

José Luiz Francisco Alves

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE
MAMONA E DE ALGAROBA
POR MEIO DO PROCESSO DE PIRÓLISE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. rer. nat. Humberto Jorge José.

Coorientador: Prof. Dr. Rênio Felix de Sena.

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

ALVES, JOSÉ LUIZ FRANCISCO
VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE MAMONA E DE
ALGAROBA POR MEIO DO PROCESSO DE PIRÓLISE / JOSÉ LUIZ
FRANCISCO ALVES ; orientador, Humberto Jorge José ;
coorientador, Rênio Felix de Sena. - Florianópolis, SC,
2016.
120 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Valorização. 3. Resíduos
Agroindustriais. 4. Pirólise. I. José, Humberto Jorge . II.
de Sena, Rênio Felix . III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
IV. Título.

José Luiz Francisco Alves

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE
MAMONA E DE ALGAROBA
POR MEIO DO PROCESSO DE PIRÓLISE**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, Área de Concentração *Engenharia de Reações Químicas e Desenvolvimento de Materiais*, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 31 de agosto 2016.

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenadora do Curso

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Orientador

Prof. Dr. Rênio Felix de Sena
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof^a. Dr^a. Alexsandra Valério

Este trabalho é dedicado à minha
família e a Deus.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida, por todas as oportunidades e desafios, e por estar sempre presente me iluminando e me guiando frente as adversidades.

Aos meus pais Maria Letícia e João e à meu irmão Ricardo, por toda paciência, compreensão e pelo apoio incondicional em mais esta etapa da minha vida.

Ao Professor Humberto, pela orientação, disponibilidade, confiança no meu trabalho e apoio.

Ao Professor Rênio, pela coorientação, apoio recebido sempre que precisei e pelas contribuições na realização desta dissertação.

À Professora Regina por sempre estar disponível a ajudar.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Aos professores que me honraram com suas participações na banca, pela disponibilidade, dedicação e contribuição na melhoria do presente trabalho.

À Raquel Cardoso e sua querida mãe Rosangela Cardoso por terem me ajudado sempre que precisei e por serem parte dessa etapa da minha vida.

Aos ilustríssimos colegas do LEMA: Andrei, Camila, Michele, Luciane e Yenny pela companhia, trocas de experiência e risadas. Em especial, agradeço as doutorandas Tatiana, Suélen e Rosangela e a pós-doutoranda Diniara e aos pesquisadores Maria Fernanda e José Vítor, apelo auxílio e disponibilidade na realização dos experimentos.

À Alex do LEMA/UFSC pelas análises de GC/MS.

Ao meu sócio Rafael, minha grande parceira Luana e aos meus amigos Seldis, Marcos e Marcelo por serem uma segunda família para mim.

Aos professores e amigos da UFPB que fizeram parte de uma etapa muito importante pra mim e ajudaram a construir minhas bases acadêmicas e pessoais. Em especial à Prof^a Vivian, e aos meus amigos Flávio, Emmely, Simone, Evanice, Elisangela, Alexandre, Erivone e Gabriela.

À todos os amigos que fiz durante essa etapa importante da minha vida.

À Jean Constantino Gomes da Silva e Kaline do Nascimento Ferreira do Laboratório Carvão Ativado (LCA) da UFPB e a Antonio

Silvio do Egito Vasconcelos da Embrapa Caprinos e Ovinos (CNPQ) pelo fornecimento das biomassas utilizadas nesse estudo.

À Américo Cruz e ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC pelas análises de MEV/EDS.

À Daniela Bresolin do Laboratório de Controle de Processos (LCP) e Leandro Guarezi da Central de Análises, ambos do EQA/UFSC pelas análises de FTIR.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

À todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A valorização de resíduos agroindustriais via conversão térmica tem se mostrado promissora em relação à geração de biocombustíveis. A pirólise é um processo de conversão termoquímica para geração de energia renovável, atuando ao mesmo tempo como solução para a disposição final dos resíduos agroindustriais. Neste contexto, o objetivo principal deste estudo foi valorizar a torta da mamona e o bagaço das vagens de algaroba, ambos resíduos agroindustriais, para obtenção de bio-óleo e *biochar*. Os ensaios de pirólise foram realizados à pressão atmosférica, com um fluxo de N_2 de $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em duas diferentes condições: a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa média de aquecimento $160 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; e a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa média de aquecimento $224 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, ambas com tempo de residência de 5 min na temperatura final. Os produtos da pirólise (bio-óleo, *biochar* e gases não condensáveis) foram caracterizados. Além disso, o *biochar* produzido foi aplicado como adsorvente na captura de CO_2 e em reações de gaseificação com CO_2 . Um carvão ativado comercial foi utilizado como base de comparação nos ensaios de adsorção. Os gases formados na pirólise foram o H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Nos bio-óleos produzidos foram identificados aproximadamente 180 compostos divididos em compostos oxigenados (ácidos, ésteres, cetonas, aldeídos, fenóis, álcoois, éteres e furanos), hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e compostos sulfurados. Os *biochars* produzidos apresentaram potencial para serem utilizados em processo de produção de energia por possuírem poder calorífico comparáveis a alguns combustíveis fósseis e de outras biomassas. Em relação à capacidade de captura de CO_2 na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ o carvão ativado adsorveu maior quantidade de CO_2 ($105,24 \text{ mg}_{\text{CO}_2}\cdot\text{g}_{\text{CA}}^{-1}$) que os *biochars* do bagaço das vagens de algaroba ($40,09\text{-}65,14 \text{ mg}_{\text{CO}_2}\cdot\text{g}_{\text{biochar}}^{-1}$) que por sua vez capturou mais CO_2 do que os *biochars* da torta de mamona ($11,38\text{-}39,48 \text{ mg}_{\text{CO}_2}\cdot\text{g}_{\text{biochar}}^{-1}$). Em termos de reatividade com CO_2 nas temperaturas na faixa de $760\text{-}920 \text{ }^\circ\text{C}$ os *biochars* produzidos do bagaço das vagens de algaroba foram mais reativos que os *biochars* advindos da torta da mamona, e os valores para energia de ativação referentes à gaseificação dos *biochars* com CO_2 ficaram em torno de $185\text{-}238 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Palavras-chave: Valorização; Pirólise; Resíduos Agroindustriais; Bio-óleo; Gases, *Biochar*.

ABSTRACT

The valorization of biomass agro-industrial waste via thermal conversion has shown promise in relation to the generation of biofuels. Pyrolysis is a thermochemical conversion process for renewable energy generation, which work at the same time as a solution for the final disposal of these wastes. In this context, this study aims to valorize the castor bean cake and mesquite pods bagasse, both agro-industrial waste, through the pyrolysis process. The pyrolysis tests were carried under atmospheric pressure with N₂ gas flow of 400 ml·min⁻¹ at two conditions, the first at 700 °C with average heating rate of 160 °C·min⁻¹ and the second at 900 °C with an average heating rate of 224 °C·min⁻¹, both with 5 min of residence time at the final temperature. The pyrolysis products (bio-oil, biochar and non-condensable gases) were characterized. Furthermore, the biochar produced was applied as an adsorbent, for CO₂ capture, and CO₂ gasification reactions. An commercial activated carbon was used as a comparison basis for the adsorption process. The pyrolysis gases H₂, CO, CO₂ and CH₄ were found during the pyrolysis process. In the bio-oils produced were identified little more than 180 compounds divided between oxygenated compounds (acids, esters, ketones, aldehydes, phenols, alcohols, furans and ethers), hydrocarbons, nitrogenous compounds and sulfur compounds. The biochars produced show a potential to be used in power production process due its calorific value comparable to some fossil fuels and other biomass. In relation to CO₂ capture capacity at 25 °C, the activated carbon adsorbed more CO₂ (105,24 mg_{CO₂}·g_{CA}⁻¹) than biochars produced by mesquite pods bagasse (40,09-65,14 mg_{CO₂}·g_{biochar}⁻¹), which in turn captured more CO₂ than biochars produced the castor bean cake (11,38-39,48 mg_{CO₂}·g_{biochar}⁻¹). In terms of reactivity with CO₂ in the temperature range of 760-920 °C, the biochars produced from mesquite pods bagasse were more reactive than biochars arising from the castor bean cake and the activation energy values related to biochars gasification were around 187-238 kJ·mol⁻¹.

Keywords: Valorization; Pyrolysis; Agro-industrial waste; Bio-oil; Gases; Biochar.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 – Representação das etapas da pirólise: secagem, pirólise primária e pirólise secundária.	37
Figura 3-1 – Fluxograma com o planejamento das atividades deste estudo.....	45
Figura 3-2 – Esquema geral do sistema experimental utilizado para pirólise das biomassas.....	50
Figura 3-3 – Comportamento das temperaturas das amostras durante os ensaios de pirólise.	51
Figura 3-4 – Esquema representativo do funcionamento do analisador termogravimétrico.....	56
Figura 4-1 – Comparação da composição imediata média de diferentes tipos combustíveis sólidos e das amostras estudadas, porcentagem em massa.....	64
Figura 4-2 – Microscopia eletrônica de varredura em 200X e 1000X da amostra CA-NORIT.	65
Figura 4-3 – Microscopia eletrônica de varredura em 200X e 1000X das amostras (a) VA, (b) <i>biochar</i> VA-700 e (c) <i>biochar</i> VA-900.....	66
Figura 4-4 – Microscopia eletrônica de varredura em 200X e 1000X das amostras (a) TM, (b) <i>biochar</i> TM-700 e (c) <i>biochar</i> TM-900.....	67
Figura 4-5 – Espectros de FTIR para as amostras TM, <i>biochar</i> TM 900, VA, <i>biochar</i> VA 900 e CA-NORIT sob a faixa de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}	68
Figura 4-6 – Distribuição dos produtos energéticos nos ensaios de pirólise das biomassas.....	69
Figura 4-7 – Produção de gás nos ensaios de pirólise das biomassas.	84
Figura 4-8 – Comparação das curvas de conversão em função do tempo e de reatividade em função da conversão para os <i>biochars</i> produzidos (a) do VA e (b) da TM.....	85
Figura 4-9 – Curvas de conversão em função do tempo e de reatividade em função da conversão em diferentes temperaturas para os <i>biochars</i> (a) VA 700, (b) VA 900.....	86
Figura 4-10 – Curvas de conversão em função do tempo e de reatividade em função da conversão em diferentes temperaturas para os <i>biochars</i> (a) TM 700 e (b) TM 900.....	87
Figura 4-11 – Ajustes do modelo homogêneo (MH), modelo do núcleo não reagido (MNNR) e modelo de poros randômicos (MPR) aos dados experimentais de conversão para os <i>biochars</i> (a) VA 700, (b) VA 900, (c) TM 700 e (d) TM 900.....	89
Figura 4-12 – Cinética de adsorção de CO_2 nas temperaturas de $25\text{ }^\circ\text{C}$, $50\text{ }^\circ\text{C}$ e $100\text{ }^\circ\text{C}$ para as amostras (a) <i>biochar</i> VA 700, (b) <i>biochar</i> VA 900, (c) <i>biochar</i> TM 700 e (d) CA-NORIT.....	92
Figura 4-13 – Ciclos de adsorção/dessorção de CO_2 para o <i>biochar</i> VA 700 na temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$	96

Figura 4-14 – Ajuste do modelo de pseudo segunda ordem (PSO) aos dados experimentais de adsorção de CO₂ para as amostras *biochar* VA 700, *biochar* VA 900, *biochar* TM 700 e CA-NORIT nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 50 °C e (c) 100 °C.....97

Figura 4-15 – Balanço de massa da pirólise para todos os *biochars* produzidos.
.....99

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 – Programação utilizada no analisador termogravimétrico para análise imediata no DTG-60 da <i>Shimadzu</i>	47
Tabela 3-2 – Condições experimentais utilizadas nos ensaios de pirólise para as biomassas.....	50
Tabela 3-3 – Taxa de aquecimento real dos ensaios de pirólise.....	52
Tabela 3-4 – Condições cromatográficas para análise no cromatógrafo gasoso acoplado à espectroscopia de massas.....	53
Tabela 3-5 – Condições cromatográficas de análise no cromatógrafo à gás da <i>Shimadzu</i>	54
Tabela 3-6 – Condições operacionais utilizadas para análise dos produtos gasosos no cromatógrafo gasoso (TCD/FID).....	54
Tabela 3-7 – Concentração dos padrões analíticos.....	55
Tabela 3-8 – Características do TGA modelo DTG-60/60H, <i>Shimadzu</i>	56
Tabela 3-9 – Modelos cinéticos.....	59
Tabela 3-10 – Resumo das etapas envolvidas no processo de adsorção de dióxido de carbono.....	60
Tabela 3-11 – Modelos cinéticos e suas equações linearizadas.....	61
Tabela 4-1 – Resultados da análise imediata e análise elementar.....	63
Tabela 4-2 – Composição dos bio-óleos por meio GC-MS.....	71
Tabela 4-3 – Composição percentual dos gases não condensáveis livre de N ₂ dos ensaios de pirólise das biomassas.....	83
Tabela 4-4 – Coeficientes de determinação ajustados para os modelos MH, MNMR e MPR para os <i>biochars</i> produzidos.....	88
Tabela 4-5 – Parâmetros cinéticos e coeficiente de determinação obtidos pelos modelo cinéticos teóricos aplicados aos <i>biochars</i> em estudo.....	90
Tabela 4-6 – Dados de parâmetros cinéticos de gasificação de biomassas publicados.....	91
Tabela 4-7 – Capacidade e parâmetros cinéticos da adsorção de CO ₂ utilizando as amostras estudadas.....	94
Tabela 4-8 – Parâmetros cinéticos e coeficiente de determinação obtidos pela Equação de Arrhenius para as amostras em estudo.....	98
Tabela 4-9 – Dados da capacidade de adsorção de CO ₂ em adsorventes carbonáceos encontrados na literatura.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$(q_e)_{cal}$	Capacidade de adsorção de equilíbrio calculada pelo modelo, $mg \cdot g^{-1}$
$(q_e)_{exp}$	Capacidade de adsorção de equilíbrio obtida experimentalmente, $mg \cdot g^{-1}$
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
b.s.	Base seca
<i>Biochar</i> TM 700	<i>Biochar</i> de torta de mamona produzido a 700 °C
<i>Biochar</i> TM 900	<i>Biochar</i> de torta de mamona produzido a 900 °C
<i>Biochar</i> VA 700	<i>Biochar</i> de bagaço das vagens de algaroba produzido a 700 °C
<i>Biochar</i> VA 900	<i>Biochar</i> de bagaço das vagens de algaroba produzido a 900 °C
C	Fração de carbono na amostra, % em massa
CF	Fração de carbono fixo, % em massa
CN	Torta de mamona <i>in natura</i>
CT	Torta da mamona tratada termicamente
MG	Malachite Green
TP	Tropaeolin
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
KAS	Kissenger-Akahira-Sunose
COVs	Compostos orgânicos voláteis
HPA	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
C_{id}	Espessura da camada de contato, $mg \cdot g^{-1}$
CNPC	Embrapa Caprinos e Ovinos
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CZ	Fração de cinzas, % em massa
DCFC	Célula combustível de carbono direto
DIP	Modelo de difusão intrapartícula
d_p	Tamanho da partícula, μm

dx/dt	Taxa da reação, min^{-1}
E_A	Energia de ativação, $\text{Kj}\cdot\text{mol}^{-1}$
ELO	Modelo de Elovich
F	Fluxo, $\text{Ml}\cdot\text{min}^{-1}$
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
FAOSTAT	Divisão de Estatística da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
H	Fração de hidrogênio na amostra, % em massa
h_g	Calor latente do vapor, $\text{kcal}\cdot\text{kg}^{-1}$
IDT	Instituto de Engenharia e Tecnologia
$k(T)$	Constante da taxa, min^{-1}
k_0	Fator pré-exponencial, min^{-1}
k_1	Constante de pseudo primeira ordem, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
k_2	Constante de pseudo segunda ordem, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
k_{id}	Constante da taxa de difusão intrapartícula, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$
k_{MH}	Constante da taxa para MH, min^{-1}
k_{MNNR}	Constante da taxa para MNNR, min^{-1}
k_{MPR}	Constante da taxa para MPR, min^{-1}
I.u.c.	Base livre de umidade e cinzas
LabValora	Laboratório de Valoração de Resíduos
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
LPFD	Laboratório de Produtos e Fermentos Destilados
m_0	Massa inicial, mg
m_∞	Massa no final da gaseificação, mg
MH	Modelo Homogêneo
MMA	Ministério do Meio Ambiente

MNNR	Modelo do Núcleo Não Reagido
MPR	Modelo de Poros Randômicos
m_t	Massa no instante t, mg
MV	Fração de matéria volátil, % em massa
O	Fração de oxigênio na amostra, % em massa
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OIE	Oferta Interna de Energia
PCI	Poder calorífico inferior, kcal·kg ⁻¹
P_{CO_2}	Pressão parcial de CO ₂ , Pa
PCS	Poder calorífico superior, kcal·kg ⁻¹
PPO	Modelo de pseudo primeira ordem
PSO	Modelo de pseudo segunda ordem
q_t	Capacidade de adsorção no tempo t, mg·g ⁻¹
r	Taxa da reação, ou reatividade, min ⁻¹
R	Constante dos gases, J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
R ²	Coefficiente de determinação
S	Fração de enxofre na amostra, % em massa
T	Temperatura, K
t	Tempo, min
TGA	Analizador termogravimétrico
TM	Torta de mamona
$T_{x_{aq}}$	Taxa de aquecimento, °C·min ⁻¹
U	Fração de umidade, % em massa
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense
VA	Bagaço das vagens de algaroba
X	Grau de conversão, %

α	Taxa inicial de adsorção, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
β	Constante de dessorção, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$
Ψ	Parâmetro estrutural do MPR

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 OBJETIVOS	24
1.1.1 Objetivo Geral	24
1.1.2 Objetivos Específicos	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 BIOMASSA	27
2.1.1 Torta da mamona	30
2.1.2 Vagem de algaroba	33
2.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA	35
2.3 PIRÓLISE	36
2.3.1 Bio-óleo	37
2.3.2 Gases não condensáveis	40
2.3.3 Biochar	40
2.3.4 Adsorção de dióxido de carbono em <i>biochars</i>	41
2.3.5 Gaseificação de <i>biochars</i> com CO ₂	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 PREPARO DAS BIOMASSAS	45
3.2 CARACTERIZAÇÃO.....	46
3.2.1 Análise imediata	46
3.2.2 Análise elementar	47
3.2.3 Poder Calorífico	47
3.2.4 Área superficial e volume de poros	48
3.2.5 MEV	48
3.2.6 Análise por espectroscopia na região do infravermelho	49
3.3 PIRÓLISE	49
3.3.1 Equipamentos	49
3.3.2 Procedimento	50
3.3.3 Análise dos bio-óleos	52
3.3.4 Análise dos produtos gasosos da pirólise	53
3.4 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	55
3.4.1 Gaseificação isotérmica	57
3.4.1.1 Procedimento experimental	57
3.4.1.2 Cinética de gaseificação	57
3.4.2 Adsorção de CO ₂	59
3.4.2.1 Procedimento experimental	59
3.4.2.2 Cinética de adsorção	60
3.4.2.3 Teste para avaliar a reversibilidade das reações de adsorção/dessorção	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	63
4.2 DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE	69

4.3 ANÁLISE DO BIO-ÓLEO	70
4.4 ANÁLISE DOS GASES NÃO CONDENSÁVEIS.....	83
4.5 GASEIFICAÇÃO EM CO ₂	85
4.6 ADSORÇÃO DE CO ₂	91
5 CONCLUSÕES	101
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
7 REFERÊNCIAS	105

1 INTRODUÇÃO

A conversão térmica de biomassa tem se mostrado promissora em relação à geração de biocombustíveis. A utilização desse recurso renovável vem ao encontro da atual preocupação com o esgotamento de fontes não renováveis de energia e os impactos ambientais relacionados ao uso desenfreado desses combustíveis. Além de ser uma forma de redução das emissões de gases de efeito estufa, este tipo de material possui a vantagem de estar disponível em todas as partes do planeta, diferentemente do carvão ou gás natural.

Dentre as biomassas, os resíduos agroindustriais merecem destaque como fonte para produção de energia, pois são gerados na ordem de milhões de toneladas por ano. A torta da mamona é um subproduto no processo de extração do óleo das sementes da mamona. A eficiência média para extração de óleo é de 47% em massa; logo, a produção de 1 tonelada de óleo da mamona gera aproximadamente 1,13 toneladas de torta (LIMA et al., 2011). A expectativa para a safra 2015/2016 no Brasil é produção de aproximadamente 40 mil toneladas de torta da mamona.

Estima-se que no Nordeste do Brasil, a algaroba ocupe mais de 500 mil hectares (GOMES e MIRANDA, 2016), gerando em torno de 1 a 4 milhões de toneladas de vagens somente nesta região. O bagaço das vagens de algaroba surge como resíduo sólido do processo de extração do caldo das vagens que é utilizado para a produção de etanol.

O descarte indevido de resíduos agroindustriais diretamente em solos pode causar vários problemas ambientais, como o comprometimento da qualidade solo. Além disso, os produtos líquidos resultantes da decomposição deste resíduo podem percolar no solo e contaminar as águas superficiais e sub superficiais.

Recentemente foi aprovada a Lei Nº 12.305/2010 regulamentando a Política Nacional de Resíduos Sólidos. A referida lei trata do aproveitamento energético destes resíduos:

Capítulo II, Art. 3º - Para os efeitos desta Lei, entende-se por:

VII - destinação final ambientalmente adequada: destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes do Sisnama, do SNVS e do Suasa, entre elas a disposição final,

observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos; reciclagem; disposição em aterro sanitário; fonte de energia.

O aproveitamento de resíduos agroindustriais por meio de processos de conversão termoquímica é uma forma de valorização desse tipo de biomassa. As principais rotas de conversão são combustão, gaseificação e pirólise. A grande vantagem da pirólise é a não geração de resíduos, pois todos os seus produtos (bio-óleo, *biochar* e gases) podem ser aplicados em processos para obtenção de energia. Além de aplicações energéticas, o *biochar* é amplamente empregado como remediador do solo e para remoção de poluentes, como o CO₂.

Neste contexto, com o intuito de diminuir problemas relacionados à disposição inadequada, e buscando valorizar estes resíduos agroindustriais, o objetivo principal desta dissertação foi o aproveitamento energético da torta da mamona e do bagaço das vagens da algaroba por meio da pirólise.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo foi valorizar os resíduos agroindustriais torta de mamona e bagaço das vagens de algaroba por meio do processo de pirólise. Como etapa completar, os *biochars* produzidos foram aplicados como adsorventes na captura de CO₂ e em reações de gaseificação com CO₂.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as propriedades físico-químicas, das amostras brutas da torta da mamona e do bagaço das vagens da algaroba e dos respectivos *biochars*;
- Analisar e quantificar os produtos gasosos produzidos durante a pirólise das biomassas residuais;

- Determinar, qualitativamente, a composição dos bio-óleos produzidos;
- Avaliar potencial de adsorção de CO₂ dos *biochars* produzidos;
- Determinar a reatividade dos *biochars* com CO₂.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA

Segundo dados da Resenha Energética Brasileira de 2015 referente ao ano de 2014, a participação de fontes de energias renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo. A parcela destas energias renováveis na Oferta Interna de Energia (OIE) foi de 39,4%. Enquanto que a média mundial foi de 13,8% e a média dos países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) foi de apenas 9,8%. No cenário nacional, dentre as fontes de energia renováveis, a parcela correspondente à biomassa é de 27,9%, esta é proveniente da soma dos produtos derivados da cana-de-açúcar (15,7%), da lenha e carvão vegetal (8,1%) e outras fontes renováveis (4,1%).

Dentre as várias fontes renováveis disponíveis, a biomassa se destaca sendo essa uma alternativa sustentável. Sendo uma matéria-prima de baixo custo e com várias rotas de conversão para seu aproveitamento. Podendo ser definida como qualquer material que possui carbono, hidrogênio, oxigênio, baixos teores de enxofre e de nitrogênio em sua constituição. Essa definição engloba vários materiais naturais e derivados, tais como espécies lenhosas e herbáceas, resíduos agrícolas, industriais e urbanos, bio-sólidos, plantas aquáticas, entre outros. As biomassas lignocelulósicas representam o recurso orgânico renovável mais abundante na Terra (SAIDUR et al., 2011), sendo constituídas, principalmente, por celulose, hemicelulose e a lignina. Além disso, em menores quantidades existem substâncias de baixo peso molecular: os extrativos orgânicos e as cinzas. Os extrativos são substâncias orgânicas como terpenos, taninos, ácidos graxos e resinas (ORFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999).

A utilização de biomassa diminui significativamente as emissões de gases prejudiciais ao meio ambiente como o SO_x , NO_x e fuligem por possuírem baixas quantidades de enxofre, nitrogênio e cinzas quando comparada aos combustíveis fósseis. Outro fator importante é que a emissão líquida de CO_2 é neutra, pois o mesmo pode ser reciclado através da fotossíntese das plantas (ZHANG et al., 2007). Além disso, a utilização de biomassa proporciona várias vantagens do ponto de vista social, como a geração de empregos diretos e indiretos, redução do êxodo rural e o fortalecimento da indústria local. Segundo Heidenreich e

Foscolo (2015), uma grande vantagem da biomassa é a alta disponibilidade ao redor do mundo, diferentemente do carvão ou gás natural.

Por ser um dos maiores produtores agrícolas do mundo, o Brasil gera quantidades significativas de resíduos de biomassa, sendo os resíduos agroindustriais resultado do processamento industrial da biomassa (PORTUGAL-PEREIRA et al., 2015). O descarte de resíduos agroindustriais na agricultura ou em aterros sanitários pode causar vários problemas ambientais, não só ao solo e à sua microbiota natural, como também aos lençóis freáticos.

A Organização das Nações Unidas indicou que as culturas alimentares não podem ser utilizados como matéria-prima para produção de biocombustíveis de maneira a evitar o comprometimento do abastecimento alimentar (CHEN et al., 2014). Logo, a utilização de biomassas não comestíveis de lignocelulose evita a concorrência com o suprimento de alimentos e evita o uso de terras destinadas ao plantio de culturas alimentares (SINGH; NIGAM; MURPHY, 2011).

A produção de energia por meio de tecnologias utilizadas para conversão energética de biomassas residuais contribui para a diversificação da produção de energia e a mitigação de gases do efeito estufa. Segundo Sharma, Pareek e Zhang (2015), a biomassa pode ser convertida em biocombustível por meio de processos físicos (usam técnicas de densificação incluindo esmagamento, aplicações de calor e pressão para a conversão de biomassa em biocombustíveis), bioquímicos (aplicam enzimas e microrganismos para converter biomassa em produtos energéticos desejáveis) e termoquímicos (empregam a energia do calor e catalisadores químicos para a decomposição de biomassa em produtos de elevado valor energético).

Dentro deste contexto, o grupo de pesquisa do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) vem trabalhando, ao longo dos anos, na área de reaproveitamento de biomassas residuais, mais precisamente por meio da conversão termoquímica para geração de energia. As tecnologias mais estudadas são pirólise, gaseificação e combustão. Alguns estudos dos pesquisadores do LEMA utilizando biomassas residuais são brevemente expostas a seguir.

A combustão de biomassas oriundas do tratamento de efluentes têxteis (FLORIANI, 2007; FLORIANI, 2010), de indústrias de alimentos (FLORIANI, 2010), do tratamento de efluentes líquidos de frigoríficos (DE SENA et al, 2009), lodo biológico do tratamento de esgoto sanitário (BORK, 2011) mostraram que é possível, em condições

controladas, recuperar energia dessas biomassas, e as emissões gasosas de poluentes podem se adequar aos padrões da legislação vigente.

Neto (2011) realizou a pirólise de dois tipos de lodo sanitário obtidos dos processos de tratamento biológico anaeróbico e aeróbico. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a pirólise é uma boa opção como pré-tratamento térmico, visando a redução nas emissões de SO_2 e NO_x durante o processo de conversão térmica.

Virmond (2011) determinou as propriedades termoquímicas de resíduos agroindustriais e misturas desses com serragem de madeira em diferentes proporções mássicas. Resíduos da indústria como suco de maçã e de suco de laranja, bagaço de cana-de-açúcar, caroço de açaí, casca de castanha de caju e casca de arroz foram analisados. Foi avaliada ainda a composição das emissões atmosféricas originadas de um combustor ciclônico piloto. Como etapa complementar, determinou-se o potencial de gaseificação da casca de arroz.

Consuegra (2013) estudou a cinética da gaseificação em CO_2 dos resíduos carbonos da pirólise (*char*) do bagaço de laranja, serragem de madeira e suas misturas, visando a valorização destes resíduos agroindustriais. A pirólise como etapa inicial permitiu a obtenção de sólidos com maiores áreas superficiais e teores de carbono. De maneira similar, dando continuidade a este estudo, Pacioni (2013) focou na cinética de gaseificação de *biochars* de borra de café e bagaço de maçã em CO_2 .

Silva Filho (2014) avaliou os gases emitidos no processo de pirólise e pós-combustão de uma mistura de resíduo sólido urbano e cavaco de madeira em reator piloto. Os valores encontrados ficaram abaixo dos limites de emissão permitidos, segundo legislações existentes.

Languer (2015) produziu bio-óleo a partir da pirólise de um lodo anaeróbico e outro aeróbico, em escala laboratorial, em um reator tubular de quartzo. De forma geral, o processo de pirólise dos lodos sanitários mostrou-se eficiente na formação de bio-óleo, o que é um resultado muito atraente, pois esse produto tem grande valor econômico.

Batistella (2015) estudou as emissões de gases gerados durante a combustão de lodos de esgoto sanitário aeróbico e anaeróbico em escala piloto por meio de um combustor de leito móvel. Como etapa complementar foi estudada a carbonização hidrotérmica de lodos de esgoto aeróbico e anaeróbico. Mostrando o potencial deste combustível na geração de energia renovável.

O histórico de pesquisas realizadas no LEMA mostra a importância do tema do reaproveitamento de resíduos atuando como

solução para disposição final desses rejeitos. Deste modo, o presente estudo avaliou o potencial de dois resíduos agrícolas especificamente para aproveitamento energético por meio do processo de pirólise: a torta de mamona e o bagaço das vagens de algaroba.

2.1.1 Torta de mamona

Atualmente, estudos na área de energias renováveis se mostram indispensáveis a fim de garantir um futuro em que a matriz energética mundial não seja dependente da utilização de recursos não renováveis. Logo, o biodiesel merece destaque no cenário nacional devido à existência de uma grande diversidade de plantas oleaginosas disponíveis e processos de produção industrial bem desenvolvidos (ABDALLA et al. 2008).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, a produção anual em 2015 foi de aproximadamente 3,97 bilhões de litros. Grande parcela da produção nacional de biodiesel é dependente do óleo vegetal. Dentre as várias espécies vegetais presentes no Brasil que podem ser usadas na produção do biodiesel, merecem destaque a soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso.

O maior produtor mundial de mamona atualmente é a Índia, com uma produção de quase 1,73 milhões de toneladas de mamona em 2014, de acordo com dados da Divisão de Estatística da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAOSTAT), bem acima da produção brasileira, que atingiu pouco mais que 37 mil toneladas de mamona em 2014.

Algumas ações do governo brasileiro vêm criando estímulos para aumento da cultura da mamona (*Ricinus communis L.*) no Nordeste do Brasil, principalmente na região de clima semiárido, deixando de ser uma atividade de pequenos produtores e criando condições para o desenvolvimento da região (MELO et al., 2008). Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) o maior produtor nacional é o estado da Bahia seguido do estado do Ceará. Segundo o 7º Levantamento de Avaliação da Safra 2015/16, a produção total de mamona no Brasil estimada em abril de 2016 é de 76,3 mil toneladas (CONAB, 2016).

A torta surge como subproduto no processo de extração do óleo das sementes da mamona e possui elevado teor de proteína e macronutrientes, sendo um excelente alimento para animais. No entanto,

contém algumas substâncias e alérgenos altamente tóxicos, tais como a ricina glicoproteína, a ricinina alcalóide e o complexo alérgeno CB-1A, restringindo a utilização da torta como ração animal. Além disso, não há tecnologias economicamente viáveis até o momento, em escala industrial, para o processamento desse resíduo (SILVA et al., 2014). Logo a tentativa de agregar valor a essa biomassa através do seu reaproveitamento pode ser um fator motivador ou inibidor durante a análise da viabilidade econômica da produção de biodiesel. Pois o tema custo de produção (custo agrônomo e custo ambiental) é muito importante.

Na literatura recente o aproveitamento da torta da mamona em processos de conversão termoquímica tem sido pouco explorado. Este resíduo tradicionalmente é dispensado no solo como adubo orgânico sem nenhum tipo de tratamento, além disso atua como controlador de nematoides no solo (CANGEMI; SANTOS; NETO, 2010). Pesquisas apontam como opção a utilização deste resíduo na produção de bioetanol e como matéria-prima na indústria de ração após tratamento adequado para a destoxificação (MELO et al., 2008).

Cao et al. (2016a) investigaram as características e a cinética da pirólise de misturas produzidas a partir da madeira de cânfora torrificada e da TM. A análise cinética foi determinada por termogravimetria através dos métodos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Coats-Redfern, essas informações são úteis pois podem conduzir à aplicação da torrefação e co-peletização para aumento de escala e processos industriais.

Santos et al. (2015) examinaram os efeitos da temperatura e da taxa de aquecimento nos parâmetros cinéticos da pirólise da torta de mamona através de análise termogravimétrica. Os parâmetros cinéticos, tais como energia de ativação e o fator pré-exponencial, foram obtidos por meios dos modelos propostos por Flynn-Wall-Ozawa (FWO), KAS e Kissinger.

Lacerda et al. (2014) avaliaram os parâmetros envolvidos no processo de extração de proteínas dessa biomassa residual por solubilização em meio alcalino tendo em vista que essas proteínas podem ser interessantes para a produção de materiais biodegradáveis. Por sua vez, Oliveira et al. (2015) desenvolveram filmes reforçados com fibras de celulose baseados em proteínas extraídas da torta para uso na agricultura, como sacos para o plantio de mudas. Makishi et al. (2013) e Bittante et al. (2014) relataram que a torta de mamona pode ser uma alternativa viável para o desenvolvimento de películas biodegradáveis,

contribuindo para o sucesso da cadeia produtiva do biodiesel obtido através do óleo da mamona.

Magriotis et al. (2014) estudaram a utilização da torta de mamona *in natura* (CN) e tratada termicamente (CT) como adsorventes de baixo custo na adsorção dos corantes malachite green (MG) e tropaeolin (TP), obtendo adsorção máxima de $55,98 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $37,10\text{-mg}\cdot\text{g}^{-1}$ nos sistemas MG/CN e TP/CT, respectivamente. A cinética de adsorção encontrada foi a pseudo segunda ordem e os autores chegaram à conclusão de que a torta de mamona é um adsorvente de baixo custo alternativo para a remoção de corantes em soluções aquosas, visto que é eficaz e está disponível em grande quantidade.

De Castro, Castilho e Freire (2016) caracterizaram, em termos de suas propriedades físicas, térmicas e químicas, quatro diferentes tortas de diferentes processos industriais dentre elas a torta de mamona, de maneira à utilizar essas matérias primas em processos de fermentação. Além disso, essas informações podem ser úteis para uma gama de aplicações envolvendo o uso de biomassas.

Doumer et al. (2015) exploraram a viabilidade da produção de *biochars* e de bio-óleos de pirólise lenta de biomassas residuais brasileiras. Eles relataram que as fontes de biomassa estudadas (inclusive a mamona) produziram quantidades razoáveis de bio-óleo, e poderia competir como matérias-primas adequadas para a produção de biocombustíveis. E os *biochars* também poderiam ser utilizados como condicionadores do solo, devido à sua estabilidade química e composição.

Mesmo após o processo de prensagem para extração de óleo das sementes de mamona, a torta ainda contém uma quantidade significativa de óleo residual. Chen et al. (2014) propuseram a pirólise como o melhor meio de recuperação do óleo. Por intermédio do método Tahuchi procuraram maximizar o rendimento do óleo pirolítico a partir da torta de mamona. A produção de bio-óleo a partir da pirólise da torta de mamona também foi estudada por Silva et al. (2014) que determinou sua composição por meio de cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massa. O bio-óleo obtido apresentou poder calorífico semelhante a combustíveis derivados do petróleo e maior que bio-óleos derivados de madeiras brutas típicas, possuindo potencial para ser utilizado na produção de produtos químicos e de energia.

A valorização desse resíduo agroindustrial por meio de processos termoquímicos pode ser uma alternativa promissora pois permitiria a correta eliminação deste resíduo, minimizando o impacto ambiental que poderia ser causado pela disposição inadequada do mesmo, agregando

valor a essa biomassa e também diminuindo o custo do processo de produção do biodiesel.

2.1.2 Vagem de algaroba

A algarobeira (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC.) é uma leguminosa arbórea da família Fabaceae (leguminosae), subfamília Mimosodae, espécie xerófita, nativa de zonas tropicais áridas (NETO; OLIVEIRA; VALENÇA, 2015).

A partir de 1942, a *P. juliflora* foi introduzida na região nordeste do Brasil (RIET-CORREA et al., 2012), região que concentra as maiores áreas com plantações de *P. juliflora*. A produção da *P. juliflora* foi incentivada por agentes estatais e técnicos com o objetivo de recuperar áreas degradadas através do reflorestamento, além de servir como uma opção de alimentação para os animais e opção econômica através dos vários usos da madeira (GOMES e MIRANDA, 2016).

É uma espécie invasiva e altamente fixadora de nitrogênio que pode crescer em regiões áridas e semi-áridas, mesmo sob condições ambientais adversas, tal como solos salinos (SURIAPPARAO; PRADEEP; VINU, 2015). Segundo Gopal et al. (2014), *P. juliflora* invadiu milhões de hectares de terra áridas e semi-áridas nos continentes da Ásia, África, Austrália e América. O Ministério do Meio Ambiente (MMA) alerta que as espécies exóticas invasoras representam uma das grandes ameaças ao meio ambiente, com enormes impactos negativos à economia, à biodiversidade e aos ecossistemas naturais, além dos riscos à saúde humana. Sendo consideradas a segunda maior causa de diminuição de biodiversidade, após as perda e degradação de habitats. Outros impactos negativos relacionados a invasão da *P. juliflora* são citados pela literatura como o esgotamento dos recursos hídricos (SCOTT et al., 2006), a degradação e diminuição de pastagens (ZIMMERMANN et al., 2006).

A *P. juliflora* consome menos água e utiliza relativamente maiores quantidades de CO₂ da atmosfera, o que a torna uma fonte neutra em carbono e rica em energia em comparação com outras biomassas lignocelulósicas (SURIAPPARAO; PRADEEP; VINU, 2015).

Diante do atual cenário das crescentes demandas de energia e debates sobre o aquecimento global, um meio de controle e aproveitamento dessa espécie invasiva é o aproveitamento desta madeira como fonte de biomassa em processos de conversão termoquímica. A madeira da *P. juliflora* já foi utilizada no processo de gaseificação

(BHOI et al., 2006; KALBANDE; DESHMUKH; WAKUDKAR, 2010; PANWAR; SALVI; REDDY, 2011), na pirólise para produção de bio-óleo (BERTERO; DE LA PUENTE; SEDRAN, 2012; SURIAPPARAO; PRADEEP; VINU, 2015) e de *biochar* (GOKILA; BASKAR, 2015; HINDI, 2012). Outras formas de aproveitamento da madeira é para extração de fibras naturais que podem ser utilizadas na produção de compósitos poliméricos (SARAVANAKUMAR et al., 2013), produção de etanol celulósico (GUPTA; SHARMA; KUHAD, 2009) e produção de carvão ativado (KAILAPPAN; GOTHANDAPANI; VISWANATHAN, 2000).

Na contramão da madeira da *P. Juliflora* que pode ser aproveitada em uma gama de aplicações, dentre elas o aproveitamento energético, a *P. Juliflora* produz vagens com cerca de 20 cm de comprimento, atingindo uma produção de 2 a 8 toneladas por hectare nas épocas de estiagem (NETO; OLIVEIRA; VALENÇA, 2015), porém até então há poucos registros da utilização da vagem da *P. Juliflora* em processos de conversão térmica de biomassa. Estima-se que no Nordeste, a *P. Juliflora* ocupe mais de 500 mil hectares (GOMES e MIRANDA, 2016), gerando em torno de 1 a 4 milhões de toneladas de vagens na região.

Encontra-se na literatura estudos que buscam uma utilização alternativa para as vagens de *P. Juliflora*, como, por exemplo, obtenção de aguardente (SILVA et al., 2003), obtenção de farinha para uso na indústria de panificação (DE GUSMÃO et al., 2016) e a produção da goma LBG e Guar, que são extraídas das sementes da *P. Juliflora*, sendo importantes matérias primas agroindustriais utilizadas na indústria alimentícia (DA SILVA et al., 2012).

Apesar de as vagens de *P. Juliflora* servirem como alimento para o ser humano, o seu consumo torna-se difícil pois não se constitui em um hábito alimentar. Além disso, nos períodos de índice pluviométrico normal, esta biomassa é pouco utilizada, existindo expressiva quantidade disponível e sem aproveitamento industrial (SILVA et al., 2003). Além disso, a *P. Juliflora* possui tanino que forma um complexo com a proteína dietética e enzimas endógenas, reduzindo o suprimento de nitrogênio nos animais (NETO; OLIVEIRA; VALENÇA, 2015).

Tabosa et al. (2006) e Admasu (2008) relataram o efeito tóxico causado pela alta ingestão da semente da *P. Juliflora* causando mortalidade e diminuição da saúde dos animais. Gomes e Miranda (2016) citam o “mal da cara torta” e a actinobacilose como doenças causadas pela ingestão excessiva das vagens de *P. Juliflora* nos rebanhos bovinos. Vários outros autores citam problemas relacionados à

ingestão destas vagens pelos animais (ASSIS et al., 2009; CÂMARA et al., 2009; SILVA et al., 2006; TABOSA et al., 2000).

Gopal et al. (2014) sintetizaram um carvão ativado a partir de sementes de *Prosopis juliflora* e o revestiram em uma matriz de polianilina. O adsorvente produzido foi utilizado para remoção do corante Direct Red 23 em soluções aquosas. A cinética de adsorção segue o modelo pseudo segunda ordem, porém o modelo de difusão intra-partícula também desempenha um papel importante no processo de adsorção estudado. A energia de ativação obtida nesse estudo foi $18,05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicando que adsorção se dá por forças de atração fracas.

Outra alternativa é a produção de etanol por meio da fermentação de substrato lignocelulósico obtido das vagens de algaroba. Muniz (2009) estudou a produção de etanol por meio da fermentação alcoólica utilizando-se do caldo extraído das vagens de algaroba, sendo gerada uma fração sólida (bagaço), do processamento da extração do caldo das vagens de algaroba.

Na literatura recente, a utilização das vagens como fonte de biomassa em processos de conversão termoquímica tem sido pouco explorada. A utilização do bagaço destas vagens como material alternativo e sustentável para desenvolvimento de novos produtos se torna uma alternativa para essa biomassa. Uma potencial opção seria aproveitamento energético dessa biomassa através de processos termoquímicos. Do ponto de vista social e econômico, a geração de novos produtos a partir desse resíduo pode propiciar o desenvolvimento no Semiárido do Brasil e agregar valor a essa biomassa residual.

2.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

As tecnologias de conversão térmica de biomassa podem agregar valor e se tornar uma excelente alternativa para valorização de resíduos agroindustriais pois transformam a energia química acumulada dentro da biomassa sólida em produtos energéticos através do calor. Processos de conversão termoquímica de resíduos agroindustriais têm sido alvo de várias pesquisas e estudos. Os principais processos são a combustão, gaseificação e a pirólise.

A combustão pode ser definida como fenômeno de oxidação de completa da biomassa com a finalidade de desprendimento de calor pois a mesma é uma reação química de caráter exotérmica e irreversível. Geralmente oxigênio puro ou ar atmosférico é utilizado na oxidação completa da biomassa gerando dióxido de carbono e água. O calor

produzido pode ser utilizado para aplicação direta ou para geração de potência. É um processo aplicado industrialmente, porém dependendo das propriedades do combustível e dos parâmetros de operação é possível gerar formar poluentes como NO_x , compostos orgânicos voláteis (COVs), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA) e material particulado (BIGNAL; LANGRIDGE; ZHOU, 2008).

O processo de gaseificação caracteriza-se pela oxidação parcial do carbono presente nos combustíveis a altas temperaturas na presença de um oxidante, que geralmente pode ser ar, dióxido de carbono, oxigênio puro ou vapor de água, em razão estequiométrica menor que a necessária para que ocorra a combustão completa. Neste processo é formado o chamado gás de síntese (H_2 e CO), além de CH_4 e CO_2 . Existe uma gama de aplicações para a utilização do gás de síntese produzido a partir de biomassa e por possuir características físicas e químicas semelhantes a gás de síntese derivado de combustíveis fosseis permite a integração de conceitos de biorefinaria à base de gaseificação em instalações convencionais baseadas na utilização gás de síntese de origem fóssil (ARVIDSSON; MORANDIN; HARVEY, 2015).

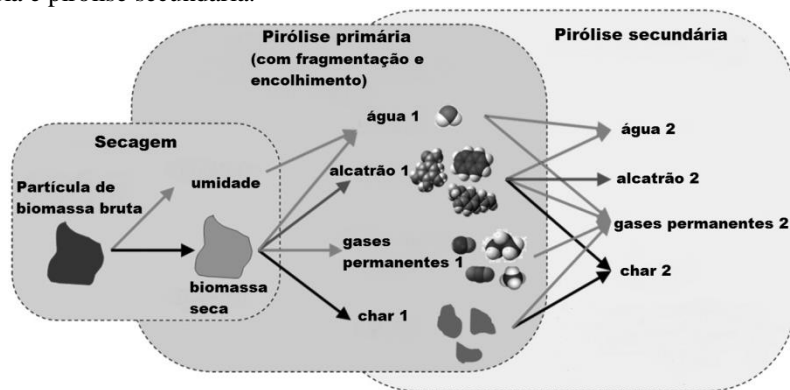
A pirólise é a decomposição térmica de materiais na ausência de oxigênio, ar ou qualquer outro agente oxidante. Nestas circunstâncias ocorrem reações complexas de transformações físicas e químicas e por meio delas são produzidos combustíveis sólidos (*biochar*), líquidos (bio-óleo) e gases. A grande vantagem da pirólise é a não geração de resíduos, pois seus produtos podem ser aplicados em processos para obtenção de energia. A pirólise também pode atuar como passo inicial para outros processos como a gaseificação e a combustão.

O foco do presente estudo está na pirólise, logo a seguir será apresentada uma breve descrição deste processo enaltecendo os aspectos mais relevantes e recentes desta tecnologia.

2.3 PIRÓLISE

As proporções de lignina, celulose, hemicelulose, extrativos orgânicos e cinzas são diferentes para cada tipo de biomassa isso favorece a complexidade do processo de pirólise, já que várias reações acontecem paralelamente e em série. Em suma a pirólise pode ser dividida em três etapas, conforme é representado na Figura 2-1. Sendo a primeira a etapa de secagem na qual ocorre a perda de umidade presente na biomassa seguida da pirólise primária e a secundária.

Figura 2-1 – Representação das etapas da pirólise: secagem, pirólise primária e pirólise secundária.



Fonte: Modificado de Neves et al. (2011) *apud* Pacioni (2013).

A biomassa lignocelulósica quando submetida a um aumento de temperatura na ausência de um agente oxidante, pode gerar diferentes componentes químicos, mais leves que sua composição original, sendo os condensáveis o “alcatrão 1” e a “água 1”, o produto sólido rico em carbono “char 1” e dos produtos gasosos “gases permanentes 1”. Essa etapa é chamada pirólise 1 e fica condicionada a temperaturas em torno de 500 °C. Seguindo com o incremento de temperatura várias reações ocorrem no sistema como craqueamento, desidratação, reforma, condensação, polimerização, oxidação e gaseificação. Esse conjunto de reações é chamado de pirólise secundária. Os produtos gasosos são constituídos de gases combustíveis (H_2 , CO , CH_4 e outros hidrocarbonetos leves não condensáveis) e não-combustíveis como o CO_2 . A fração dos compostos orgânicos condensáveis é chamado genericamente de alcatrão ou bio-óleo e o resíduo sólido de *char* ou *biochar*.

2.3.1 Bio-óleo

Na pirólise de biomassas, o bio-óleo é obtido por resfriamento rápido e condensação dos gases voláteis gerados. O bio-óleo é um combustível renovável e pode ser uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo. Além disso geralmente o bio-óleo apresenta

capacidade de lubrificação e são menos tóxicos e mais biodegradáveis do que os combustíveis de petróleo (LU; LI; ZHU, 2009).

O bio-óleo é um líquido de cor escura e com odor de fumaça, sendo uma mistura complexa de diferentes espécies químicas derivadas da despolimerização e da fragmentação dos principais componentes da biomassa que são a celulose, hemicelulose e a lignina. Em geral o bio-óleo contém grande quantidade de oxigênio em vários grupos funcionais, tornando-o termicamente instável e não podem ser fracionados por meio de técnicas convencionais tais como a destilação (BERTERO; DE LA PUENTE; SEDRAN, 2012).

A composição química do bio-óleo depende de vários fatores como tipo de biomassa, condições de preparo da biomassa, condições de pirólise e do método de condensação para obtenção do bio-óleo. Logo, o mesmo apresenta uma grande gama de compostos químicos tornando-se muito atrativo para múltiplas aplicações. Em geral no bio-óleo são encontrados compostos orgânicos como ácidos, álcool, éteres, cetonas, aldeídos, fenóis, ésteres, açúcares, furanos, compostos nitrogenados, entre outros.

O bio-óleo pode ser utilizado combustível ao ser misturado ao diesel (JIANG; ELLIS, 2010), pode ser refinado para obtenção de produtos de maior valor agregado (EFFENDI; GERHAUSER; BRIDGWATER, 2008; XIU; SHAHBAZI, 2012), como precursores para a produção de hidrocarbonetos em unidades de reação catalítica (GAYUBO et al., 2010; VALLE et al., 2010), submetido a reforma a vapor para a obtenção de hidrogênio (REMIRO et al., 2013; VALLE et al., 2013; WU; WILLIAMS, 2010) ou utilizados em caldeiras, fornos e turbinas para produção de energia (BRIDGWATER, 2006).

Todavia, o bio-óleo possui algumas propriedades indesejáveis que limitam seu uso direto em processos de combustão, como elevado teor de água, cinzas e oxigênio (baixo valor de aquecimento), alta viscosidade e tensão superficial, instabilidade química e térmica, alta corrosividade (acidez) e baixas propriedades de ignição e combustão (LU; LI; ZHU, 2009). Essas propriedades físicas e químicas resultam da composição química do bio-óleo, que é uma mistura complexa de várias centenas de compostos orgânicos, incluindo principalmente ácidos, alcoóis, aldeídos, ésteres, cetonas, fenóis e oligômeros derivados da lignina. Alguns destes compostos estão diretamente relacionados com as propriedades indesejáveis do bio-óleo (XIU; SHAHBAZI, 2012).

Com o intuito de minimizar algumas dessas propriedades indesejadas, processos de melhoramento (*upgrade*) são utilizados visando a utilização do bio-óleo como combustível líquido ou matéria-

prima química para biorrefinaria para extração de produtos químicos de alto valor agregado. O objetivo desses processos em geral é a conversão de compostos oxigenados em hidrocarbonetos que são encontrados em combustíveis derivados do petróleo e cumprem as especificações rigorosas que são necessárias para sua utilização como biocombustível.

Na literatura são reportadas várias tecnologias para *upgrade* do bio-óleo como craqueamento catalítico utilizando zeólitas, hidrodessoxigenação, reforma a vapor, esterificação, extração de fluidos supercríticos, adição de solventes, emulsificação e a extração de compostos. Porém a tecnologia que tem maior potencial futuro é a hidrodessoxigenação ou hidrotreatamento, pois é um processo que já está bem estabelecido por ser utilizado em refinarias de petróleo tornando-o economicamente viável, com os preços de produção equivalente ao petróleo bruto convencional porém existem problemas com a formulação ideal dos catalisadores utilizados e problemas com desativação. Além disso, os mecanismos de reação e a química dentro da hidrodessoxigenação não são claramente conhecidos (GOLLAKOTA et al., 2016; SABER; NAKHSHINIEV; YOSHIKAWA, 2016).

Segundo Xu et al. (2009) a respeito das principais tecnologias empregadas para *upgrade* do bio-óleo, a adição de solvente parece ser o método mais prático devido à sua simplicidade, ao baixo custo de alguns solventes e aos seus efeitos benéficos sobre as propriedades do óleo. No entanto, nenhuma destas técnicas de *upgrade* do bio-óleo foi comercializado devido à baixa eficiência do biocombustível e de suas limitações.

Em geral, para identificação dos compostos químicos presentes no bio-óleo é realizada cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS). Doumer et al. (2015) investigaram a composição do bio-óleo produzido na pirólise lenta da torta de mamona utilizando esse método. Os principais compostos encontrados foram substâncias oxigenadas como fenóis resultantes da pirólise da lignina e ácido graxos saturados que provavelmente permaneceram após a extração do óleo das sementes da mamona para produção de biodiesel.

Silva et al. (2014) pesquisaram a composição do bio-óleo obtido na pirólise lenta da torta de mamona por meio da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC-TOFMS). Foram identificadas diferentes classes de substâncias: hidrocarbonetos (parafinas, olefinas e aromáticos), substâncias nitrogenadas (nitrilos, anilinas, quinolinas, indoles, piridina, pirazinas, pirroles, carbazoles, acridina), substâncias oxigenadas (fenóis,

ácidos, cetonas, ésteres, furanos, *indenol*) e substâncias que contêm enxofre (dissulfureto, tiofenos).

Na literatura não foram encontrados trabalhos que reportam a composição do bio-óleo obtido da pirólise das vagens da algaroba. Bertero, De La Puente e Sedran (2012) avaliaram a composição do bio-óleo obtido da pirólise da serragem da madeira da *P. Juliflora* em um GC/MS e encontraram vários tipos químicos como ácidos, ésteres, aldeídos lineares e cetonas, cetonas cíclicas, furanos, álcoois, açúcares, fenóis, e outros compostos oxigenados cíclicos, hidrocarbonetos, éteres e compostos nitrogenados.

Suriapparao, Pradeep e Vinu (2015) estudaram a produção do bio-óleo por meio da pirólise em micro-ondas de ramos da madeira da *P. Juliflora*. Os compostos foram identificados por meio da cromatografia gasosa bidimensional acoplada a espectrometria de massas (2D-GC/MS). Os compostos identificados foram classificados em sete grupos principais: guaiacóis, seringóis, fenóis simples, hidrocarbonetos aromáticos, cetonas, ácidos e álcoois, derivados de furano e ciclopentanonas.

2.3.2 Gases não condensáveis

A decomposição térmica da biomassa por meio da pirólise gera gases com baixo peso molecular, como CO, CO₂, CH₄, H₂ e hidrocarbonetos com cadeias pequenas como C₂H_x (FAGBEMI; KHEZAMI; CAPART, 2001). O gás pirolítico é um combustível com alto valor energético podendo abastecer metade da energia máxima demandada durante a pirólise (NINGBO et al., 2015).

A cromatografia gasosa é uma técnica bem estabelecida para a caracterização dos produtos gasosos. WATANABE et al. (2014) coletaram uma porção do gás efluente da pirólise a vapor de uma biomassa residual oriunda da extração de óleo de uma microalga em uma seringa e analisaram o gás pirolítico por cromatografia gasosa (GC). As concentrações de CO, CO₂ e CH₄ foram determinados por GC-FID com um metanador acoplado e a concentração de H₂ foi determinada por GC-TCD.

2.3.3 Biochar

Além da pirólise, o *biochar* também pode ser produzido na forma sólida através da carbonização a seco ou gaseificação de biomassas ou na forma de lama em meio aquoso por meio da

carbonização hidrotérmica de biomassa sob pressão (AHMAD et al., 2014). Do ponto de vista ambiental cabe destacar que o *biochar* é largamente utilizado para melhoria do solo (BERA et al., 2016; CAO et al., 2016b; GLĄB et al., 2016; KOOKANA et al., 2011; METE et al., 2015; MOHAMED et al., 2016; MOLNÁR et al., 2015).

Além disso, por ser um sólido carbonáceo poroso o *biochar* também tem sido amplamente aplicado na remoção de vários poluentes como a atrazina (CAO; HARRIS, 2010); metais pesados e fenol (HAN et al., 2013); tricloroetileno (AHMAD et al., 2012); pentaclorofenol (DEVI; SAROHA, 2015); sulfeto de hidrogênio (SHANG et al., 2013); carbofuran (VITHANAGE et al., 2016). Com o intuito de se utilizar o *biochar* no processo adsorção é necessário compreender seus principais parâmetros físico-químicos como área de superfície, porosidade, umidade e teor de cinzas, funcionalidade da superfície e composição elementar.

Do ponto de vista energético, o *biochar* pode ser utilizado em processos como combustão (LIU et al., 2014; ZHU et al., 2015b) ou gaseificação. Ou ainda aplicado em célula combustível de carbono direto (DCFC), que converte o combustível carbonáceo sólido diretamente em energia elétrica (KACPRZAK et al., 2014).

2.3.4 Adsorção de dióxido de carbono em *biochars*

Vários adsorventes a base de carbono oriundos são utilizados para captura de CO₂. Em geral eles são oriundos de biomassas residuais pois alternativas para seu aproveitamento são de grande interesse. Vários trabalhos utilizam carvão ativado, principalmente oriundos de biomassas residuais, como adsorvente na captura de CO₂, como: a serragem da Paulina (ZHU et al., 2014); caroços de azeitona (GONZÁLEZ et al., 2013; PLAZA et al., 2014); cascas de amêndoas (GONZÁLEZ et al., 2013); haste do milho (SONG et al., 2015); misturas de quatro diferentes biomassa residuais: cortes de grama, esterco de cavalo, resíduos orgânicos da produção de cerveja e bio-lamas provenientes de uma estação de tratamento de águas residuais de uma empresa de papel e celulose (HAO et al., 2013); e casca do coco (ELLO et al., 2013; RASHIDI et al., 2014).

A análise termogravimétrica é amplamente reportada na literatura para determinação das curvas de adsorção e dessorção de CO₂, pois ela permite a medição da variação da massa da amostra em estudo em função do tempo em temperatura constante (método isotérmico) ou em função da temperatura (método não isotérmico). Shafeeyan et al. (2011)

mostraram que o carvão ativado a base de casca de palma captura de CO_2 em torno de $48 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ em um analisador termogravimétrico (TGA).

Rashidi, Yusup e Hameed (2013) utilizaram vários tipos de resíduos agrícolas para produção de carvão ativado para adsorção de CO_2 num TGA. Os carvões ativados preparados a partir da fibra e da casca do coco a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram capacidades de captura na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de 60 e $79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. A cinética de adsorção foi modelada através dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. A partir do coeficiente de correlação, os autores verificaram que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou bem aos dados cinéticos. Além disso, a energia de ativação abaixo de $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ confirmou que o processo de adsorção é um processo físico.

Porém, o *biochar*, por possuir baixo custo, abundância relativa e habilidades adsorventes comparativas ao carvão ativado, se torna um potencial substituto do mesmo em processos de remediação ambiental e tratamento de poluentes (KEARNS et al., 2014). Além disso, por não ter sofrido nenhuma modificação ou ativação em sua superfície para melhorar suas propriedades adsorventes, seu custo é relativamente menor que o custo de produção dos carvões ativados. No geral, os principais custos da produção do *biochar* estão inseridos no processo de coleta e preparo da biomassa e da operação de pirólise (ROBERTS et al., 2010). O custo estimado para o *biochar* é de US\$ 246 por tonelada enquanto que o do carvão ativado é de US\$ 1500 por tonelada (AHMAD et al., 2012), destacando o quanto o *biochar* é uma alternativa de baixo custo para ser utilizado como adsorvente.

Ghani et al. (2013) pirolisaram a serragem da seringueira para produção de *biochar* nas temperaturas de 450 , 550 , 650 , 750 e $850 \text{ }^\circ\text{C}$ e utilizaram para adsorção de CO_2 . Os autores constataram que a quantidade adsorvida aumentou entre os produzidos de 450 a $650 \text{ }^\circ\text{C}$, mas depois diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise. Eles chegaram a conclusão de que o *biochar* produzido representa um material alternativo potencial para captura de CO_2 .

Creamer, Gao e Zhang (2014) estudaram a adsorção de CO_2 em *biochars* produzidos a partir da pirólise em 300 , 450 e $600 \text{ }^\circ\text{C}$ de duas biomassas residuais: o bagaço de cana e a madeira de nogueira. A cinética de adsorção de CO_2 foi determinada em um TGA a 25 e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. O modelo cinético de pseudo segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais e os *biochars* produzidos a 600°C tiveram melhor desempenho captura de CO_2 ($73,55 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para o

biochar de bagaço de cana). Os resultados experimentais sugeriram que o CO_2 é fracamente ligado à superfície do *biochar* através de adsorção física e que a estrutura porosa e a presença de grupos nitrogênicos na superfície do *biochar* tiveram papéis importantes na adsorção de CO_2 .

Huang et al. (2015) produziram *biochar* por pirólise em microondas da palha de arroz e estudaram o potencial de captura de CO_2 em um TGA. Os autores conseguiram uma capacidade máxima de adsorção de CO_2 de $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a 20°C . Além disso, a capacidade de adsorção de CO_2 foi altamente correlacionada com a área de superfície específica de *biochar* e a baixa energia de ativação encontrada evidencia que a adsorção de CO_2 sobre o *biochar* deve ser um processo físico. O modelo cinético de pseudo segunda ordem se ajustou bem aos dados experimentais.

2.3.5 Gaseificação de *biochars* com CO_2

Como visto anteriormente, a pirólise pode atuar como passo inicial na reação de gaseificação, pois ela remove os voláteis na forma de gases CO , CO_2 , H_2 , hidrocarbonetos leves e alcatrão. Nesse contexto, a produção de *biochars* oriundo de biomassas residuais visando sua utilização em reações de gaseificação vem sendo realizado pelo grupo de pesquisa do LEMA/UFSC (VIRMOND, 2011; CONSUEGRA, 2013; PACIONI, 2013). Além desses, vários outros trabalhos são reportados na literatura para essa aplicação utilizando uma gama de biomassas como precursores na produção de *biochars* para posterior gaseificação, como casca de arroz (FU et al., 2012); madeiras (ASADULLAH et al., 2010; DUPONT et al., 2011); cascas de sementes de pinheiro (SENNECA, 2007); lodo de esgoto (GIL-LALAGUNA et al., 2014); bagaço de cana-de-açúcar (EDREIS; YAO, 2016).

Seo et al. (2010) utilizaram o *char* produzido por meio da pirólise da biomassa *Pinus densiflora* para gaseificação isotérmica com CO_2 . Os modelos homogêneo, modelo do núcleo não reagido e o modelo de poros randômicos foram utilizados para ajuste dos dados experimentais da cinética de gaseificação, sendo o melhor ajuste encontrado para o modelo de poros randômicos. Pela linearização da Equação de Arrhenius foram encontrados a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (k_0) para os três modelos. Bouraoui et al. (2015) avaliaram a gaseificação em CO_2 de vários *chars* produzidos por meio da pirólise de diferentes biomassas lignocelulósicas.

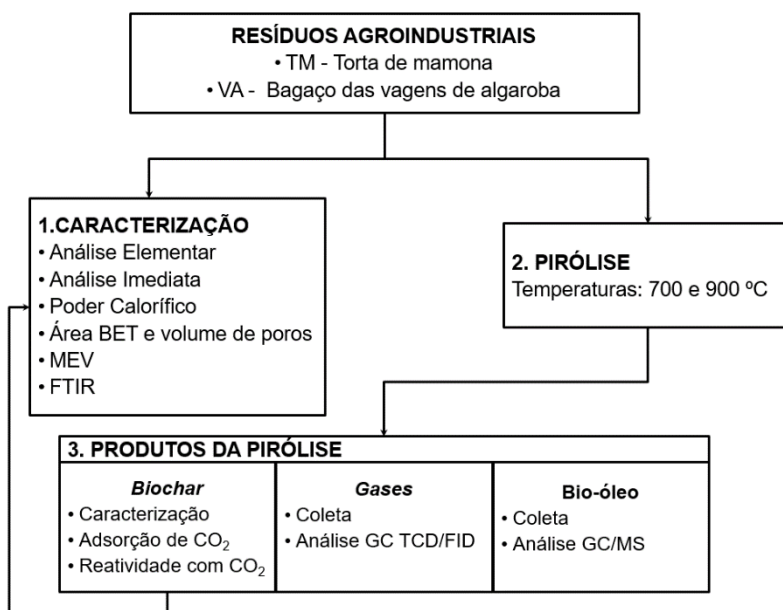
Para determinação da cinética da gaseificação, a análise termogravimétrica é uma técnica bastante utilizada na literatura, pois ela

permite o monitoramento da reação heterogênea gás-sólido por meio dos dados de variação da massa ao decorrer do tempo são coletados pelo equipamento. Tangsathitkulchai, Junpirom e Katesa (2013) e Wang et al. (2013) estudaram a gaseificação de *chars* produzidos da casca do coco e de madeira e resíduo florestal, respectivamente, em CO₂ utilizando um TGA. López-González et al. (2014) avaliaram a cinética e a produção de gás durante a reação de gaseificação de *chars* produzidos da pirólise de três biomassas lignocelulósicas por meio de um TG-MS. Min et al. (2011) pirolisou dois tipos de resíduos agrícolas (palha de milho e palha de trigo) e estudou a gaseificação com CO₂ do *chars* produzido em TGA.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

De forma a facilitar o acompanhamento das atividades realizadas, os dados expostos nos Capítulos 3 e 4 seguirão a mesma ordem mostrada neste fluxograma. Na Figura 3-1 mostra o fluxograma do planejamento das atividades adotado nesta dissertação.

Figura 3-1 – Fluxograma com o planejamento das atividades deste estudo.



3.1 PREPARO DAS BIOMASSAS

Os resíduos agroindustriais avaliados neste estudo foram a torta da mamona (TM) e o bagaço das vagens da algaroba (VA), resíduos gerados na produção de biodiesel e na produção de etanol, respectivamente. A torta da mamona foi cedida por Antonio Silvio do Egito Vasconcelos da Embrapa Caprinos e Ovinos – CNPC sendo oriunda da OLVEQ - INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. O bagaço das vagens de algaroba foi cedido pelo

Laboratório de Produtos e Fermentos Destilados (LPFD) do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Ambas as amostras foram repassadas para o Laboratório de Energia e Meio Ambiente, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (LEMA/UFSC).

As biomassas utilizadas neste trabalho foram previamente moídas com auxílio do moinho IKA A11 Basic e peneiradas até um tamanho de partícula inferior a 300 μm , posteriormente acondicionados em frascos vedados até o momento da aplicação. Antes de cada experimento, as amostras foram secas na temperatura de 105 $^{\circ}\text{C}$, utilizando-se o equipamento *Moisture Analyser* modelo MX-50.

3.2 CARACTERIZAÇÃO

As amostras estudadas foram caracterizadas através da análise imediata (umidade, cinzas, matéria volátil, carbono fixo), análise elementar (C, H, N, S e O por diferença), microscopia eletrônica de varredura acoplado com espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (MEV/EDS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e propriedades texturais. Antes de cada análise de caracterização, todas as amostras em estudo foram fragmentadas e peneiradas para um tamanho menor que 106 μm .

3.2.1 Análise imediata

A análise imediata das amostras estudadas foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC), segundo a metodologia ASTM E-1131 (ASTM, 2003), em um TGA modelo DTG-60 da marca Shimadzu. Foram determinados os teores de umidade (U), cinzas (CZ), matéria volátil (MV) e carbono fixo (CF) das amostras sólidas estudadas. O procedimento consistiu na utilização de aproximadamente 40 mg de amostra com tamanho de partícula menor do que 106 μm e vazão de nitrogênio (99,996% de pureza mínima) e ar sintético (99,999% de pureza mínima) de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os testes foram feitos em duplicata. Diferentes níveis de temperatura foram utilizados como descrito na Tabela 3-1, onde o primeiro segmento representa a etapa de purga da câmara de reação do analisador termogravimétrico. Os demais segmentos foram utilizados para determinar as frações de

umidade (até 110 °C com N₂), matéria volátil (950 °C com N₂), carbono fixo (800 °C com ar sintético) e cinzas.

Tabela 3-1 – Programação utilizada no analisador termogravimétrico para análise imediata no DTG-60 da *Shimadzu*.

Segmento	Taxa de aquecimento (°C·min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Gás de arraste
1	10	35	60	N ₂
2	50	50	5	N ₂
3	50	110	5	N ₂
4	90	950	15	N ₂
5	-90	800	0	N ₂
6	0,10	800	Até massa constante	Ar sintético

3.2.2 Análise elementar

A análise elementar das biomassas brutas e dos respectivos *biochars* foi realizada no Laboratório de Valoração de Resíduos (LabValora) do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT), localizado na Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) em um equipamento da marca Perkin Elmer modelo 2400 Series II CHNS/O Elemental Analysis. O procedimento analítico é baseado no método clássico de Pregl-Dumas, quando amostras são queimadas em um ambiente de oxigênio ultrapuro, com os gases resultantes da combustão sendo medidos por cromatografia frontal após as etapas de combustão, redução, mistura, separação e detecção. Na técnica de cromatografia frontal os gases são analisados por um detector de condutividade térmica. O resultado é expresso em percentual. O teor de oxigênio foi calculado por diferença entre o somatório dos teores de C, H, N, S e cinzas.

3.2.3 Poder Calorífico

Tendo como base a análise imediata foram realizadas estimativas teóricas para o poder calorífico superior (PCS) através da

Equação (3-1), uma correlação desenvolvida (PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2005) e do poder calorífico inferior (PCI) dos sólidos estudados.

$$PCS = 353,6 \cdot CF + 155,9 \cdot MV - 7,8 \cdot CZ \quad 3-1)$$

Sendo o PCS dado em $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, e CF, MV e CZ a fração mássica de carbono fixo, matéria volátil e o teor cinzas na amostra, respectivamente. O valor do PCI é encontrado descontando a energia retida pela água na forma de vapor, formada pela combustão do hidrogênio e a umidade presente na amostra do PCS, conforme a Equação (3-2).

$$PCI = PCS - h_g \left(\frac{9}{100} \cdot H + \frac{9}{100} \cdot U \right) \quad (3-2)$$

Onde h_g é o calor latente de vaporização da água, H a fração mássica de hidrogênio no sólido e U é a fração de umidade no sólido.

3.2.4 Área superficial e volume de poros

Com o objetivo de determinar a área superficial e o volume de poros, as amostras estudadas foram caracterizadas por adsorção de N_2 a 77 K, utilizando o instrumento da *Quantachrome Instruments*, modelo Nova 1200e *Surface Area and Pore Size Analyzer*, disponível no Laboratório de Valoração de Resíduos (*LabValora*) do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT), localizado na Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC). O método fundamenta-se na teoria de BET.

3.2.5 MEV

A morfologia superficial das amostras estudadas foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho JEOL JSM-6390LV *Scanning Electron Microscope*, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. As amostras foram montadas sobre uma plataforma metálica, utilizando-se fita de carbono dupla face e em seguida, coberta com uma fina camada de ouro. As condições

analíticas utilizadas na análise foram: resolução nominal de 1000 x e 3000 x e voltagem de aceleração do feixe 15 kV.

3.2.6 Análise por espectroscopia na região do infravermelho

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - FTIR) foi utilizada para identificar os tipos de grupos funcionais químicos presentes nas amostras estudadas. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro (modelo Cary 600 Series FTIR *Spectrometer*, *Agilent Technologies*) da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. A amostra seca foi preparada na forma de pastilha por prensagem com uma porção de Brometo de potássio (KBr) de grau analítico sob vácuo.

3.3 PIRÓLISE

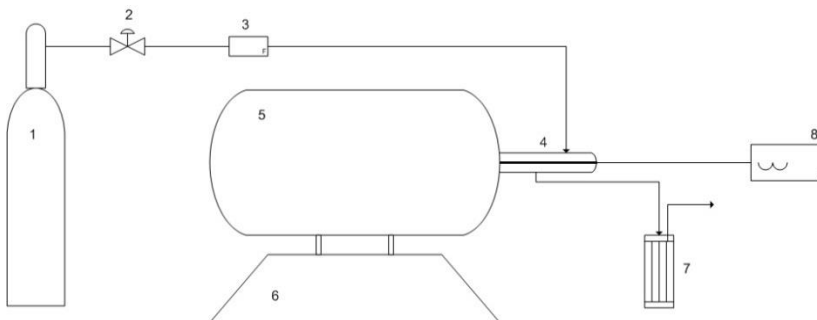
Os ensaios de pirólise para as duas biomassas residuais foram conduzidos no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC), em escala de bancada tornando necessária uma série de bateladas em cada condição experimental, até a obtenção de quantidade suficiente de produtos para a caracterização e análises posteriores.

3.3.1 Equipamentos

O sistema utilizado foi um reator de leito fixo de quartzo aquecido, dentro do qual a amostra de biomassa é posicionada, inserido em um forno elétrico tubular (modelo MOD DI-600RP, *DIST*) com potência de 2300 W com temperatura máxima de operação de 1150 °C acoplado a um controlador de temperatura digital microprocessado com autossintonia PID. A Figura 3-2 mostra o esquema geral do sistema experimental que ainda inclui o sistema de gás de arraste que utiliza nitrogênio (pureza de 99,996%, *White Martins*), uma válvula agulha e um rotâmetro para controlar o fluxo, um termopar tipo K (Ecil) inserido no reator e ligado a um multímetro digital Minipa (modelo MT-525) para monitorar a temperatura da amostra ao longo da pirólise, além de um condensador de aço inox em série com tubulação de saída de gás e produtos, acomodado dentro de uma armadilha fria. Para coleta dos gases não condensáveis da pirólise foi utilizado armadilha fria a -20 °C formada pela mistura entre etanol (pureza de 96 °GL, *Synth*) e água

destilada. Para recuperação do bio-óleo foi utilizado um banho criogênico com nitrogênio líquido.

Figura 3-2 – Esquema geral do sistema experimental utilizado para pirólise das biomassas.



Legenda: 1 Cilindro de Nitrogênio; 2 Válvula agulha; 3 Rotâmetro; 4 Reator de quartzo; 5 Forno tubular; 6 Medidor e controlador de temperatura do forno; 7 Condensador de aço inox; 8 Medidor de temperatura da amostra.

Fonte: Pacioni (2013).

A Tabela 3-2 apresenta as condições experimentais que foram utilizadas nos experimentos para as duas biomassas. Em todos os casos, a vazão do gás de arraste foi de $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, a pressão do sistema foi de 1 atm e as partículas foram utilizadas com tamanho menor do que $300 \mu\text{m}$.

Tabela 3-2 – Condições experimentais utilizadas nos ensaios de pirólise para as biomassas.

Amostra	Gás	Vazão ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pressão (atm)
TM 700			700	
TM 900	N ₂	400	900	1
VA 700			700	
VA 900			900	

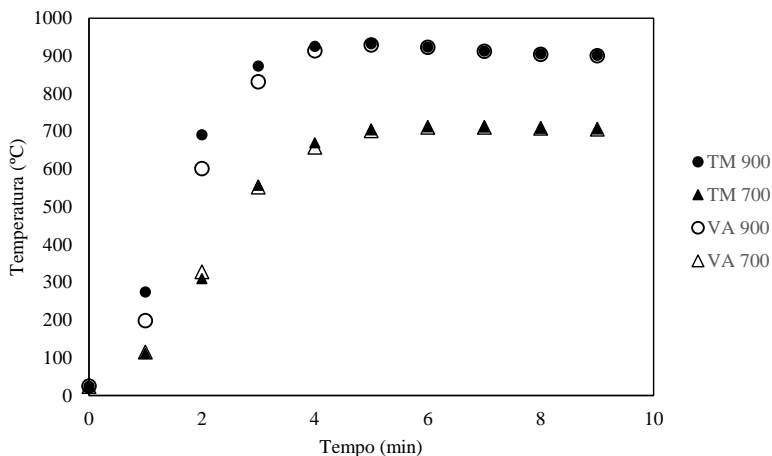
3.3.2 Procedimento

As etapas seguidas para a realização da pirólise foram:

1. Determinação da massa da amostra entre 1,0 e 1,1 g e secagem da amostra na balança de umidade (modelo MX-50, *Moisture Analyser*);
2. Posicionamento da amostra no tubo interno do reator e encaixe das peças do reator e das tubulações de entrada e saída de gás;
3. Purga com nitrogênio ($400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) em temperatura ambiente por 15 minutos;
4. Inserção do reator no forno previamente pré-aquecido nas temperaturas finais e tempo de residência no reator de 5 min;
5. Retirada do reator de dentro do forno, mantendo a passagem do gás de arraste até a amostra atingir temperatura ambiente;
6. Coleta dos produtos:
 - a. Produtos sólidos: pesagem da massa final e acondicionamento dos *biochars*.
 - b. Produtos líquidos: coleta em um condensador de aço inox com tubo de ensaio em seu interior para coleta do bio-óleo.
 - c. Produtos gasosos: coleta em sacos de amostragem (*Tedlar bags*) com volume de 2 L.

A temperatura da amostra também foi monitorada em intervalos de 1 minuto. A Figura 3-3 mostra o comportamento médio da temperatura em função do tempo durante a pirólise.

Figura 3-3 – Comportamento das temperaturas das amostras durante os ensaios de pirólise.



As taxas de aquecimento, $T_{x_{aq}}$ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), foram calculadas a partir da Equação (3-3).

$$T_{x_{aq}} = \frac{T_2 - T_1}{t_2 - t_1} \quad (3-3)$$

Onde, t_1 e t_2 são os tempos inicial e final do aquecimento, e T_1 e T_2 são as temperaturas em t_1 e t_2 , respectivamente. A Tabela 3-3 mostra as taxas médias obtidas:

Tabela 3-3 – Taxa de aquecimento real dos ensaios de pirólise.

	<i>Biochar</i> TM 700	<i>Biochar</i> TM 900	<i>Biochar</i> VA 700	<i>Biochar</i> VA 900
$T_{x_{aq}}$ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	161,38	225,36	158,57	222,23

3.3.3 Análise dos bio-óleos

Foram utilizados 5 mL de acetona (pureza mínima de 99,5 %, *Lafan*) como solvente para recuperação do bio-óleo. A composição relativa dos bio-óleos coletados foi analisada qualitativamente por cromatografia gasosa (equipamento modelo GC 2010, *Shimadzu*) acoplada à espectroscopia de massas (modelo QP 2010, *Shimadzu*), no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC). Hélio 5.0 analítico (pureza mínima de 99,999%, *White Martins*) foi utilizado como gás de purga com vazão de purga de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e como gás de arraste com vazão constante na coluna de $1,15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O volume injetado foi de $4,0 \mu\text{L}$ para todas as análises no modo “*Split*”, sendo efetuadas por injetor automático do equipamento (modelo AOC-20i, *Shimadzu*).

No cromatógrafo foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida (RTX-5MS, *Restek*) composta por 5% *difenil*- 95% *dimetilpolissiloxano* como fase estacionária, medindo 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura de filme.

Conforme apresentado na Tabela 3-4, o programa de temperatura começou a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 min, em sequência foi aumentada com taxa de $2 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantida nessa temperatura por 1 min. Por último, foi aplicada uma taxa de aquecimento de $15 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ permanecendo nessa temperatura

por 1 min. O tempo total de análise foi de 85 min. O espectrômetro de massas foi operado em modo de ionização por impacto de elétrons (EI), com uma energia de ionização de 70 eV, em modo de varredura de íons totais (“*full scan*”). A voltagem da multiplicadora de elétrons foi mantida conforme *autotuning* e com corte de solvente (acetona) de 5,0 min e a aquisição de dados de 5 à 85,0 min.

Tabela 3-4 – Condições cromatográficas para análise no cromatógrafo gasoso acoplado à espectroscopia de massas.

Cromatógrafo Gasoso			
Modo de Injeção	<i>Split</i> (1:20)		
T _{injetor} (°C)	250		
F _{He} (mL·min ⁻¹)	1,15		
Rampa de Aquecimento			
	Patamar 1	Patamar 2	Patamar 3
Tx _{aq} (°C·min ⁻¹)	-	2	15
T _{coluna} (°C)	40	180	300
τ (min)	5	1	1
Espectrometro de massas			
T _{fonte de íons} (°C)	250		
Modo de varredura	<i>Full scan</i>		
Monitoramento íons (m/z)	35-600		

Fonte: Adaptado de Languer (2015).

3.3.4 Análise dos produtos gasosos da pirólise

Os produtos gasosos produzidos durante a pirólise das biomassas residuais foram identificados e quantificados num cromatógrafo à gás GC-TCD/FID (modelo GC-2014ATFSPL, *Shimadzu*) com um metanador acoplado (MTN-1, *Shimadzu*). Para tanto foi utilizada uma coluna empacotada CarboxenTM 1000 60/80 *mesh*, 15“1/8” SS (diâmetro interno de 2,1 mm). O metanador adaptado em linha permitiu a conversão dos gases CO e CO₂ para CH₄, possibilitando quantificar a presença destes gases no FID em baixas concentrações. Os gases analisados foram o H₂, CO, CO₂ e CH₄. Na Tabela 3-5 são apresentadas as principais características do cromatógrafo e de seus componentes.

Tabela 3-5 – Condições cromatográficas de análise no cromatógrafo gasoso da Shimadzu.

Cromatógrafo Gasoso	
Temperatura	10-400 °C
Taxa de aquecimento	7-30 °C·min ⁻¹
Taxa de resfriamento	< 6 min (de 300 °C para 50 °C)
Pressão	0-970 kPa
Unidade de injeção de amostra	Injetor duplo e capilar (<i>Split/splitless</i>)
Coluna	<i>Packed analysis e Capillary analysis - MDQ</i>
Detector	TCD e FID
Controlador de fluxo de gás de arraste	AFC
Fluxo	0-1200 mL·min ⁻¹
Metanador MTN-1	
Temperatura	100-450 °C
Catalisador	Shimalite-Ni

Fonte: Di Domenico (2013).

A etapa inicial de análise consistiu na calibração do equipamento utilizando misturas gasosas padrão de CO, CH₄, CO₂ e H₂ diluídas em Argônio (99,999% de pureza mínima) que foi utilizado como gás de arraste a uma vazão de 30 mL·min⁻¹. As condições experimentais utilizadas para análise são apresentadas na Tabela 3-6.

Tabela 3-6 – Condições operacionais utilizadas para análise dos produtos gasosos no cromatógrafo gasoso (TCD/FID).

F _{Ar} (mL·min ⁻¹)	30	
T _{injetor} (°C)	210	
T _{detector} (°C)	220	
Corrente TCD (mA)	45	
T _{metanador} (°C)	400	
Rampa de aquecimento		
	Patamar 1	Patamar 2
Taxa aq. (°C·min ⁻¹)	-	20
T _{coluna} (°C)	180	210
τ (min)	1	2,5

Fonte: Adaptado de Languer (2015).

As curvas de calibração foram feitas por meio de injeções manuais de 0,2, 0,5 e 1,0 mL dos padrões analíticos 1 (CO, CO₂ e CH₄)

e 2 (H₂), fornecidos pela *White Martins*. Na Tabela 3-7 são apresentadas as concentrações iniciais dos padrões utilizados.

Tabela 3-7 – Concentração dos padrões analíticos.

	Padrão 1		Padrão 2	
	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂
Concentração (% mol·mol ⁻¹)	4,010	4,039	4,000	4,015

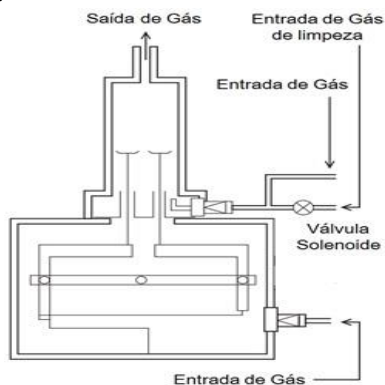
A identificação dos gases da pirólise foi realizada através da injeção manual de 1,0 mL dos gases por meio da comparação dos tempos de retenção dos picos da amostra injetada com os picos dos padrões analíticos. A quantificação foi obtida por meio da curva de calibração, onde foi calculada a concentração (% mol·mol⁻¹) em base livre de gás inerte (N₂) para cada composto.

3.4 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Os ensaios de gaseificação com CO₂ e de adsorção de CO₂ foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC), em um analisador termogravimétrico (modelo DTG-60/60H, *Shimadzu*.) pelo método isotérmico. Foram estudadas as cinéticas de gaseificação com CO₂ dos quatro *biochars* obtidos no processo de pirólise: *biochars* da torta da mamona (TM 700 e TM 900) e *biochars* do bagaço das vagens de algaroba (VA 700 e VA 900). Para estudo das cinéticas de adsorção de CO₂ aos quatro *biochars* obtidos da pirólise foi adicionado uma amostra de carvão ativado comercial (NORIT GCN 8X30) que foi utilizado como padrão de comparação. Este é um carvão ativado granular produzido a partir cascas de coco triturada de 8x30 mesh.

A Figura 3-4 apresenta um esquema interno do equipamento utilizado que é composto por uma balança cujo sistema de equilíbrio (mecanismo Roberval) permite alta precisão das medidas, prevenindo mudanças na sensibilidade que poderiam ser ocasionadas por fatores como expansão térmica. O software do equipamento (*Shimadzu Thermal Analysis Software TA-60WS*) permite o controle automático da temperatura e da atmosfera.

Figura 3-4 – Esquema representativo do funcionamento do analisador termogravimétrico.



Fonte: Modificado de Shimadzu (2013).

A Tabela 3-8 contém as especificações técnicas do TGA utilizado.

Tabela 3-8 – Características do TGA modelo DTG-60/60H, *Shimadzu*.

Especificações	
Temperatura máxima	1100 °C
Tipo de balança	"TOP PLAN" de guia diferencial paralela
Taxa de aquecimento	±0,1 a 99,9°C/min
Mínima leitura	0,001 mg
Precisão da medição	±1%
Faixa mensurável (TG)	±500 mg
Faixa mensurável (DTA)	±1000 µv
Quantidade de amostra	1 g máx

Fonte: Shimadzu Thermal Analysis Instruments.

Os gases utilizados nas análises termogravimétricas foram nitrogênio (99,996% de pureza mínima) e dióxido de carbono (industrial), ambos fornecidos pela empresa *White Martins* em cilindros de alta pressão.

3.4.1 Gaseificação isotérmica

3.4.1.1 Procedimento experimental

O procedimento experimental utilizado foi definido a partir de testes de transferência de massa externa e interna por Pacioni (2013) afim de garantir que o regime fosse controlado pela reação química. Para os ensaios de gaseificação todas as amostras em estudo foram fragmentadas e peneiradas para um tamanho menor que 106 μm . Foram pesados aproximadamente 12 mg de *biochar* no cadinho de platina do TGA. A vazão de gás utilizada em cada experimento foi de 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em pressão atmosférica. No começo de cada ensaio foi realizado um procedimento de purga onde a passagem de nitrogênio pelo sistema com um fluxo constante durante uma hora. Na sequência, a amostra foi aquecida a uma taxa de 50 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, da temperatura ambiente até 950 $^{\circ}\text{C}$. Essa etapa garante que todas as amostras iniciem a etapa seguinte nas mesmas condições evitando transformações estruturais que podem ocorrer nos *biochars* a altas temperaturas.

Finalmente a temperatura é reduzida até as temperaturas de *set point* (760 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$ e 840 $^{\circ}\text{C}$ para os *biochars* oriundos do VA e de 840 $^{\circ}\text{C}$, 880 $^{\circ}\text{C}$ e 920 $^{\circ}\text{C}$ para os *biochars* oriundos da TM), onde a amostra reagiu na mesma temperatura até a variação de massa ficar constante. Para cada experimento uma corrida em branco foi realizada nas mesmas condições descritas acima, porém sem amostra no cadinho. A correção com a linha de base é importante pois considera os efeitos provocados pelo fluxo de gás, variação de temperatura e mudança de atmosfera gasosa assegurando valores corretos de mudança de massa.

3.4.1.2 Cinética de gaseificação

A investigação da cinética de uma reação é imprescindível para a interpretação dos mecanismos envolvidos na mesma e para o projeto do reator. Após a gaseificação, os dados de variação da massa corrigidos pela linha de base em função do tempo foram utilizados para calcular o grau de conversão e a reatividade das reações de gaseificação com CO_2 . Sendo o grau de conversão “X” definido pela Equação (3-4):

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_{\infty}} \quad (3-4)$$

onde m_0 é a massa inicial, m_t é a massa no instante t e m_∞ a massa no final da gaseificação.

A taxa da reação, ou reatividade, é definida pela Equação (3-5):

$$r = -\frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{dX}{dt} \quad (3-5)$$

Uma forma geral de expressar a taxa da reação é dada pela Equação (3-6) (FERMOSO et al., 2008; SEO et al., 2010).

$$\frac{dX}{dt} = k(T, P_{CO_2}) \cdot f(X) \quad (3-6)$$

na qual a taxa aparente da reação de gaseificação, k , é um parâmetro que inclui o efeito da temperatura e da pressão parcial de CO_2 . Neste trabalho, a pressão parcial de CO_2 permaneceu constante durante a reação, assim, o seu efeito não foi avaliado. Logo, nestas condições, a constante aparente da taxa pode ser expressa pela equação de *Arrhenius*, Equação (3-7), da seguinte forma:

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (3-7)$$

Neste trabalho foram utilizados três modelos teóricos, cada modelo abrange uma forma diferente da função $f(X)$, que por sua vez descreve as alterações nas propriedades físicas e químicas da amostra durante o processo de gaseificação. Para cada modelo foi encontrado um valor da taxa aparente da reação de gaseificação, $k(T)$, nas três temperaturas em estudo. A Equação (3-7) foi, então, aplicada aos dados para a determinação dos parâmetros cinéticos energia de ativação, E_a , e fator pré-exponencial, k_0 .

Os três modelos cinéticos teóricos, Tabela 3-9, utilizados foram: Modelo Homogêneo (MH), Modelo do Núcleo Não Reagido (MNNR) e Modelo de Poros Randômicos (MPR). A conformidade entre os dados experimentais e os valores calculados pelos modelos cinéticos foram expressos pelo coeficiente de determinação (R^2) onde $0 < R^2 < 1$. Com o intuito de encontrar E_A e k_0 , cada modelo cinético foi linearizado e aplicado na faixa de conversão entre 0 e 95% nas temperaturas em estudo utilizando o Excel.

Tabela 3-9– Modelos cinéticos.

Modelos Cinéticos	Expressão cinética para a taxa da reação ¹
MH	$\frac{dX}{dt} = k_{MH} \cdot (1 - X)$
MNNR	$\frac{dX}{dt} = k_{MNNR} \cdot (1 - X)^{2/3}$
MPR	$\frac{dX}{dt} = k_{MPR} \cdot (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1 - X)}$
Conversão em função do tempo para o modelo	
MH	$X = 1 - \exp(-k_{MH} \cdot t)$
MNNR	$X = 1 - \left(1 - \frac{k_{MNNR} \cdot t}{3}\right)^3$
MPR	$X = 1 - \exp\left[\frac{1 - (1 + \psi \cdot k_{MPR} \cdot t/2)^2}{\psi}\right]$

Legenda: ψ (parâmetro relacionado com a estrutura porosa inicial do *char*)¹.

Fonte: ¹(FERMOSO et al., 2008; LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2014; PACIONI, 2013).

3.4.2 Adsorção de CO₂

3.4.2.1 Procedimento experimental

O procedimento padrão utilizado foi adaptado dos experimentos realizados por Creamer, Gao e Zhang (2014). A Tabela 3-10 apresenta o resumo das principais etapas envolvidas no processo de adsorção de dióxido de carbono. A vazão de gás utilizada em cada experimento foi de 50 mL·min⁻¹ em pressão atmosférica. Em cada experimento foram pesados cerca de 22 mg da amostra com tamanho de partícula menor do que 106 µm (150 mesh) no cadinho de platina com 0,5 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura. No começo de cada ensaio foi realizado um procedimento de purga onde a passagem de nitrogênio pelo sistema com um fluxo constante durante uma hora permitiu eliminar quaisquer gases de dentro da câmara de reação. Depois da etapa de purga seguiu-se para

etapa de pré-tratamento a 120 °C durante 60 min em atmosfera de nitrogênio, com o propósito de remover os compostos voláteis.

Na sequência, houve a etapa de ajuste de temperatura onde aconteceu o resfriamento da temperatura de pré-tratamento a 120 °C até as temperaturas de *set point* (25 °C, 50 °C e 100 °C) em atmosfera de nitrogênio. Considera-se a adsorção de N₂ sobre a amostra insignificante. Após atingir a temperatura de *set point*, o gás foi trocado para dióxido de carbono, com a mesma vazão de 50 mL·min⁻¹. O sistema foi mantido nestas condições por 300 minutos, na sequência mantendo-se a temperatura constante. Em cada temperatura uma corrida em branco foi realizada nas mesmas condições descritas acima, porém sem amostra no cadinho.

Tabela 3-10 – Resumo das etapas envolvidas no processo de adsorção de dióxido de carbono.

Etapa	Condições
Purga	Atmosfera: N ₂ Temperatura: temperatura ambiente
Pré-tratamento	Atmosfera: N ₂ Temperatura: temperatura ambiente → temperatura de pré-tratamento (120 °C)
Ajuste de temperatura	Atmosfera: N ₂ Temperatura: temperatura de pré-tratamento → temperatura de adsorção
Adsorção	Atmosfera: N ₂ → CO ₂ Temperatura: temperatura de adsorção

3.4.2.2 Cinética de adsorção

Os dados experimentais de variação da massa em função do tempo foram utilizados para calcular a capacidade de adsorção de CO₂ das amostras estudadas. A partir desses resultados construíram-se as curvas cinéticas de adsorção. Quatro modelos foram ajustados à cinética de adsorção das amostras estudadas: pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO), Elovich (ELO) e difusão intrapartícula (DIP). Os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem são geralmente utilizados para sistemas gás-líquido. Já o modelo de

Elovich é frequentemente aplicado para reações gás-sólido. O modelo de difusão intrapartícula, por sua vez, fornece o mecanismo de difusão do processo de adsorção. Os modelos cinéticos utilizados e suas equações linearizadas encontram-se na Tabela 3-11. A partir dos ajustes, foram calculados os parâmetros cinéticos específicos de cada modelo. De maneira similar à gaseificação com CO₂, a conformidade entre os dados experimentais e os valores calculados pelos modelos cinéticos foram expressos pelo coeficiente de determinação (R²) onde 0 < R² < 1. Com o intuito de encontrar E_A e k₀ da equação de Arrhenius, Equação (3-7), foi utilizado os valores das constantes do modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Tabela 3-11 – Modelos cinéticos e suas equações linearizadas.

Modelos	Expressão cinética para a velocidade de adsorção ¹	Expressão cinética linearizada
PPO	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t$
PSO	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$
ELO	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{(-\beta \cdot q_t)}$	$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \cdot \ln(t)$
DIP	$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C_{id}$	-

Legenda: q_t (capacidade de adsorção em um tempo t , mg·g⁻¹); q_e (capacidade de adsorção de equilíbrio, mg·g⁻¹); k_1 (constante de pseudoprimeira ordem, min⁻¹); k_2 (constante de pseudosegunda ordem, g·mg⁻¹·min⁻¹); α (taxa inicial de adsorção, mg·g⁻¹·min⁻¹); β (constante de dessorção, g·mg⁻¹); k_{id} (constante da taxa de difusão intrapartícula, mg·g⁻¹·min^{-1/2}); C_{id} (espessura da camada de contato, mg·g⁻¹).

Fonte:¹(GERENTE et al., 2007; RASHIDI; YUSUP; HAMEED, 2013; YAO et al., 2011).

3.4.2.3 Teste para avaliar a reversibilidade das reações de adsorção/dessorção

A reversibilidade das reações de adsorção/dessorção de CO₂ é um dos aspectos importantes na seleção de um bom adsorvente logo foi realizada uma série de 16 ciclos de adsorção/dessorção de CO₂. O experimento adotado foi similar ao mostrado na Tabela 3-10 com o

acrécimo da mudança de atmosfera de dióxido de carbono para nitrogênio puro, conseguindo-se os dados referentes a dessorção do dióxido de carbono. Depois disso, os ciclos de adsorção/dessorção foram realizados sequencialmente na temperatura de 50 °C. Uma corrida em branco também foi realizada nas mesmas condições descritas acima, porém sem amostra no cadinho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A Tabela 4-1 apresenta os resultados dos rendimentos médios dos produtos sólidos da pirólise, ensaios de análise imediata, análise elementar, poder calorífico e estrutura porosa das biomassas estudadas, dos *biochars* produzidos por meio da pirólise e do carvão ativado que serviu como padrão nos ensaios de adsorção de CO₂.

Tabela 4-1 – Resultados da análise imediata e análise elementar.

Amostra	TM	VA	CA NORIT	Biochar TM 900	Biochar TM 700	Biochar VA 900	Biochar VA 700
Rendimento (%)	-	-	-	22,88	26,80	21,65	23,57
<i>Análise imediata</i>							
U (% , bruta)	3,93	2,69	4,20	2,24	2,27	3,40	2,59
MV (% , b.s. ^a)	78,70	79,77	9,77	12,31	16,48	15,32	18,10
CF (% , b.s.)	12,29	17,03	87,03	55,57	53,70	73,89	71,44
CZ (% , b.s)	9,01	3,20	3,20	32,13	29,82	10,78	10,46
<i>Análise elementar^c</i>							
C (% , l.u.c. ^b)	51,63	45,96	78,39	82,36	75,98	80,71	80,01
H (% , l.u.c.)	6,82	5,93	2,16	1,31	2,10	1,35	1,98
S (% , l.u.c.)	1,25	0,88	0,29	0,15	0,31	0,14	0,23
<i>Poder calorífico^a</i>							
PCS (kJ·kg ⁻¹)	16544,80	18432,99	-	21318,07	21324,96	28431,81	28001,39
PCI (kJ·kg ⁻¹)	15068,60	17164,64	-	21000,62	20846,43	28081,07	27539,24
<i>Estrutura porosa</i>							
Área superficial BET (m ² ·g ⁻¹)	-	-	962,493	4,494	0,477	6,743	1,112
V _{poro} (P ₀ ⁻¹ ~0,99) (cm ³ ·g ⁻¹)	-	-	5,45E-01	9,55E-03	2,04E-03	1,35E-02	4,70E-03

^a Base seca; ^b Base livre de umidade e cinzas; ^c Por problemas operacionais os valores de N e O não puderam ser quantificados. U = umidade, VM = matéria volátil, CF = carbono fixo, CZ = cinzas.

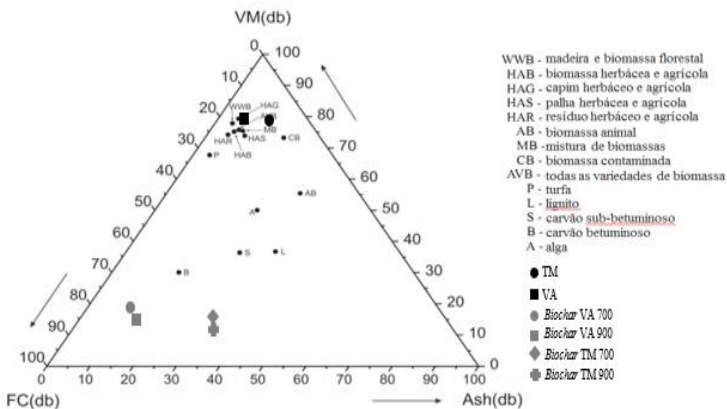
Pela análise da Tabela 4-1, observou-se que rendimento do produto sólido (*biochar*) da pirólise foi relacionado com a quantidade de cinzas e carbono fixo (CZ+CF) de cada amostra de biomassa. Esse comportamento também foi observado por Zhang et al. (2008) e Pacioni

(2013). Para a TM a soma CZ + CF foi 21,30% e para o VA foi 20,23%, resultando em rendimentos maiores para os *biochars* da TM em relação as *biochars* do VA na mesma temperatura e taxa de aquecimento.

Ainda da Tabela 4-1 verificou-se que após a pirólise ocorreu uma redução na quantidade de matéria volátil e um aumento do carbono fixo e do teor de cinzas da amostra no produto sólido do combustível em relação ao seu precursor. Logo a pirólise promoveu o aumento no poder calorífico das amostras superando até alguns combustíveis fósseis, como os carvões minerais brasileiros, por exemplo, que possuem poder calorífico entre 14000 e 23000 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (COLLAZZO, 2013; DI DOMENICO, 2013). Para comparação um dos combustíveis mais aplicados em processos de produção de energia, a serragem de madeira, possui poder calorífico de 16550 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (VIRMOND et al., 2010). Esses resultados só evidenciam o potencial das biomassas estudadas em processo de produção de energia.

Vassilev et al. (2010) elaboraram um gráfico que avalia a composição imediata de diversos combustíveis sólidos. A partir deste gráfico (Figura 4-1) é possível observar que as biomassas brutas possuem em geral alto teor de matéria volátil, baixo teor de carbono fixo e cinzas. Estas características diferenciam a biomassa de outros tipos de combustíveis.

Figura 4-1 – Comparação da composição imediata média de diferentes tipos combustíveis sólidos e das amostras estudadas, porcentagem em massa.



VM = Matéria Volátil, FC = Carbono Fixo e Ash = Cinzas.

Fonte: Adaptado de Vassilev et al. (2010).

Com valores próximos, o VA se encontra na região média de outras biomassas. Enquanto que a TM se afasta um pouco dessa região por possuir maior quantidade de cinzas, o que vai ocasionar diminuição no poder calorífico, ou seja, diminuição da energia liberada na forma de calor quando a biomassa for queimada completamente, isso explica o fato do VA e de seus respectivos *biochars* possuírem maior poder calorífico em relação a TM.

Por meio da visualização das amostras através da microscopia eletrônica de varredura, Figura 4-2 a 4-4, constatou-se que o tratamento térmico da pirólise propiciou diminuição considerável do tamanho das partículas na superfície dos sólidos. Ou seja, ocasionando um aumento da área superficial e da quantidade de poros das amostras que sofreram tratamento térmico, sendo que nas amostras pirolisadas a maiores temperaturas e maiores taxas de aquecimentos esse comportamento foi mais evidente. A amostra CA-NORIT apresentou uma superfície de aparência mais homogênea e com o tamanho das partículas muito inferiores em relação às outras amostras estudadas, atribuindo-se a ela grande área superficial. Estes resultados estão de acordo com os valores de área superficial e volumes de poros fornecidos na Tabela 4-1.

Figura 4-2 – Microscopia eletrônica de varredura em 200X e 1000X da amostra CA-NORIT.

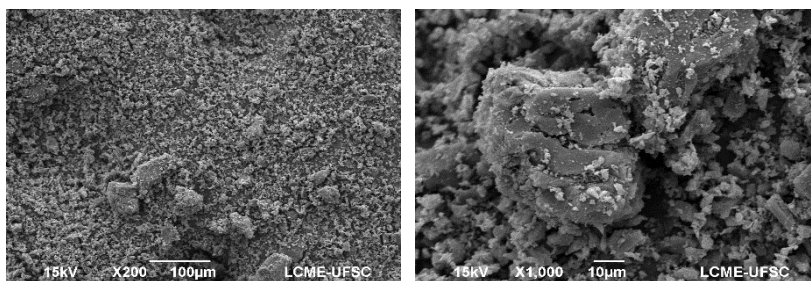
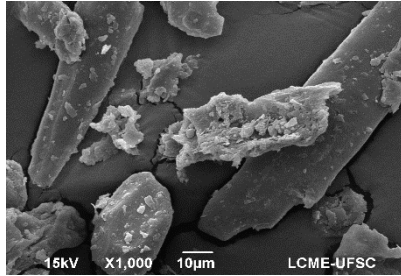
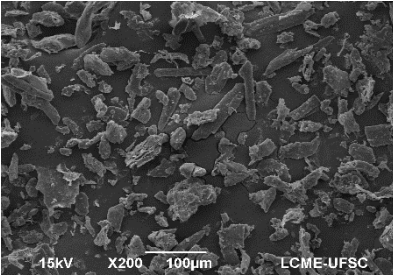
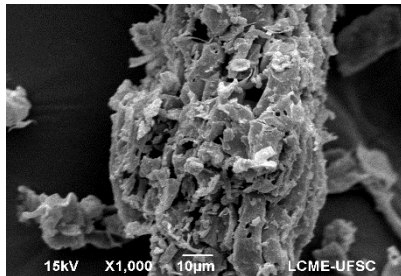
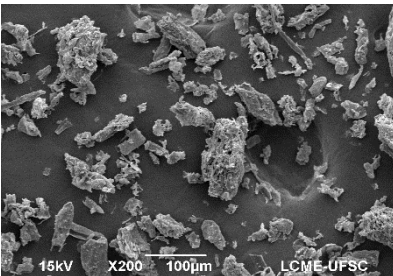


Figura 4-3 – Microscopia eletrônica de varredura em 200X e 1000X das amostras (a) VA, (b) *biochar* VA-700 e (c) *biochar* VA-900.

(a)



(b)



(c)

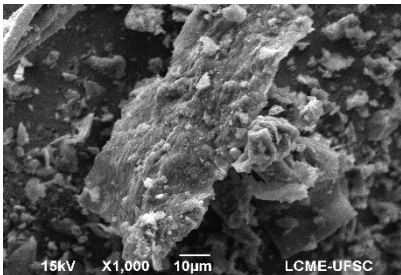
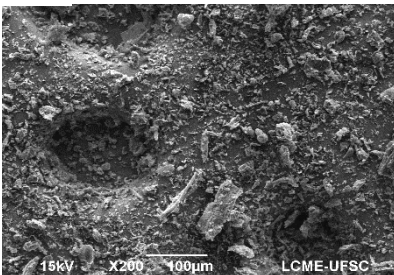
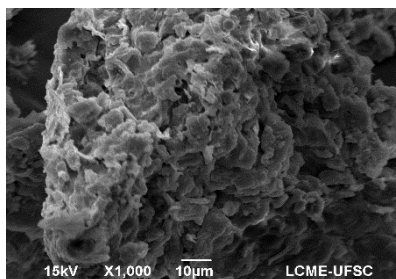
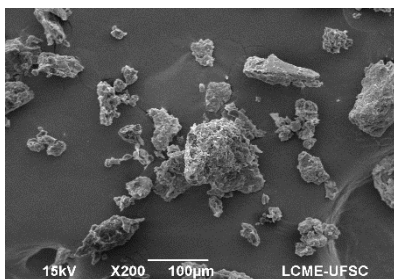
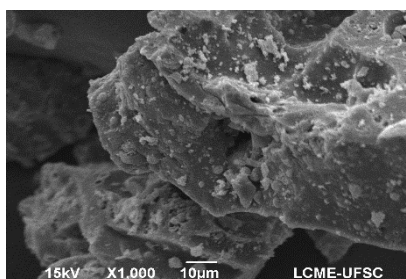
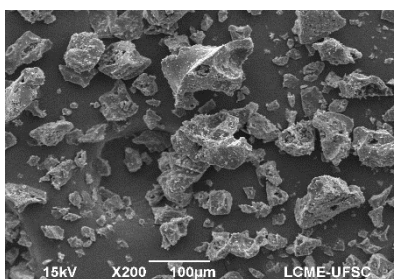


Figura 4-4 – Microscopia eletrônica de varredura em 200X e 1000X das amostras (a) TM, (b) *biochar* TM-700 e (c) *biochar* TM-900.

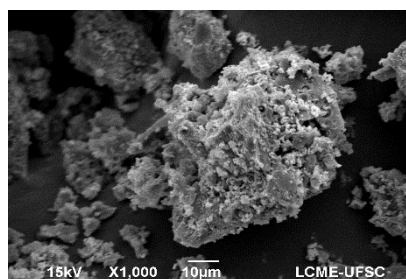
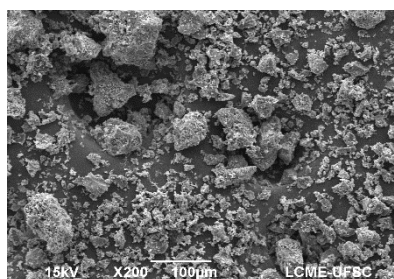
(a)



(b)

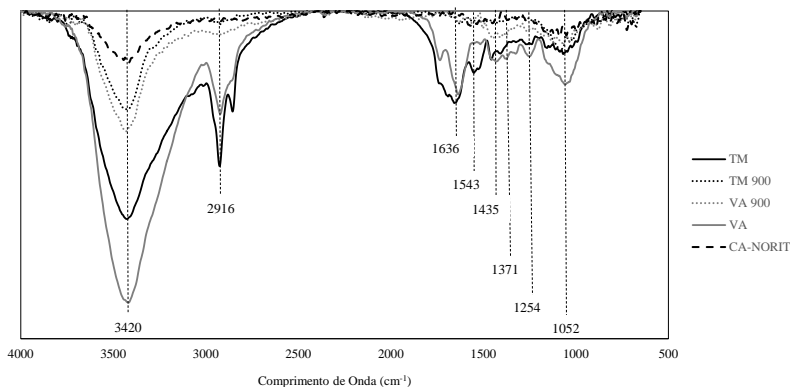


(c)



A Figura 4-5 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para as amostras TM, *biochar* TM 900, VA, *biochar* VA 900 e CA-NORIT sob a faixa de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

Figura 4-5 – Espectros de FTIR para as amostras TM, *biochar* TM 900, VA, *biochar* VA 900 e CA-NORIT sob a faixa de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .



Observou-se a presença de um pico em 3420 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao alongamento vibracional da ligação da hidroxila (O-H). Esse pico também pode estar relacionado aos grupos (N-H) (CHEN; DENG; LIU, 2010). Os picos 1636 e 1543 cm^{-1} são relacionados a presença de anéis aromáticos sendo indicados pelo alongamento vibracional da ligação (C=C). Alcanos, álcoois, fenóis, ésteres e lipídios podem ser responsáveis pelos picos em 1371 , 1254 e 1052 cm^{-1} , gerados pelo alongamento vibracional das ligações (C-O, C-C e esqueletos de cadeias de carbono) (MA et al., 2015). Os grupos CH_2 e CH_3 são responsáveis pelo pico em 2916 cm^{-1} indicando um alongamento vibracional da ligação (C-H) (NAIK et al., 2010). Anéis aromáticos também foram possíveis responsáveis pelo pico em 1435 cm^{-1} (PRZEPIÓRSKI; SKRODZEWICZ; MORAWSKI, 2004).

Os grupos contendo C, H e O são oriundos da lignina, celulose e hemicelulose presentes nas biomassas. Além disso, o tratamento térmico promovido pela pirólise diminuiu significativamente a intensidade dos grupos funcionais em relação às amostras brutas devido a liberação da matéria volátil. Outro fato importante é que o carvão ativado foi possivelmente a amostra com menor quantidade de grupos funcionais. O *biochar* VA 900 apresentou maior intensidade dos grupos funcionais em relação ao *biochar* TM 900, os precursores apresentaram o mesmo comportamento.

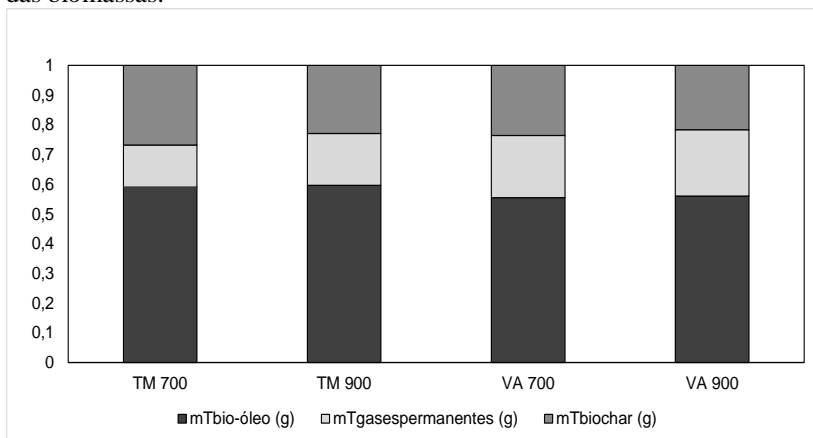
Não foi possível analisar as amostras VA 700 e TM 700 mas a tendência é que os espectros das mesmas ficassem numa região entre as

amostras brutas e as amostras VA 900 e TM 900. Ou seja com menos grupos funcionais que seus precursores porém com mais grupos funcionais que as amostras VA 900 e TM 900, pois essas amostras foram pirolisadas a temperaturas e com taxas de aquecimentos inferiores às amostras VA 900 e TM 900. Desta forma seriam preservados alguns dos grupos funcionais presentes nas amostras brutas. A diminuição da intensidade dos espectros com o aumento da temperatura de pirólise também foi reportado por (CHEN; LIU; SCOTT, 2016; LEE et al., 2010; ZHU et al., 2015a).

4.2 DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE

A partir do balanço de massa global do processo de pirólise foi determinada a distribuição dos produtos energéticos nos ensaios de pirólise das biomassas que é mostrada na Figura 4-6.

Figura 4-6 – Distribuição dos produtos energéticos nos ensaios de pirólise das biomassas.



No que diz respeito à temperatura e à taxa de aquecimento, o aumento das mesmas acarretaram na ligeira diminuição do rendimento dos *biochars*. Isso é explicado porque a elevação da temperatura e da taxa de aquecimento favorecem as reações de desvolatilização dos hidrocarbonetos contidos no *biochar*, ocasionando o aumento dos rendimentos dos produtos voláteis (bio-óleo) e dos gases. Enquanto que

taxas mais baixas de aquecimento originam maior rendimento do *biochar* pois favorecem reações de carbonização.

4.3 ANÁLISE DO BIO-ÓLEO

A composição dos bio-óleos produzidos foi investigada qualitativamente por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas. O resultado é apresentado na Tabela 4-2. Foram encontrados pouco menos de 180 compostos divididos em compostos oxigenados (ácidos, ésteres, cetonas, aldeídos, fenóis, álcoois, éteres e furanos), hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e compostos sulfurados.

Tabela 4-2 – Composição dos bio-óleos por meio GC-MS.

Compostos	Fórmula Molecular	Número CAS	Área relativa (%)			
			VA 700	VA 900	TM 700	TM 900
Ácidos			2,02	1,16	10,74	13,93
Ácido pirúvico	C ₃ H ₄ O ₃	127-17-3	—	1,16	—	—
Ácido 2-noinóico	C ₉ H ₁₄ O ₂	1846-70-4	0,38	—	0,25	—
Ácido 3-heptenóico	C ₇ H ₁₂ O ₂	29901-85-7	1,64	—	—	—
Ácido 4-metil-2-pentenóico	C ₆ H ₁₀ O ₂	10321-71-8	—	—	—	3,15
Ácido 5-hexinóico	C ₆ H ₈ O ₂	53293-00-8	—	—	0,79	—
Ácido linoléico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	60-33-3	—	—	0,61	—
Ácido undec-10-óico	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	112-38-9	—	—	9,09	10,77
Ésteres			2,47	2,37	2,9	0,86
Éster 1-metil-pentil de ácido octanóico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	55193-31-2	0,62	—	—	—
Acetato de 3-ciclohexen-1-ol	C ₈ H ₁₂ O ₂	10437-78-2	—	—	2,52	—
Acetato de E-2-hexen-1-ol	C ₈ H ₁₄ O ₂	2497-18-9	0,35	—	—	—
Acetato de E-9-tetradecen-1-ol	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	23192-82-7	0,21	—	—	—
Éster 1-metiletil ácido 2-butenóico	C ₇ H ₁₂ O ₂	18060-77-0	—	0,49	—	—
Éster bis (4-metilfenil) do benzenodicarboxílico	C ₂₈ H ₃₀ O ₄	n.e. ¹	—	1,88	—	—
Éster ciclo-hexil de ácido hexanóico	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	6243-10-3	—	—	—	0,37
Éster metílico do ácido 12,15-octadecadienóico	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	57156-97-5	0,38	—	—	—

Tabela 4-2 – Composição dos bio-óleos por meio GC-MS. (continuação)

Compostos	Fórmula Molecular	Número CAS	Área relativa (%)			
			VA 700	VA 900	TM 700	TM 900
Éster metílico do ácido 13,16-octadecadienóico	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	56846-99-2	—	—	—	0,40
Éster metílico do ácido 2-oxo-octadecadienóico	C ₁₉ H ₃₀ O ₃	2380-18-9	—	—	—	0,09
Éster metílico do ácido 2-oxo-propanóico	C ₄ H ₆ O ₃	600-22-6	0,69	—	—	—
Éster metílico do ácido 10-undecenóico	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	111-81-9	—	—	0,38	—
Gama-butirolactona	C ₄ H ₆ O ₂	96-48-0	0,22	—	—	—
Cetonas			22,64	13,87	5,61	7,07
3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-Metano-1H-indeno-1,8-diona	C ₁₀ H ₈ O ₂	826-65-3	0,45	—	—	—
2-(2-Octenil)-ciclopentenona	C ₁₃ H ₂₂ O	65737-52-2	—	—	—	2,75
(Z)-6-Octen-2-ona	C ₈ H ₁₄ O	74810-53-0	—	0,46	—	—
[1,1'-Biciclopentil]-2-ona	C ₁₀ H ₁₆ O	4884-24-6	0,62	—	1,97	—
1-(2-Furamyl)etanona	C ₆ H ₆ O ₂	1192-62-7	0,33	0,9	0,25	—
1-(Acetiloxi)-2-Butanona	C ₆ H ₁₀ O ₃	1575-57-1	0,52	—	—	—
1-(Acetiloxi)-2-propanona	C ₃ H ₈ O ₃	592-20-1	1,96	1,49	—	—
2,3-Butanodiona	C ₄ H ₆ O ₂	431-03-8	2,15	1,6	—	—
2,3-Dimetil-2-ciclopenten-1-ona	C ₇ H ₁₀ O	1121-05-7	0,86	1,23	—	—
2,3-Pentanodiona	C ₅ H ₈ O ₂	600-14-6	—	0,53	—	—
2,5-Dimetil-ciclopentenona	C ₇ H ₁₂ O	4041-09-2	1,49	0,73	—	—

2,6-Dimetil-ciclohexanona	$C_8H_{14}O$	2816-57-1	—	—	0,48	—
2-Ciclopenteno-1,4-diona	$C_5H_4O_2$	930-60-9	0,75	0,47	—	—
2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	$C_6H_8O_2$	80-71-7	4,71	1,84	0,45	—
2-Metil-2-ciclopenten-1-ona	C_6H_8O	1120-73-6	1,13	0,9	—	—
2-Metil-3-pentanona	$C_6H_{12}O$	565-69-5	—	0,27	—	—
2-Metil-ciclopentenona	$C_6H_{10}O$	1120-72-5	—	0,9	—	—
2-Metil-hex-2-in-4-ona	$C_7H_{10}O$	52066-33-8	—	—	—	0,19
3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	$C_7H_{10}O_2$	21835-01-8	2	—	0,58	—
4-[1,3]Dioxolan-2-il-3,4-dimetil-ciclo-hex-2-enona	$C_{11}H_{16}O_3$	54710-16-6	1,74	—	—	—
6-Oxabiciclo[3.1.0]hexan-3-ona	$C_5H_6O_2$	74017-10-0	2,08	—	—	—
9-Oxabiciclo[6.1.0]nonan-3-ona	$C_8H_{12}O_2$	28399-88-4	0,64	—	—	—
Ciclododecanona	$C_{12}H_{22}O$	830-13-7	—	—	0,58	—
Diacetona álcool	$C_6H_{12}O_2$	123-42-2	1,21	2,55	—	1,87
Tetrahydro-4,6-dimetil-2H-pirran-2-ona	$C_7H_{12}O_2$	3720-20-5	—	—	—	1,07
Tetrahydro-6-metil-2H-pirran-2-ona	$C_6H_{10}O_2$	823-22-3	—	—	1,3	1,20
Aldeídos			5,14	8,58	23,12	5,25
2-Metil-pentanal	$C_6H_{12}O$	123-15-9	—	—	1,74	0,50
(E)-9-Octadecenal	$C_{18}H_{34}O$	10009-79-7	—	—	0,68	—
(E)-2-Dodecanal	$C_{12}H_{22}O$	20407-84-5	—	—	—	0,21

Tabela 4-2 – Composição dos bio-óleos por meio GC-MS. (continuação)

Compostos	Fórmula Molecular	Número CAS	Área relativa (%)			
			VA 700	VA 900	TM 700	TM 900
(Z)-9-Octadecenal	C ₁₈ H ₃₄ O	2423-10-1	—	—	1,41	—
2,4-Dimetil-2,4-heptadienal	C ₉ H ₁₄ O	42452-48-2	—	3,25	—	—
2-Metil-hexadecanal	C ₁₇ H ₃₄ O	55019-46-0	—	—	15,7	—
3 Metil-butanal	C ₅ H ₁₀ O	590-86-3	—	1,26	—	—
4-Heptenal	C ₇ H ₁₂ O	6728-31-0	1,68	4,07	0,87	—
7 Metóxi-3,7-dimetil-octanal	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	3613-30-7	0,47	—	—	1,21
9-Octadecenal	C ₁₈ H ₃₄ O	5090-41-5	—	—	—	0,39
Dodecanal	C ₁₂ H ₂₄ O	112-54-9	—	—	1,41	—
Glutaraldeído	C ₅ H ₈ O ₂	111-30-8	0,18	—	—	—
Heptenal	C ₇ H ₁₄ O	111-71-7	—	—	1,31	2,95
Pentanedial	C ₅ H ₈ O ₂	111-30-8	2,81	—	—	—
Hidrocarbonetos			5,06	11,85	6,39	10,58
Azuleno	C ₁₀ H ₈	275-51-4	—	1,14	—	0,39
(1-Metiletilideno)-ciclohexano	C ₉ H ₁₆	5749-72-4	—	0,72	—	—
(E)-3-Metil-2-noneno	C ₁₀ H ₂₀	17003-99-5	—	—	1,28	—
(E)-4-Nonen-2-ino	C ₉ H ₁₄	53497-79-3	—	—	—	0,38

(Z)-3-pentenil-benzeno	C ₁₁ H ₁₄	16487-65-3	—	—	1,42	0,59
(Z)-3-Decen-1-ino	C ₁₀ H ₁₆	61827-88-1	1,83	0,98	—	—
(Z)-3-Dodecen-1-ino	C ₁₂ H ₂₀	25091-24-1	—	—	—	0,69
(Z)-3-Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂	34303-81-6	—	—	—	0,26
1,3,5,7-Ciclooctatetraeno	C ₈ H ₈	629-20-9	—	1,47	—	—
1,6-Metano(10)anuleno	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	—	0,59	—	1,57
1,8-Ciclopentadecadieno	C ₁₅ H ₂₂	4722-42-3	—	—	—	0,16
1-Metil-3-(2-metilciclopropil)ciclopropano	C ₈ H ₁₂	61142-26-5	1,56	—	—	—
1-Metil-4-metileno-ciclo-heptano	C ₉ H ₁₆	23799-25-9	—	0,5	—	—
1-Noneno	C ₉ H ₁₈	124-11-8	—	—	—	0,31
1-Nonino	C ₉ H ₁₆	3452-09-3	—	0,5	—	—
1-Octeno	C ₈ H ₁₆	111-66-0	0,25	—	—	—
1-Octino	C ₈ H ₁₄	629-05-0	—	0,3	—	—
2,2,7,7-Tetrametil-3-octen-5-ino	C ₁₂ H ₂₀	55682-74-1	1,42	—	—	—
2,2-Dimetil-butano	C ₆ H ₁₄	75-83-2	—	—	1,59	—
2,3-Dimetil-butano	C ₆ H ₁₄	79-29-8	—	—	—	0,71
2,4-Dimetil-pentano	C ₇ H ₁₆	108-08-7	—	0,32	—	—
2,5,5-Trimetil-1-Hexeno	C ₉ H ₁₈	62185-56-2	—	—	—	0,36
2-Metil-butano	C ₅ H ₁₂	78-78-4	—	0,29	—	0,63

Tabela 4-2 – Composição dos bio-óleos por meio GC-MS. (continuação)

Compostos	Fórmula Molecular	Número CAS	Área relativa (%)			
			VA 700	VA 900	TM 700	TM 900
2-Metil-hexano	C ₇ H ₁₆	591-76-4	—	—	0,98	—
2-Nonano	C ₉ H ₁₆	19447-29-1	—	1,23	—	—
3,5,5-Trimetil-1-hexeno	C ₉ H ₁₈	4316-65-8	—	—	0,63	—
3-Metileno-nonano	C ₁₀ H ₂₀	51655-64-2	—	—	—	1,47
5-(1-Metiletilideno)-1,3-ciclopentadieno	C ₈ H ₁₀	2175-91-9	—	1,02	—	—
6-Metil-2-heptino	C ₈ H ₁₄	51065-64-6	—	1,86	—	3,07
Etil-Ciclopentano	C ₇ H ₁₄	1640-89-7	—	0,93	—	—
α-Terpineno	C ₁₀ H ₁₆	99-86-5	—	—	0,49	—
Fenóis			32,87	19,09	14,74	16,65
m-Xilenol	C ₈ H ₁₀ O	105-67-9	—	—	—	2,79
2,5-Xilenol	C ₈ H ₁₀ O	95-87-4	3,98	—	—	—
1,2-Benzenodiol	C ₆ H ₆ O ₂	120-80-9	5,69	—	1,16	0,89
2,5-Dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	95-87-4	—	1,41	0,64	—
2,6-Dimetóxiifenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	91-10-1	1,69	1,63	—	—
2-Metóxi-4-vinil-fenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	7786-61-0	1,62	0,87	—	—
3 Metil-1,2-Benzenodiol	C ₇ H ₈ O ₂	488-17-5	1,36	—	—	—
3,4,5-Trimetilfenol	C ₉ H ₁₂ O	527-54-8	0,47	—	—	—

3,5-Bis(1,1-dimetiletetil)-1,2 benzenodiol	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	1020-31-1	1,92	—	—	—
3-Etilfenol	C ₈ H ₁₀ O	620-17-7	2,28	1,19	1,85	0,83
4-(3-Hidroxi-1-propanil)-2-metóxi-fenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	458-35-5	1,05	—	—	—
Fenol	C ₆ H ₆ O	108-95-2	3,77	7,04	4,11	4,15
Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	90-05-1	1,01	—	—	—
m-Cresol	C ₇ H ₈ O	108-39-4	6,04	5,15	5,55	6,92
o-Cresol	C ₇ H ₈ O	95-48-7	1,99	1,8	1,43	1,07
<i>Alcoois</i>			4,91	2,85	3,92	9,13
2,3-Dimetil-ciclohexanol	C ₈ H ₁₆ O	1502-24-5	—	1,57	—	—
2-Heptim-1-ol	C ₇ H ₁₂ O	1002-36-4	—	—	—	0,95
Trans-1,2-Ciclopentanediol	C ₅ H ₁₀ O ₂	5057-99-8	—	—	—	0,30
Dihidro carveol	C ₁₀ H ₁₈ O	619-01-2	—	—	—	0,98
2-Metil-6-hepten-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	78631-45-5	—	—	1,83	—
2-Metil-3-Buten-2-ol	C ₅ H ₁₀ O	115-18-4	—	0,51	—	—
1,5-Hexadien-3-ol	C ₆ H ₁₀ O	924-41-4	—	—	0,61	—
2-Metil-1-octanol	C ₉ H ₂₀ O	818-81-5	—	—	0,76	—
2,4-Dimetil-3-pentanol	C ₇ H ₁₆ O	600-36-2	—	—	—	0,42
2,3-Dimetil-2-hexanol	C ₈ H ₁₈ O	19550-03-9	—	—	—	1,93
5-Metil-5-Hexen-2-ol	C ₇ H ₁₄ O	50551-88-7	—	0,33	—	—

Tabela 4-2 – Composição dos bio-óleos por meio GC-MS. (continuação)

Compostos	Fórmula Molecular	Número CAS	Área relativa (%)			
			VA 700	VA 900	TM 700	TM 900
1,7-Heptanediol	C ₇ H ₁₆ O ₂	629-30-1	—	—	—	0,57
4-Metoxi-2-butin-1-ol	C ₅ H ₈ O ₂	18857-03-9	0,63	—	—	—
2-Metilenociclohexanol	C ₇ H ₁₂ O	4065-80-9	0,3	—	—	—
2,5-Ciclooctadien-1-ol	C ₈ H ₁₂ O	10054-74-7	—	—	—	0,25
Trans-1,4-ciclohexanodiol	C ₆ H ₁₂ O ₂	6995-79-5	0,79	—	—	—
3-Nonin-2-ol	C ₉ H ₁₆ O	26547-25-1	—	—	—	1,28
Álcool alílico	C ₃ H ₆ O	107-18-6	—	—	—	0,19
Biciclo[4.1.0]heptan-2-ol	C ₇ H ₁₂ O	6376-96-1	0,28	—	—	—
3-Nonin-1-ol	C ₉ H ₁₆ O	31333-13-8	0,95	—	—	—
2-Nonin-1-ol	C ₉ H ₁₆ O	5921-73-3	0,24	—	—	—
2-Decen-1-ol	C ₁₀ H ₂₀ O	22104-80-9	—	—	0,72	—
3-Octin-1-ol	C ₈ H ₁₄ O	14916-80-4	—	—	—	0,34
3-Octin-2-ol	C ₈ H ₁₄ O	41746-22-9	—	0,44	—	—
3-Decin-2-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	69668-93-5	0,95	—	—	—
E-7-Tetradecenol	C ₁₄ H ₂₈ O	37011-95-3	0,77	—	—	1,91
Éteres			2,18	1,00	0,31	0,71

7-Oxabiciclo[4,1,0]heptano	C ₆ H ₁₀ O	286-20-4	—	—	0,31	—
(Propoximetil)oxirana	C ₆ H ₁₂ O ₂	3126-95-2	0,45	—	—	—
Anti-benzeno trióxido	C ₆ H ₆ O ₃	39078-13-2	—	0,32	—	—
Éter metil-terc-butílico	C ₅ H ₁₂ O	1634-04-4	—	0,68	—	—
Fenil vinil éter	C ₈ H ₈ O	766-94-9	1,73	—	—	—
Octil-oxirana	C ₁₀ H ₂₀ O	2404-44-6	—	—	—	0,71
Furanos						
2-Etil-5-metil-tetrahidrofurano	C ₇ H ₁₄ O	931-39-5	—	—	1,47	—
2(5H)-Furanona	C ₄ H ₄ O ₂	497-23-4	0,24	0,31	—	—
2,3-Dihidro-benzofurano	C ₈ H ₈ O	496-16-2	—	1,39	0,79	1,56
2-Furanometanol	C ₃ H ₆ O ₂	98-00-0	4,64	3,82	2,11	0,90
5-Hidroximetilfurfural	C ₆ H ₆ O ₃	67-47-0	4,69	—	—	—
5-Metil-2-furanocarboxialdeído	C ₆ H ₆ O ₂	620-02-0	3,42	2,45	—	—
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	98-01-1	7,71	8,11	—	—
Compostos nitrogenados						
(Z)-9-Octadecenamida	C ₁₈ H ₃₅ NO	301-02-0	—	—	0,93	—
N-metil-2-Propin-1-amina	C ₄ H ₇ N	35161-71-8	—	—	—	0,81
1-Pirrolidino carbonitrila	C ₃ H ₈ N ₂	1530-88-7	—	—	0,4	0,57
2,2,3,3-Tetrametil-aziridina	C ₆ H ₁₃ N	5910-14-5	—	—	0,82	0,28
			20,70	16,08	4,37	2,46

Tabela 4-2 – Composição dos bio-óleos por meio GC-MS. (continuação)

Compostos	Fórmula Molecular	Número CAS	Área relativa (%)			
			VA 700	VA 900	TM 700	TM 900
2,2,6,6-Tetrametil-4-piperidinona	C ₉ H ₁₇ NO	826-36-8	—	—	0,69	—
2,4-Dimetil-1H-pirrol	C ₆ H ₉ N	625-82-1	—	—	0,62	—
2,5-Dimetil-piperazina	C ₆ H ₁₄ N ₂	106-55-8	—	—	—	10,06
2-Metil-1,5-pentanodiamina	C ₆ H ₁₆ N ₂	15520-10-2	—	—	2,4	—
2-Metil-1H-pirrol	C ₅ H ₇ N	636-41-9	—	—	0,41	0,12
2-Metil-3-fenil-1H-indol	C ₁₃ H ₁₃ N	4757-69-1	—	21,46	2,79	—
2-Pirrolidona	C ₄ H ₇ NO	616-45-5	—	—	—	0,95
3,4,4,5-Tetrametil-pirazol	C ₇ H ₁₂ N ₂	19078-32-1	—	—	1,19	1,07
3-Metil-1H-indol	C ₉ H ₉ N	83-34-1	—	—	—	2,33
3-Metil-2-piridinamina	C ₆ H ₈ N ₂	1603-40-3	—	—	—	0,23
3-Metil-butanamida	C ₅ H ₁₁ NO	541-46-8	—	—	—	0,44
3-Metil-piperidina	C ₆ H ₁₃ N	626-56-2	—	—	—	0,90
3-Metil-piridina	C ₆ H ₇ N	108-99-6	—	—	—	0,25
5,6-Dihidro-2,4,4,6-tetrametil-4H-1,3-oxazina	C ₈ H ₁₅ NO	26939-18-4	—	—	—	0,11
5-Metil-1H-indol	C ₉ H ₉ N	614-96-0	—	—	1,99	—

Acetonitrila (butilamino)	$C_6H_{12}N_2$	3010-04-6	0,58	—	—	—	—
Ácido hexano hidroxâmico	$C_6H_{13}NO_2$	4312-93-0	0,26	—	—	—	—
Benzil-nitrila	C_8H_7N	140-29-4	—	—	2,36	—	—
Bis (1,1-dimetiletil)-Diazeno	$C_8H_{18}N_2$	927-83-3	—	—	1,34	0,50	—
Indol	C_8H_7N	120-72-9	—	1,69	—	5,09	—
Indolizina	C_8H_7N	274-40-8	1,17	—	3	—	—
Isoquinolina	C_9H_7N	119-65-3	—	—	—	0,87	—
Lactonitrila	C_3H_5NO	78-97-7	—	—	2,18	1,36	—
Metidialiamina	$C_7H_{13}N$	2424-01-3	—	—	1,01	—	—
Propionamida	C_3H_7NO	79-05-0	—	—	—	0,67	—
Compostos sulfurados							
Dimetil trissulfeto	$C_2H_6S_3$	3658-80-8	—	—	4,81	5,04	—
Dimetil-tetrassulfeto	$C_2H_6S_4$	5756-24-1	—	—	0,96	1,71	—

¹ não encontrado

No que diz respeito às condições de pirólise, não foi possível identificar a influência das mesmas na composição relativa dos bio-óleos. Observou-se que nos bio-óleos oriundos da TM foram identificadas substâncias que contêm enxofre diferentemente dos bio-óleos originados do VA, provavelmente devido a maior quantidade de enxofre encontrada na análise elementar da TM em relação a VA.

No VA os fenóis, cetonas e furanos foram os principais compostos oxigenados identificados. No caso específico do VA 900, os compostos nitrogenados foram os principais compostos encontrados, seguidos dos fenóis, furanos, cetonas, hidrocarbonetos e em menores quantidades os outros compostos. Em relação a TM, a ordem de quantidade dos compostos foram compostos nitrogenados>aldeídos>fenóis>ácidos>outros componentes. Essas diferenças podem ser explicadas pelas prováveis diferenças nos conteúdos de lignina, celulose e hemicelulose presentes em cada biomassa.

O composto mais abundante encontrado para TM nas duas condições de pirólise foi o ácido undec-10-óico, além dele outros ácidos graxos foram identificados. Esses ácidos graxos provavelmente permaneceram após a extração do óleo das sementes da mamona para produção de biodiesel, estando de acordo com os resultados de Doumer et al. (2015).

Os compostos oxigenados encontrados em menores quantidades foram os ésteres e os éteres. Em todas as amostras foram encontradas quantidades significativas de fenóis, que são produtos da pirólise da lignina (BAI et al., 2014). Os outros compostos oxigenados e hidrocarbonetos formados foram produzidos a partir da pirólise da hemicelulose e celulose.

Os compostos nitrogenados também foram encontrados em quantidades significativas nos bio-óleos analisados. A TM é conhecida por apresentar um alto teor de proteínas, logo a formação dos compostos nitrogenados podem ser explicado como resultado da pirólise de peptídeos ou decomposição e condensação de aminoácidos (WANG et al., 2013b). Além disso, a presença desses compostos no bio-óleo pode representar uma desvantagem para a sua utilização como combustível, devido às emissões de NO_x que podem ser geradas durante a combustão. Compostos como o nitrilas, indoles, piridina e pirroles também foram identificados nos estudos de (SILVA et al., 2014).

Os bio-óleos apresentaram maior quantidade de furanos onde alguns dos compostos encontrados foram o furfural, 5-hidroximetilfurfural e 2-furanometanol que também foram identificados

no bio-óleo produzido por meio da pirólise da serragem da madeira da *P. Juliflora* nos estudos de Bertero, De La Puente e Sedran (2012).

Mais de 50% dos compostos encontrados nos bio-óleos produzidos são oxigenados. Esse fato remete a necessidade de um processo de *upgrade* do bio-óleo visando a conversão dos compostos oxigenados presentes no mesmo em hidrocarbonetos que são encontrados em combustíveis derivados do petróleo permitindo assim sua utilização como combustível líquido ou matéria-prima para extração de produtos químicos de alto valor agregado.

4.4 ANÁLISE DOS GASES NÃO CONDENSÁVEIS

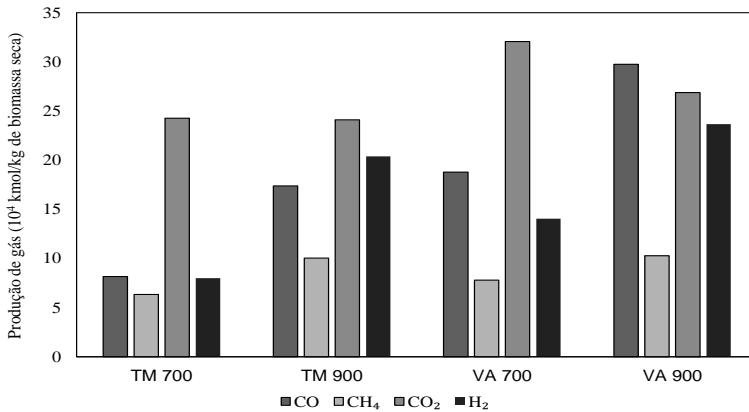
A Tabela 4-3 apresenta o resultado da composição percentual dos gases produzidos durante os ensaios de pirólise livre de N₂ que foi utilizado como gás de arraste inerte na pirólise.

Tabela 4-3 – Composição percentual dos gases não condensáveis livre de N₂ dos ensaios de pirólise das biomassas.

	TM 700	TM 900	VA 700	VA 900
CO (% mol/mol)	17,441	24,162	25,843	32,851
CH ₄ (% mol/mol)	13,544	13,960	10,729	11,336
CO ₂ (% mol/mol)	51,909	33,522	44,110	29,682
H ₂ (% mol/mol)	17,107	28,356	19,318	26,131

A partir da análise da composição percentual dos gases não condensáveis da pirólise da Tabela 4-3 percebeu-se que o aumento da temperatura e da taxa de aquecimento favoreceu o aumento da concentração percentual de H₂ e de CO enquanto que a quantidade de CO₂ diminuiu. Em relação à concentração de CH₄ ela não teve alterações significativas com as condições de pirólise. Para os ensaios de pirólise TM 700, TM 900 e VA 700 o principal composto formado foi o CO₂. A Figura 4-7 apresenta a produção de gás (kmol) por kg de biomassa durante as pirólises das biomassas.

Figura 4-7 – Produção de gás nos ensaios de pirólise das biomassas.



Os gases CO e CO₂ encontrados no gás pirólítico foram advindos das reações de desoxigenação envolvendo principalmente a celulose e a hemicelulose durante a pirólise sendo produtos das reações de descarbonilação e descarboxilação, respectivamente. Enquanto que as quantidades de H₂ e o CH₄ formadas são decorrentes de reações de craqueamento térmico.

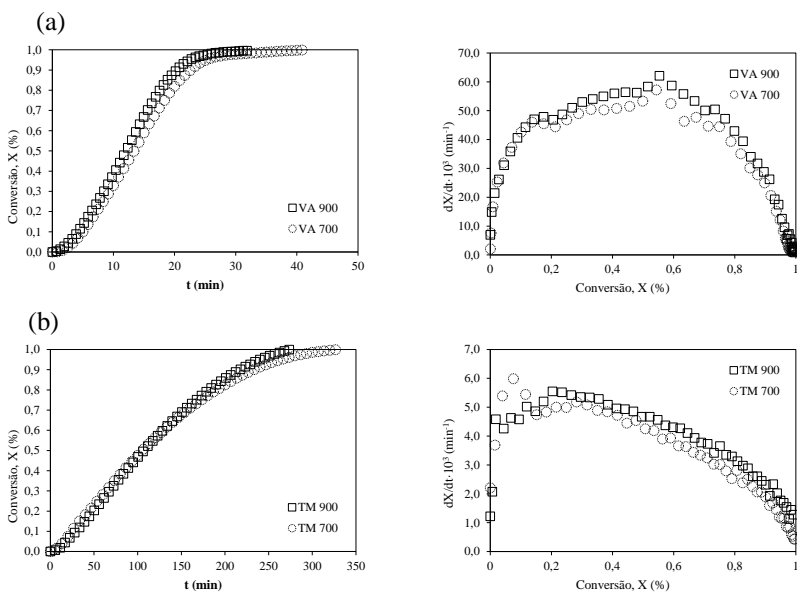
Em relação às duas biomassas, o VA produziu maior quantidade de gases combustíveis (H₂+CO+CH₄) do que a TM. Porém, a quantidade de CO₂ produzido pela mesma também foi maior que a torta da mamona nas mesmas condição de pirólise. A maior produção de H₂ e CO ocorreu para VA 900 com aproximadamente 24·10⁻⁴ e 30·10⁻⁴ kmol·kg de biomassa⁻¹, respectivamente, enquanto o VA 700 produziu a maior quantidade de CO₂ de cerca de 32·10⁻⁴ kmol·kg de biomassa⁻¹.

O aumento da quantidade de H₂ com o incremento da temperatura pode ser explicado pelas reações de desidrogenação de hidrocarbonetos superiores por craqueamento térmico. Enquanto que o aumento da quantidade de CO e a diminuição da quantidade de CO₂ podem ser explicados pelo fato da reação heterogênea gás-sólido em equilíbrio termodinâmico $C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$ na qual o aumento da temperatura resulta num maior formação do CO e diminuição do CO₂. Além disso, temperaturas maiores favorecem reações de descarbonilação. O comportamento da variação composição do gás pirólítico em função da temperatura está em concordância com resultados encontrados na literatura (ALVAREZ et al., 2014; FAGBEMI; KHEZAMI; CAPART, 2001; NINGBO et al., 2015).

4.5 GASEIFICAÇÃO EM CO₂

Inicialmente os *biochars* produzidos foram comparados em termos de desempenho na reação de gaseificação isotérmica em CO₂ puro na temperatura de 840 °C. A Figura 4-8 apresenta a comparação da conversão em função do tempo e dos perfis de reatividade em função da conversão.

Figura 4-8 – Comparação das curvas de conversão em função do tempo e de reatividade em função da conversão para os *biochars* produzidos (a) do VA e (b) da TM.



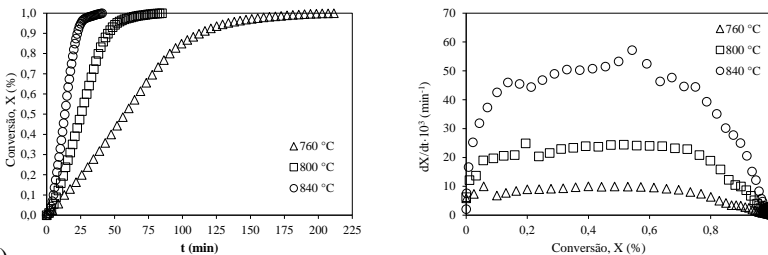
Pela análise da Figura 4-8 constatou-se que o *biochar* VA 900 reagiu em menor tempo (31,85 min), seguido pelo *biochar* VA 700 (40,83 min), pelo *biochar* TM 900 (273,58) e por último pelo *biochar* TM 700 (326,67 min). Em relação aos perfis de reatividade, os *biochars* VA 900 e VA 700 atingiram os valores máximos de aproximadamente $62 \cdot 10^{-3}$ e $57 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente, na mesma conversão, por volta de 55%. No intervalo entre 20 e 80 % os valores de reatividade para o *biochar* VA 900 foram ligeiramente superiores ao do *biochar* VA 700. Para as outras conversões os valores de reatividade de ambos foram parecidos. Os *biochars* TM 900 e TM 700 alcançaram valores máximos

de reatividade bem inferiores de $5,55 \cdot 10^{-3}$ e $5,99 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente, porém em conversões diferentes, em torno de 20 e 7,5 %, respectivamente. Para conversões superiores a 20% a reatividade do *biochar* TM 900 é superior a reatividade do *biochar* TM 700.

As Figura 4-9 e 4-10 apresentam os dados experimentais em termos de conversão em função do tempo e a reatividade em função da conversão, nas temperaturas em estudo. É possível observar que o aumento da temperatura ocasionou o aumento da reatividade, consequência do caráter endotérmico que envolve as principais reações que regem o processo. Em geral, para as quatro amostras em estudo, o pico máximo de reatividade é deslocado no sentido do aumento da conversão à medida que a temperatura de gaseificação é aumentada. Além disso, os tempos para conversão completa para os *biochars* produzidos do bagaço das vagens de algaroba foram bem inferiores e as reatividades máximas bem superiores em relação aos *biochars* advindos da torta da mamona. Em resumo a ordem de reatividade para os quatro *biochars* ficou $VA900 > VA700 > TM900 > TM700$.

Figura 4-9 – Curvas de conversão em função do tempo e de reatividade em função da conversão em diferentes temperaturas para os *biochars* (a) VA 700, (b) VA 900.

(a)



(b)

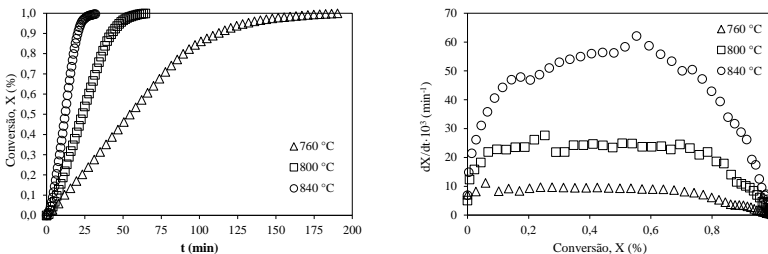
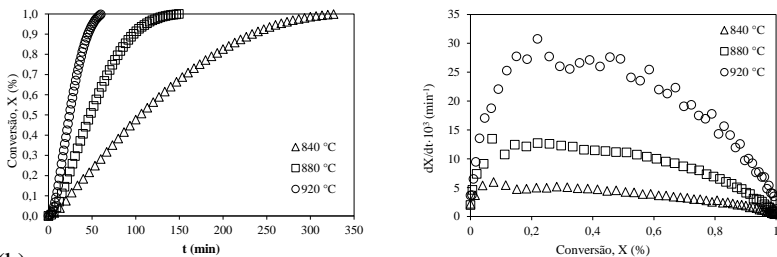
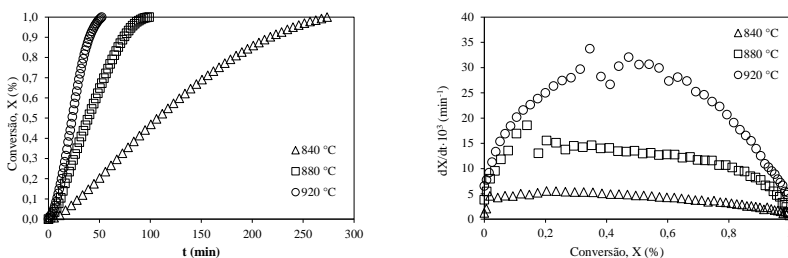


Figura 4-10 – Curvas de conversão em função do tempo e de reatividade em função da conversão em diferentes temperaturas para os *biochars* (a) TM 700 e (b) TM 900.

(a)



(b)



Essas diferenças podem ser explicadas pelas características de cada *biochar* e de cada biomassa. Os *biochars* produzidos a partir da TM apresentaram teor de cinzas três vezes maior do que o VA. Tendo em vista que alguns elementos presentes na cinza podem agir como inibidores da reação, como o silício e o fósforo (BOURAOUI et al., 2015; DUPONT et al., 2011) e outros favorecem o aumento da taxa de gaseificação como o potássio e o cálcio (HUANG et al., 2009; ZHANG et al., 2008). Segundo Lima et al. (2011) na composição química da torta da mamona o percentual de fósforo encontrado foi 31,1 g por kg de torta da mamona, quantidade essa quase cinco vezes maiores que o potássio e cálcio que possuem o efeito de favorecer o aumento da reatividade.

Em relação a temperatura de pirólise os *biochars* produzidos a 900 °C obtiveram melhor performance em termos de reatividade em CO₂ do que os *biochars* produzidos a 700 °C da mesma biomassa, esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da área superficial (SEO et al., 2010; TANGSATHITKULCHAI; JUNPIROM; KATESA, 2013). A pirólise a 900 °C foi realizada em maiores taxas de

aquecimentos de aproximadamente $222\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (VA 900) e $225\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (TM 900) do que a pirólise a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ que possuiu menores taxas de aquecimento de aproximadamente $159\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (VA 700) e $161\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (TM 700). Na literatura é reportado que o aumento da taxa de aquecimento durante a pirólise aumenta a reatividade do *biochar* (CETIN et al., 2004; OKUMURA; HANAOKA; SAKANISHI, 2009) pois aumenta a área superficial do *biochar* acarretando no aumento da concentração de sítios ativos na partícula. Apesar do *biochar* TM 900 possuir maior área superficial que o *biochar* VA 700, o mesmo é menos reativo que o *biochar* VA 700, pois a influência negativa do teor de carbono menor foi mais expressiva que a influência positiva do aumento da taxa de aquecimento.

A partir das equações contidas na Tabela 3-9, os modelos cinéticos teóricos homogêneo (MH), do núcleo não reagido (MNNR) e de poros randômicos (MPR) foram ajustados aos dados experimentais da gaseificação isotérmica em CO_2 dos *biochars* produzidos, os valores para o coeficiente de determinação (R^2) são apresentados na Tabela 4-4.

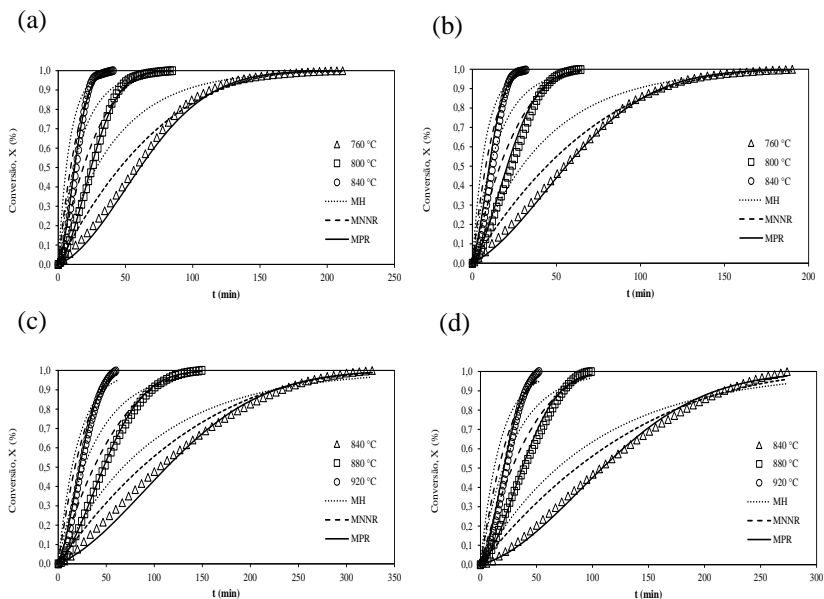
Tabela 4-4 – Coeficientes de determinação ajustados para os modelos MH, MNNR e MPR para os *biochars* produzidos.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	R^2				
	760	800	840	880	920
<i>Biochar VA 700</i>					
MH	0,894	0,903	0,890	—	—
MNNR	0,989	0,975	0,960	—	—
MPR	0,992	0,996	0,991	—	—
<i>Biochar VA 900</i>					
MH	0,909	0,812	0,832	—	—
MNNR	0,989	0,952	0,942	—	—
MPR	0,998	0,987	0,983	—	—
<i>Biochar TM 700</i>					
MH	—	—	0,883	0,871	0,851
MNNR	—	—	0,974	0,977	0,936
MPR	—	—	0,993	0,996	0,986
<i>Biochar TM 900</i>					
MH	—	—	0,860	0,769	0,792
MNNR	—	—	0,955	0,926	0,910
MPR	—	—	0,991	0,986	0,983

Da Tabela 4-4 é possível observar que dos três modelos teóricos estudados o modelo de poros randômicos foi o que se mostrou mais apropriado para representar os dados experimentais, com valores de R^2 acima de 0,980 para todas as condições estudadas. Em resumo, os modelos estudados ficaram na seguinte ordem de adequação: $MPR > MNNR > MH$.

Os ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais são mostrados na Figura 4-11.

Figura 4-11 – Ajustes do modelo homogêneo (MH), modelo do núcleo não reagido (MNNR) e modelo de poros randômicos (MPR) aos dados experimentais de conversão para os *biochars* (a) VA 700, (b) VA 900, (c) TM 700 e (d) TM 900.



Observou-se que os modelos MH e MNNR não representaram de forma adequada os dados experimentais nas temperaturas em estudo. O modelo MH assume uma reação homogênea na qual os sítios ativos onde ocorre a reação são distribuídos uniformemente ao longo da partícula logo a taxa de reação é proporcional ao sólido que ainda não reagiu, que por sua vez diminui homogêneamente com o tempo. Já o modelo MNNR indica que a taxa de reação é proporcional ao tamanho

do raio da partícula que também diminui com o tempo de reação (PACIONI, 2013). Ou seja, a reação de gaseificação em estudo não segue nenhuma dessas premissas.

O ajuste ao modelo MPR indica que inicialmente ocorrem reações de consumo de carbono nas superfícies dos poros ocasionando crescimento desses poros seguido de um processo de fusão dos poros adjacentes, diminuindo a área reativa.

Os parâmetros cinéticos calculados para cada modelo cinético por meio da Equação de Arrhenius são mostrados na Tabela 4-5.

Tabela 4-5 – Parâmetros cinéticos e coeficiente de determinação obtidos pelo modelo cinéticos teóricos aplicados aos *biochars* em estudo.

Modelo	Parâmetros	Biochar VA 700	Biochar VA 900	Biochar TM 700	Biochar TM 900
MH	$k_0, \text{min}^{-1} (\times 10^{-7})$	6,129	35,668	11,845	182,117
	$E_A (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	185,532	200,799	213,916	238,749
	R^2	0,996	0,988	0,991	0,955
MNNR	$k_0, \text{min}^{-1} (\times 10^{-7})$	7,139	32,576	16,971	45,499
	$E_A (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	192,022	204,622	220,950	229,229
	R^2	0,997	0,995	1,000	0,969
MPR	$k_0, \text{min}^{-1} (\times 10^{-7})$	1,479	11,787	6,420	7,797
	$E_A (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	192,223	205,711	223,233	227,537
	Ψ	77,094	28,556	32,642	79,137
	R^2	0,997	0,995	0,999	0,978

Pelo ajuste da Equação de Arrhenius o valor da energia de ativação ficou em torno de $185\text{-}238 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para todos os modelos, o coeficiente de determinação encontrado pelo ajuste da Equação de Arrhenius foi superior ou igual a 0,955 confirmando que as condições experimentais utilizadas foram adequadas e o regime controlador foi o da reação química para as condições de temperatura estudadas.

A Tabela 4-6 apresenta alguns resultados publicados na literatura para os parâmetros cinéticos de gaseificação de biomassa.

Tabela 4-6 – Dados de parâmetros cinéticos de gasificação de biomassas publicados.

Biomassa	Modelo	k_0 (min ⁻¹)	E_a (kJ·mol ⁻¹)	Ψ	Referência
Serragem de Pinus	MH	$9,03 \cdot 10^5$	172	—	Seo et al. (2010)
Serragem de Pinus	MNNR	$3,75 \cdot 10^4$	142	—	Seo et al. (2010)
Serragem de Pinus	MPR	$1,51 \cdot 10^4$	134	4,22	Seo et al. (2010)
Caroço de azeitona	MH	$5,32 \cdot 10^6$	167	—	Fermoso et al. (2008)
Caroço de azeitona	MNNR	$4,26 \cdot 10^6$	167	—	Fermoso et al. (2008)
Caroço de azeitona	MPR	$1,33 \cdot 10^6$	167	39	Fermoso et al. (2008)
Bagaço de maçã	MH	$1,19 \cdot 10^6$	154,8	—	Pacioni (2013)
Bagaço de maçã	MNNR	$9,6 \cdot 10^5$	154,8	—	Pacioni (2013)
Bagaço de maçã	MPR	$1,8 \cdot 10^5$	153,8	101	Pacioni (2013)
Madeira da <i>Picea abies</i>	—	—	221	—	Wang et al. (2013)
Resíduo florestal	—	—	218	—	Wang et al. (2013)

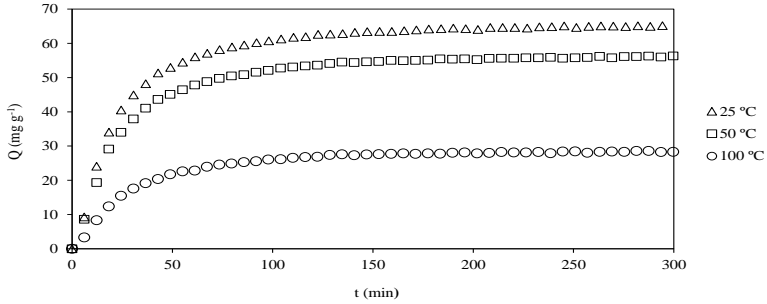
Comparando os resultados dos parâmetros cinéticos encontrados nesse estudo com resultados publicados de gaseificação de biomassas, Tabela 4-6, observou-se a boa concordância dos resultados obtidos no presente estudo.

4.6 ADSORÇÃO DE CO₂

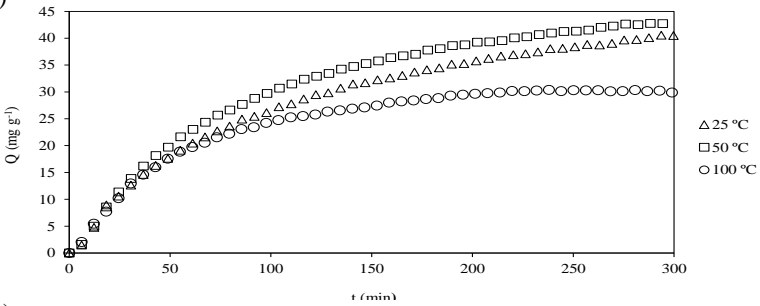
As curvas cinéticas de adsorção de CO₂ sobre as amostras *biochar* VA 700, *biochar* VA 900, *biochar* TM 700 e CA-NORIT nas temperaturas em estudo são apresentadas, na Figura 4-12.

Figura 4-12 – Cinética de adsorção de CO₂ nas temperaturas de 25 °C, 50 °C e 100 °C para as amostras (a) *biochar VA 700*, (b) *biochar VA 900*, (c) *biochar TM 700* e (d) CA-NORIT.

(a)



(b)



(c)

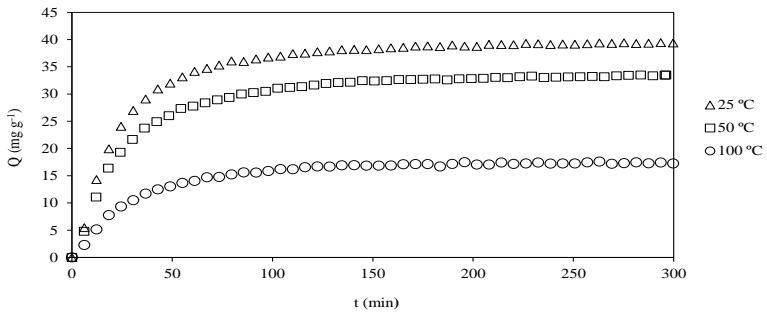
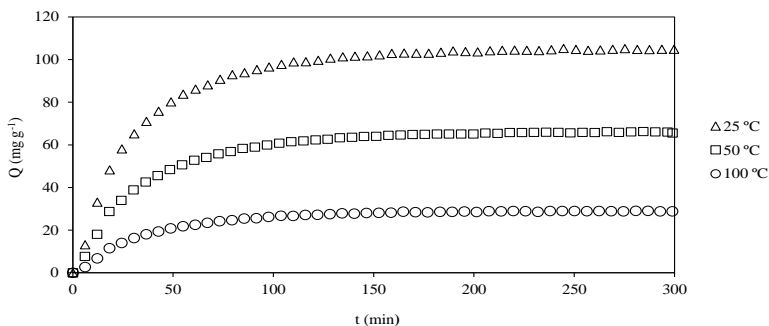


Figura 4-12 – Cinética de adsorção de CO₂ nas temperaturas de 25 °C, 50 °C e 100 °C para as amostras (a) *biochar* VA 700, (b) *biochar* VA 900, (c) *biochar* TM 700 e (d) CA-NORIT. (*continuação*)

(d)



Como observado na Figura 4-12, para a maioria dos adsorventes estudados, com o aumento da temperatura houve a diminuição da capacidade de captura, com exceção do *biochar* VA 900, pois provavelmente o tempo de 300 minutos não foi suficiente para que a capacidade de captura do mesmo atingisse o equilíbrio. Esse comportamento em relação à temperatura sugere um processo exotérmico, ou seja, trata-se de adsorção física. Este resultado foi consistente com estudos anteriores de adsorção de CO₂ em adsorventes à base de carbono (CREAMER; GAO; ZHANG, 2014; HUANG et al., 2015; RASHIDI; YUSUP; HAMEED, 2013). A adsorção no geral foi lenta até atingir o equilíbrio, o que ocorreu a cerca de 100 min de adsorção.

A Tabela 4-7 apresenta a capacidade e os parâmetros cinéticos dos modelos utilizados para ajuste dos dados experimentais de adsorção de CO₂ utilizando as amostras estudadas.

Tabela 4-7 – Capacidade e parâmetros cinéticos da adsorção de CO₂ utilizando as amostras estudadas.

Modelo cinéticos	Biochar VA 700			Biochar VA 900			Biochar TM 700			CA NORIT		
	25 °C	50 °C	100 °C	25 °C	50 °C	100 °C	25 °C	50 °C	100 °C	25 °C	50 °C	100 °C
	65,14 3	56,29 2	28,607	40,097	42,729	30,380	39,403	33,480	17,594	105,244	66,244	29,061
	(q_e)_{exp} (mg/g)											
	2,05E-02	1,84E-02	1,64E-02	1,33E-02	1,53E-02	2,08E-02	1,97E-02	1,78E-02	1,47E-02	2,00E-02	2,06E-02	2,11E-02
PPO	39,07 4	30,30 3	15,648	48,555	56,508	42,207	21,706	18,960	8,697	69,633	50,452	23,875
	R²											
	0,951	0,935	0,941	0,939	0,904	0,938	0,960	0,960	0,881	0,953	0,975	0,956
	(q_e)_{cal} (mg.g⁻¹)											
	69,45 3	60,00 6	31,053	57,011	60,755	38,050	42,189	36,069	19,070	114,967	73,481	32,859
PSO	8,65E-04	9,71E-04	1,42E-03	1,48E-04	1,47E-04	4,28E-04	1,38E-03	1,41E-03	2,29E-03	3,92E-04	5,28E-04	1,00E-03
	R²											
	0,998	0,998	0,996	0,958	0,951	0,989	0,997	0,998	0,997	0,997	0,996	0,992
	β (g.mg⁻¹)											
	8,43E-02	9,62E-02	1,71E-01	8,87E-02	8,20E-02	1,23E-01	1,36E-01	1,53E-01	2,75E-01	4,63E-02	6,96E-02	1,51E-01
ELO	14,30 6	11,44 3	3,719	1,278	1,436	1,459	8,135	5,543	2,189	14,201	7,237	2,634
	R²											
	0,869	0,878	0,903	0,987	0,990	0,985	0,878	0,909	0,918	0,916	0,932	0,934
	k_{ad} (mg.g⁻¹.min^{-1/2})											
	2,718	2,379	1,304	2,519	2,702	1,811	1,700	1,513	0,827	4,926	3,264	1,484
DIP	26,26 5	22,12 6	9,661	0,000	0,480	3,612	15,566	12,125	5,720	35,661	20,133	7,997
	R²											
	0,693	0,704	0,743	0,979	0,964	0,914	0,708	0,748	0,768	0,762	0,789	0,798

Na Tabela 4-7, os adsorventes estudados apresentaram a seguinte ordem em relação à capacidade de captura na temperatura de 25 °C: CA-NORIT>VA700>VA900>TM700>TM900. Na temperatura de 25 °C, o *biochar* TM 900 obteve a capacidade de captura de 11,38 $\text{mg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{g}_{\text{biochar}}^{-1}$, o que foi equivalente a cerca de 10 % da capacidade de captura do CA-NORIT (105,24 $\text{mg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{g}_{\text{CA-NORIT}}^{-1}$). Diante desta comparação, decidiu-se continuar os estudos apenas com os *biochars* de maiores potenciais de captura VA700 (65,14 $\text{mg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{g}_{\text{biochar}}^{-1}$), VA 900 (40,09 $\text{mg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{g}_{\text{biochar}}^{-1}$) e TM 700 (39,48 $\text{mg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{g}_{\text{biochar}}^{-1}$).

Para a temperatura de 100 °C, o *biochar* VA 900 (30,38 $\text{mg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{g}_{\text{biochar}}^{-1}$) foi ligeiramente superior ao CA-NORIT (29,06 $\text{mg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{g}_{\text{CA-NORIT}}^{-1}$), que por sua vez foi levemente maior que o VA 700 (28,60 $\text{mg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{g}_{\text{biochar}}^{-1}$). Por mais que o CA-NORIT possua uma área de superfície específica muito superior em comparação aos *biochars* produzidos, essa característica não possuiu a mesma importância que os grupos funcionais presentes nos *biochars* que ocasionaram uma maior afinidade dos mesmos em relação a adsorção de CO₂. Isto se refere principalmente grupos nitrogenados de natureza básica presentes nos *biochars* possuem maior afinidade com o CO₂ de natureza ácida (ZHANG et al., 2013). Esse comportamento também foi notado na temperatura de 50 °C porém de maneira menos evidente, onde o *biochar* VA 700 (56,29 $\text{mg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{g}_{\text{biochar}}^{-1}$) possuiu um potencial de captura relativamente próximo ao do CA-NORIT (66,24 $\text{mg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{g}_{\text{CA-NORIT}}^{-1}$), enquanto que os outros *biochars* produzidos se distanciaram um pouco mais em relação ao carvão ativado. Nessa temperatura a ordem obtida em relação ao potencial de captura foi igual a obtida a 25 °C, levando-se em conta a exclusão do *biochar* TM 900.

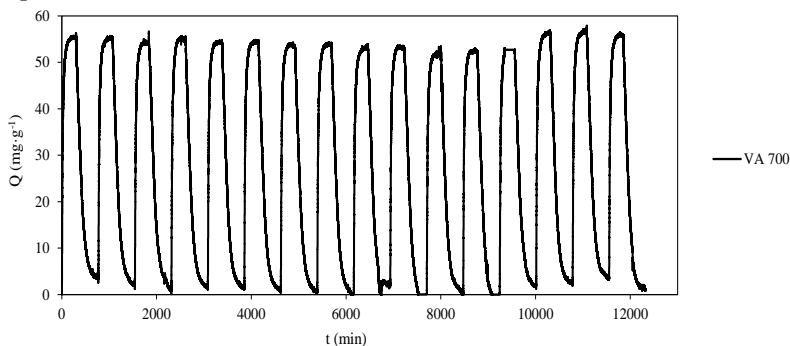
Em relação às biomassas utilizadas, os *biochars* oriundos do VA obtiveram capacidades de captura superiores em comparação aos *biochars* produzidos da TM. Isso pode ser explicado pelo alto teor de cinzas que os mesmos possuem, em torno de 30%, de acordo com a Tabela 4-1. Maior teor de cinzas pode indicar a existência de certos componentes minerais que podem reduzir a capacidade de adsorção (BOONPOKE et al., 2011). E também pelo VA apresentar mais grupos funcionais que a TM que provavelmente favorecem a afinidade com o CO₂.

Os parâmetros cinéticos calculados a partir dos quatro modelos e os valores do coeficiente de determinação também são apresentados na Tabela 4-7. O modelo pseudo primeira ordem não apresentou bons resultados, conforme também verificado por Rashidi, Yusup e Hameed

(2013) e Rashidi et al. (2014) para diferentes tipos de resíduos agroindustriais. Por outro lado, o modelo de pseudo segunda ordem em geral foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais das amostras estudadas, como pode ser observado na Figura 4-14. Com este modelo, foram encontrados coeficientes de determinação superiores a 0,95. Em geral os modelos de Elovich e de difusão intrapartícula também não se ajustaram adequadamente aos dados experimentais de captura de CO_2 das amostras estudadas. Sobre o modelo ELO, a taxa inicial de adsorção (α) diminui com aumento da temperatura enquanto que a constante de dessorção (β) aumenta com o acréscimo da temperatura.

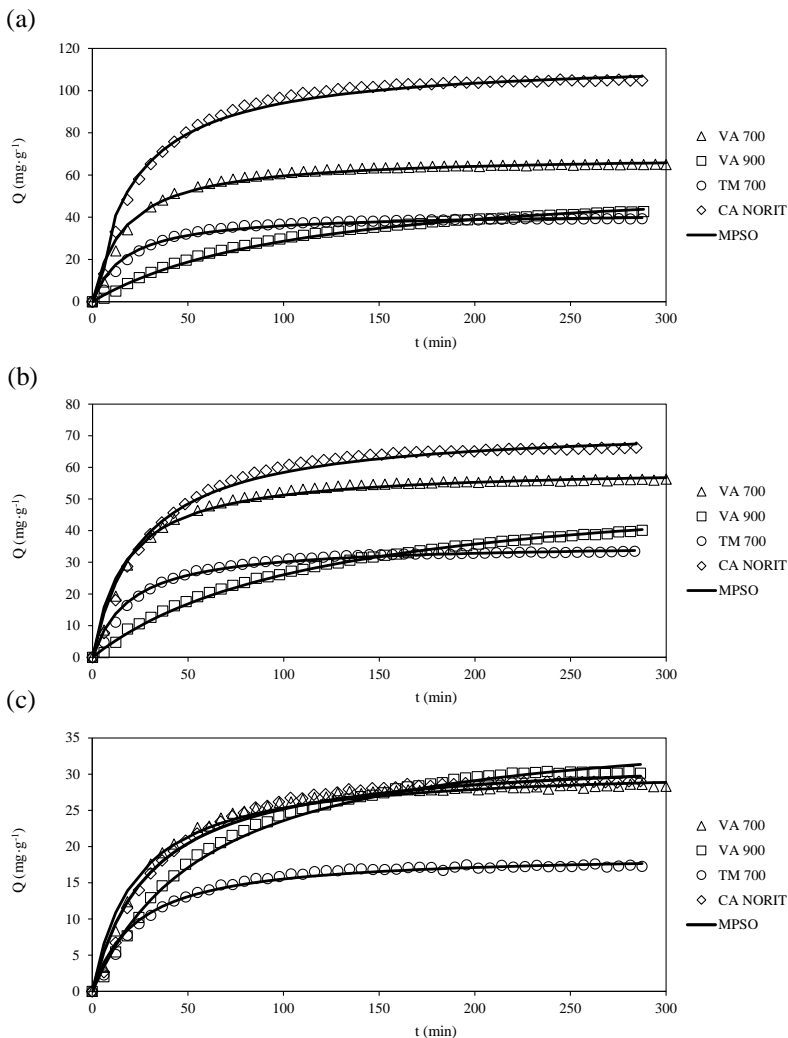
Outra característica muito importante além da capacidade de captura é a capacidade de reutilização do adsorvente. A Figura 4-13 mostra o resultado de 16 ciclos de adsorção/dessorção de CO_2 para o *biochar* VA 700 na temperatura de 50 °C.

Figura 4-13 – Ciclos de adsorção/dessorção de CO_2 para o *biochar* VA 700 na temperatura de 50 °C.



Como pode ser observado, ocorreu apenas um ligeiro desvio na capacidade de adsorção de CO_2 ao longo dos ciclos de adsorção, indicando que o adsorvente pode ser utilizado repetidamente. Esse comportamento corrobora que o processo é totalmente reversível e a regeneração completa pode ser obtida pela troca de atmosfera ocorrendo a dessorção do CO_2 .

Figura 4-14 – Ajuste do modelo de pseudo segunda ordem (PSO) aos dados experimentais de adsorção de CO_2 para as amostras *biochar* VA 700, *biochar* VA 900, *biochar* TM 700 e CA-NORIT nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 50 °C e (c) 100 °C.



Os parâmetros cinéticos calculados para o modelo de pseudo segunda ordem por meio da Equação de Arrhenius são mostrados na Tabela 4-8.

Tabela 4-8 – Parâmetros cinéticos e coeficiente de determinação obtidos pela Equação de Arrhenius para as amostras em estudo.

Parâmetros	<i>Biochar</i> VA 700	<i>Biochar</i> VA 900	<i>Biochar</i> TM 700	CA-NORIT
k_0 (min ⁻¹)	1,04E-02	3,40E-02	1,83E-02	4,22E-02
E_A (kJ·mol ⁻¹)	6,238	13,889	6,576	11,652
R^2	0,972	0,852	0,883	0,994

Pelo ajuste da Equação de Arrhenius o valor da energia de ativação para adsorção de CO₂ ficou em torno de 6,576-13,925 kJ·mol⁻¹. Nos estudos realizados por Huang et al. (2015) e Rashidi, Yusup e Hameed (2013) são observadas similaridades para o referido parâmetro. Valores abaixo de 40 kJ·mol⁻¹ sugerem que a adsorção é física (AL-GHOUTI et al., 2005; NOLLET et al., 2003).

As capacidades de captura encontradas são comparáveis aos dados de literatura para materiais similares, particularmente adsorventes a base de carbono, conforme apresentado na Tabela 4-9. Vale destacar que as duas biomassas utilizadas neste trabalho foram resíduos agroindustriais, logo sua valorização é de grande interesse.

Nos estudos de Huang et al. (2015), por meio da pirólise de palha de arroz em micro-ondas, os autores conseguiram atingir a emissão zero de CO₂, ou seja, a capacidade de adsorção de CO₂ do *biochar* sintetizado foi maior que a quantidade de CO₂ gerada nos gases da pirólise. De posse do balanço de massa do processo da pirólise das biomassas aqui estudadas e do potencial de captura de cada *biochar* produzido (Figura 4-15) constatou-se que, no procedimento utilizado nesse estudo, a quantidade de captura de CO₂ dos *biochars* estudados não seriam suficientes para eliminar a quantidade de CO₂ gerada nos gases da pirólise das biomassas não atingindo assim o índice de emissão zero de CO₂.

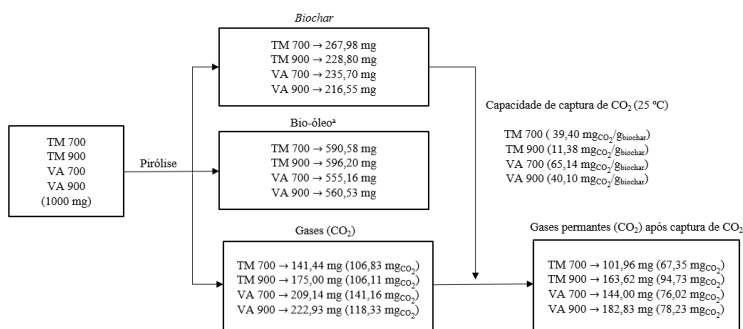
Tabela 4-9 – Dados da capacidade de adsorção de CO₂ em adsorventes carbonáceos encontrados na literatura.

Adsorvente/precursor	(q _e) _{exp} (mg·g ⁻¹) ^a	Modelo Cinético	Referência
CA ^b /casca do coco	78,77	PSO	Rashidi, Yusup e Hameed (2013)
CA/caroços de azeitonas	132,03	—	González et al. (2013)
CA/cascas de amêndoa	118,83	—	González et al. (2013)
Biochar/bagaço de cana	64,00	PSO	Creamer, Gao e Zhang (2014)
Biochar/madeira de nogueira	53,00	PSO	Creamer, Gao e Zhang (2014)
Biochar/palha de arroz	77,00	PSO	Huang et al. (2015)
CA/casca de palma	48,00	—	Shafeeyan et al. (2011)
Biochar/VA 700	65,14	PSO	Presente estudo
CA-NORIT	105,24	PSO	Presente estudo
CA/antracito	58,00	—	Maroto-Valer, Tang e Zhang (2005)
CA/bagaço	76,89	—	Boonpoke et al. (2011)

^a temperatura na faixa de 25-30 °C.

^b CA= carvão ativado.

Figura 4-15 – Balanço de massa da pirólise para todos os *biochars* produzidos.



* obtido por diferença

Constatou-se com base nos resultados das Tabela 4-1 e 4-7 que a área de superfície específica do carvão ativado utilizado como padrão foi muito alta em relação as áreas superficiais dos *biochars* produzidos, porém os grupos funcionais presentes nos mesmos tiveram papel importante na adsorção de CO₂.

Nas temperaturas de 25 e 50 °C as capacidades de captura de CO₂ para os *biochars* produzidos foram inferiores a capacidade do carvão ativado comercial, porém o método utilizado merece destaque pois possibilitou o aproveitamento de biomassas residuais; sendo o tempo de pirólise de apenas nove minutos, é possível consumir menos energia a um custo menor. Além disso, os *biochars* deste estudo podem ser melhorados por ativação, impregnação ou outro método.

Outro aspecto importante é o custo benefício do carvão ativado comparado com o do *biochar*, sabendo que o custo estimado para o *biochar* é de US\$ 246 por tonelada enquanto que o do carvão ativado é de US\$ 1500 por tonelada (AHMAD et al., 2012). O potencial de captura de CO₂ na temperatura de 25 °C para o biochar que adsorveu mais (VA 700) foi de 65,14 mg·g_{biochar}⁻¹ e o do CA-NORIT foi de 105,244 mg·g_{CA-NORIT}⁻¹, a partir desse valores uma estimativa para o custo benefício de cada um seria de US\$ 1,60 por 100 mg de CO₂ capturado para o *biochar* VA 700 enquanto que para o CA-NORIT seria de US\$ 15,78 por 100 mg de CO₂ capturado, ou seja, um valor 10 vezes maior que o do *biochar*. Logo a produção de *biochars* visando a adsorção de CO₂ seria vantajoso em relação ao carvão ativado.

5 CONCLUSÕES

As amostras estudadas apresentaram poder calorífico comparável a alguns combustíveis fósseis e de outras biomassas indicando potencialidade para serem aproveitadas por meio de processos de conversão térmica para produção de energia.

Os gases não condensáveis produzidos durante a pirólise foram o H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Em relação às duas biomassas, o bagaço das vagens de algaroba produziu maior quantidade de gases combustíveis do que a torta de mamona. Nos bio-óleos obtidos foram identificados aproximadamente de 180 compostos orgânicos, sendo mais da metade compostos oxigenados. Esses produtos poderiam ser utilizados como combustíveis para geração de calor na própria pirólise visando a produção de *biochar*.

Entre os *biochars* produzidos, os oriundos do bagaço das vagens de algaroba foram mais reativos que os *biochars* produzidos da torta de mamona. Em relação aos modelos cinéticos estudados, obteve-se a seguinte ordem de adequação: modelo de poros randômicos > modelo do núcleo não reagido > modelo homogêneo. Pelo ajuste da Equação de Arrhenius, os valores para energia de ativação referentes a gaseificação dos *biochars* com CO_2 ficaram em torno de 185-238 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, evidenciando que a gaseificação é uma alternativa para a aplicação desses *biochars*.

Em relação à capacidade de captura de CO_2 na temperatura de 25 °C o carvão ativado adsorveu maior quantidade de CO_2 que os *biochars* do bagaço das vagens de algaroba, que por sua vez capturou mais CO_2 do que os *biochars* da torta de mamona. Porém seria vantajoso a utilização do *biochar* em relação ao carvão ativado já que o mesmo possui um melhor custo benefício. O modelo de pseudo segunda se ajustou bem aos dados cinéticos das amostras, com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,95. Todos os resultados experimentais sugeriram que o processo de adsorção é físico.

Os resultados encontrados só corroboraram com o fato de que a pirólise é uma excelente via de aproveitamento energético de resíduos agroindustriais, agregando valor a esses resíduos e sendo uma forma de disposição final dos mesmos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Melhoramento (*upgrade*) do bio-óleo visando sua utilização como combustível líquido ou matéria-prima química para extração de produtos químicos de alto valor agregado.
- Modificação química da superfície dos *biochars* produzidos para inclusão de grupos básicos nitrogenados visando o aumento da quantidade adsorvida;
- Caracterização dos *biochars* em termos da composição das cinzas, para estudar a influência da matéria inorgânica na reação de gaseificação.
- Quantificação do gás de síntese produzido durante a gaseificação em CO₂ ou de outro agente gaseificante, como H₂O, dos *biochars* produzidos.

7 REFERÊNCIAS

- ABDALLA, A. L. et al. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.37, suplemento especial p. 260–268, 2008.
- ADMASU, D. Invasive plants and food security: the case of *Prosopis juliflora* in the Afar region of Ethiopia. **FARM-Africa**, IUCN, n. December, p. 1–13, 2008.
- AHMAD, M. et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 536–544, 2012.
- AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–23, 2014.
- AL-GHOUTI, M. et al. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 6–13, 2005.
- ALVAREZ, J. et al. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v. 128, p. 162–169, 2014.
- ANP – Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (barris equivalentes de petróleo). Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?dw=8739>>. Acesso em: Maio, 2016.
- ARVIDSSON, M.; MORANDIN, M.; HARVEY, S. Biomass gasification-based syngas production for a conventional oxo synthesis plant - Greenhouse gas emission balances and economic evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 99, p. 192–205, 2015.
- ASADULLAH, M. et al. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, p. 7935–7943, 2010.
- ASSIS, T. S. et al. Intoxicações por plantas em ruminantes e equídeos no sertão paraibano. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 29, n. 11, p. 919–924, 2009.

BAI, X. et al. Formation of phenolic oligomers during fast pyrolysis of lignin. **Fuel**, v. 128, p. 170–179, 2014.

BATISTELLA, L. **Avaliação das emissões gasosas geradas na combustão de lodo de esgoto sanitário em combustor de leito móvel**. 162 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

BERA, T. et al. Biochar and manure effluent effects on soil biochemical properties under corn production. v. 107, p. 360–367, 2016.

BERTERO, M.; DE LA PUENTE, G.; SEDRAN, U. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. **Fuel**, v. 95, p. 263–271, 2012.

BHOI, P. R. et al. Performance evaluation of open core gasifier on multi-fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 6, p. 575–579, 2006.

BIGNAL, K. L.; LANGRIDGE, S.; ZHOU, J. L. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons, carbon monoxide and particulate matter from biomass combustion in a wood-fired boiler under varying boiler conditions. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 39, p. 8863–8871, 2008.

BITTANTE, A. M. Q. B. et al. Properties of Biodegradable Films Made with Proteins Extracted from Castor Bean (*Ricinus communis*) Cake: Effect of Protein Extraction pH. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 751–756, 2014.

BOONPOKE, A. et al. Synthesis of activated carbon and MCM-41 from bagasse and rice husk and their carbon dioxide adsorption capacity. **Journal of Sustainable & Environment**, v. 2, p. 77–81, 2011.

BORK, J.A. **Caracterização e avaliação das emissões dos uso de lodo sanitário seco como combustível em combustor ciclônico**. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

BOURAOUI, Z. et al. Thermogravimetric study on the influence of structural, textural and chemical properties of biomass chars on CO₂

gasification reactivity. **Energy**, v. 88, p. 703–710, 2015.

BRIDGWATER, A. V. Biomass for energy. **Journal of the Science Food and Agriculture**, v. 86, p. 1755-1768, 2006.

CÂMARA, A. C. L. et al. Intoxicação espontânea por vagens de *Prosopis juliflora* (Leg. Mimosoideae) em bovinos em Pernambuco. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 29. n. 3, p. 233-240, 2009.

CANGEMI, MJ; SANTOS, AM; NETO, S. A Revolução Verde da Mamona. **Química Nova na Escola**, v. 32, n. 1, p. 3–8, 2010.

CAO, L. et al. Thermogravimetric characteristics and kinetics analysis of oil cake and torrefied biomass blends. **Fuel**, v. 175, p. 129–136, jul. 2016a.

CAO, X.; HARRIS, W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5222–5228, 2010.

CAO, Y. et al. Wheat straw biochar amendments on the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 130, p. 248–255, 2016b.

CETIN, E. et al. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. **Fuel**, v. 83, n. 16, p. 2139–2150, 2004.

CHEN, G. L. et al. A study of thermal pyrolysis for castor meal using the Taguchi method. **Energy**, v. 71, p. 62–70, 2014.

CHEN, T.; DENG, C.; LIU, R. Effect of selective condensation on the characterization of bio-oil from pine sawdust fast pyrolysis using a fluidized-bed reactor. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 12, p. 6616–6623, 2010.

CHEN, T.; LIU, R.; SCOTT, N. R. Characterization of energy carriers obtained from the pyrolysis of white ash, switchgrass and corn stover - Biochar, syngas and bio-oil. **Fuel Processing Technology**, v. 142, p. 124–134, 2016.

COLAZZO, G. **Gaseificação de Carvões Nacionais com Vapor de Água Visando a Produção Aumentada de Gás de Síntese**. 149 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira: Grãos**. 2016. v. 7, **Safra 2015/16 - Sétimo levantamento**, Brasília, p. 1-158, abril 2016. Disponível em:<<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: Maio, 2016.

CONSUEGRA, A. D. S. A. **Cinética da gaseificação do bagaço de laranja e serragem de madeira com CO₂**. 143 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CREAMER, A. E.; GAO, B.; ZHANG, M. Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood. **Chemical Engineering Journal**, v. 249, p. 174–179, 2014.

DA SILVA, L. A. et al. Cinética da secagem de grãos de algaroba. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.14, n. Especial, p. 535-542, 2012.

DE CASTRO, A. M.; CASTILHO, L. DOS R.; FREIRE, D. M. G. Characterization of babassu, canola, castor seed and sunflower residual cakes for use as raw materials for fermentation processes. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 140–148, 2016.

DE GUSMÃO, R. P. et al. Particle size, morphological, rheological, physicochemical characterization and designation of minerals in mesquite flour (*Prosopis juliflora*). **Journal of Cereal Science**, v. 69, p. 119–124, 2016.

DE SENA, R. F. et al. Determination of inorganic and organic priority pollutants in biosolids from meat processing industry. **Waste Management**, v. 29, n. 9, p. 2574–2581, 2009.

DEVI, P.; SAROHA, A. K. Effect of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons toxicity and sorption behaviour of biochars prepared by pyrolysis of paper mill effluent treatment plant sludge. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 312–320, 2015.

DI DOMENICO, M. **Gaseificação de Carvão Mineral Brasileiro na Presença de Ortossilicato de Lítio Visando a Produção Aumentada de Hidrogênio**. 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

DOUMER, M. E. et al. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 434–443, 2015.

DUPONT, C. et al. Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: Influence of inorganic elements. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 20, p. 9743–9748, 2011.

EDREIS, E. M. A.; YAO, H. Kinetic thermal behaviour and evaluation of physical structure of sugar cane bagasse char during non-isothermal steam gasification. n. x x, p. 1–10, 2016.

EFFENDI, A.; GERHAUSER, H.; BRIDGWATER, A. V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 8, p. 2092–2116, 2008.

ELLO, A. S. et al. Coconut shell-based microporous carbons for CO₂ capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 280–283, 2013.

FAGBEMI, L.; KHEZAMI, L.; CAPART, R. Pyrolysis products from different biomasses. **Applied Energy**, v. 69, n. 4, p. 293–306, 2001.

FAOSTAT – Base de dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura. Disponível em <<http://faostat.fao.org/>>. Acesso em: Maio, 2016.

FERMOSO, J. et al. Kinetic models comparison for steam gasification of different nature fuel chars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 3, p. 779–786, 2008.

FLORIANI, S.L. **Potencial de resíduos sólidos industriais como fonte de energia e avaliação das emissões gasosas em combustor em escala**

piloto. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

FLORIANI, S. L. et al. Potential of Industrial Solid Wastes as Energy Sources and Gaseous Emissions Evaluation in a Pilot Scale Burner (ES2008-54355). **Journal of Energy Resources Technology**, v. 132, n. 1, p. 011003, 2010.

FU, P. et al. Evolution of char structure during steam gasification of the chars produced from rapid pyrolysis of rice husk. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 691–697, 2012.

GAYUBO, A. G. et al. Hydrothermal stability of HZSM-5 catalysts modified with Ni for the transformation of bioethanol into hydrocarbons. **Fuel**, v. 89, n. 11, p. 3365–3372, 2010.

GERENTE, C. et al. Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption-Mechanisms and Models Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 41–127, 2007.

GHANI, W. A. W. A. K. et al. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 18–24, 2013.

GIL-LALAGUNA, N. et al. Air-steam gasification of char derived from sewage sludge pyrolysis. Comparison with the gasification of sewage sludge. **Fuel**, v. 129, p. 147–155, 2014.

GLĄB, T. et al. Effect of biochar application on soil hydrological properties and physical quality of sandy soil. **Geoderma**, v. 281, p. 11–20, 2016.

GOKILA, B.; BASKAR, K. Characterization of *Prosopis Juliflora.L* biochar and its influence of soil fertility on maize in alfisols. **International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences**, v. 5, n. 1, p. 123-127, 2015.

GOLLAKOTA, A. R. K. et al. A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p.

1543–1568, 2016.

GOMES, R. A.; MIRANDA, R. D. S. Dinâmicas institucionais e interações sociais: os efeitos não planejados da modernização da agricultura no Brasil e na França. **Interações**, v. 17, n. 1, p. 134-144, 2016.

GONZÁLEZ, A. S. et al. Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 456–465, 2013.

GOPAL, N. et al. Adsorption studies of a direct dye using polyaniline coated activated carbon prepared from *Prosopis juliflora*. **Journal of Water Process Engineering**, v. 2, p. 87–95, 2014.

GUPTA, R.; SHARMA, K. K.; KUHAD, R. C. Separate hydrolysis and fermentation (SHF) of *Prosopis juliflora*, a woody substrate, for the production of cellulosic ethanol by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pichia stipitis*-NCIM 3498. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1214–1220, 2009.

HAN, Y. et al. Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties. **Journal of Environmental Management**, v. 118, p. 196–204, 2013.

HAO, W. et al. Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO₂. **Applied Energy**, v. 112, p. 526–532, 2013.

HEIDENREICH, S.; FOSCOLO, P. U. New concepts in biomass gasification. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 46, p. 72–95, 2015.

HINDI, S. S. Z. Contribution of Parent Wood to the Final Properties of the Carbonaceous Skeleton via Pyrolysis. **International Journal of Science and Engineering Investigations**, v. 1, n. 8, p. 9–12, 2012.

HUANG, Y. et al. Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 5, p. 568–572, 2009.

HUANG, Y. F. et al. Microwave pyrolysis of rice straw to produce biochar as an adsorbent for CO₂ capture. **Energy**, v. 84, p. 75–82, 2015.

JIANG, X.; ELLIS, N. Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: Thermal stability. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2699–2706, 2010.

KACPRZAK, A. et al. The effect of fuel type on the performance of a direct carbon fuel cell with molten alkaline electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 255, p. 179–186, 2014.

KAILAPPAN, R.; GOTHANDAPANI, L.; VISWANATHAN, R. Production of activated carbon from prosopis (*Prosopis juliflora*). v. 75, p. 241–243, 2000.

KALBANDE, S. R.; DESHMUKH, M. M.; WAKUDKAR, H. M. Evaluation of Gasifier Based Power Generation System Using Different Woody Biomass. v. 5, n. 11, p. 82–88, 2010.

KEARNS, J. P. et al. 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data. **Water Research**, v. 62, p. 29–28, 2014.

KOOKANA, R. S. et al. **Biochar application to soil. agronomic and environmental benefits and unintended consequences**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2011. v. 112.

LACERDA, R. S. et al. Castor Bean (*Ricinus communis*) Cake Protein Extraction by Alkaline Solubilization : Definition of Process Parameters. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 775–780, 2014.

LANGUER, M. **Estudo da produção de bio-óleo a partir da pirólise de lodos sanitários**. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

LEE, J. W. et al. Characterization of Biochars Produced from Cornstovers for Soil Amendment. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 20, p. 7970–7974, 15 out. 2010.

LIMA, R. L. S. et al. Blends of castor meal and castor husks for optimized use as organic fertilizer. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 364–368, 2011.

LIU, Z. et al. Combustion characteristics of bamboo-biochars. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 94–99, 2014.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D. et al. Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: Kinetic and evolved gas analyses. **Energy**, v. 71, p. 456–467, 2014.

LU, Q.; LI, W. Z.; ZHU, X. F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 5, p. 1376–1383, 2009.

MA, Z. et al. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 251–259, 2015.

MAGRIOTIS, Z. M. et al. Castor bean (*Ricinus communis L.*) presscake from biodiesel production: An efficient low cost adsorbent for removal of textile dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1731–1740, 2014.

MAKISHI, G. L. A. et al. Films based on castor bean (*Ricinus communis L.*) proteins crosslinked with glutaraldehyde and glyoxal. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 375–382, 2013.

MAROTO-VALER, M. M.; TANG, Z.; ZHANG, Y. CO₂ capture by activated and impregnated anthracites. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 14-15, p. 1487–1502, 2005.

MELO, W. C. et al. Produção de etanol a partir de torta de mamona (*Ricinus communis L.*) e avaliação da letalidade da torta hidrolisada para camundongos. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1104-1106, 2008.

METE, F. Z. et al. Synergistic Effects of Biochar and NPK Fertilizer on Soybean Yield in an Alkaline Soil. **Pedosphere**, v. 25, n. 5, p. 713–719, 2015.

MIN, F. et al. An experimental investigation into the gasification

reactivity and structure of agricultural waste chars. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 1, p. 250–257, 2011.

MMA – Ministério do Meio Ambiente: Espécies Exóticas Invasoras. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/biodiversidade/biosseguranca/especies-exoticas-invasoras>>. Acesso em: Maio, 2016.

MME – Ministério de Minas e Energia. Resenha Energética Brasileira: Exercício de 2014. Junho, 2015.

MOHAMED, B. A. et al. Engineered biochar from microwave-assisted catalytic pyrolysis of switchgrass for increasing water-holding capacity and fertility of sandy soil. **Science of The Total Environment**, v. 566–567, p. 387–397, 2016.

MOLNÁR, M. et al. Acidic sandy soil improvement with biochar - A microcosm study. **Science of the Total Environment**, v. 564, p. 855–865, 2015.

MUNIZ, M. B. Processamento das vagens de algaroba (*Prosopis juliflora*) para produção de bioprodutos. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos/CCT/UFMG), 2009.

NAIK, S. et al. Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. **Renewable Energy**, v. 35, n. 8, p. 1624–1631, 2010.

NETO, A. S.; OLIVEIRA, S.; VALENÇA, L. Leguminosas adaptadas como alternativa alimentar para ovinos no semiárido – revisão. v. 1171, p. 191–200, 2015.

NETO, D. V. **Estudo da pirólise de lodo sanitário, visando sua valorização energética**. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

NEVES, D. et al. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 5, p. 611–630, 2011.

NINGBO, G. et al. Continuous pyrolysis of pine sawdust at different pyrolysis temperatures and solid residence times. **Journal of Analytical**

and **Applied Pyrolysis**, v. 114, p. 155–162, 2015.

NOLLET, H. et al. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. **Chemosphere**, v. 53, n. 6, p. 655–665, 2003.

OKUMURA, Y.; HANAOKA, T.; SAKANISHI, K. Effect of pyrolysis conditions on gasification reactivity of woody biomass-derived char. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 32 II, n. 2, p. 2013–2020, 2009.

OLIVEIRA, T. G. et al. Cellulose fiber reinforced biodegradable films based on proteins extracted from castor bean (*Ricinus communis L.*) cake. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 355–363, 2015.

ORFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model. **Fuel**, v. 78, n. 3, p. 349–358, 1999.

PACIONI, T.R. **Gaseificação de Biochars de bagaço de maçã e de borra de café com CO₂: estudo cinético**. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

PANWAR, N. L.; SALVI, B. L.; REDDY, V. S. Performance evaluation of producer gas burner for industrial application. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1373–1377, 2011.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487–494, 2005.

PLAZA, M. G. et al. Production of microporous biochars by single-step oxidation: Effect of activation conditions on CO₂ capture. **Applied Energy**, v. 114, p. 551–562, 2014.

PORTUGAL-PEREIRA, J. et al. Agricultural and agro-industrial residues-to-energy: Techno-economic and environmental assessment in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, n. April, p. 521–533, 2015.

PRZEPIÓRSKI, J.; SKRODZEWICZ, M.; MORAWSKI, A. W. High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of

CO₂ adsorption. **Applied Surface Science**, v. 225, n. 1-4, p. 235–242, 2004.

RASHIDI, N. A. et al. Experimental and modelling studies of carbon dioxide adsorption by porous biomass derived activated carbon. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, n. 7, p. 1353–1361, 2014.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S.; HAMEED, B. H. Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon. **Energy**, v. 61, p. 440–446, 2013.

REMIRO, A. et al. Operating conditions for attenuating Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst deactivation in the steam reforming of bio-oil aqueous fraction. **Fuel Processing Technology**, v. 115, p. 222–232, 2013.

RIET-CORREA, F. et al. Utilização de vagens de *Prosopis juliflora* na alimentação de ovinos e caprinos. *Pesquisa Veterinária Brasileira*, v. 32, n. 10, p. 987-989, 2012.

ROBERTS, K. G. et al. Life Cycle Assessment of Biochar Systems: Estimating the Energetic, Economic, and Climate Change Potential. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 2, p. 827–833, 15 jan. 2010.

SABER, M.; NAKHSHINIEV, B.; YOSHIKAWA, K. A review of production and upgrading of algal bio-oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 918–930, 2016.

SAIDUR, R. et al. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262–2289, 2011.

SANTOS, N. A. V et al. Kinetic study of pyrolysis of castor beans (*Ricinus communis L.*) presscake: An alternative use for solid waste arising from the biodiesel production. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 4, p. 2351–2357, 2015.

SARAVANAKUMAR, S. S. et al. Characterization of a novel natural cellulosic fiber from *Prosopis juliflora* bark. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1928–1933, 2013.

SCOTT, R. L. et al. Ecohydrological impacts of woody-plant encroachment: Seasonal patterns of water and carbon dioxide exchange within a semiarid riparian environment. **Global Change Biology**, v. 12, n. 2, p. 311–324, 2006.

SENNECA, O. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 1, p. 87–97, 2007.

SEO, D. K. et al. Gasification reactivity of biomass chars with CO₂. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 12, p. 1946–1953, 2010.

SHAFEEYAN, M. S. et al. Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: Effect of pre-oxidation. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 3936–3942, 2011.

SHANG, G. et al. Kinetics and mechanisms of hydrogen sulfide adsorption by biochars. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 495–499, 2013.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081–1096, 2015.

SHIMADZU. **Shimadzu Thermal Analysis Instruments**. Disponível em:
<<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/thermal/catalogos/dtg-60.pdf>>. Acesso em: 01 agosto de 2016.

SILVA, C. G. et al. Extração e fermentação do caldo de algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC) para obtenção de aguardente. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 5, n. 1, p. 51-56, 2003.

SILVA, D. M. et al. Plantas tóxicas para ruminantes e equídeos no Seridó Ocidental e Oriental do Rio Grande do Norte. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 26, n. 4, p. 223-236, 2006.

SILVA FILHO, V. F. **Avaliação dos gases formados no processo de pirólise e pós-combustão de resíduo sólido urbano e cavaco de**

madeira. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

SILVA, R. V. S. et al. The analytical characterization of castor seed cake pyrolysis bio-oils by using comprehensive GC coupled to time of flight mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 152–159, 2014.

SINGH, A.; NIGAM, P. S.; MURPHY, J. D. Renewable fuels from algae: An answer to debatable land based fuels. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 10–16, 2011.

SONG, T. et al. Effect of micropore and mesopore structure on CO₂ adsorption by activated carbons from biomass. **Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials**, v. 30, n. 2, p. 156–166, 2015.

SURIAPPARAO, D. V.; PRADEEP, N.; VINU, R. Bio-oil production from *Prosopis juliflora* via microwave pyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 4, p. 2571–2581, 2015.

TABOSA, I. M. et al. Neuronal vacuolation of the trigeminal nuclei in goats caused by ingestion of *Prosopis juliflora* pods (Mesquite beans). **Veterinary and human toxicology**, v. 42, n. 3, p. 155-158, 2000.

TABOSA, I. M. et al. Neurohistologic and ultrastructural lesions in cattle experimentally intoxicated with the plant *Prosopis juliflora*. **Veterinary pathology**, v. 43, n. 2006, p. 695–701, 2006.

TANGSATHITKULCHAI, C.; JUNPIROM, S.; KATESA, J. Comparison of kinetic models for CO₂ gasification of coconut-shell chars: Carbonization temperature effects on char reactivity and porous properties of produced activated carbons. **Engineering Journal**, v. 17, n. 1, p. 13–28, 2013.

VALLE, B. et al. Hydrothermally stable HZSM-5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1-2, p. 318–327, 2010.

VALLE, B. et al. Catalysts of Ni/ α -Al₂O₃ and Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ for hydrogen production by steam reforming of bio-oil aqueous fraction with pyrolytic lignin retention. **International Journal of Hydrogen**

Energy, v. 38, n. 3, p. 1307–1318, 2013.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913–933, 2010.

VIRMOND, E. et al. Combustion of Apple Juice Wastes in a Cyclone Combustor for Thermal Energy Generation (ES2009-90152). **Journal of Energy Resources Technology**, v. 132, n. 4, p. 041401, 2010.

VIRMOND, E. **Utilização de resíduos agroindustriais como fonte alternativa de energia**. 265 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

VITHANAGE, M. et al. Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks. **Chemosphere**, v. 150, p. 781–789, 2016.

WANG, L. et al. CO₂ gasification of chars prepared from wood and forest residue: A kinetic study. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 10, p. 6098–6107, 2013a.

WANG, S. et al. Compositional analysis of bio-oil derived from pyrolysis of seaweed. **Energy Conversion and Management**, v. 68, p. 273–280, 2013b.

WATANABE, H. et al. Characterization of oil-extracted residue biomass of *Botryococcus braunii* as a biofuel feedstock and its pyrolytic behavior. **Applied Energy**, v. 132, p. 475–484, 2014.

WU, C.; WILLIAMS, P. T. Pyrolysis-gasification of plastics, mixed plastics and real-world plastic waste with and without Ni-Mg-Al catalyst. **Fuel**, v. 89, n. 10, p. 3022–3032, 2010.

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4406–4414, 2012.

XU, Y. et al. Upgrading of liquid fuel from the vacuum pyrolysis of biomass over the Mo-Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 8, p. 1030–1036, 2009.

YAO, Y. et al. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 501–507, 2011.

ZHANG, C. et al. CO₂ capture with activated carbon grafted by nitrogenous functional groups. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 8, p. 4818–4823, 2013.

ZHANG, Q. et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 1, p. 87–92, 2007.

ZHANG, Y. et al. Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars. **Fuel**, v. 87, n. 4-5, p. 475–481, 2008.

ZHU, L. et al. Biochar of corn stover: Microwave-assisted pyrolysis condition induced changes in surface functional groups and characteristics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 115, p. 149–156, 2015a.

ZHU, M. et al. An Experimental Investigation into the Ignition and Combustion Characteristics of Single Droplets of Biochar Slurry Fuels. **Energy Procedia**, v. 75, p. 180–185, 2015b.

ZHU, X. L. et al. Activated carbon produced from paulownia sawdust for high-performance CO₂ sorbents. **Chinese Chemical Letters**, v. 25, n. 6, p. 929–932, 2014.

ZIMMERMANN, H.; HOFMANN, J.; WITT, A. A South African Perspective on *prosopeis*. **Biocontrol News and Information**, v. 27, p. 6-9, 2006.