ρ (kg/m ³)			
	400	500	600	700
Am. Int.	1039,94 ± 0,38 ^a	1034,72 ± 0,27 ^b	1030,17 ± 0,48 ^c	1025,69 ± 0,41 ^d
Fr. Gros.	1035,71 ± 3,26 ^a	1030,09 ± 0,26 ^b	1030,55 ± 0,30 ^b	1026,70 ± 0,33 ^c
Fr. Méd.	1044,59 ± 0,36 ^a	1041,02 ± 0,33 ^b	1029,79 ± 0,42 ^c	1024,69 ± 0,84 ^d
Fr. Fina	1027,62 ± 0,42 ^a	1026,75 ± 0,27 ^b	1023,96 ± 0,31 ^c	1023,26 ± 0,17 ^c

Observam-se a partir da Tabela 16, os valores encontrados para massa específica do produto líquido em kg/m^3 . Para amostra inteira, todos os valores encontrados são estatisticamente diferentes. Para fração grossa, a densidade a 500 e 600°C apresentou valores estatisticamente iguais, enquanto que a 400 e 700°C os valores foram estatisticamente diferentes dos demais. Para fração média todos os valores encontrados são estatisticamente diferentes. Para fração fina, os resultados obtidos a 400 e 500°C são estatisticamente diferentes dos demais, enquanto que os valores obtidos a 600 e 700°C são estatisticamente iguais entre si.

Observou-se para os resultados encontrados de massa específica, que com o aumento da temperatura, os valores obtidos diminuíram em todas as frações estudadas, este mesmo comportamento ocorreu com os resultados obtidos na fração líquida fina, quando comparada as demais frações.

Deste modo, Khor et al., (2009) realizaram pirólise lenta a 600°C em CSF e obtiveram 1031 kg/m^3 de massa específica para o produto líquido obtido no processo. Sukiran et al., (2009), realizaram pirólise rápida em CSF e obtiveram valores de massa específica de 1000 kg/m^3 a 400°C, 900 kg/m^3 a 500°C e 990 kg/m^3 a 600°C. Abdullah et al., (2011) realizaram pirólise rápida a 500°C para obtenção de bio-óleo a partir de CSF e encontraram massa específica de 1206 kg/m^3 para esse produto. A partir dos resultados mencionados pelos autores verificou-se que os valores encontrados no trabalho, são bastante semelhantes aos obtidos pelos primeiros autores. Já os resultados encontrados no segundo estudo foram um pouco maiores aos encontrados no trabalho. E, comparando com o terceiro estudo mencionado, verificou-se que os resultados obtidos no trabalho foram bem menores ao obtido pelos autores. Esses valores podem ser justificados pelo teor de água presente no produto, podendo assim aumentar ou diminuir a densidade do produto obtido.

6.3.2.3 Viscosidade cinemática do produto líquido

Na Tabela 17 podem-se encontrar os valores obtidos para viscosidade cinemática do produto líquido, as análises de viscosidade foram feitas a 40°C.

Tabela 17 - Resultados viscosidade cinemática dos produtos líquidos

T (°C)	Viscosidade Cinemática ν (mm ² /s)			
	400	500	600	700
Amostra Inteira	1,26 ± 0,02 ^a	1,22 ± 0,01 ^b	1,11 ± 0,01 ^c	1,07 ± 0,02 ^d
Fração Grossa	1,18 ± 0,01 ^a	1,12 ± 0,01 ^b	1,12 ± 0,02 ^b	1,07 ± 0,01 ^c
Fração Média	1,15 ± 0,02 ^a	1,12 ± 0,01 ^b	1,10 ± 0,02 ^c	1,07 ± 0,01 ^d
Fração fina	1,12 ± 0,01 ^a	1,06 ± 0,01 ^b	1,05 ± 0,02 ^c	1,04 ± 0,02 ^c

Observam-se a partir da Tabela 17, os valores encontrados para viscosidade cinemática dos produtos líquidos obtidos, notou-se que os valores encontrados em todas as amostras são semelhantes, porém, são estatisticamente diferentes em praticamente todas as frações, com exceção a 500 e 600°C da fração grossa, e 600 e 700°C da fração fina. Constatou-se também, que com o aumento da temperatura houve uma pequena diminuição no valor da viscosidade cinemática obtida.

Assim, Khor et al., (2009) obtiveram 13,52 mm²/s de viscosidade cinemática para produto líquido de pirólise feita em CSF. Abdullah et al., (2011) realizaram pirólise rápida a 500°C para obtenção de bio-óleo a partir de CSF e encontraram viscosidade cinemática de 46,31 mm²/s. Abnisa et al., (2011) realizaram estudos na casca de amêndoas de dendê, realizando pirólise a 400, 500, 600 e 700°C. Assim, os autores encontraram viscosidade cinemática 3,2 mm²/s a 50°C, para o bio-óleo obtido. Nota-se que os dois primeiros autores encontraram resultados bem maiores aos obtidos no trabalho, e o terceiro obteve resultado um pouco maior, porém, utilizaram matéria-prima diferente. Provavelmente essas diferenças de resultados ocorreram devido ao tipo de processo empregado para obtenção do produto líquido ou ainda ao teor de água presente no mesmo.

6.3.2.4 pH do produto líquido

Os resultados de pH dos produtos líquidos obtidos a partir do processamento térmico, podem ser observadas na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados pH dos produtos líquidos

T (°C)	400	500	600	700
Amostra Inteira	2,75 ± 0,07 ^a	3,04 ± 0,38 ^a	2,82 ± 0,03 ^a	2,68 ± 0,26 ^a
Fração Grossa	2,82 ± 0,46 ^a	2,97 ± 0,08 ^a	2,73 ± 0,10 ^a	2,64 ± 0,09 ^a
Fração Média	3,29 ± 0,14 ^a	3,00 ± 0,10 ^b	2,84 ± 0,06 ^{bc}	2,78 ± 0,04 ^c
Fração fina	3,31 ± 0,11 ^a	3,00 ± 0,10 ^b	2,89 ± 0,08 ^{bc}	2,73 ± 0,06 ^c

Observa-se na Tabela 18, os valores de pH dos produtos líquidos obtido a partir do processamento térmico. Para amostra inteira e fração grossa, nota-se que em todas as temperaturas não houve diferença estatística entre os resultados. Para fração média e fração fina, observa-se o mesmo comportamento, os valores obtidos a 500 e 600°C, assim como a 600 e 700°C não apresentaram diferença estatística significativa, porém, a 400°C observa-se que há diferença estatística com as demais.

Notou-se também que mais uma vez, os valores de pH obtidos a 700°C foram ligeiramente menores que os demais.

Assim, Abdullah et al., (2011) realizaram pirólise rápida a 500°C para obtenção de bio-óleo a partir de CSF e encontraram valor de pH de 2,7. Khor et al., (2009) encontraram pH de 3,6 para produto líquido obtido a partir da pirólise feita em CSF. E, Abnisa et al., (2011) encontraram pH de 2,5 para bio-óleo obtido a partir da pirólise de cascas de amêndoas de dendê. Observa-se, que os valores encontrados pelos autores citados são semelhantes aos encontrados no trabalho.

6.3.3 Produto Gasoso

Para o produto gasoso, observou-se que quanto maior a temperatura de processamento térmico menor à vazão de gases gerados, observada no medidor de vazão. As vazões medidas apresentaram os seguintes resultados: para processamento térmico a 400°C a vazão inicial foi de $3,5 \pm 0,5$ kg/h e a final de $0,04 \pm 0,005$ kg/h. Para 500°C a vazão inicial foi de $2,5 \pm 0,4$ kg/h e a final de $0,03 \pm 0,005$ kg/h. Para 600°C obteve-se para vazão inicial $1,5 \pm 0,3$ kg/h e final de $0,015 \pm 0,004$ kg/h. E, finalmente para 700°C a vazão inicial foi de $0,9 \pm 0,06$ kg/h e para final $0,012 \pm 0,003$ kg/h. A diminuição da vazão com o aumento da temperatura pode ser justificada pelo tempo de residência que a amostra passava dentro do reator, pois quanto maior a temperatura de processamento maior o tempo de residência da amostra, como descrito no subtópico 6.2.1.

Para o produto gasoso, observou-se que em todas as frações houve um aumento significativo a 700°C. Nas amostras inteira e fina verificou-se que de 400 a 500°C houve um aumento na percentagem de gases, porém quando se comparou 500 com 600°C constatou-se que o percentual de gases diminui para as frações citadas. Já o processamento térmico das frações grossa e média foram semelhantes, pois apresentaram o mesmo comportamento, isto é, de 400 a 500°C apresentaram aumento na percentagem de gás produzido e de 500 a 600°C o percentual de gás permaneceu constante.

7 CONCLUSÕES

A composição lignocelulósica da matéria-prima utilizada no trabalho mostrou que há predominância de celulose em sua composição, totalizando aproximadamente 50% desse componente em praticamente todas as granulometrias, seguido pelo teor de lignina que oscilou em torno de 30 a 40% nas amostras e o menor teor lignocelulósico encontrado foi de hemicelulose, que ficou em torno de 20%. Verificou-se assim a predominância de celulose e hemicelulose, em torno de 70% na composição da matéria-prima utilizada, indicando a viabilidade da mesma para produção de gás de síntese.

A padronização do equipamento mostrou que o mesmo desempenha condições de processamento térmico satisfatórias, até temperaturas de 500°C, acima desta sua taxa de aquecimento se mostrou lenta, o que pode acarretar em perdas de energia, tempo e desempenho, podendo ser solucionado com a otimização do equipamento.

Para os resultados de processamento térmico obtidos, notou-se que o produto sólido diminui seu percentual com o aumento da temperatura, obtendo média de redução destes produtos de 19,79%. O produto líquido apresentou homogeneidade no seu percentual, diminuindo a 700°C. E, o produto gasoso aumentou seu percentual com o aumento da temperatura, sendo mais significativo a 700°C, obtendo média de aumento destes produtos de 32,72%. Para as frações estudadas observaram-se maiores percentagens de produtos líquidos formados na fração média, principalmente em 500 e 600°C. As frações finas apresentaram maiores percentagens de produto gasoso.

A análise termogravimétrica do material estudado mostrou que as degradações das amostras apresentaram comportamento semelhante, todas exibiram maior pico de degradação em torno de 300°C. Não se conseguiu distinguir a decomposição da hemicelulose e da celulose, sendo esta característica atribuída provavelmente aos baixos teores de hemicelulose encontrados nas amostras analisadas. A partir dos resultados obtidos na análise termogravimétrica, e partindo do pressuposto que hemicelulose e celulose são as principais responsáveis pela formação do produto líquido, constatou-se que temperaturas na faixa de 250 a 400°C,

para a matéria-prima utilizada, são suficientes para obtenção de rendimentos satisfatórios de produtos líquidos.

A análise imediata do produto sólido mostrou que, apesar do processamento térmico, ainda encontrou-se água nas amostras, com valor de 4% a 400°C até aproximadamente 0,1% a 700°C, a presença de água deu-se pelas condições de armazenamento e o tempo que o material demorou a ser analisado. Os teores de material volátil obtidos apresentaram diminuição com o aumento de temperatura, com valor de aproximadamente 32% a 400°C até aproximadamente 9% a 700°C. Os teores de cinzas obtidos se mantiveram constantes em todas as faixas de temperatura analisadas. Para os teores de carbono fixo observou-se um aumento nos resultados com a elevação da temperatura, com valor de aproximadamente 58% a 400°C até aproximadamente 86% a 700°C. Constatou-se, desta forma, que houve aumentos significativos no teor de carbono fixo desses produtos, além da diminuição considerável no teor de matéria volátil dos mesmos, gerando assim um produto com alto valor agregado, pois, se obteve um combustível sólido enriquecido energeticamente.

Os produtos sólidos e líquidos obtidos no processamento térmico apresentaram aumentos significativos de poder calorífico, entretanto, os valores obtidos a partir da fração fina e a 700°C, apresentaram poder calorífico inferior aos demais. Evidenciando assim a influência granulométrica e da temperatura no poder energético dos produtos gerados, e a eficiência do processamento térmico para obtenção de produtos com altos valores energéticos.

Os valores de densidade, viscosidade cinemática e pH encontrados no produto líquido, apresentaram valores semelhantes quando comparados entre si, entretanto, observou-se em todas as frações estudadas, um pequeno decréscimo nos resultados obtidos a partir da fração fina e a 700°C, para todas as análises citadas, indicando dessa forma a influência granulométrica e de temperatura nas características físico-químicas do produto líquido.

Portanto, constatou-se a partir das condições operacionais utilizadas e dos resultados obtidos que a fração fina e temperatura de operação de 700°C influenciam negativamente na qualidade e nas características físico-químicas dos produtos obtidos. Constatou-se também ganhos energéticos substanciais nos produtos gerados, sendo o processamento térmico utilizado uma alternativa viável para a obtenção de produtos com maiores valores energéticos.

8 REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N.; SULAIMAN, F.; GERHAUSER, H. **Characterisation of Oil Palm Empty Fruit Bunches for Fuel Application**. Journal of Physical Science, V. 22, p. 1–24, 2011.
- ABNISA, F.; WAN DAUD, W. M. A.; HUSIN, W. N. W.; SAHU, J. N. **Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process**. Biomass and bioenergy, p. 1863-1872, 2011.
- ABNISA, F.; WAN DAUD, W. M. A. **A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil**. Energy Convers Manage, 2014.
- ABREU, A.; F.; B. **Seleção de famílias de feijoeiro resistente à antracnose e à mancha-angular**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.41, n.10, p.1499-1506, 2006.
- AGAR, D.; WIHERSAARI, M. **Bio-coal, torrefied lignocellulosic resources – Key properties for its use in co-firing with fossil coal – Their status**. Biomass and Bioenergy, 2012.
- AGARWAL, M.; TARDIO, J.; VENKAT, M. S. **Pyrolysis biochar from cellulosic municipal solid waste as adsorbent for azo dye removal: equilibrium isotherms and kinetics analysis**. J. Environ. Sci. Dev., v. 6, p. 67–72, 2015.
- AHMED, Z.; GUPTA, S. M. **Seabuckthorn (Hippophae salicifolia L.) plant: As source donor of cold tolerant genes for improving high altitude agriculture during cold stress**. Res. Environ. Life Sci., p.105-112, 2010.
- AKHTAR, J.; AMIN, N. S. **A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis**. Renew Sustain Energy Rev, v. 16, p. 5101–5109, 2012.
- ALMEIDA, G. **Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic**. Bioresource Technology, p. 9778–9784, 2010.
- ANTAL, M. J.; GRONLI, M. **The art, science, and technology of charcoal production**. Ind. Eng. Chem. Res., 2003.
- ASADULLAH, M.; ANISUR, M. R.; MOHSIN, M. A.; ABDUL, M. M.; BORHANUS, M. S.; ROBIUL, M. A.; SAHEDUR, M. R. **Jute stick pyrolysis for bio-oil production in fluidized bed reactor**. Bioresource Technol, v. 99, p. 44–50, 2008.
- ATES, F.; ISIKDAG, M. A. **Evaluation of the role of the pyrolysis temperature in straw biomass samples and characterization of the oils by GUMS**. Energy Fuels, v. 22, p. 1936–1943, 2008.
- ATES, F.; PUTUN, E.; PUTUN, A. E. **Fast pyrolysis of sesame stalk: yields and structural analysis of bio-oil**. J. Anal. Appl. Pyrolysis, p. 779–790, 2004.

AYSU, T.; KUÇUK, M. M. **Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products.** Energy, v. 64, p. 1002–1025, 2013.

AZARGOHAR, R.; NANDA, S.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. K.; SUTARTO, R. **Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis biochars derived from Canadian waste biomass.** Fuel, v. 125, p. 90–100, 2014.

BACENETTI, J.; FUSI, A.; NEGRI, M.; GUIDETTI, R.; FIALA, M. **Environmental assessment of two different crop systems in terms of biomethane potential production.** Sci. Total Environ, p. 1066–1077, 2014.

BANERJEE, S.; MUDLIAR, S.; SEN, R.; GIRI, B.; SATPUTE, D.; CHAKRABARTI, T.; PANDEY, R. A. **Commercializing lignocellulosic bioethanol: technology bottlenecks and possible remedies.** Biofuels Bioprod. Biorefin, p. 77–93, 2010.

BARCELOS, E.; CHAILLARD, H.; NUNES, C. D. M.; MACEDO, J.L.V.; RODRIGUES, M.R.L.; CUNHA, R.N.V.; TAVARES, A. M.; DANTAS, J.C.R.; BORGES, R.S.; SANTOS, W.C. **A cultura do dendê.** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Centro de Pesquisa Agroflorestal da Amazônia Oriental. – EMBRAPA-SPI. Coleção Plantar, 1995.

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

BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal.** Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Programa de Produção Sustentável de Óleo de Palma no Brasil.** Brasília, DF, 2011.

BRENNAN, A.; JIMENEZ, E. M.; ALBURQUERQUE, J. A.; KNAPP, C. W.; SWITZER, C. **Effects of biochar and activated carbon amendment on maize growth and the uptake and measured availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and potentially toxic elements (PTEs).** Environ. Pollut., v. 193, p. 79–87, 2014.

BRIDGWATER, A. V. **A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. V. 6, p. 181-246, 2012.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. **Carvão vegetal de madeira de desbaste de Pinus.** Circular Técnica IPEF, v. 146, p. 1-12, 1982.

BURHENNE, L.; DAMIANI, M.; AICHER, T. **Effect of feedstock water content and pyrolysis temperature on the structure and reactivity of spruce wood char produced in fixed bed pyrolysis.** Fuel, v. 107, p. 836–847, 2013.

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

CARRIER, M.; SERANI, A. L.; DENUX, D.; LASNIER, J. M.; PICHAVANT, F. H.; CANSELL, F.; AYMONIER, C. **Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass**. Biomass and Bioenergy, p. 298-307, 2011.

CARRIQUIRY, M. A.; DU, X.; TIMILSINA, G. R. **Second generation biofuels: Economics and policies**. Energy Policy, v. 39, p. 4222-4234, 2011.

CÉSAR, A. D. S.; BATALHA, M. O.; ZOPELARI, A. L. M. S. **Oil palm biodiesel: Brazil's main challenges**. Energy, p. 485-491, 2013.

CHEN, G.; ANDRIES, J.; LUO, Z.; SPLIETHOFF, H. **Biomass Pyrolysis/Gasification for Product Gas Production: The Overall Investigation of Parametric Effects**. Journal of Energy Conversion and Management, v. 44, p. 1875-1884, 2003.

CHEN, W. H.; KUO, P. C. **A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry**. Energy, 2010.

CHOI, H. S.; CHOI, Y. S.; PARK, H. C.; **Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions**. Renew Energy, v. 42, p. 131-135, 2012.

COMPARETTI, A.; GRECO, C.; KESTUTIS, N.; KESTUTIS, V. **Evaluation of potential biogas production in Sicily**. Eng. Rural Dev, p. 555-559, 2012.

CRUVINEL, P. E. **Sistema computacional de baixo custo para reconhecimento da variabilidade de plantas daninhas baseado em imageamento estereoscópico**. In: congresso brasileiro de agricultura de precisão conbap, 2004.

DALIMIN, M. N. **Renewable energy update: Malaysia**. Renew Energy. V. 6, p. 435-439, 1995.

DAMEN, K.; FAAIJ, A. **A greenhouse gas balance of two existing international biomass import chains**. Mitig Adapt Strategies Glob Change, p. 1023-1050, 2006.

DEMIRBAS, A.; ARIN, G. **Combustion characteristics of different biomass fuels**. Progress in Energy and Combustion Science, p. 219-230, 2004.

DE WILD, P. J. **Biomass pyrolysis for chemicals**. Faculty of Mathematics and natural sciences. University of Groningen, 2011.

DO, T. X.; LIM, Y. I.; YEO, H. **Techno-economic analysis of biooil production process from palm empty fruit bunches**. Energy Conversion and Management. v. 80, p. 525-534, 2014.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Zoneamento agroecológico do dendezeiro para as áreas desmatadas da Amazônia legal**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Rio de Janeiro, Brasil, 2010.

ENCINAR, J. M.; BELTRAN, F. J.; BERNALTE, A.; RAMIRO, A.; GONZALEZ, J.F. **Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature.** Biomass and Bioenergy. v. 11, p. 397–409, 2000.

European Commission. Agriculture and Bioenergy. [Updated 2015 March 20; Cited 2013 Sep 01]. Available from: <http://ec.europa.eu/agriculture/bioenergy/>. Acessado em 12/10/2015.

FAO, 2006. **FAO World Agriculture: Towards 2030/2050.** Food and Agriculture Organization, Rome, 2006.

FAO, 2015. FAO FAOSTAT Databases Food and Agriculture Organization. Rome, 2015. Available at: <http://faostat.fao.org/> Acessado em 26/08/2015.

FAOSTAT. Production/Crops. 2010. Disponível em: <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>. Acessado em 20/08/ 2015.

FASSINOU, W. F.; VAN DE STEENE, L.; TOURE, S.; VOLLE, G.; GIRARD. P. **Pyrolysis of *Pinus pinaster* in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar.** Fuel Process Technol, v. 90, p. 75–90, 2009.

FERREIRA, W. DE A.; BOTELHO, S. M.; VILAR, R. R. L. **Composição química dos subprodutos da agroindústria do dendê.** Embrapa Amazônia Oriental, 1998.

FERNANDES, T. V.; KLAASSE BOS, G. J.; ZEEMAN, G.; SANDERS, J. P. M.; VAN LIER, J. B. **Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass.** Bioresource Technology, 2009.

FONSECA, A. D. **Biomass-to-liquids: uma contribuição ao estudo da obtenção de biocombustíveis sintéticos através da síntese fischer–tropsch.** USP, SP, 2009.

FURLAN JÚNIOR, J.; OLIVEIRA, R. F.; TEIXEIRA, L. B.; **Compostagem de Engaços de Dendê em Processo de revolvimento mecanizado.** Comunicado técnico 156. Embrapa Amazônia Oriental, 2006.

FURLAN, L. F. **Potencialidades regionais estudo de viabilidade econômica dendê.** SUFRAMA, 2003.

GARCIA, P. M.; WANG, X. S.; SHEN, J.; RHODES, M. J.; TIAN, F. J.; LEE, W. J. **Fast pyrolysis of oil mallee woody biomass: Effect of temperature on the yield and quality of pyrolysis products.** Ind Eng Chem Res, v. 47, p. 1846–1854, 2008.

GAUR, S.; REED, T. B. **Thermal data for natural and synthetic fuels.** Marcel Dekker, 1998.

GHASSAN, T. A.; MOHAMAD I; AL-WIDYAN, B.; ALI O, A. **Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace**. Appl. Thermal Eng. 2003.

GLASS, V. **Expansão do dendê na Amazônia Brasileira: elementos para uma análise dos impactos sobre a agricultura familiar no nordeste do Pará**. Centro de Monitoramento de Agrocombustíveis. ONG Repórter Brasil. São Paulo, Brasil, 2013.

GOLD, S.; SEURING, S. **Supply chain and logistics issues of bio-energy production**. J Clean Prod, p. 32–42, 2011.

HOSSAIN, A. K.; DAVIES, P. A. **Pyrolysis liquids and gas as alternative fuels in internal combustion engines**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. V. 21, p. 165-189, 2013.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. **Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed**. Renew Energy, 2006.

HORNE, P. A.; WILLIAMS, P. T. **Influence of Temperature on the Products from the Flash Pyrolysis of Biomass**. Journal of Fuel, v. 75. P. 1051-1059, 1996.

http://www.basa.com.br/bancoamazonia2/includes/produtserv/fno/arquivos/2013/plano_de_aplicacao_PA_2013. Acessado em 14/07/2015.

HU, Q.; YANG, H.; YAO, D.; ZHU, D.; WANG, X.; SHAO, J.; CHEN, H.; **The densification of bio-char: Effect of pyrolysis temperature on the qualities of pellets**. Bioresource Technology. p. 521-527, 2016.

HUFF, M. D.; KUMAR, S.; LEE, J. W. **Comparative analysis of pinewood, peanut shell, and bamboo biomass derived biochars produced via hydrothermal conversion and pyrolysis**. Journal of Environmental Management. v. 146, p. 303-308, 2014.

JACCOUD, D.; VILLELA, A. **Observing opportunities and risks for the expansion of palm oil in the Brazilian Amazon**. In: World bioenergy symposium. Rio de Janeiro, Brasil, 2013.

JI-LU, Z. **Bio-oil from Fast Pyrolysis of Rice Husk: Yields and Related Properties and Improvement of the Pyrolysis System**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 80, p. 30-35, 2007.

KANAUJIA, P. K.; SHARMA, Y. K.; GARG, M. O.; TRIPATHI, D.; SINGH, R. **Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass**. J Anal Appl Pyrol, 2014.

KESHWANI, D. R. **Biomass to Renewable Energy Processes**. Biomass chemistry. In: Cheng, p. 7–40, 2010.

KHOR, K. H.; LIM, K. O.; ZAINAL, Z. A. **Slow pyrolysis of palm oil empty fruit bunches**. International Energy Journal, p. 11–19, 2009.

KIM, S. W.; KOO, B. S.; RYU, J. W.; LEE, J. S.; KIM, C. J.; LEE, D. H. **Bio-oil from the pyrolysis of palm and Jatropha wastes in a fluidized bed**. Fuel Process Technol, 2013.

KUHAD, R. C.; SINGH, A.; ERIKSSON; K. E. **Microorganisms and enzymes involved in the degradation of plant fiber cell walls**. Adv. Biochem. Eng. Biotechnol, p. 45–125, 1997.

LADANAI, S. VINTERBACK, J. **Global Potential of sustainable Biomass for Energy**. SLU. Swedish University of Agricultural Sciences, 2009.

LAHIJANI P.; ZAINAL Z. A. **Gasification of palm empty fruit bunch in a bubbling fluidized bed: A performance and agglomeration study**. Bioresource Technology, v. 102, p. 2068–2076, 2011.

LAPUERTA, M.; HERNÁNDEZ, J. J.; RODRÍGUEZ, J. **Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis**. Biomass and Bioenergy, p. 385–391, 2004.

LEISTRITZ, F. L.; HODUR, N. M.; SENECHAL, D. M.; STOWERS, M. D.; MCCALLA, D.; SAFFRON, C. M. **Biorefineries Using Agricultural Residue Feedstock in the Great Plains**. 2007.

LI, J. F.; YAN, R.; XIAO, B.; WANG, X. L.; YANG, H. P. **Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor**. Energy Fuels, v. 21, p. 2398–2407, 2007.

LIM, J. S.; MANAN, Z. A.; ALWI, S. R.W.; HASHIM, H. **A review on utilization of biomass from rice industry as a source of renewable energy**. Renew. Sustain. Energy Rev., p. 3084–3094, 2012.

LU, Q.; LI, W. Z.; ZHU, X. F. **Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils**. Energy Convers Manage, 2009.

MA, A. N.; YOUSOF, B. **Biomass energy from palm oil industry in Malaysia**. Ingenieur, p. 18–25, 2005.

MANI, T.; MURUGAN, P.; ABEDI, J.; MAHINPEY, N. **Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics**. Chem Eng Res Des, v. 88, p. 952–958, 2010.

MAZLAN, M. A. F.; UEMURA, Y.; OSMAN, N. B.; YUSUP, S. **Fast pyrolysis of hardwood residues using a fixed bed drop-type pyrolyzer**. Energy Convers Manage, 2015.

MCGINNIS, G. D.; SHAFIZADEH, F. **Cellulose and hemicellulose**. Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology, p. 1–31, 1980.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Palma de Óleo**. programa de produção sustentável, 2010.

MOHAMMED, M. A. A.; SALMIATON, A.; WAN AZLINA, W. A. K.G.; MOHAMAD, A. M. S. **Gasification of oli palm empty fruit bunches: A characterization and kinetic study**. Bioresource Technology, v. 110, p. 628-636, 2012.

MOHAN, D.;PITTMAN, C. U.;STEELE, P. H. **Pyrolysis of Wood/Biomass for Biooil: A Critical Review**. p. 848-889, 2006.

MONARCA, D.; CECCHINI, M.; GUERRIERI, M.; COLANTONI, A. **Conventional and alternative use of biomasses derived by hazelnut cultivation and processing**. Acta Hort., p. 627–634, 2009.

MORAES, M. T.; SILVA, V. R.; ARNUTI, F. **Resíduos líquidos de efluentes de agroindústria de carnes na produtividade de girassol**. Enciclopédia Biosfera, v. 8, n. 14, p. 843-853, 2012.

MUSHTAQ, F.; ABDULLAH, T. A. T.; MAT, R.; ANI, F.N. **Optimization and characterization of bio-oil produced by microwave assisted pyrolysis of oil palm shell waste biomass with microwave absorber**, Bioresour Technol, 2015.

NINDUANGDEE, P.; KUPRIANOV, V. I.; CHA, E. Y.; KAEWRATH, R.; YOUNGYUEN, P.; ATTHAWETHWORAWUTH, W. **Thermogravimetric Studies of Oil Palm Empty Fruit Bunch and Kernel Shell: TG/DTG Analysis and Modeling**. International Conference on Alternative Energy in Developing Countries and Emerging Economies. Energy Procedia, 2015.

NOGUEIRA, M. F. M. **Biomassa Energética: Caracterização da Biomassa**. Palestra Proferida na I Escola de Combustão, 2007.

NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. **Combustão e Gaseificação da Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia**. Ministério de Minas e Energia, p. 52-63, 2008.

OLIVEIRA, M. E. C.; SENA, A. L. S.; SILVA, M. B. S. W. **Relatório síntese do I Workshop do Programa de Produção Sustentável da Palma de Óleo no Brasil**. Agricultura familiar e P,D & I Belém, Pará; 2013. Available at <http://palmadeoleo.cpatu.embrapa.br/menu/arquivos> Acessado em 15/03/2015.

OLIVEIRA, R. F.; FURLAN JR, J.; TEIXEIRA, L. B. **Composição Química de Cinzas de Caldeira da Agroindústria do Dendê**. Comunicado técnico 155. ISSN Embrapa Amazônia Oriental, p. 1517-2244, 2006.

OMAR, R.; IDRIS, A.; YUNUS, R.; KHALID, K.; AIDA ISMA, M. I. **Characterization of empty fruit bunch for microwave-assisted pyrolysis**. Fuel. V. 90, p. 1536–1544, 2011.

ONAL, E.; UZUN, B. B.; PUTUN, A. E. **Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene**. Energy Convers Manage, 2014.

PARK, S. W.; JANG, C. H. **Effects of pyrolysis temperature on changes in fuel characteristics of biomass char**. Energy, v. 39, p. 187–195, 2012.

PARK, H. J.; PARK, Y. H.; KIM, J. S. **Influence of reaction conditions and the char separation system on the production of bio-oil from radiata pine sawdust by fast pyrolysis.** Fuel Process Technol, v. 89, p. 797–802, 2008.

PEREZ, J.; DORADO, J. M.; RUBIA, T.; MARTINEZ, J. **Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview.** Int. Microbiol, p. 53–63, 2002.

PIMENIDOU, P.; DUPONT, V. **Characterisation of palm empty fruit bunch (PEFB) and pinewood bio-oils and kinetics of their thermal degradation.** Bioresour Technol, 2012.

PUTUN, A. E.; OZCAN, A.; PUTUN, E. **Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: yields and structural analysis of bio-oil.** J. Anal. Appl. Pyrol, p. 33–49, 1999.

RAGAUSKAS, A. J.; WILLIAMS, C. K.; DAVISON, B. H.; BRITOVSEK, G.; CAIRNEY, J.; ECKERT, C. A. **The path forward for biofuels and biomaterials.** Science, 2006.

RAMIAH, M. **Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin.** Journal of Applied Polymer Science, p. 1323–1337, 1970.

RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. **Combustão e gaseificação de biomassa sólida Soluções Energéticas para a Amazônia.** 1ª Ed., Brasília, Ministério de Minas e Energia, 2008.

RODRIGUES FILHO, J. A. et al. **Níveis de torta de dendê em substituição ao farelo de trigo no consumo voluntário e digestibilidade de concentrados.** In: Reunião da Sociedade Brasileira de Zootecnia, p. 35, 1996.

RUDORFF, B. F. T.; AGUIAR, D. A.; SILVA, W. F.; SUGAWARA, L. M.; ADAMI, M.; MOREIRA, M. A. **Studies on the rapid expansion of sugarcane for ethanol production in São Paulo State (Brazil) using Landsat data.** Remote Sens, p. 1057–1076, 2010.

SABIL, K. M.; AZIZ, M. A.; LAL, B.; UEMURA, Y. **Effects of torrefaction on the physiochemical properties of oil palm empty fruit bunches, mesocarp fiber and kernel shell.** Biomass and Bioenergy, v. 56, p. 351–360, 2013.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S.; MEKHILEF, S. **A review on biomass as a fuel for boilers.** Renew. Sustain. Energy Rev., p. 2262–2289, 2011.

SALATES, S.; CALIMAN, J. P.; RAHAM, D. **Study of Mineral Nutrient Losses from Oil Palm Empty Fruit Bunches during Temporary Storage.** Journal of Oil Palm Research, v. 16, p. 11–21, 2004.

SFESTSAS, T.; MICHAILOF, C.; LAPPAS, A.; LI, Q.; KNEALE, B.; **Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry.** J. Chromatogr. A, p. 3317–3325, 2011.

SHUIT, S. H.; TAN, K. T.; LEE, K. T.; KAMARUDDIN, A. H. **Oil palm biomass as a sustainable energy source: A Malaysian case study**. *Energy*, v. 34, p. 1225-1235, 2009.

SINGH, G.; MANOHARAN, S.; SAN, T. T. **United plantations' approach to palm oilmill by-product management and utilization**. In: Porim international palm oil development conference, 1989. *Proceedings*, p. 225-234, 1989.

SUKIRAN, M. A. **Pyrolysis of empty oil palm fruit bunches using the quartz fluidized-fixed bed reactor**. Department of Chemistry, University of Malaya, Malaysia, 2008.

SUKIRAN, M. A.; CHIN, C. M.; BAKAR, N. K. A. **Bio-oils from Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches**. Department of Chemistry, University of Malaya, Malaysia, 2009.

SULAIMAN, F.; ABDULLAH, N. **Optimum conditions for maximising pyrolysis liquids of oil palm empty fruit bunches**. School of Physics, Universiti Sains Malaysia. Malaysia, 2011.

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

TRINH, T. N.; JENSEN, P. A.; DAM-JOHANSEN, K.; KNUDSEN, N. O.; SORENSEN, H. R. **Influence of the pyrolysis temperature on sewage sludge product distribution, bio-oil, and char properties**. *Energy Fuels*, v. 27, p. 1419–1427, 2013.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. **Fast pyrolysis of rice husk: product yields and compositions**. *Bioresour Technol*, vol. 98, p. 22–28, 2007.

UDDIN, M. N.; DAUD, W. M. A. W.; ABBAS, H. F. **Effects of pyrolysis parameters on hydrogen formations from biomass: a review**. *RSC Adv*, v. 4, p. 10467–10490, 2014.

UMAR, M. S.; JENNINGS, P.; URMEE, T. **Strengthening the palm oil biomass renewable energy industry in Malaysia**. *Renew Energy*, p. 107–115, 2013.

USHIMA, A. H. **Development of a synthesis gas generation process from biomass**. Symposium Brazil – Japan in Economy, Science and Technological Innovation, 2008.

VAZ Jr, S. **Analytical techniques for the chemical analysis of plant biomass and biomass products**. *Anal. Methods*, p. 8094–8105, 2014.

WANG, L.; LURINA, M.; HYYTIAINEN, J.; MIKKONEN, E. **Bio-coal market study: macro and micro environment of the bio-coal business in Finland**. *Biomass Bioenergy*, 2014.

WESTERHOF, R. J. M.; BRILMAN, D. W. F.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; KERSTEN, S. R. A. **Effect of temperature in fluidized bed fast pyrolysis of biomass: oil quality assessment in test units.** Ind Eng Chem Res, v. 49, p. 1160–1168, 2010.

WYMAN, C. E. **Biomass ethanol: technical progress, opportunities, and commercial challenges.** Annu. Rev. Energy Environ, p. 189–226, 1999.

YAN, R.; YANG, H.; CHIN, T.; DAVID, T. L.; HANPING, C.; CHUGUANG, Z. **Influence of temperature on the distribution of gaseous products from pyrolyzing palm oil wastes.** Combustion and Flame, v. 142, p. 24-32, 2005.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.; LIANG, D.; ZHENG, C. **Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases.** Fuel Processing Technology, p. 935–942, 2006.

ZANZI, R.; SJOSTROM, K.; BJORNBOM, E. **Rapid Pyrolysis of Agricultural Residues at High Temperature.** Journal of Biomass and Bioenergy, v. 23, p. 357-366, 2002.

ZHANG, L.; LIU, R.; YIN, R.; MEI, Y. **Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: a review.** Renew. Sustain. Energy Rev., p. 66–72, 2013.

ZHI-BO, Z.; QIANG, L. U.; XIAO-NING, Y. E.; WEN-TAO, L. I.; BIN, H. U.; CHANG-QING, D. **Production of phenolic-rich bio-oil from catalytic fast pyrolysis of biomass using magnetic solid base catalyst.** Energy Conversion and Management. North China Electric Power University, Beijing, China, 2015.