

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**TERMOCONVERSÃO DA FIBRA DO DENDÊ (*Elaeis* sp.)
EMPREGANDO ETANOL SUPERCRÍTICO**

Autora: Aline Leite Pereira Costa de Oliveira

Orientadores: Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.

Prof. Elton Franceschi, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2012

TERMOCONVERSÃO DA FIBRA DO DENDÊ (*Elaeis* sp.) EMPREGANDO ETANOL
SUPERCRÍTICO

Aline Leite Pereira Costa de Oliveira

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Cláudio Dariva, D.Sc.

Elton Franceschi, D. Sc.

Denise Santos Ruzene, Dr.

Papa Matar Ndiaye, D. Sc..

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2012

048t Oliveira, Aline Leite Pereira Costa de
Termoconversão da fibra de dendê (*Elaeis* sp.) empregando
etanol supercrítico./ Aline Leite Pereira Costa de Oliveira;
Orientadores: Cláudio Dariva, Elton Franceschi - Aracaju: 2012.

126 p.: il.

Inclui bibliografias: f. 86-91

Dissertação (Mestrado Engenharia de Processos). –
Universidade Tiradentes, 2012.

1. Bio-óleo. 2. Fibra de dendê. 3. Etanol supercrítico. 4.
Termoconversão. 5. Engenharia de processos. 6. Recursos
energéticos. I. Dariva, Cláudio (orient.). II. Franceschi, Elton
(orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 620.91
662.756.3

Dedico a mainha e a painho em retribuição a toda dedicação em minha educação e formação. À minha filha para que essa minha conquista sirva como uma pequena meta em sua vida. E ao meu grande marido por todo apoio e carinho.

Agradecimentos

Devo agradecer muito ao meu Orientador Dariva, que pelo exemplo de professor que é, sem que ele mesmo nunca soubesse, me deu coragem para continuar quando algumas vezes pensei em desistir do grande desafio que foi para mim, Bióloga, descobrir o mundo da Engenharia. Pois, vi naquele professor, desde a primeira aula, a figura de um verdadeiro Mestre, que por maior ou menor que fosse minha dificuldade compartilharia comigo do seu grande saber.

Muito obriga Elton, por toda paciência gasta e todo o conhecimento que me foi dado todas as vezes que bati na porta de sua sala ou te parei no corredor com minhas intermináveis dúvidas. Desculpa qualquer incômodo...

Agradeço ao Rafael por dividir comigo momentos de tensão na frente de nossa unidade e por toda ajuda no desenvolvimento da pesquisa;

À professora Lisiane pelos ensinamentos cromatográficos;

Agradeço à pequena, grande Juciara, por todas as birras, pelos ensinamentos e pela sincera amizade;

Aos amigos Dheiver e Fábio que tanto me socorreram no difícil entendimento da matemática;

Ao casal Juliana e Gustavo por formular frases comigo, apertar e folgar meu reator, por tantas dúvidas tiradas, pela nova amizade construída;

Ao amigo Bruno, companheiro da “bancada da morte” (assim chamamos carinhosamente o espaço mais “seguro” do laboratório, nossas unidades), por todas as gargalhadas e reflexões.

À grande Ana Luíza, por ajudas diversas e momentos de descontração;

À Carolina, Anderson, César e Alexander que me ajudaram em vários momentos;

Ao meu “primo” Wilson, por todas as vezes que me repreendeu quando descumpri as regras do laboratório;

Agradeço ao CNPq, CAPES e a FAPITEC pelo apoio financeiro ao desenvolvimento deste trabalho;

À UNIT, ITP, NUESC e a UFRGS pela infra-estrutura disponibilizada.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

TERMOCONVERSÃO DA FIBRA DO DENDÊ (*Elaeis* sp.) EMPREGANDO ETANOL SUPERCRTICO

Aline Leite Pereira Costa de Oliveira

A termoconversão à alta pressão da fibra de dendê utilizando etanol supercrítico como solvente doador de hidrogênio foi investigada no presente trabalho. A fibra de dendê foi previamente caracterizada quanto ao comportamento de degradação térmica no qual apresentou três distintas faixas de perda de massa em função da temperatura. Os experimentos de termoconversão foram conduzidos em um reator tubular em processo semi-contínuo com pressão e vazão de solvente constantes (150 bar e 1 mL.min⁻¹, respectivamente). O efeito da variação da temperatura (300 a 500 °C), taxa de aquecimento (10 a 30 °C.min⁻¹) e tempo de craqueamento (10 a 30 min) foi investigado em relação ao rendimento de bio-óleo, gás e carvão e na composição química do bio-óleo. O rendimento de bio-óleo obtido variou entre 56 e 87 % em função da condição experimental. De maneira geral, um aumento na temperatura levou a um aumento no teor de bio-óleo bem como uma redução no percentual de gás e carvão, enquanto que um aumento na taxa de aquecimento levou a uma diminuição na conversão de bio-óleo com consequente aumento na quantidade de carvão gerado. A variação do tempo de craqueamento não apresentou um efeito definido em relação à conversão em bio-óleo e gás. O teor de água apresentado pelo bio-óleo foi baixo variando entre 0,45 – 0,70 %. A caracterização do perfil químico do bio-óleo foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS). As análises cromatográficas mostraram que o perfil químico do bio-óleo produzido é fortemente dependente da temperatura, onde foram formados majoritariamente açúcares, álcoois e compostos fenólicos para as temperaturas de 300, 400 e 500 °C, respectivamente. O bio-óleo apresentou-se como uma matriz complexa com mais de 40 diferentes compostos identificados em algumas amostras. As análises cromatográficas revelaram ainda um bio-óleo com baixo percentual de ácidos demonstrando a eficiência da utilização de etanol supercrítico como doador de hidrogênio e como agente de esterificação dos ácidos formados durante o processo de termoconversão.

Abstract of Dissertation presented to the Program of Pos-Graduation in Process Engineering of Tiradentes University as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

THERMOCONVERSION OF THE PALM OIL FIBER (*Elaeis* sp.) USING SUPERCRITICAL ETHANOL

Aline Leite Pereira Costa de Oliveira

The high pressure thermoconversion of palm fiber, using supercritical ethanol as hydrogen donor solvent was investigated in present work. The palm fiber was previously characterized about the behavior of thermal degradation which showed three distinct ranges of weight loss versus temperature. The thermoconversion experiments were conducted in a semi-continuous flow tubular reactor with constant pressure and flow of solvent (150 bar and 1 mL.min⁻¹, respectively). The effect of the temperature variation (300 to 500 °C), heating rate (10 to 30 °C.min⁻¹) and duration time of cracking (10 to 30 min) was investigated in relation to the yield of bio-oil, gas and coal, and the chemical composition of the bio oil. The efficiency of bio-oil obtained ranged from 56 to 87 % depending on the experimental conditions. In general, an increase in the temperature led to an increase in the content of bio-oil as well a reduction of the proportions of gas and coal, while an increase in the heating rate led to a decline in the conversion of bio oil with consequent increase in the amount of coal generated. The time variation of cracking did not present a definite effect regarding bio-oil and gas conversion. The water content submitted by the bio oil was low, ranging from 0.45 - 0.7 %. The characterization of the chemical profile of bio-oil was performed by gas chromatography-mass spectrometry (GC / MS).GC analysis showed that the chemical profile of bio-oil produced is strongly dependent on the temperature, where it was formed predominantly sugars, alcohols and phenolic compounds to temperatures of 300, 400 and 500 °C, respectively. The bio-oil presented as a complex matrix with more than 40 different identified compounds in some samples. GC analysis also revealed a bio-oil with a low percentage of acids demonstrating the efficiency of use of supercritical ethanol as hydrogen donor and as an agent for esterification of the acids formed during the thermoconversion process

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivo Geral.....	15
1.2 Objetivos Específicos	15
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1 Dendê (<i>Elaeis sp.</i>).....	16
2.1.1. Resíduos das usinas de processamento do dendê	20
✓ <i>Fibra do Mesocarpo</i>	22
✓ <i>Engaço</i>	22
✓ <i>Casca</i>	22
✓ <i>Efluente líquido (Palm Oil Mill Effluent - POME)</i>	23
2.2. Biomassa	23
2.2.1 Celulose	24
2.2.2. Hemicelulose	24
2.2.3. Lignina.....	25
2.3. Pirólise	26
2.3.1. Efeitos das variáveis no rendimento dos produtos da pirólise.....	29
2.4. Resíduo Sólido da Pirólise.....	32
2.5. Bio-óleo	33
2.5.1. Upgrade de bio-óleo.	38
2.5.2. Liquefação hidrotérmica.....	39
2.6. Estado da Arte	43
3. METODOLOGIA	45
3.1. Pré-tratamento e caracterização físico-química da fibra de dendê	45
3.1.1. Teor de umidade	45
3.1.2. Degradação térmica	46
3.1.3. Composição centesimal	46
3.1.4. Teor de cinzas	46
3.2. Pirólise rápida	47
3.2.1. Unidade experimental de pirólise rápida	47
3.2.2. Parâmetros operacionais da pirólise rápida	48
3.2.3. Procedimento de pirólise rápida	48
3.3. Termoconversão a alta pressão com etanol supercrítico	49
3.3.1. Unidade experimental.....	49
3.3.2. Parâmetros operacionais da termoconversão com etanol supercrítico.	51
3.3.3. Procedimento experimental da termoconversão com etanol supercrítico	53
3.4. Caracterização físico-química do bio-óleo produzido com etanol supercrítico	54
3.4.1. Teor de umidade	55
3.4.2. Caracterização química do bio-óleo	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1. Caracterização da matéria prima	56
4.1.1. Análise Termogravimétrica (ATG)	57

4.2. Validação da Unidade Experimental e da Metodologia.....	59
4.3. Teor de água do bio-óleo.	60
4.4. Rendimentos dos produtos da termoconversão da fibra de dendê utilizando etanol supercrítico.....	61
4.5. Influência das variáveis no rendimento dos produtos da termoconversão.	63
4.5.1. Temperatura.....	63
4.5.2. Taxa de aquecimento e tempo de craqueamento.	66
4.6. Caracterização química do bio-óleo da fibra de dendê produzido com etanol supercrítico.....	70
4.6.1. Análise do bio-óleo global.....	70
4.6.2. Efeito da temperatura sob a composição química do bi-óleo.....	74
4.6.2. Análise do bio-óleo em frações por tempo de coleta.....	79
 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	 85
 REFERÊNCIAS.....	 86
 APÊNDICES.....	 92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do fruto de <i>Elaeis</i> sp.....	17
Figura 2 – Resíduos sólidos gerados no processamento do dendê.....	20
Figura 3 –Modelo estrutural da cadeia linear da celulose.....	24
Figura 4 – Modelo estrutural de monômeros que compõem a Hemicelulose.....	25
Figura 5 – Modelo estrutural de uma fração do polímero da lignina.....	26
Figura 6 – Produtos gerados após pirólise de biomassa lignocelulósica.....	28
Figura 7 – Desenho esquemático de um sistema GC x GC bidimensional.....	38
Figura 8 – Foto com vista da unidade de produção de bio-óleo. (A) esquema detalhado do reator de quartzo; (B) esquema da unidade de bancada para produção de bio-óleo por pirólise rápida. (ALMEIDA, 2010).	47
Figura 9 – Vista da unidade de bancada para produção de bio-óleo em fluxo semi-contínuo à alta pressão. A – solvente; B – bomba de deslocamento positivo; C – forno; D – condensador; E – transdutor de pressão; F – válvula reguladora de pressão, G – indicador de pressão; H - indecadores de temperatura.	49
Figura 10 – Detalhes do reator para produção de bio-óleo. A - reator, conexões e filtros de aço sinterizado; B - reator conectado ao sistema no interior de forno, zona de pré-aquecimento de solvente, termopares na entrada e na saída do reator.....	50
Figura 11 – ATG e cinética de degradação da fibra do dendê em diferentes taxa de aquecimento.....	57
Figura 12 - Análise termogravimétrica da fibra de dendê. A - curva de degradação térmica e sua primeira derivada; B - cinética de degradação.....	58
Figura 13 – Cinética do rendimento em bio-óleo na temperatura de 300°C, taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e craqueamento de 10 min.	60
Figura 14 – Comparação entre a variação de temperatura do processo sobre o efeito nos rendimentos dos produtos da termoconversão.....	64
Figura 15 – Rendimentos dos produtos da termoconversão na temperatura de 300 °C. (A) influência na variação da taxa de aquecimento com tempo de pirólise de 10 min; (B) influência na variação da taxa de aquecimento com tempo de pirólise de 30 min.....	66
Figura 16 – Rendimentos dos produtos da termoconversão na temperatura de 400 °C. (A) influência na variação da taxa de aquecimento com tempo de pirólise de 10 min; (B) influência na variação da taxa de aquecimento com tempo de pirólise de 30 min.....	68
Figura 17 – Rendimentos dos produtos da termoconversão na temperatura de 400 °C. (A) influência na variação da taxa de aquecimento com tempo de pirólise de 10 min; (B) influência na variação da taxa de aquecimento com tempo de pirólise de 30 min.....	69
Figura 18 – Cromatogramas dos bio-óleos da fibra de dendê. A – experimento 4 do planejamento experimental. B – experimento 9 do planejamento experimental.....	70
Figura 19 – Distribuição das classes de compostos em função da temperatura.....	73
Figura 20 – Cromatogramas do bio-óleo de dendê em diferentes temperaturas. --- taxa de 10 °Cmin ⁻¹ , tempo de craqueamento de 30 min;--- taxa de 30 °Cmin ⁻¹ , tempo de craqueamento de 10 min; --- taxa de 30 °Cmin ⁻¹ , tempo de craqueamento de 30 min	75
Figura 21 – Cromatograma do bio-óleo na temperatura de 300 °C, taxa de aquecimento de 30 °Cmin ⁻¹ , tempo de craqueamento de 10 min.....	76
Figura 22 – Cromatograma do bio-óleo na temperatura de 400 °C, taxa de aquecimento de 30 °C min ⁻¹ , tempo de craqueamento de 10 min.....	77

Figura 23 – Cromatograma do bio-óleo na temperatura de 500 °C, taxa de aquecimento de 30 °C min ⁻¹ , tempo de craqueamento de 10 min.....	78
Figura 24 – Cromatogramas das frações na temperatura de 300 °C, taxa de aquecimento de 10 °Cmin-1, tempo de craqueamento de 10 min. A – espera; B – coleta 1; C – coleta 2; D – coleta 3; E – coleta 4; F – coleta 5; G – coleta 6; H – despresurização.....	79
Figura 25 – Cromatogramas das frações na temperatura de 400 °C, taxa de aquecimento de 20 °Cmin-1, tempo de craqueamento de 20 min. A – espera; B – coleta 1; C – coleta 2; D – coleta 3; E – coleta 4; F – coleta 5; G – coleta 6; H – despresurização.....	81
Figura 26 – Cromatogramas das frações na temperatura de 500 °C, taxa de aquecimento de 30 °Cmin-1, tempo de craqueamento de 30 min. A – espera; B – coleta 1; C – coleta 2; D – coleta 3; E – coleta 4; F – coleta 5; G – coleta 6; H – despresurização.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição em ácidos graxos (%) do óleo de palma.....	19
Tabela 2 – Análise elementar da torta de dendê.....	21
Tabela 3.- Composição química parcial dos principais resíduos lignocelulósicos.....	27
Tabela 4 – Rendimento dos produtos de diferentes resíduos agroindustriais em variadas condições de pirólise.....	31
Tabela 5 – Propriedades do carvão da pirólise de serragem de eucalipto.....	33
Tabela 6 – Normas e métodos sugeridos para caracterização do bio-óleo.....	35
Tabela 7 – Propriedades do solvente em condições supercrítica.....	42
Tabela 8 – Planejamento experimental para reações de tremoconversão a alta pressão empregando etanol supercrítico.....	52
Tabela 9 – Plano experimental com as variáveis normalizadas.....	53
Tabela 10 – Composição elementar da fibra de dendê.....	56
Tabela 11 – Análise elementar da fibra de dendê reportada por diferentes autores..	57
Tabela 12 – Rendimentos dos experimentos de termoconversão da fibra do dendê empregando etanol supercrítico e da pirólise convencional.....	61
Tabela 13 – Efeito estimado da influencia das variáveis no rendimento em bio-óleo. $r = 0,97$	62
Tabela 14 – Efeito estimado da influencia das variáveis no rendimento em carvão. $r = 0,94$	63
Tabela 15 – Compostos identificados por GC-MS dos bio-óleos compreendidos entre as corridas 2 – 11 do planejamento experimental.....	71

1. INTRODUÇÃO

A necessidade na demanda energética da sociedade atual é cada vez maior, em virtude do crescimento demográfico acelerado e do nível de aparatos tecnológicos existentes. Para suprir essa demanda crescente se fazem necessários estudos no aproveitamento ainda mais eficiente dos recursos já explorados atualmente, a exemplo do petróleo que compõe uma das principais matérias-primas energéticas, bem como desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de energias tão eficientes quanto este combustível fóssil, mas que não agregue o seu potencial poluidor.

Ultimamente o aproveitamento dos subprodutos e/ou resíduos da agroindústria tem tido tratamento diferenciado por parte de industriais, pesquisadores e agricultores. Esses materiais podem ser reciclados nas plantações atuando como fontes de nutrientes, como fontes de energia em processos em usinas ou para a manufatura de uma série de produtos para agricultura ou outras indústrias, todavia a determinação do ponto ótimo de utilização desses recursos ainda deve ser estudada, pois estes apresentam grande potencial energético que podem suprir grande parte das necessidades atuais da humanidade em substituição a fontes energéticas existentes.

Um novo combustível ambientalmente correto, tendo já bem definido seu modo de produção a partir de óleos vegetais pela reação de transesterificação, o biodiesel, já apresenta capacidade de substituição parcial ao diesel fóssil. Todavia, no impasse da ocupação de terras para plantações destinadas a alimentação ou para produção de biocombustíveis, surge a alternativa de produção de um novo biocombustível, o bio-óleo, originado do processo de pirólise rápida de material lignocelulósico. Este vem a ser uma ótima alternativa, pois utiliza resíduos e/ou subprodutos da agroindústria, reduzindo assim o impacto ambiental destes resíduos que muitas vezes são descartados diretamente no meio ambiente.

Conversão de biomassa em combustíveis e/ou produtos químicos pode economizar reservas fósseis e ainda impulsionar a atividade econômica em diversas regiões do mundo que tenham biomassa abundante e escazês de petróleo.

A Malásia é o principal beneficiador mundial de dendê (EMBRAPA, 2011). O dendê, cultivado no Brasil no sul da Bahia e no Pará, tem como principal aplicação a obtenção de óleo para uso alimentício. No entanto, o seu potencial de produção de óleo tem despertado o interesse para o desenvolvimento de combustíveis limpos. O Governo Federal lançou no ano de 2010 o Programa de Produção Sustentável de Óleo de Palma no Brasil (BRASIL, 2011) onde prevê o plantio de dendezeiros em áreas desmatadas da Amazônia para a produção de

biodiesel, desta forma a geração de resíduos será ainda maior, alavancando pesquisas para o aproveitamento dos resíduos em produtos economicamente competitivos. Em seu processamento são gerados subprodutos como fibra, casca, amêndoa, tortas, engaço e efluentes.

O processo de pirólise a muito é utilizado, mas, com a finalidade de produzir carvão, denominado também de carbonização. Esse mesmo processo pode vir a formar, além do carvão, uma fração oleosa chamada de bio-óleo, a depender dos parâmetros empregados no processo. Na carbonização a taxa de aquecimento é baixa e o tempo de residência empregado é alto com temperaturas em torno de 500 °C. Na produção de bio-óleo a taxa de aquecimento é alta e o tempo de residência é bastante reduzido, em média de 5 segundos, com temperaturas de até 800 °C, resultando em uma maior formação de fração líquida com geração de pequenas quantidades de carvão e gases (MOHAN *et al.*, 2006).

O bio-óleo é um líquido marrom viscoso, formado pela condensação dos gases da pirólise. A composição química e características como viscosidade, pH, densidade e teor de água do bio-óleo, dependem da biomassa lignocelulósica que o originou, bem como das condições do processo de pirólise. A sua utilização como combustível ainda é limitada, por ser uma mistura bastante complexa e instável quimicamente, sendo necessários processos de melhoramento para especificar suas características de acordo com o processo/aplicação de interesse. A literatura apresenta, em sua maioria, processos de melhoramento pós produção, sendo os mesmos onerosos e demorados (HILTEN *et al.*, 2009).

A necessidade de melhorar as características do bio-óleo está levando ao desenvolvimento de novas técnicas para sua produção. Uma modificação do processo de pirólise convencional é o hidrocraqueamento, onde se utilizam solventes durante a quebra do material lignocelulósico. O uso de solventes é uma opção favorável para estabilizar os fragmentos formados durante a degradação da biomassa, através da doação de hidrogênio, assim inibindo a repolimerização de radicais livres e ainda agindo como veículo carreador. A capacidade do solvente de doar hidrogênio define seu poder de hidrogenação e estabilização, levando a um maior rendimento, e ainda, a produção de um bio-óleo com características físico-químicas bem mais interessantes (AKHTAR e AMIN, 2011).

Solventes como água, acetona, etanol e metanol têm sido utilizados na degradação térmica de biomassa para produção de bio-óleo. Características como polaridade, constante dielétrica e condições do ponto crítico podem definir o uso do solvente no processo. A água possui ponto crítico bastante superior ao do etanol, o que pode desfavorecer seu uso

(MAZAHERI *et al.*, 2010). A origem renovável do etanol confere a este solvente vantagens na sua utilização (CHENNG *et al.*, 2010).

O etanol vem sendo utilizado no processo de termoliquefação de biomassa apresentando melhores rendimentos em bio-óleo do que outros tipos de solvente (CHENNG *et al.*, 2010; LIU e ZANG, 2008; HIU *et al.*, 2010). A baixa constante dielétrica do etanol permite a dissolução de produtos de alta massa molar derivados do material lignocelulósico.

Desta forma, a justificativa do trabalho está no aproveitamento da fibra residual do dendê pela inovação tecnológica relacionada a área de biocombustíveis, através da utilização de solvente pressurizado em fluxo semi-contínuo para degradação de material lignocelulósico, O resultado é a obtenção de um bio-óleo com melhores características do que aquele produzido pela técnica de pirólise convencional e ainda obtendo-se maiores rendimentos.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho é a produção de bio-óleo em processo semi-contínuo a partir da fibra do dendê (*Elaeis* sp.), usando etanol supercrítico como solvente doador de hidrogênio.

1.2 Objetivos Específicos

- Desenvolvimento da unidade experimental em escala de bancada em processo semi-contínuo para produção de bio-óleo a alta pressão;
- Investigar os efeitos da variação de temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência, sobre a conversão da matéria prima e sobre as características físico-químicas do bio-óleo obtido;
- Realizar análise química do bio-óleo por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção serão apresentados os principais tópicos de relevância para o tema, onde serão abordados aspectos sobre o dendê e seus resíduos, o que vem a ser biomassa e sua composição, pirólise, resíduo sólido da pirólise, bio-óleo, *upgrade* do bio-óleo e hidrocrackeamento térmico.

2.1 Dendê (*Elaeis* sp.)

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

A palmeira pode alcançar 15 m de altura, suas raízes são do tipo fasciculadas, tronco (estipe) ereto e escuro, anelado e sem ramificações. Suas folhas chegam a 1 m de comprimento com a base coberta por espinhos. Seus frutos são amêndoas duras e dão em cachos, são ovóides, nascem negros e se desenvolvem adquirindo tons variando do amarelo ao vermelho. Pela abundância de frutos no cacho, os mesmos acabam se comprimindo e se deformando (SEAGRI, 2011).

O dendezeiro da espécie *Elaeis guineensis* é uma planta originária da África, introduzido no Brasil no Estado da Bahia, supostamente pelos escravos e disseminado pelos urubus. Na Amazônia pode ser encontrado o dendê nativo da espécie *Elaeis oleifera*, chamado de caiaué. A espécie africana foi inserida na Amazônia Brasileira em 1942 por meio de sementes provenientes da Bahia. A espécie amazônica é menos produtiva em óleo, mas, apresenta este produto com melhor qualidade, além de possuir menor taxa de crescimento em altura – o que facilita a colheita e amplia o ciclo produtivo – e resistência a algumas pragas e doenças que ocorrem na espécie africana (MÜLLER *et al.*, 2006).

A planta produz seus frutos em cachos, que variam em peso de 10-40 kg, os frutos individuais variando de 6 a 20 g, que são constituídos por uma pele exterior (exocarpo), polpa (mesocarpo) que é uma matriz fibrosa; um anel central constituído de uma casca (endocarpo), e a amêndoa, endosperma (POKU, 2002).

Na **Figura 1** são apresentadas essas estruturas.

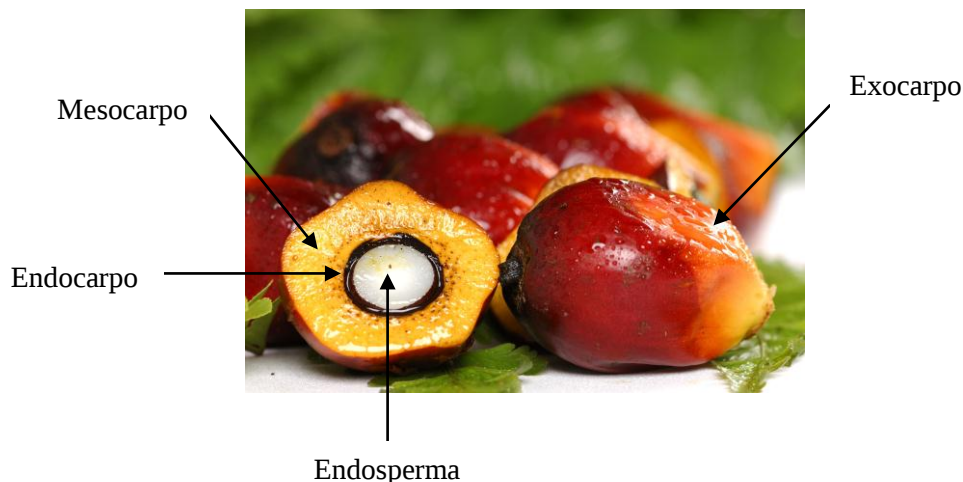


Figura 1 - Estrutura do fruto de *Elaeis* sp.

Adaptado de: POKU (2002).

As variedades são classificadas de acordo com a espessura do endocarpo em:

- ✓ *Dura*, apresenta casca (endocarpo) com pouco mais de 2 mm de espessura e fibras dispersas na polpa, sendo esta variedade bastante usada como planta feminina na produção de híbridos comerciais;
- ✓ *Psifera*, os frutos dessa variedade não possuem casca separando a polpa da amêndoa, sendo usada como fornecedora de pólen na produção de híbridos comerciais;
- ✓ *Tenera*, apresenta espessura na casca inferior a 2mm e um anel fibroso ao seu redor; é obtida através do cruzamento entre as variedades *Dura* e *Psifera*, sendo recomendada para plantios comerciais (SOUZA, 2000).

O óleo de palma é rico em carotenóides (pigmentos encontrados em plantas e animais), da qual deriva a sua cor vermelha intensa (POKU, 2002). Em seu processamento podem ser obtidos dois tipos de óleo: óleo de dendê ou de palma (*palm oil*, como é conhecido no mercado internacional), que é extraído do mesocarpo, e o óleo de palmiste (*palm kernel oil*), que é extraído do endosperma, similar ao óleo de coco e de babaçu (CRUVINEL, 2004). O óleo de palma pode ser fracionado a partir do processo de cristalização e separação simples, no qual são obtidas frações sólidas (estearina) e líquidas (oleína) (MÜLLER *et al.*, 2006).

O beneficiamento do fruto deve ser iniciado imediatamente após a colheita, e contempla das seguintes etapas segundo SOUZA (2000):

- ✓ *esterilização* – consiste no cozimento a vapor dos frutos por 60 minutos, com pressão de 3 atm em temperatura de 135 °C e têm como finalidade inativar enzimas que provocam acidez, facilitar o desprendimento dos frutos dos cachos e provocar a ruptura das células que contém óleo;
- ✓ *debulha* – cuja finalidade é separar os frutos do cacho;
- ✓ *digestão* – quebra da estrutura das células da polpa, facilitando a liberação do óleo
- ✓ *prensagem* – a massa saída do digestor é submetida à prensagem, separando o óleo de uma mistura de fibras e sementes. O óleo é coletado e em seguida, a mistura passa pelo desfibrador, que por ventilação separa as fibras das sementes.

As fibras são utilizadas como combustíveis em caldeiras e as sementes são transportadas para os secadores. Após a secagem são encaminhadas para os quebradores onde são separadas as cascas e amêndoas. As amêndoas são prensadas para extrair o óleo de palmiste. O resíduo restante representa a torta que contém 14 % a 18 % de proteína e pode ser utilizada como componente de ração animal (SOUZA, 2000).

A composição química em relação ao conteúdo de ácidos graxos contidos no óleo de palma desodorizado obtido por refino físico com umidade de 0,04 % pode ser visualizada na **Tabela 1** (GRINALDI *et al.*, 2005).

Tabela 1 – Composição em ácidos graxos (%) do óleo de palma.

Ácido graxo	% (m/m)
C12: 0 - Láurico	1,1
C14: 0 - Mirístico	1,0
C16: 0 - Palmítico	40,7
C18: 0 - Esteárico	5,0
C18: 1 - Oléico	42,0
C18: 2 - Linoléico	10,2
Saturados	47,8
Insaturados	52,2

Fonte: GRINALDI *et al.* (2005)

O principal uso do óleo de dendê é na alimentação humana, cerca de 80% da produção mundial, onde é utilizado na fabricação de margarinas, gorduras sólidas, como óleo de cozinha, na panificação, fritura industrial entre outros produtos da indústria alimentícia. Entretanto, o dendê se destaca entre as opções de oleaginosas disponíveis no País com potencial para a indústria do biodiesel. O dendê encontra significativa projeção frente às principais oleaginosas do mundo por apresentar uma elevada produtividade de óleo por área cultivada, chegando a produzir 8 toneladas de óleo por hectare/ano quando em condições ecológicas favoráveis. Esse potencial é, em média, 10 vezes maior do que a soja. Dentro desse contexto nota-se que a produção de dendê tende a um crescimento devido a várias propostas de produção de biodiesel a partir desta oleaginosa (CRUVINEL, 2004).

No Brasil, o Estado do Pará é o principal produtor desta cultura, com 916.663 toneladas de cachos de coco de dendê produzidos em 50.326 hectares plantados no ano de 2009. A Bahia ocupa o segundo lugar com 205.553 toneladas em 53.517 hectares no mesmo ano. O rendimento médio do primeiro em cachos foi de 18.214 Kg/hectare, muito superior à Bahia que produziu 3.840 quilos de cachos por hectare (IBGE, 2011).

COSTA (2007) apresentou indicadores da empresa Agropalma, localizada no município de Tailândia (PA), que durante 25 anos extraiu óleo de palma e palmiste para fins alimentícios. O processo da empresa gerava uma borra – mistura de ácidos graxos - como resíduo de produção e a partir deste resíduo foi desenvolvido o palmdiesel, onde se aproveita 95% dos ácidos graxos obtidos a partir da produção do óleo para fabricação de biodiesel. O uso desta matéria-prima trouxe como vantagem o fato de ser mais pura - não contém glicerina

– é mais barata, além dos motores tradicionais a diesel não necessitarem de adaptações. O palmdiesel substituiu em 100% os 3 milhões de litros de diesel convencional utilizados na frota de tratores para o cultivo da palma e ainda vende o excedente de 5 milhões de litros para a Petrobras.

A perspectiva de desenvolvimento de um programa de agroenergia utilizando o dendezeiro como fonte principal da produção de biodiesel traz uma preocupação com a destinação a ser dada aos subprodutos e aos resíduos gerados por essa agroindústria, uma vez que, o manejo destes resíduos implica em custos e cuidados com a poluição (FURLAN Jr., 2006). O estreitamento da legislação ambiental e a necessidade das empresas em reduzir o desperdício têm forçado as indústrias de óleo de palma e instituições de pesquisa a buscarem alternativas viáveis para utilização dos subprodutos da cadeia produtiva. Essas soluções deverão ser encaradas sob os aspectos sanitário, ambiental, econômico e social (FURLAN Jr. *et al.*, 2004).

2.1.1. Resíduos das usinas de processamento do dendê

Cerca de 154,2 megatoneladas de frutos frescos de dendê são processados anualmente no mundo (CENTRO DE INFORMAÇÃO AGRÍCOLA, 2004) fornecendo no processamento dos frutos, em média 22 % de óleo de palma bruto, 2 % de óleo de palmiste. Para cada tonelada de frutos de dendê sendo alimentado ao processo de refino de óleo, são gerados resíduos sólidos como mostra a **Figura 2**.

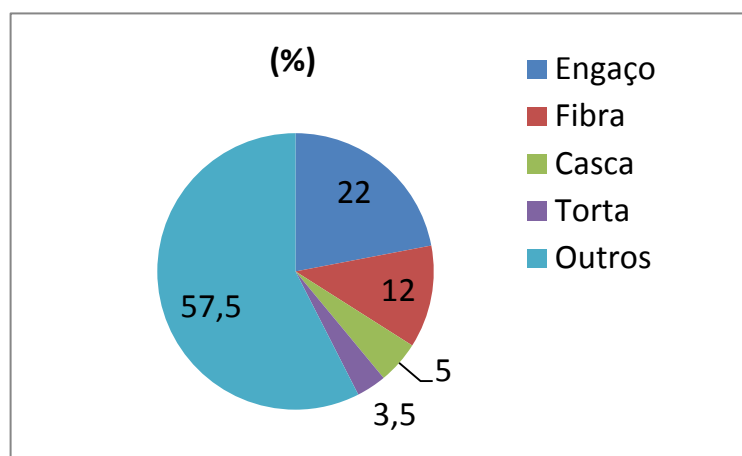


Figura 2 – Resíduos sólidos gerados no processamento do dendê.

Adaptado de: FURLAN Jr., 2006

✓ *Torta*

Resultante da extração do óleo da amêndoa do dendê ou palmiste, a torta é usada quase que exclusivamente na alimentação animal, pois possui alto conteúdo de fibra, teor de proteína bruta de 14 a 15 %, digestibilidade da matéria orgânica de 50% a 60%. Apresenta ainda 3 a 5 % de óleo residual de palmiste, cerca de 11 % de água, 48 % de carboidratos e 4 % de cinzas (FURLAN Jr., 2006).

RAZUAN *et al.*(2011) sugerem que a torta de palma pode atender parte da demanda energética, ambientalmente correta, se gerida de forma adequada. Em seu estudo para produção de pelets a partir da torta de dendê, o autor apresenta algumas características deste subproduto, como um alto conteúdo de voláteis (71,8 % m/m), poder calorífico de 18,67 MJ/kg, baixa concentração de carbono (16 % m/m), umidade de 7,9 % m/m, teor de cinzas de 4,3 % m/m e baixa concentração de enxofre (0,03 % m/m). A análise elementar deste resíduo é expressa na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Análise elementar da torta de dendê.

Elementos	Concentração (mg/kg)
Antimônio	1,0
Arsênio	4960
Cálcio	2,8
Chumbo	21
Cobre	1300
Cromo	6500
Ferro	2700
Potássio	240
Magnésio	0,35
Manganês	23
Molibidênio	5900
Sódio	0,5
Fósforo	0,07
Zinco	40

Fonte: RAZUAN *et al.* (2011)

✓ *Fibra do Mesocarpo*

A fibra do mesocarpo representa aproximadamente 12 % do cacho de fruto fresco, possui entre 8-18 % de óleo residual em base seca, umidade variando de 15 % a 30 % e seu conteúdo de voláteis, em base seca se aproxima de 81 %, sendo usada em todas as plantas extratoras como combustível por seu poder calorífico acima de 10,89 MJ/kg, (FURLAN Jr., 2006).

Contudo, nos últimos anos a fibra vem sendo melhor aproveitada na elaboração de material biodegradável e como meio adsorvente para remoção de metais pesados. Também são reportados na literatura estudos sobre o desenvolvimento de biocompósitos que utilizam polímeros sintéticos e fibras extraídas de resíduos de dendê. As fibras naturais têm várias vantagens perante as fibras sintéticas, pois, apresentam baixa densidade, são biodegradáveis, fáceis de processar, reativas (referentes à adição de produtos químicos e funcionalidade) e têm baixo custo (SOUZA *et al.*, 2010).

✓ *Engaço*

Os engaços (suporte fibroso que sustenta o fruto) constituem de 20 a 25 % do cacho de fruto fresco. Para cada tonelada de óleo produzido aproximadamente a mesma quantidade de engaço é gerado. Esse resíduo sólido é rico em nutrientes, onde cada tonelada de engaço equivale em nutrientes a 5,6 kg de uréia, 0,7 kg de superfosfato triplo, 8,5 kg de cloreto de potássio, 2,4 kg de calcário e 4,0 de sulfato de magnésio (FURLAN Jr. *et al.*, 2004). Neste sentido, o engaço pode ser devolvido ao campo como cobertura de solo, como substituto parcial dos fertilizantes minerais, incinerado para produzir cinzas ou utilizado nas usinas como energia extra (FURLAN Jr., 2006).

✓ *Casca*

As cascas representam em torno de 5 % dos frutos e são bastante utilizadas como combustível em função de seu alto poder calorífico (18,43 MJ/kg), contendo apenas 20 % de umidade. Outra aplicação empregada é na cobertura de solo (*mulching*) em sacos de mudas, pois reduzem a lavagem do solo e a perda de fertilizantes durante as irrigações, diminui o crescimento das ervas daninhas e mantém a umidade do solo nos sacos (FURLAN Jr., 2006).

✓ *Efluente líquido (Palm Oil Mill Effluent - POME)*

A cada tonelada de cacho processado para extração de óleo bruto são produzidos 0,6 m³ de POME. Geralmente são produzidos dois tipos de efluentes: o efluente natural também chamado de efluente cru ou puro e o efluente centrifugado. Ambos com apreciáveis quantidades de nutrientes, possuindo cerca de 28 g.m⁻³ de N; 13,5 g.m⁻³ de P; 1.157 g.m⁻³ de K; 970 g.m⁻³ de Sódio; 365 g.m⁻³ de Ca; 335 g.m⁻³ de Mg; 166 g.m⁻³ de S e 59 g.m⁻³ de Fe. O efluente líquido na saída do processo é composto de 95 % de água, 4 % de sólidos (orgânicos e minerais) e 1 % de óleo de palma. Apresenta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) na ordem 250.000 mg.L⁻¹; demanda química de oxigênio (DQO), 50.000 mg.L⁻¹; sólidos totais, 40.000 mg.L⁻¹; sólidos em suspensão, 18.000 mg.L⁻¹; Óleos e Graxas, 6000 mg.L⁻¹; nitrogênio amoniacal, 35 mg.L⁻¹; e nitrogênio total, 750 mg.L⁻¹ (FURLAN Jr. *et al.*, 2004; FURLAN Jr. 2006).

Dentro da visão moderna de biorrefinaria, os resíduos são convertidos em uma variedade de produtos, com pouco desperdício e mínimas emissões, trazendo novas oportunidades de ganho (SOUZA *et al.*, 2010).

2.2. Biomassa

O termo biomassa descreve os materiais naturais que podem ser utilizados como combustíveis, incluindo assim toda matéria orgânica existente num determinado momento na terra como: madeira, resíduos florestais, agrícolas e industriais, resíduos humanos ou animais (MESA, 2004; BRIDGWATER *et al.*, 2002), podendo ser utilizada para gerar calor, eletricidade ou combustíveis líquidos economicamente viáveis (MARTINI, 2009).

Evidências pré-históricas revelam claramente que os nossos antepassados eram peritos em fazer fogo utilizando a biomassa existente. A evolução dos processos utilizados conduziu-os a usar este combustível em outras aplicações, tais como, na produção de material cerâmico e metalúrgico. Com o passar dos tempos essas técnicas para a conversão de biomassa em combustíveis ou em energia foram modernizadas em processos que hoje são muito úteis (ALMEIDA, 2010).

Em contraste com os combustíveis fósseis que produzem dióxido de carbono em sua queima, o uso da biomassa para a energia proporciona vantagens ambientais significativas, pois o crescimento das plantas necessárias para gerar matérias-primas remove o dióxido de

carbono atmosférico. Não há atualmente nenhuma maneira comercialmente viável para compensar o gás carbônico adicionado à atmosfera (e do efeito estufa resultante) proveniente da queima de combustíveis fósseis. Porém, fontes renováveis de biomassa podem ser convertidas em combustíveis capazes de substituir derivados do petróleo (MOHAN *et al.*, 2006).

A utilização de biomassa como matéria-prima de conversão depende de seus constituintes químicos e de suas propriedades físicas. A biomassa vegetal varia principalmente quanto ao seu teor de celulose, hemicelulose e lignina (MARTINI, 2009).

2.2.1 Celulose

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante da natureza. Consiste em um polímero formado de unidades de glicose, unidas por ligações químicas envolvendo átomos de oxigênio (DINIZ, 2005). Aparece normalmente sob a forma de fibras e em alguns materiais pode atingir valores superiores a 40% - daí constituir o composto orgânico mais abundante da natureza- exceto quanto ao grau de polimerização. A celulose apresenta a mesma estrutura em todos os tipos de biomassa (MESA, 2004).

A **Figura 3** representa a cadeia linear da Celulose.

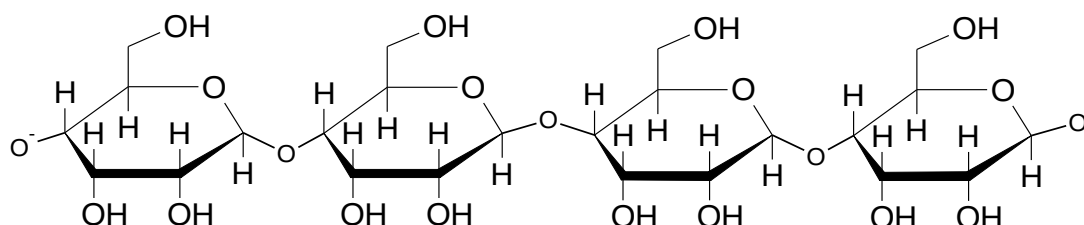


Figura 3 – Modelo estrutural da cadeia linear da celulose.

Adaptado de : AGUIAR, 2010.

2.2.2. Hemicelulose

Compreende os polissacarídeos não celulósicos presentes na biomassa e com menor massa molar que a celulose. Geralmente são polímeros constituídos por monossacarídeos de 5 átomos de carbono (pentoses) e, por isso, são conhecidos com pentosanos (DINIZ, 2004). A celulose tem apenas glicose em sua estrutura, ao passo que a hemicelulose é uma mistura de

vários monossacarídeos polimerizados, como a glicose, manose, galactose, xilose, arabinose, 4-metil-O ácido glucurônico e resíduos de ácido galacturônico. (MOHAN *et al.*, 2006). A estrutura de alguns monossacarídeos que compõem a hemicelulose podem ser visualizados na **Figura 4**.

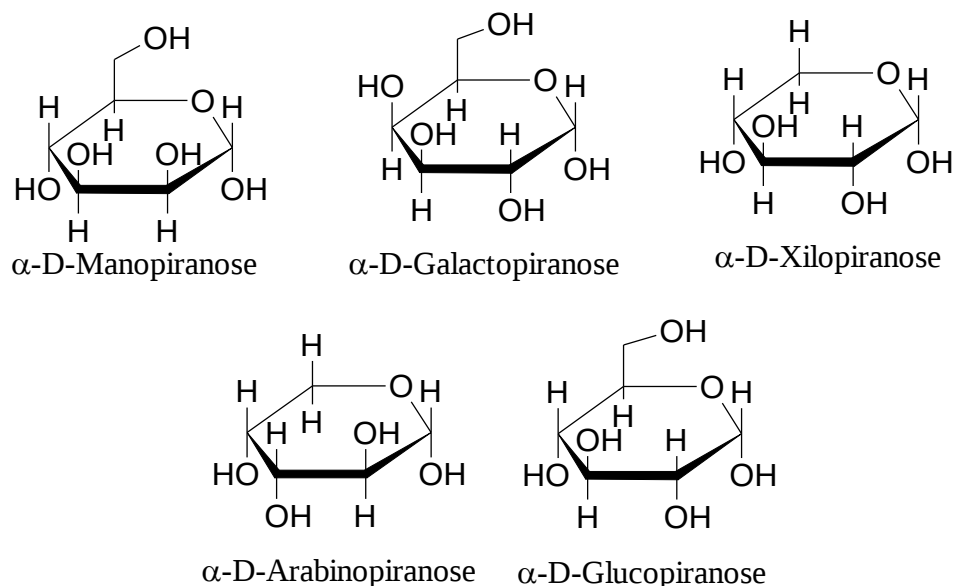


Figura 4 – Modelo estrutural de monômeros que compõem a Hemicelulose.

Adaptado de: <http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/FUNDAMNT/hemicel.htm>

2.2.3. Lignina

Composto fundamental no tecido da planta e se encontra em parte, depositada na parede celular e em parte nos tecidos intermoleculares (DINIZ, 2004). É o principal ligante para a aglomeração de componentes fibrosos de celulose e ao mesmo tempo fornece proteção contra a rápida destruição microbiana ou fúngica das fibras celulósicas (MOHAN *et al.*, 2006). Formado por monômeros de fenilpropanóides denominadas C6C3, ou simplesmente C9, repetidas de forma irregular, que tem sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico (SALIBA *et al.*, 2001). A **Figura 5** representa uma estrutura da lignina.

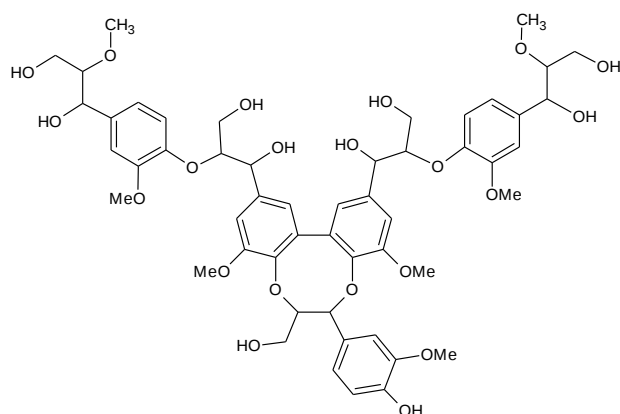


Figura 5 – Modelo estrutural de uma fração do polímero da lignina.
Adaptado de: XU e ETCHEVERRY, 2008.

2.3. Pirólise

O uso de biomassa para produção de energia pode ser conduzido por combustão direta, por processos bioquímicos ou por tratamentos termo-químicos denominados de liquefação, gaseificação e pirólise (MIRANDA *et al.*, 2009).

Na liquefação a biomassa é misturada com solvente na presença de catalisador. A reação ocorre em alta pressão e moderadas temperaturas, obtendo-se produto líquido. Na gaseificação a biomassa se converte em gás por meio da degradação parcial à elevada temperatura num processo lento (MESA, 2003).

A pirólise é um dos métodos mais primários de conversão termoquímica de biomassa em produtos de valor como o carvão sólido, líquidos e gases. O rendimento destes produtos e a composição de cada fração dependerão das condições de pirólise e da natureza de cada biomassa (MIRANDA *et al.*, 2009).

A pirólise é caracterizada pela degradação térmica do combustível sólido que pode ser realizada em ausência completa do agente oxidante ou em uma quantidade tal que a gaseificação não ocorra extensivamente. A pirólise pode ser lenta, denominada convencional, na qual a biomassa é aquecida à temperatura que não exceda $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, com tempo de residência variando entre 5-30 min. Desta forma os vapores formados continuam reagindo com os componentes sólidos e líquidos que estão sendo formados. Quando o aquecimento ocorre em taxas elevadas (superiores a $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), diz-se que é uma pirólise rápida (MOHAN *et al.*, 2006).

A pirólise rápida favorece a formação de líquidos (fase aquosa e bio-óleo), gerando também fase gasosa e resíduos sólidos (carvão particulado fino). A degradação térmica da biomassa inicia-se entre 350 e 550 °C e pode chegar a 700 °C. Durante a pirólise ocorrem sucessivas reações de craqueamento, isomerização, desidratação, polimerização, aromatização e coqueificação. O processo se dá em cinco etapas: 1- inicia a transferência de calor do forno para a biomassa levando a um aquecimento inicial; 2- ocorre a liberação dos voláteis e formação de resíduos sólidos devido ao aumento de temperatura; 3- ocorre a transferência de calor entre os voláteis quentes ainda não pirolisados; 4- alguns voláteis condensados dão origem ao bio-óleo e o resíduo sólido dá origem ao resíduo carbonoso (carvão); 5- devido às interações autocatalíticas, ocorrem reações secundárias de recombinação (MARTINI, 2009).

As propriedades físicas e químicas são diferentes para cada tipo de biomassa e influenciam diretamente a distribuição e as propriedades dos produtos da pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado, em decorrência da proporção dos componentes que o constituem (SAMANIEGO, 2009).

A **Tabela 3** apresenta a composição do material lignocelulósico presente em alguns resíduos de biomassas mais utilizadas nos processos de pirólise.

Tabela 3 – Composição química parcial dos principais resíduos lignocelulósicos.

Resíduo lignocelulósico	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Liginina (%)
Mesocarpo de dendê	27,7	21,6	44
Farelo de cevada	23,0	32,7	24,4
Sabugo de milho	31,7	34,7	20,3
Bagaço de cana	47,0	27,5	20,3 - 26,3
Palha de arroz	43,5	22,0	17,2
Palha de trigo	33-42	25 - 32	16 - 23
Casca de aveia	30,5	28,6	23,1
Palha de sorgo	34,0	40,0	20,0
Palha de milho	25-41,2	34,5	14,1
Semente de algodão	20,0	13,1	17,6
Jornal	64,4	21,7	21,0
Casca de soja	40-53	14 - 33	1 - 3

Adaptado de: ABNISA *et al.*, 2011; AGUIAR, 2010.

Exceto quanto ao grau de polimerização, a celulose apresenta a mesma estrutura em todos os tipos de biomassa. Os produtos da decomposição parcial da celulose durante a pirólise são solúveis em água e aparecem quase totalmente na fase aquosa ácida dos produtos líquidos da pirólise (ácido pirolenhoso). Uma parte, porém, permanece na fase formada pelos compostos insolúveis em água (componentes do bio-óleo). A degradação térmica da celulose produz, principalmente: levoglucosan, glicolaldeído, 5-hidroximetil furfural, hidroxiacetaldeído, ácido acético, ácido fórmico e carvão, a maioria dos quais solúveis em água. (MESA, 2004).

A degradação térmica da hemicelulose dá origem aos ácidos carboxílicos (grupos -COOH) (RODRIGUEZ, 2006), sendo menos resistente a degradação térmica (GUEDES *et al.* 2010). A lignina quando pirolisada é responsável pela presença de compostos aromáticos no bio-óleo (em especial os derivados fenólicos) e contribui para a formação do carvão (BRIDGWATER *et al.*, 2002; MESA, 2004).

A **Figura 6** apresenta um esquema dos produtos gerados após a pirólise do material lignocelulósico.

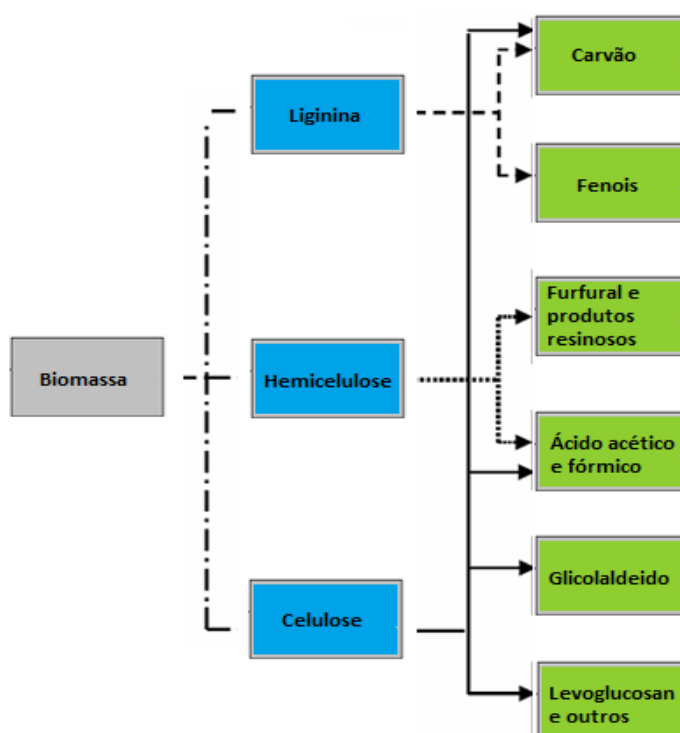


Figura 6 – Produtos gerados após pirólise de biomassa lignocelulósica.

Adaptado de: BRIDGWATER *et al.*, 2002; MESA, 2004.

O entendimento sobre o comportamento do perfil de degradação térmica do material lignocelulósico é um importante parâmetro para o desenvolvimento do processo de pirólise. Uma técnica simples para esse entendimento é a termogravimétrica (TG), na qual a perda de massa da amostra é monitorada em função da variação do tempo ou temperatura. O processo ocorre na ausência de oxigênio numa determinada taxa de aquecimento. Geralmente a degradação térmica do material lignocelulósico ocorre entre 200 - 400 °C (LUANGKIATTIKHUN *et al.*, 2008).

KIM *et al.* (2010) realizaram análise termogravimétrica da casca de dendê para determinar a temperatura do processo de pirólise. A primeira perda de massa ocorreu a 100 °C, devido à evaporação da umidade e perda de voláteis; entre 200 - 400 °C, ocorreu à decomposição da hemicelulose e celulose. A decomposição da lignina se deu numa ampla faixa de temperatura, sendo difícil a separação do intervalo de decomposição de hemicelulose, celulose e lignina completamente. Contudo, a perda de massa acima 400 °C foi devido principalmente à decomposição da lignina, a taxa de decomposição foi baixa, até 800 °C, em comparação com a região entre 230 e 400 °C. A temperatura mínima de reação de pirólise foi determinada a 430° C. Como a maioria da hemicelulose e celulose foi decomposta a esta temperatura, a taxa de decomposição acima de 430° C foi relativamente baixa.

O perfil de degradação térmica da casca, fibra e do cacho de dendê foi estudada por YAN *et al.* (2004). Em função da diferente concentração de celulose, hemicelulose e lignina em cada um dos resíduos estudados, o perfil de degradação foi diferente. O início da degradação ocorre em torno de 220 °C para ambos, mas, enquanto que para a fibra e o cacho a perda de massa cessou por volta de 340 °C, a casca vai até em torno de 600 °C em função da sua alta porcentagem de lignina.

2.3.1. Efeitos das variáveis no rendimento dos produtos da pirólise

As conversões térmicas da biomassa são aquelas em que a biomassa sofre alterações na sua estrutura química. Por meio do controle dos principais parâmetros do processo de pirólise como taxa de aquecimento, temperatura de operação do reator, tempo de residência das fases dentro do reator, tempo de aquecimento das partículas de biomassa e da pressão de operação, entre outras, é possível a condução do processo visando o maior rendimento gravimétrico da fase desejada (ALMEIDA, 2010).

A temperatura de pirólise final é o parâmetro mais importante para a obtenção dos produtos da pirólise em reator de leito fixo. Conforme aumenta o tempo de permanência numa dada temperatura, a porcentagem quantitativa de resíduos sólidos diminui, enquanto os percentuais de fração aquosa e gasosa aumentam. Os rendimentos dos produtos da pirólise, em leito fixo, variam muito segundo o tempo de permanência na faixa de 300 a 720 °C (MARTINI, 2009).

Na produção de bio-óleo alguns tipos de reatores têm sido utilizados, sendo estes uma das variáveis que pode alterar a distribuição nos rendimentos das frações do processo de conversão de biomassa em virtude do mecanismo de transferência de calor no reator utilizado. Para a realização destes processos o aquecimento pode ser direto, quando se queima parte do combustível no próprio reator, e indireto ou externo, quando a energia é suprida de fora do reator por alguma fonte de calor. O entendimento deste mecanismo permite maximizar em qualidade e quantidade da fração desejada. Existem dois requisitos importantes para a transferência de calor em um reator de pirólise, a condução e a convecção (BRIDGWATER *et al.* 1999).

Diversos projetos de reatores têm sido desenvolvidos para que atendam à rápida transferência de calor requerida pelo processo visando um alto rendimento em produto líquido, sendo classificados como reator de leito fluidizado, a vácuo, do tipo ciclone e reator de leito fluidizado circulante (MOHAN *et al.*, 2006). Os mais utilizados são os reatores do tipo batelada conforme apresentado na **Tabela 4**.

MIRANDA *et al.* (2009) apresentaram em seu trabalho um levantamento de algumas referências bibliográficas onde diferentes resíduos agroindustriais foram pirolisados em condições distintas, gerando assim, uma variação nos rendimentos de cada uma das frações, como apresentado na **Tabela 4**.

Tabela 4 – Rendimento dos produtos de diferentes resíduos agroindustriais em variadas condições de pirólise.

Biomassa	Reator	T (°C)	Rendimento dos Produtos		
			Líq. ^a (m/m%)	Sol. ^b (m/m%)	Gás (m/m%)
Mesocarpo dendê	Leito fluidizado	500	47	31	22
Casca pistache	Leito fixo	300	16	28	25
Casca pistache	Leito fixo	700	19	23	30
Gramíneas	Leito fixo	500	61	11	13
Madeira	Ciclone	627	75	17	11
Semente pistache	Leito fixo	600	58	27	15
Casca arroz	Leito fluidizado	600	22	26	35
Avelã	Leito fixo	800	50	22	28
Palha-talo Colza	Leito fixo	650	18	30	34

^a Líquido; ^b Sólido.

Adaptada de: ABNISA *et al.* (2011); MIRANDA (2009).

CARDOSO (2004) afirma que na pirólise rápida as temperaturas são cuidadosamente controladas, em torno de 500 °C, sob tempo de residência de 5 segundos, para um maior rendimento da fase líquida. Mullen *et al.* (2009) em seu trabalho de análise de bio-óleo a partir de subprodutos da produção de etanol, de três tipos de cevada, trabalharam em um reator de leito fluidizado com temperatura de 500 °C e obtiveram uma recuperação de bio-óleo na faixa de 42 a 50 % em relação ao peso da biomassa, com rendimento de biocarvão de 16 a 21 % da matéria-prima da cevada.

MARTINI (2009) investigou a pirólise do bagaço residual da indústria de suco de laranja e obteve um maior rendimento de bio-óleo na temperatura de 450 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, tamanho da partícula entre 0,8 e 0,3 mm, com vazão de gás inerte de 1 L.min⁻¹, obtendo-se os percentuais de 4% da fase aquosa, 35,5 % de bio-óleo, 33,1 % de carvão e 27,4 % de gases.

RAZUAN *et al.* (2010) pirolisaram torta do endosperma de dendê em reator de leito fixo, utilizando nitrogênio como gás de arraste (2 L.min⁻¹), com temperaturas finais de 500 °C e 700 °C e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Quando a temperatura final do processo de pirólise aumentou de 500 para 700 °C o rendimento de carvão diminuiu ligeiramente, devido à desvolatilização do material volátil residual do carvão. Da mesma forma, um aumento de

temperatura no final resultou na redução do rendimento líquido e no aumento na produção de gás.

BERTERO *et al.* (2011) estudaram a pirólise de pinos em reator de leito fixo, com taxa de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ obtiveram maior conversão em bio-óleo, de 43,7 % a uma temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Özçimen e Ersoy-Meriçboyu (2010) pirolisaram casca de damasco, casca de avelã, semente de uva e casca de castanha, com temperatura de final de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, e obtiveram rendimentos de 35,8 %, 41,9 %, 49,1 % e 36,1 % respectivamente e Özbay *et al.* (2008) obtiveram um máximo de 22,4 % na temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ a partir da polpa de damasco.

2.4. Resíduo Sólido da Pirólise

O resíduo sólido do craqueamento de biomassa, biocarvão, apresenta características próprias dependendo da sua biomassa de origem e das variáveis da pirólise da qual o originou, tendo potencial para ser utilizado como adsorvente (MARTINS, *et al.* 2007).

O carvão obtido após a pirólise do bagaço de laranja apresenta um poder de adsorção, sem ativação, do ácido acético de 292 mg por grama de carvão da pirólise. Foi feito também em seu trabalho o teste de adsorção de iodo para determinar a microporosidade do carvão, o número de iodo adsorvido pelo carvão da pirólise é cerca de dez vezes menor que a do carvão comercial ativado. Os resultados indicam que apesar de não ter sido ativado demonstrou considerável capacidade adsortiva (MARTINI, 2009).

MARTINS *et al.* (2007) analisaram o carvão da pirólise de serragem de eucalipto a qual se apresentou como estrutura amorfa, constituindo um sólido de baixa porosidade, com predominância de meso e macroporosidade. Ainda que não ativado, demonstrou apreciável capacidade de adsorção e apresenta capacidade calorífica comparável à dos demais carvões de origem vegetal. As propriedades deste carvão foram comparadas a um carvão ativado comercial e são apresentadas na **Tabela 5**.

Tabela 5 – Propriedades do carvão da pirólise de serragem de eucalipto.

Propriedade	CASE*	CAI**
Voláteis (%)	26	17,2 ²¹
Carbono fixo (%)	73,4	81,5 ²¹
Cinzas (%)	0,6	1,3 ²¹
Umidade (%)	4,4	--
Densidade (g.m ⁻³)	0,1	--
BET (m ² .g ⁻¹)	137	560
Volume dos poros (cm ³ .g ⁻¹)	0,2	0,095
Índice de iodo (mg.g ⁻¹)	179	409
Índice de fenazola	173,1	187,8
Índice de azul de metileno (%)	95,2	98
Carboidratos (%)	22,3	14,1
Corante ácido vermelho 1 (%)	27,3	49,1
Corante amarelo erionyl 2G (%)	59	70,7
Poder calorífico superior (cal.g ⁻¹)	5.913,5	6.626,0 ²¹

*CASE- carvão da pirólise de serragem de eucalipto; **CAI- carvão ativo industrial

Fonte: MARTINS *et al.* (2007).

2.5. Bio-óleo

A pirólise rápida de biomassa para a produção de bio-óleo tem despertado grande atenção e interesse, extensivamente nos últimos anos devido ao consumo excessivo de combustíveis fósseis e da alta eficiência desta técnica. O bio-óleo é um combustível limpo, porque a biomassa tem um teor insignificante de nitrogênio, enxofre e cinzas, o que reduz as emissões de SO₂, NO_x e fuligem, diferentemente dos combustíveis fósseis convencionais (ZHANG, *et al.*, 2006).

O bio-óleo, principalmente pelo estado físico e semelhança química com derivados de petróleo, vem sendo indicado para substituição, total ou parcial, deste combustível fóssil. Outra utilização potencial do bio-óleo está associada às indústrias químicas e farmacêuticas, cuja necessidade de matérias-primas pode impulsionar pesquisas voltadas para a geração de bio-óleos com características específicas (ALMEIDA, 2010).

Gerado a partir da queima da biomassa a altas temperaturas, o bio-óleo é uma mistura complexa, viscosa, composta de uma porção solúvel e outra insolúvel em água, composto por hidrocarbonetos saturados, oleofinas, aromáticos leves, cetonas, fenóis, aldeídos e alcoóis (ALMEIDA, 2010), além de ser altamente oxigenado, instável termicamente e suscetível ao envelhecimento (oxidação) (MARTINI, 2009).

O bio-óleo também contém muitas espécies reativas, como grupos de compostos incluindo hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares e ácidos carboxílicos, que contribuem para seus atributos incomuns. Compostos oligoméricos são derivados principalmente da lignina. A distribuição de massa molar dos compostos formados depende da taxa de aquecimento, tempo de residência, tamanho das partículas, temperatura empregada no processo pirolítico e composição da biomassa (MOHAN *et al.*, 2006).

Face a sua composição e característica, o bio-óleo pode ser considerado uma microemulsão em que a fase contínua é uma fração oleosa, resultante da decomposição da celulose, hemicelulose, e pequenas moléculas originadas da degradação da lignina, e a fase descontínua são gotículas de água formadas no processo, no qual a fase oleosa contínua estabiliza a fase líquida descontínua. O oxigênio encontrado é constituinte dos demais compostos do bio-óleo, que compreende cerca de 45 a 50 m/m %, mas o teor de oxigênio é dependente da quantidade de água encontrada. Uma pequena quantidade de CO₂ e CO também é formado junto com uma quantidade substancial de água (MOHAN *et al.*, 2006).

Atualmente não existem normativas de caracterização para o bio-óleo, pois as propriedades do líquido são fortemente dependentes da matéria-prima e condições empregadas na produção. Todavia, informações sobre as propriedades físicas e químicas podem fornecer indicações importantes sobre os parâmetros do processo de pirólise e informações sobre qualidade, toxicidade e a estabilidade do produto (ALMEIDA, 2010). Na falta de uma normatização própria, em geral é sugerido uma adaptação das normas aplicadas à caracterização dos derivados do petróleo indicado por OASMAA e PEACOCKE (2001), como demonstrado na **Tabela 6**.

Tabela 6 – Normas e métodos sugeridos para caracterização do bio-óleo.

Propriedade	Normas
Densidade	ASTM D941; ASTM D1298-85
Composição elementar	ASTM D5291
Conteúdo água	Karl Fisher, ASTM D1744
Viscosidade	ASTM D445 – 88
Ponto de ignição	ASTM D93 – 90
Temperatura de fluidez (*)	ASTM D97
Poder calorífico superior	ASTM D2382 (DIN 51900)
(PCS) e inferior (PCI)	PCI é obtido por cálculo a partir do PCS
Composição química	C, H e N, ASTM D5291-92; S ASTM D4239
Índice de octano	ISSO 5164-2005. Determinação das características dos combustíveis para motores. ANSI/ASTM 2699-86
pH	pH-metro (ISSO 10390-2005)
Estabilidade	Metodologia proposta por Oasmaa e Peacocke (2001).

(*) Menor temperatura à qual o combustível pode ser bombeado. Fonte: OASMAA e PEACOCKE (2001).

O bio-óleo também apresenta grande potencial como fonte de compostos precursores para outros produtos químicos. Por exemplo, GUEDES *et al.* (2010) prepararam ésteres, do bio-óleo obtido da palha e bagaço de cana e de capim elefante, que pudessem constituir misturas ou emulsões estáveis com combustíveis fósseis, e avaliaram a possibilidade do uso deste produto em veículo de transporte em mistura com a gasolina comum tipo C. O produto obtido pela esterificação foi misturado nas proporções de 2, 5, 10 e 20 % v/v com a gasolina. A mistura proporcionou aumento gradativo, a cada 2% em volume adicionado houve um incremento de 0,5 na octanagem. A octanagem do combustível fóssil, é devido ao acréscimo de compostos oxigenados, o que proporciona maior potência ao motor com mínimo de consumo.

KIM *et al.* (2010) apresentaram as características do bio-óleo produzido a partir da casca de dendê em reator de leito fluidizado a uma temperatura de 490 °C: conteúdo de água, 30 % m/m; pH, 3,27; poder calorífico, 17,9 MJ/kg; C: 47,6 % m/m; H: 8,1% m/m; N: 0,6% m/m; O: 43,7% m/m; não apresentando enxofre; sólidos: 0,1% m/m e cinzas <0,1% m/m. A cromatografia gasosa foi empregada para a identificação de compostos deste bio-óleo,

apresentando maior concentração de fenóis, (22,1% de área); ácido acético (5,5% de área); siringol (4,1% de área); furfural (3,4% de área) entre outros compostos, sendo a concentração de fenol e compostos fenólicos muito alta em relação ao bio-óleo de outras biomassas. Os autores atribuíram este fato à alta concentração de lignina da casca.

Em seu trabalho com bagaço de laranja, MARTINI (2009) determinou a quantidade de fenóis do bio-óleo produzido em duas etapas: 1- a amostra oleosa dissolvida em clorofórmio (10% m/v) foi passada por uma coluna de cromatografia recheada com sílica gel 60-G e ativada com uma mistura de *n*-hexano/tolueno na proporção de 96:4 (v/v). A seguir foram feitas sucessivas extrações com mistura de solventes de diferentes polaridades; 2- procedeu-se a determinação da quantidade de fenóis totais seguindo o método colorimétrico com 4-aminoantipina. Foi encontrado 5,3 % de aquil-fenóis na massa de bio-óleo na primeira fração eluída. Nas demais frações não foi possível quantificar os componentes, pois as espécies fenólicas presentes estavam abaixo do limite de quantificação do método.

MARTINS *et al.* (2007) caracterizou o bio-óleo derivado da pirólise de serragem de eucalipto com análises de absorção no infravermelho médio em espectrômetro Nicolet-Magna 500, auxiliado por acessório de Reflectância Total Atenuada Horizontal (HATR) onde demonstrou estruturas predominantemente fenólicas com bandas características de anéis aromáticos e grupos hidroxila, além de grupos carbonila. A análise de GC-MS revelou compostos oxigenados tais como ácidos carboxílicos, ésteres, éteres e cetonas, 1,1-dimetóxi heptano e 3,4-dimetilexano e compostos fenólicos com cadeias alquílicas, com 2 ou 3 carbonos, como 1-(3-hidroxi-4-metóxfenil)-propanona e 3,6-di-hidroxi-4-etóxfenilpropanona.

Segundo MARTINI (2009) a alta quantidade de oxigênio, na forma de água naturalmente emulsionada, e a presença de altos percentuais de polímeros pesados, entre outros fatores, são os principais motivos que impedem o uso direto do bio-óleo como combustível em sistemas de combustão convencionais. Suas características ainda são muito distintas daquelas dos derivados do petróleo para seu uso direto como combustível. Ainda é preciso algumas correções e melhoramentos (corrosividade, propriedades lubrificantes, presença de partículas sólidas, complexidade das propriedades multifase) com a finalidade de produzir um combustível compatível com os derivados de petróleo.

O bio-óleo possui composição química muito complexa, uma descrição precisa de sua composição ainda não foi alcançada. Para uma análise completa se faz necessário o uso combinado de outras técnicas analíticas (PEREZ, *et al.* 2007).

O fracionamento do bio-óleo por extração líquido-líquido seguido por alguma técnicas de separação e identificação de compostos, tais como, cromatografia monodimensional (gasosa, líquida, permeação em gel) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, têm sido aplicadas para o entendimento da composição do bio-óleo. Por estas técnicas de fracionamento o bio-óleo é caracterizado por uma fração apolar (hidrocarbonetos, aromáticos) e uma polar (açúcares, ácidos, fenóis). No entanto, em função da complexidade do bio-óleo a combinação de várias técnicas cromatográficas está sendo aplicada para aumentar a capacidade de separação e a qualidade na identificação dos compostos presentes na amostra. (MARSMAN *et al.*, 2008).

A técnica de cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC-MS), vem sendo usada no detalhamento da composição química do bio-óleo. Pois, no GC-MS, o composto é identificado em função da razão massa/carga (m/z) de seus íons, que são gerados na fragmentação da amostra, onde suas moléculas entram em uma fonte de ionização que ioniza a amostra quebrando as ligações químicas das moléculas formando íons moleculares. Esses íons são selecionados de acordo com seus valores m/z e detectados pela intensidade de sinal gerado. O espectrômetro de massas varre a massa do fragmento formado repetidamente, sendo uma técnica eficiente para uma caracterização de uma matriz complexa como o bio-óleo (MOHAN *et al.*, 2006; SKOOG *et al.*, 2006).

A combinação de duas colunas cromatográficas, com mecanismos de separação ortogonais entre si leva a um significativo aumento na seletividade dos compostos. Tais características tornam esta técnica, denominada cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC x GC), uma técnica relativamente recente que apresenta grande poder de separação, sendo extremamente útil para análise de amostras complexas. Por esta técnica a primeira coluna é convencional e a segunda é curta, de forma que todo o eluente da primeira coluna ou uma parte representativa do mesmo seja conduzido para a segunda através de um modulador (DALLÜGE *et al.*, 2003), conforme **Figura 7**.

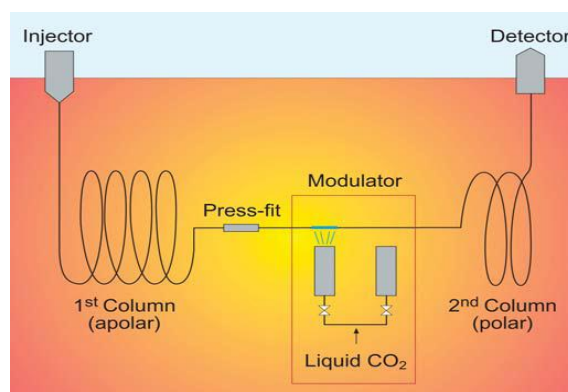


Figura 7 – Desenho esquemático de um sistema GC x GC bidimensional.
 Fonte: http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/18/art04.pdf

O modulador é considerado o “coração” da técnica sendo acoplado entre as duas colunas, sua função é de amostrar e focalizar as pequenas frações eluídas da primeira coluna e, em seguida, liberar essas porções, rapidamente, para a segunda coluna. O período de amostragem corresponde ao período de modulação (P_M), que é a duração de um ciclo completo de modulação, e ao tempo de separação na coluna da segunda dimensão. Devido ao tempo de separação da segunda dimensão ser muito curto, geralmente de 2 a 10 s, a separação na segunda coluna é essencialmente isotérmica. Os picos gerados por um sistema GC × GC apresentam dois tempos de retenção, na primeira e segunda dimensão (1t_R e 2t_R , respectivamente) apresentando-se com maior definição, obtendo-se uma identificação mais precisa dos compostos em análise. (CARAMÃO *et al.*, 2011).

2.5.1. Upgrade de bio-óleo.

A baixa estabilidade de armazenamento do bio-óleo produzido por pirólise convencional se dá pelo fato deste passar por mudanças físicas e alterações na composição química devido às reações de oxidação, além de reações secundárias durante o armazenamento. A oxidação pode conduzir à polimerização, resultando em aumento da viscosidade; as causas de degradação térmica e decomposição parcial de componentes podem levar à perda de voláteis, além disso, o elevado nível de espécies reativas e teor de água do bio-óleo tornam-no instável em condições normais de armazenamento. Desta forma, antes do bio-óleo poder ser utilizado como combustível de forma confiável são necessárias pesquisas no sentido de obter um bio-óleo com características competitivas com os combustíveis fósseis (HILTEN *et al.*, 2009).

A utilização de catalisadores heterogêneos no processo de produção de biocombustíveis aumenta a seletividade dos produtos formados, obtendo-se um bio-óleo mais estável, com menor nível de água, menos ácido e maiores rendimentos (BUTLER *et al.*, 2011).

ZHANG *et al.* (2006) procurando melhorar a qualidade do bio-óleo produzido de casca de arroz em reator de leito fluidizado, utilizou catalisadores ácidos e básicos para promover esterificação de compostos ácidos deste biocombustível. Os autores observaram diminuição da densidade de 1,24 para 0,96 kg.m⁻³, redução no teor de água de 29,79 para 11,21 % e aumento do pH. Compostos ácidos, voláteis e não voláteis foram convertidos em éteres. Além da esterificação foi possível observar isomerização de alguns compostos.

Estudos têm mostrado que a adição de solvente após a pirólise pode aumentar significativamente a estabilidade do bio-óleo durante o armazenamento, pois, como efeito imediato diminui sua viscosidade e aumenta seu poder calorífico, tornando-o mais favorável para aplicações como combustível. Como solventes podem ser utilizados acetato de etila, metanol, acetona, etanol ou mistura entre eles (DIEBOLD e CZERNIK, 1997).

HILTEN *et al.* (2009) pulverizaram etanol para simultaneamente condensar e esterificar ácidos carboxílicos ainda na fase vapor para formação do bio-óleo, removendo compostos ácidos indesejáveis e evitando reações secundárias pela simples diluição de espécies reativas antes que reações secundárias pudessem ocorrer. Os autores observaram que o teor de água na fase oleosa diminuiu 16 % e que a acidez do bio-óleo reduziu, já que 42 % do ácido acético foram convertidos em ésteres. Apesar da diminuição do teor de água, a viscosidade diminuiu substancialmente com a adição do etanol e o poder calorífico aumentou devido à presença do acetato de etila formado na esterificação.

2.5.2. Liquefação hidrotérmica.

Uma forma eficiente de converter biomassa em bio-óleo de melhor qualidade é pelo processo de liquefação hidrotérmica, onde o material lignocelulósico é degradado na presença de solvente em moderadas temperaturas e pressões. Por este processo têm-se altos rendimentos e produtos com maior grau de pureza (AKHTAR e AMIN, 2011).

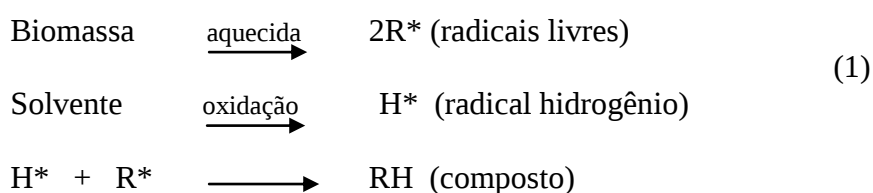
ZOU *et al.* (2009) argumentam que a liquefação de biomassa ocorre em três estágios; incluindo a desidratação da biomassa, a volatilização do solvente e a combinação entre o solvente e os fragmentos da biomassa. Esta última fase resulta em uma reação exotérmica formando poucos compostos voláteis. Além disso, grupos funcionais e moleculares da

biomassa são suscetíveis aos solventes facilitando assim a liquefação do material lignocelulósico.

A liquefação apresenta ainda como vantagens, temperaturas mais moderadas, pois as altas temperaturas do processo de pirólise podem resultar também na repolimerização entre hidrocarbonetos e aromáticos levando à formação de carvão. Na liquefação, por outro lado, a presença de solvente dilui os produtos evitando recombinações (LIU e ZHANG, 2008). Os solventes ainda podem ser recuperados após a liquefação, o que torna o processo menos dispendioso (CHENG *et al.*, 2010).

Na liquefação térmica o principal papel do solvente é de estabilizar os fragmentos da biomassa por meio de reações de substituição nucleofílica, estabilizando os produtos formados e assim reduzir a formação de carvão. Comparado ao processo de pirólise que produz elevadas quantidades de gases, na liquefação hidrotérmica o solvente aumenta a estabilidade dos fragmentos por meio da doação de hidrogênio e a solubilidade dos compostos fragmentados reduzindo a quantidade de gases gerados (AKHTAR e AMIN, 2011).

Os fragmentos formados a partir da clivagem da biomassa podem seguir possíveis rotas para estabilização como a recombinação entre os radicais livres para a formação de carvão residual ou a estabilização por ligação de hidrogênio. A reação prioritária será aquela de menor gasto energético. Na presença de um solvente doador de hidrogênio, os átomos de hidrogênio disponíveis estabilizam os radicais livres por transferência de hidrogênio, sendo uma rota de reação facilitada (VASILAKO e AUSTGEN, 1985) conforme **Equação 1**. A liberação de átomos de hidrogênio pelo solvente ocorre a partir da sua oxidação (Li *et al.*, 2007).



REICHARDT, (2003) classifica os solventes em termos de interações específicas com cátion e ânion como solventes próticos e apróticos dipolares. A distinção recai principalmente na dipolaridade das moléculas dos solventes e na sua capacidade de formar ligações de hidrogênio, apresentando como característica:

- ✓ Próticos - contêm átomos de hidrogênio ligados a elementos eletronegativos (F-H, O-H, N-H, etc.) e são, portanto, doadores de ligações de hidrogênio, sendo bons solvatadores de ânions, devido a sua habilidade de fazer ligação de hidrogênio. Nesta classe de solventes encontram-se a água, amônia, alcoóis, ácidos carboxílicos e amidas primárias.
- ✓ Apróticos dipolares - não são doadores de ligações de hidrogênio, mas possuem maiores momentos dipolo. Apesar de não serem doadores de ligação de hidrogênio, pois suas ligações C-H não são suficientemente polarizadas, eles são geralmente doadores de pares de elétrons e por isso solvatam cátions, devido à presença de pares solitários de elétrons. A exemplo destes tem-se acetona, acetonitrila, N, N-dimetilformamida e dimetilsulfóxido.

Diferentes solventes têm sido estudados na liquefação de biomassa, tais como água, etanol, metanol, acetona e 1,4 dioxano. A polaridade do solvente define seu poder de solvatação, além disso, as condições de seu ponto crítico (T_c e P_c) e a constante dielétrica são algumas das características que definem o uso do solvente no processo, que pode vir a ser em condições sub ou supercríticas (MAZAHARI *et al.*, 2010).

A utilização de álcool pode esterificar o bio-óleo, resultando numa menor viscosidade e quantidade de ácidos livres. Adicionalmente, o bio-óleo apresenta um aumento do poder calorífico e maior estabilidade pela diluição de espécies reativas e pela remoção dos ácidos, na qual não ocorrerão reações de polimerização. A reação de esterificação é dada pela **Equação 2** (HILTEN *et al.* 2009).



AKHTAR e AMIN (2011) indicam que o tipo de solvente utilizado afeta o rendimento de bio-óleo. Solventes com maior densidade atuam de forma favorável, devido à disponibilidade de moléculas extras de solvente por fragmento de biomassa. MAZAHARI *et al.* (2010) apresentam as características de alguns solventes em condições supercríticas, **Tabela 7**, que podem ser utilizados no processo de liquefação de biomassa.

Tabela 7 – Propriedades do solvente em condições supercrítica.

Solvente	Fórmula	T _c (°C)	P _c (bar)	ρ _c (g.cm ⁻³)	Polaridade*	Const. Dielétrica (23°C)
Água	H ₂ O	374	220,5	0,3320	100	79,7
Metanol	CH ₄ O	240	80,9	0,2720	76,2	32,6
Etanol	C ₂ H ₆ O	243	61,4	0,2760	65,4	22,4
Acetona	C ₃ H ₆ O	235	47	0,2779	35,5	20,6
1,4-dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	315	52	0,3702	16,4	2,21

*Polaridade (água como 100)

Adaptado de MAZAHARI *et al.* (2010)

A liquefação de madeira de pinos foi testada por CHENG *et al.* (2010) em reator do tipo autoclave, na temperatura de 300°C utilizando como solventes água, etanol, metanol e misturas de água e álcool de 50:50 (p/p). Os resultados mostraram 70 % de conversão de pirólise com 40 % em bio-óleo quando utilizado água pura. Quando foram utilizados com etanol e metanol puros, apresentou conversão em bio-óleo de 26 e 23 %, respectivamente. Os melhores resultados foram obtidos na mistura água/álcool na qual foram obtidos conversões pirolíticas superiores a 95 % com 65 % de fração oleosa. Esse comportamento foi explicado pela baixa constante dielétrica do etanol.

O etanol pode reduzir a tensão superficial dos produtos liquefeitos, melhorando assim sua difusão na matriz lignocelulósica. Em função de sua baixa constante dielétrica, comparada com a água, o etanol é capaz de dissolver produtos de alta massa molar derivados da celulose, hemicelulose e lignina. Além disso, por sua origem renovável o etanol torna-se um solvente mais interessante para a conversão de material lignocelulósico em fontes de energia (CHENG *et al.*, 2010).

LIU e ZHANG (2008) estudaram o efeito da água, acetona e etanol, no processo de liquefação de madeira de pinos, em autoclave, e constataram que houve grande diferença entre os compostos majoritários formados a partir de cada solvente. Além disso, os experimentos com água apresentaram conversão pirolítica de 76 %, enquanto que etanol e acetona as conversões foram de 74 e 69 %, respectivamente. No entanto, o uso de etanol levou a um maior rendimento, 26,5 %, da fração oleosa, enquanto que com água o rendimento foi de apenas 18,6 %, e para a acetona foi possível uma conversão de 20 %.

Bagaço de cana foi liquefeito em reator batelada utilizando etanol supercrítico, com H₂ pressurizado. Os experimentos foram conduzidos na ausência e na presença de água em várias proporções, sendo a água um doador de prótons, ou com três catalisadores diferentes para produção de bio-óleo. No processo não catalítico utilizando etanol puro na temperatura de 330 °C a conversão de biomassa foi de 89,8 %, com um rendimento em bio-óleo de 59,6 %. Na presença de catalisador (FeSO₄) a conversão aumentou para 99,9 % com 73,8 % de conversão em bio-óleo. A utilização do catalisador leva a maior formação de óleo, devido à capacidade de quebra da estrutura da biomassa (CHUMPOO e PRASASSARAKICH, 2010).

A produção de bio-óleo por desoxi-liquefação, a partir do lodo, em etanol supercrítico, foi testada por HUI *et al.* (2010). Nos experimentos, misturas com proporções de etanol/água de 3/7, 7/3, (v/v) e ambos os solventes puros e condições utilizando catalisadores ferrosos e alcalinos foram analisadas. Um aumento no rendimento do óleo foi nitidamente observado com o aumento da proporção de etanol, partindo de aproximadamente 28 % para mais de 40 %. Esse comportamento foi explicado pelo fato de que os radicais livres gerados na fragmentação da biomassa foram estabilizados na presença do etanol, sendo convertidos em óleo. A redução no conteúdo de oxigênio no bio-óleo também foi percebida com o aumento do volume de etanol, pois a razão O/C saiu de 1,95 mol/mol do lodo, para 0,8 mol/mol com etanol puro. Isso mostra o efetivo processo de desoxi-liquefação promovido pelo etanol. A utilização de catalisadores ferrosos apresentou maior fração oleosa do que as outras corridas, devido ao fato de que o catalisador pode promover a transferência de hidrogênio do solvente para os fragmentos do lodo.

2.6. Estado da Arte

A produção de bio-óleo por pirólise é uma técnica bem definida, mas produz um bio-óleo com necessidade de processos posteriores a sua produção para correção de características como acidez, alta densidade e viscosidade, alto teor de água, instabilidade térmica, alto conteúdo de compostos oxigenados, o que torna sua produção mais onerosa. Para obter um bio-óleo de melhor qualidade, utiliza-se solvente como doador de hidrogênio para estabilização dos fragmentos formados na degradação da biomassa, no processo de pirólise, processo denominado liquefação térmica ou hidrocrackeamento entre outras denominações. A água é um dos solventes mais usados para este processo, pois tem grande capacidade em doar hidrogênio.

Contudo, o levantamento bibliográfico para a execução desta pesquisa evidenciou a falta de trabalhos que exponham a produção de bio-óleo pelo processo semi-contínuo, em sua maioria utiliza-se reatores do tipo autoclave. A utilização de etanol em condições supercríticas, pois assim este solvente adquire um alto poder de solvatação, também é muito pouco estudado. Além de agir como um solvente doador de hidrogênio, esterifica ácidos que são formados, diminuindo a acidez do bio-óleo produzido e transesterifica óleo residual que possa estar contido no material lignocelulósico a ser degradado. Além da escassez na literatura sobre o aspecto abordado, a utilização da fibra do dendê como matéria prima para a produção de bio-óleo pelo processo de liquefação térmica ainda é pouco estudada. No Brasil grandes volumes de resíduos são produzidos anualmente a partir do processamento do dendê na região Norte-nordeste, possibilitando seu aproveitamento como fonte energética.

No intuito de preencher estas lacunas na produção de biocombustíveis, o desenvolvimento de uma unidade em escala de bancada para produção de bio-óleo em fluxo semi-contínuo e a alta pressão utilizando etanol como solvente é proposto. Além disso, a utilização da fibra de dendê como fonte renovável, pois, constitui um grande volume de rejeito em nível de nordeste brasileiro com grande potencial energético.

3. METODOLOGIA

Nesta seção será apresentada a unidade desenvolvida para a realização da presente investigação, assim como o pré-tratamento e a caracterização da fibra de dendê, os procedimentos experimentais para produção de bio-óleo e as técnicas de análise para sua caracterização físico-química.

3.1. Pré-tratamento e caracterização físico-química da fibra de dendê

A fibra do dendê utilizada nos experimentos foi obtida após o despolpe do fruto de dendê, da variedade *Dura*. As amostras de dendê foram gentilmente cedidas pela Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola (EBDA) da cidade de Valença – BA. As amostras foram colhidas no mês de Março de 2011 e imediatamente levadas ao laboratório onde foram cortadas com granulometria de aproximadamente 4 mm e secas em estufa à 60 °C até massa constante. Para simular o rejeito das plantas extratoras de óleo, a fibra passou pelo processo de extração do óleo, em extrator Soxhlet (Nova Ética) seguindo a norma AOAC 920.39 (AOAC, 1999) no Laboratório de Pesquisa em Alimentos – LPA, no Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP da Universidade Tiradentes - UNIT. Para a extração, 15 g de fibra de dendê, com granulometria aproximada de 4 mm, foram utilizadas em cada um dos 6 cartuchos, de papel filtro, e introduzidas no extrator. A extração foi conduzida empregando hexano na sua temperatura normal de ebulição por 6 h, seguido pela evaporação do solvente a 40 °C em estufa, sob vácuo até massa constante.

Após o pré-tratamento da fibra, a mesma foi submetida às demais caracterizações:

3.1.1. Teor de umidade

O teor de umidade da matéria prima foi determinado pelo método de titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer (Metrom, Titrino Plus 870 KF) no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais - NUESC, do ITP/UNIT. Para a análise foi utilizado aproximadamente 0,1 g de fibra com granulometria de 1 mm. O procedimento foi realizado em duplicata.

3.1.2. Degradação térmica

As análises de Termogravimetria (TG) foram realizadas no Laboratório de Energias e Materiais - LEM, do ITP/UNIT em um analisador termogravimétrico (ATG) (Shimadzu, DTG-60H). O procedimento de análise foi baseado no trabalho de LUANGKIATTIKHUN *et al.* (2008). Inicialmente, cerca de 3,5 mg de fibra de dendê, com granulometria aproximada de 2 mm, foi pesada em balança de precisão (0,0001g) e selada hermeticamente em cadinho de alumínio. Em seguida a amostra foi inserida no equipamento de ATG e aquecida da temperatura ambiente até 550°C em diferentes taxas de aquecimento (10, 20 e 30 °C). Nitrogênio com alto grau de pureza (99,9995%, White Martins) foi utilizado a uma vazão constante de 100 cm³min⁻¹ como gás de purga no sentido de proporcionar uma atmosfera inerte em torno da amostra durante as análises. A variação da massa de amostra em relação à temperatura (TG) foi continuamente monitorada com o auxílio de um computador. O procedimento foi repetido para cada diferente taxa de aquecimento;

3.1.3. Composição centesimal

O conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio da fibra de dendê foi medido no Laboratório de Análise Elementar do Instituto de Química da UNICAMP. Para tal foi usado um Analisador Perkin-Elmer, modelo PE 2400. As análises foram feitas em triplicata. Os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio são dados como resultados finais, pelo detector do equipamento. O oxigênio é dado por diferença.

3.1.4. Teor de cinzas

Para a determinação do teor de cinzas uma amostra de fibra de dendê, no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais - NUESC, do ITP/UNIT, foi pesada em um cadinho de porcelana, previamente preparado em balança analítica (METTLER TOLEDO, modelo: AL 204 Max: 210g, Min: 0,01g). Aproximadamente 3 gramas de amostra foi levada para a mufla pré aquecida à 550 °C onde foi deixada por 24 horas até que o resíduo se apresentasse branco, ou cinza claro.

O teor de cinzas foi calculado pela razão entre a massa final e inicial vezes 100 %.

3.2. Pirólise rápida

Para fins comparativos, realizou-se um estudo preliminar de pirólise rápida convencional da fibra de dendê. Os experimentos foram conduzidos, sob orientação da Prfª Drª Elina Bastos Caramão, no Laboratório de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

3.2.1. Unidade experimental de pirólise rápida

O forno (**Figura 8 - B**) foi construído no Instituto de Física da UFRGS, Modelo Tubular: Diâmetro 40 mm; comprimento 200 mm; controlador de temperatura N-480 Novus; termopar tipo K; relé de estado sólido; potência 1,7 kW; voltagem 220 V; temperatura máxima 1050°C; carcaça em ferro com pintura epóxi, revestimento térmico com massa refratária; resistência de Kanthal. Trata-se de um forno de leito fixo, refratário, aquecido eletricamente por resistência na qual se encontra na parte interna do forno. O forno possui opção para trabalhar com dois controladores de temperatura, um no forno e outro dentro do reator. O sistema comporta também um medidor de fluxo de N₂ gasoso e uma saída de gás. O reator de quartzo (**Figura 8 - A**) é constituído de 3 partes, projetado para resistir a altas temperaturas ($\pm 1200^{\circ}\text{C}$), construído na oficina de vidros da UFRGS.

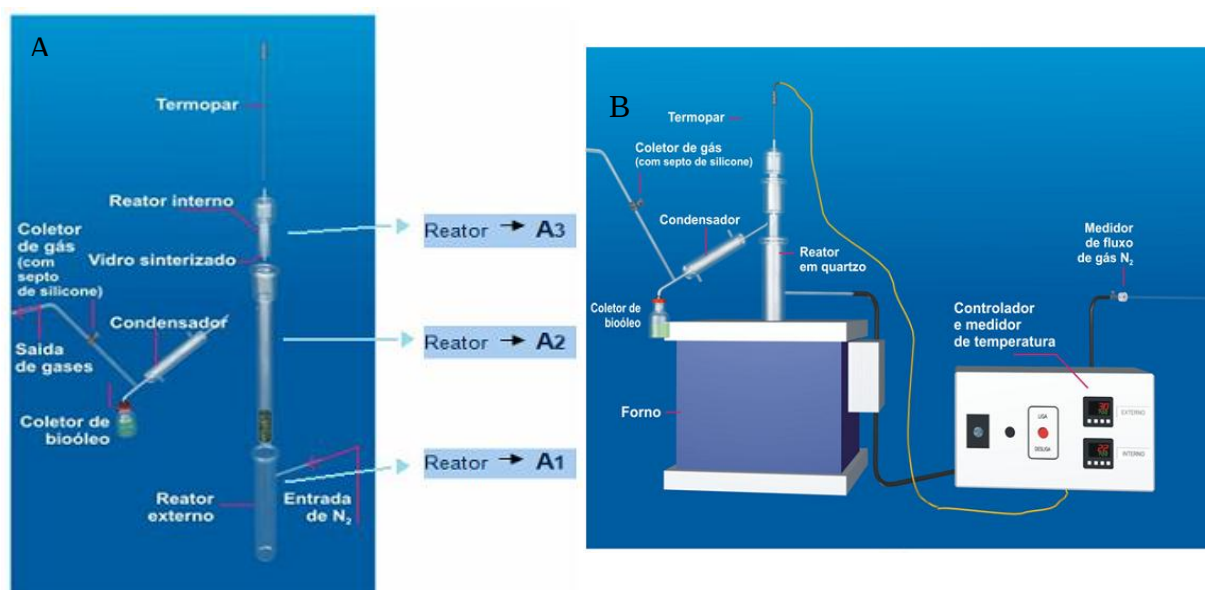


Figura 8 – Foto com vista da unidade de produção de bio-óleo. (A) Esquema detalhado do reator de quartzo; (B) esquema da unidade de bancada para produção de bio-óleo por pirólise rápida. (ALMEIDA, 2010).

3.2.2. Parâmetros operacionais da pirólise rápida convencional

O experimento de pirólise convencional obedeceu aos seguintes parâmetros baseado em GEORGES (2011):

- A temperatura final de pirólise foi de 550 °C em virtude do perfil de degradação térmica da biomassa;
- A taxa de aquecimento seguiu o padrão de pirólise rápida onde foi utilizada uma taxa de 100 °C.min⁻¹;
- Foi utilizado como gás de arraste o N₂ para manter a atmosfera da reação inerte evitando a oxidação do material;
- A vazão do gás foi mantida à 1 mL.min⁻¹ sendo esta a vazão suficiente para arrastar os gases formados no craqueamento da biomassa.

3.2.3. Procedimento de pirólise rápida convencional

O processo de pirólise rápida convencional, da fibra de dendê para produção de bio-óleo, seguiu a metodologia de acordo com Almeida (2010). Para os experimentos em batelada aproximadamente 7 gramas de fibra, pré-tratada, foram inseridas dentro do reator de quartzo (**Figura 8 - A2**) com uma tela de aço para reter a amostra no reator evitando sua saída pelos orifícios abertos para a passagem do fluxo de gás. Após o encaixe das três peças do reator de quartzo (**A1, A2 e A3 - Figura 8**) o mesmo foi inserido dentro do forno refratário. Após a amostra ser colocada dentro do reator, foi aberta a válvula de fluxo de gás. O gás N₂ entra no reator (A1) com fluxo de 1 mL.min⁻¹, passando pelos orifícios no fundo da parte interna do reator (A2). Ao mesmo tempo foram fixadas as variáveis temperatura de pirólise e velocidade de aquecimento do forno no controlador e medidor de temperatura. Conforme a temperatura aumenta, a biomassa vai sendo pirolisada, seus vapores e o bio-óleo são carregados com a passagem do gás de arraste. Os mesmos passam por um condensador (T $\cong$ 10°C) ocorrendo a diminuição da temperatura do bio-óleo, fazendo com que este seja condensado e depositado em um frasco coletor.

Após a coleta, uma extração líquido-líquido foi realizada para a separação da fase aquosa da oleosa. Para tal adicionou-se 1 mL de solução salina a 10 % e 3 mL de diclorometano, adicionados um a um, a mistura foi homogeneizada e após a separação das fases foi retirada a fase de topo.

Para a determinação do rendimento em bio-óleo da pirólise rápida, foi empregada a expressão abaixo, considerando todos os erros embutidos nesta medida:

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

$$\text{Para o cálculo do teor de água (\%)} = (\text{massa de água/massa do bio-óleo bruto}) \times 100$$

3.3. Termoconversão a alta pressão com etanol supercrítico

A conversão termoquímica da fibra do dendê utilizando etanol supercrítico como solvente foi proposta neste estudo. Para a execução dos experimentos, uma unidade experimental em escala de bancada foi desenvolvida no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais - NUESC, do ITP/UNIT para a produção de bio-óleo, em processo semi-contínuo e à alta pressão.

3.3.1. Unidade experimental

A **Figura 9** apresenta o esquema da unidade experimental para produção de bio-óleo em processo semi-contínuo.

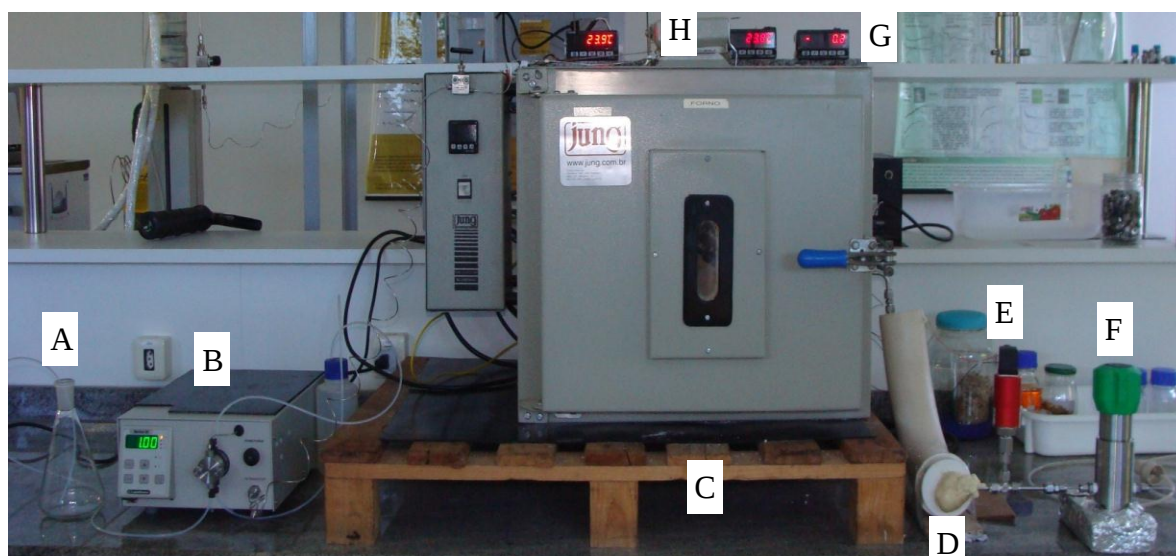


Figura 9 – Vista da unidade de bancada para produção de bio-óleo em fluxo semi-contínuo à alta pressão. A – solvente; B – bomba de deslocamento positivo; C – forno; D – condensador; E – transdutor de pressão; F – válvula reguladora de pressão, G – indicador de pressão; H – indicadores de temperatura.

O reator é constituído de um tubo de aço inoxidável sem costura, 3/8 de polegada de diâmetro externo e 0,32 polegadas de diâmetro interno, com 30 cm de comprimento, que foi conectado ao sistema por conexões tipo redução de 3/8 para 1/4 de polegada (marca Swagelok) contendo filtros de aço sinterizado de 1/4 de diâmetro com porosidade superficial de 0,5 μm (marca Allcrom). A zona de pré-aquecimento do solvente é composta por um tubo de aço inox de 1/16 polegadas de diâmetro externo e comprimento de 2 metros, como podem ser vistos na **Figura 10**.

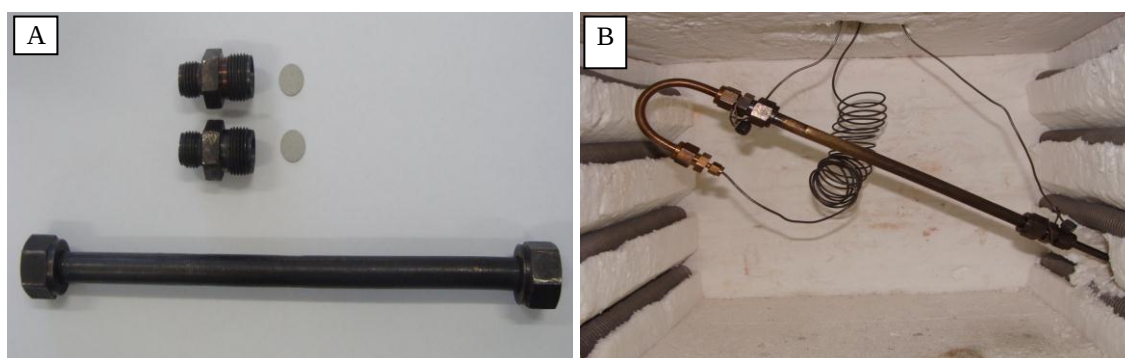


Figura 10 – Detalhes do reator para produção de bio-óleo. A - reator, conexões e filtros de aço sinterizado; B - reator conectado ao sistema no interior de forno, zona de pré-aquecimento de solvente, termopares na entrada e na saída do reator.

Para manter a biomassa no centro, evitando o entupimento do sistema foi utilizado lã de vidro em cada uma das extremidades do reator antes de ser fechado com as conexões.

O forno utilizado é do tipo mufla (marca Jung, modelo 2310) com potência de 3,6 kW, possui controlador e indicador de temperatura (marca Novus, Modelo N1100), dotado de resistências internas responsáveis pelo aquecimento do forno até a temperatura desejada. Dois indicadores universais (marca Novus, modelo N1500) com termopares tipo K (marca Salcas) foram inseridos na entrada e na saída do reator para possibilitar o controle da temperatura do meio reacional.

A unidade consta ainda de:

- ✓ Bomba isocrática digital microprocessada Series III marca Fischer Scientific – este tipo de bomba opera com vazão constante ($0,1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e pressão de trabalho de 0 a 414 bar, sendo utilizada para deslocar o solvente para toda a linha;
- ✓ Condensador – tubo de PVC;

- ✓ Transdutor de pressão de volume zero – marca Novus, modelo TP-691 Huba Control, conectado a um indicador marca Novus, modelo N1500, suporta temperatura de 80 °C e opera na faixa de 0 - 400 bar;
- ✓ Válvula reguladora de pressão – Back Pressure Regulator, com capacidade de operação até 400 bar da marca Swagelok, série KHB, modelo 1W0A4C6P60000.

3.3.2. Parâmetros operacionais da termoconversão com etanol supercrítico.

Para os experimentos com etanol supercrítico, alguns parâmetros de operação foram mantidos constantes: pressão em 150 bar, para que o solvente esteja em condições supercríticas, de acordo com as propriedades críticas apresentadas na **Tabela 7**; a vazão do solvente em 1 mLmin⁻¹, não permitindo o deslocamento da biomassa no interior do reator; o solvente utilizado foi álcool etílico (Vetec, grau P.A.). Este é de fonte renovável, baixo custo, com capacidade de doar hidrogênio para estabilizar fragmentos da biomassa e ainda esterificar ácidos.

Parâmetros como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de craqueamento foram variados com a finalidade de estudar seus efeitos no rendimento e qualidade dos produtos formados. Na termoconversão as temperaturas de trabalho foram de 300, 400 e 500°C, em função do perfil de degradação térmica da fibra previamente estudada nos testes de ATG, como já reportado em função da temperatura crítica do solvente (**Tabela 7**) e de acordo com o que é exposto na literatura por MAZAHARI *et al.* (2010) e AKHTAR e AMIN (2011); taxa de aquecimento de 10 – 30 °C.min⁻¹ e tempo de craqueamento: 10 – 30 min. Esses dois parâmetros foram definidos com base nos estudos feitos por WILSON *et al.* (2011); IDRIS *et al.* (2010) e LUANGKIATTIKHUN *et al.* (2008).

A partir da determinação das faixas operacionais, um planejamento experimental fatorial 2³ com 3 variáveis em dois níveis foi montado para estudar diferentes condições experimentais e definir os parâmetros significativos do processo no rendimento e composição química do bio-óleo com o objetivo de extrair o maior número de informações com o menor número de experimentos. Réplicas no maior e menor nível, no ponto central e em mais dois pontos escolhidos aleatoriamente foram realizadas na qual resultou em uma matriz experimental com 12 condições experimentais e um ponto central, resultando em um total de 23 experimentos conforme apresentado na **Tabela 8**.

Tabela 8 – Planejamento experimental para reações de termoconversão a alta pressão empregando etanol supercrítico.

Experimento	Taxa de aquecimento (°Cmin ⁻¹)	Tempo de pirólise (min)	Temperatura de pirólise (°C)
1*	10	10	300
2	10	10	400
3	10	10	500
4	10	30	300
5*	10	30	400
6	10	30	500
7	30	10	300
8	30	10	400
9*	30	10	500
10	30	30	300
11	30	30	400
12*	30	30	500
13*	20	20	400

* Réplicas

Seguindo o método de blocagem foram replicados os experimentos do ponto central, nível mínimo e máximo do planejamento experimental, além disso duas outras condições foram escolhidas de forma aleatória. Desta forma a repetição destes experimentos reflete a variabilidade do processo em toda faixa de estudo (BARROS NETO, *et al.*, 2003)

Visando obter uma comparação direta do efeito de cada variável, as variáveis independentes foram normalizadas em intervalo de -1 a +1, de acordo com a **Equação 3**:

$$x_i = \frac{2(X_i - X_{min})}{(X_{max} - X_{min})} - 1 \quad (3)$$

onde x_i é o valor normalizado da variável X na condição i; X_i é o valor real e X_{min} e X_{max} representam o limite inferior e superior da variável X, respectivamente. O nível -1 representa o limite inferior e o nível +1 representa o limite superior de cada variável (FRANCESCHI, 2006). Após a normalização, as variáveis em estudo encontram-se na faixa -1 e +1, apresentadas na **Tabela 9**.

Tabela 9 – Plano experimental com as variáveis normalizadas.

Experimento	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	0
3	-1	-1	+1
4	-1	+1	-1
5	-1	+1	0
6	-1	+1	+1
7	+1	-1	-1
8	+1	-1	0
9	+1	-1	+1
10	+1	+1	-1
11	+1	+1	0
12	+1	+1	+1
13	0	0	0

X₁= taxa de aquecimento (°Cmin⁻¹); X₂= tempo de craqueamento (min); X₃= temperatura (°C).

Uma modelagem estatística foi adotada para construir modelos empíricos capazes de reproduzir os dados experimentais. Os modelos foram construídos supondo que todas as interações binárias entre as variáveis eram significativas e descartando os parâmetros não significativos, considerando um nível de confiança de 95 %. Os parâmetros foram estimados pela minimização da função objetivo de mínimos quadrados, a partir da Equação 4, utilizando o software comercial Statistica 8.

$$FO = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (Y_i^{exp} - Y_i^{mod})^2 \quad (4)$$

onde o sobrescrito *mod* indica a quantidade calculada pelo modelo e o sobrescrito *exp* indica o valor experimental da variável investigada (FRANCESCHI, 2006).

3.3.3. Procedimento experimental de termoconversão com etanol supercrítico

Após toda a caracterização da matéria-prima, os experimentos de termoconversão foram realizados seguindo o procedimento descrito a seguir:

O reator foi carregado com cerca de 0,8 g de fibra pré-tratada e em seguida foi fechado com conexões contendo filtros de aço sinterizado, pesado e conectado ao forno. A bomba de deslocamento positivo foi então acionada, com vazão de $0,2 \text{ mLmin}^{-1}$, para que o solvente preenchesse toda a linha. Através da válvula reguladora de pressão, todo o sistema foi lentamente pressurizado até a pressão de trabalho. O forno foi então ligado para aquecer o sistema com rampa de aquecimento e temperatura final pré-programados. Durante o aquecimento o produto formado foi coletado em um coletor de vidro, limpo e previamente pesado. Ao atingir a temperatura de trabalho, aumentou-se a vazão do solvente para 1 mL.min^{-1} e o frasco coletor foi trocado. Os produtos formados no craqueamento foram solubilizados pelo solvente e conduzido para fora do forno, passando por uma zona de resfriamento ($\sim 5^\circ\text{C}$) para condensar os vapores, e coletado no frasco coletor após a válvula reguladora de pressão;

As coletas foram feitas em frações em intervalos de 10 min, durante uma hora de reação. Após estas coletas, o forno foi desligando e a vazão do solvente foi interrompida com o desligamento da bomba de deslocamento positivo. O frasco coletor do bio-óleo foi trocado e o sistema foi lentamente despressurizado para evacuação do solvente, sendo este coletado. Após resfriado, o reator foi desconectado e pesado para se obter a conversão pirolítica que é dada pela diferença do reator carregado com biomassa antes e depois do processo. A conversão pirolítica também foi calculada com base na massa de carvão recuperada em relação à massa inicial.

Os 9 frascos das coletas foram levados à estufa (IMACO md 4), a 60°C para evaporação do solvente, até massa constante, onde o cálculo do rendimento em bio-óleo foi medido pela razão entre a massa de bio-óleo gerado pela massa de fibra carregado no reator, multiplicado por cem. O gás gerado no processo foi conduzido por tubulação do ponto de coleta do bio-óleo até uma capela, uma vez que não era foco do trabalho o estudo de sua composição. A conversão em gás foi medida por diferença entre a conversão pirolítica e a conversão em bio-óleo.

3. 4. Caracterização físico-química do bio-óleo produzido com etanol supercrítico

O bio-óleo foi caracterizado quanto ao teor de umidade e composição química.

3.4.1. Teor de umidade

O teor de umidade do bio-óleo foi determinado pelo método de titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer (Metrom, Titrino Plus 870 KF). Na análise foi utilizado aproximadamente 0,2 g do bio-óleo de cada amostra. Em virtude da viscosidade as amostras foram primeiramente diluídas em reagente Karl Fischer, e então transferido a mistura para o vaso titulador.

Esta análise foi realizada para três distintas condições, sendo o nível superior, inferior e ponto central do planejamento experimental, no qual se tinham quantidade de amostra suficiente para a realização da análise.

3.4.2. Caracterização química do bio-óleo

A caracterização química do bio-óleo foi determinada de duas formas distintas considerando as frações separadas coletadas em cada condição e do bio-óleo como um todo:

- ✓ Frações– após a evaporação do solvente e contabilizado o rendimento, as frações de bio-óleo formadas nas condições experimentais 1, 12 e 13, foram analisadas em frações conforme coletadas, num total de 24 amostras.
- ✓ Global – após a evaporação do solvente e contabilizado o rendimento, as frações de bio-óleo formadas nas condições experimentais entre 2 - 11 foram novamente solubilizadas em etanol e transferidas para um único frasco coletor. Os frascos foram então levados a estufa a 60 °C para evaporação do solvente e analisados, num total de 10 amostras.

Para todas as amostras a fração do aquecimento não foi utilizada, pois consistia apenas de solvente, uma vez que, a vazão do solvente utilizada, nesta etapa do experimento, foi baixa não permitindo que o produto do craqueamento fosse solubilizado e removido do reator.

Para a análise cromatográfica foi retirada de cada amostra uma alíquota de 0,01g e dissolvida em balões de 1 mL com álcool etílico. Desta mistura, foram retirados 100 µL e solubilizados com 900 µL de acetato de etila e foram injetadas em um cromatógrafo. As análises foram realizadas em cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas (GC/MS) modelo Shimadzu QP 2010-Plus no Laboratório de Química da UFRGS. A coluna capilar utilizada foi DB-5 (5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano) com 30 m x 0,25 µm x 0,25mm. As condições de operação foram: temperatura inicial de 50 °C (por 4 min), após as

amostras foram aquecidas a uma taxa de 5 °C até 290 °C, onde permaneceu por 25 min. A injeção foi em modo split de 1:30, hélio foi utilizado como fase móvel com fluxo de 1 mL min⁻¹, temperatura do injetor de 280 °C, fonte de íon de 250 °C e interface de 290 °C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados pertinentes a todos os experimentos realizados neste estudo.

4.1. Caracterização da matéria prima

Para a produção de bio-óleo se faz necessário o entendimento de alguns aspectos físico-químicos relacionados à biomassa.

A **Tabela 10** expressa a composição elementar e análise centesimal da fibra de dendê pré-tratada utilizada nos experimentos.

Tabela 10 – Composição elementar da fibra de dendê.

Umidade	3,4%
Cinzas (base seca)	2,4%
Carbono	43,0%
Hidrogênio	5,6%
Nitrogênio	1,4%
Oxigênio*	49,8%

*Por diferença

Valores bem semelhantes foram reportados por Idris *et al.* (2010) para a análise elementar da fibra de dendê, diferindo um pouco na concentração de cinzas, como pode ser visto na **Tabela 11**. É importante notar que a distribuição desses elementos ocorre com grande variação em cada fibra de dendê supostamente em função da espécie trabalhada, além da metodologia usada.

Tabela 11 – Análise elementar da fibra de dendê reportada por diferentes autores.

REFERÊNCIA	C	H	N	O*	Cinzas
WILSON <i>et al.</i> , 2011	52,2	7,1	0,7	28	11,8
IDRIS <i>et al.</i> , 2010	43,1	5,2	1,5	49,7	10,2
LUANGKIATTIKHUN <i>et al.</i> , 2008	46,6	5,6	1,7	39,4	6,6

*Por diferença

4.1.1. Análise Termogravimétrica (ATG)

Esta técnica é utilizada para determinar a estabilidade térmica da amostra, na qual é possível obter a faixa de temperatura em que ocorre um determinado percentual de perda de massa em função da degradação térmica. Esta análise é importante para este estudo, pois auxilia no entendimento do comportamento e da cinética das reações de pirólise pela perda de massa em função da temperatura de trabalho.

A análise feita na fibra de dendê apresentou uma perda de 70 % em massa da temperatura ambiente até 450 °C. Os dados do ATG e a taxa de degradação são apresentados na **Figura 11**.

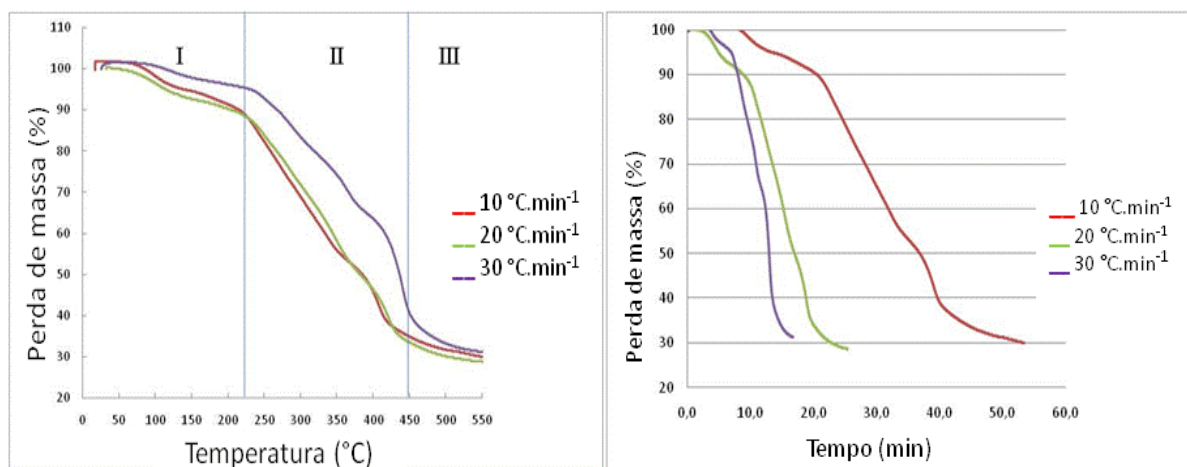


Figura 11 – ATG e cinética de degradação da fibra do dendê em diferentes taxa de aquecimento.

Os dados mostram que, na primeira faixa de degradação, que vai até cerca de 220 °C ocorre perda de massa em torno de 10 %, compreendendo a perda de compostos voláteis e umidade. Na segunda faixa de degradação (~ 220-450 °C) ocorre a efetiva degradação do

material lignocelulósico, em torno de 60 % de perda de massa. A terceira faixa corresponde ao término da degradação da lignina e compostos mais pesados. As taxas de aquecimento, nas quais foi submetida à fibra mostram que, numa taxa mais rápida ($30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), a degradação do material lignocelulósico necessitará de menor tempo para degradar a mesma porcentagem que numa taxa mais lenta (10 e $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Entretanto, se faz necessário uma temperatura mais elevada para a taxa de aquecimento mais rápida, em virtude da desuniformidade da transferência de calor na partícula, estando estes dados de acordo a literatura como é possível notar pela análise da **Figura 12**.

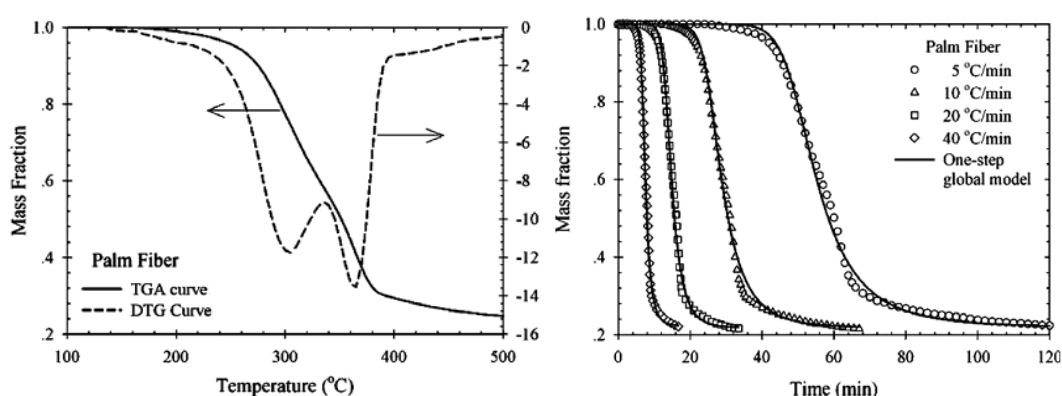


Figura 12 – Análise termogravimétrica da fibra de dendê. A - curva de degradação térmica e sua primeira derivada; B - cinética de degradação.
Fonte: LUANGKIATTIKHUN *et al.*, 2008.

YAN *et al.* (2004) explicam que quanto maior a taxa de aquecimento, a temperatura inicial de degradação se desloca para temperaturas mais altas. A uma taxa de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a temperatura inicial de degradação é de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a final de $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, na taxa de $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a degradação começa em $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e termina em $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essa mudança de termogramas para região de maior temperatura é explicada por LUANGKIATTIKHUN *et al.* (2008) como sendo devido ao efeito de transferência de calor que faz com que ocorra uma diferença de temperatura da parte externa para o interior da partícula, em virtude da transferência de calor por condução.

O perfil de degradação depende da composição lignocelulósica de cada biomassa. A lignina é o primeiro composto a se degradar, começando em baixa temperatura indo até 900°C , essa ampla faixa de degradação é decorrente a sua estrutura com fortes ligações, levando a uma carbonização lenta. A hemicelulose é um composto de estrutura amorfa, de

fração leve e menos resistente que inicia sua decomposição também em baixas temperaturas, 160 °C, até 360 °C. A celulose é o último componente a iniciar a degradação, na faixa de temperatura entre 240-360 °C, por ser um polímero linear de unidades de glucose sem ramificações, tendo estrutura cristalina e amorfa. (YANG *et al.*, 2004; LUANGKIATTIKHUN *et al.*, 2008).

Os três componentes lignocelulósicos desempenham papéis significantes e de forma individual, na degradação de cada biomassa, imprimindo uma característica própria na cinética de degradação em uma dada condição operacional, pois, a energia de ativação para cada um dos componentes lignocelulósicos é diferente (YAN *et al.*, 2004). A fibra de dendê apresenta distribuição lignocelulósica em massa, de 51,10 % de celulose, 22,23 % de hemicelulose, 14,29 % de lignina (MAZAHARI *et al.*, 2010). Desta forma, o perfil de degradação térmica será mais próximo do perfil de degradação térmica da celulose pura (YAN *et al.*, 2004).

4.2. Validação da Unidade Experimental e da Metodologia

Após a montagem da unidade experimental alguns testes foram realizados para verificar a necessidade de adaptações exigidas para a produção do bio-óleo nas condições previamente descritas.

Inicialmente foram feitos testes na rampa de aquecimento do forno, para verificar a confiabilidade do controlador. Foi observado que a taxa de aquecimento programada não obedecia ao tempo previsto, necessitando efetuar a calibração do controlador.

Com o forno calibrado foi feita uma primeira corrida experimental, na qual foi utilizado 1 g de fibra de dendê desfiada da mesma maneira que sai das plantas extratoras de óleo. Após algum tempo de craqueamento da biomassa, a pressão indicada na bomba de deslocamento positivo apresentou grande aumento, indicando o entupimento do sistema. Optou-se então pela utilização da fibra cortada em pedaços com tamanho de partícula de 4 mm. O teste foi refeito e apresentou o mesmo problema.

Na tentativa de sanar este problema foi utilizada lã de vidro nas extremidades do reator, em virtude disso, a massa de fibra utilizada teve que ser reduzida para 0,8 g. Essa medida provou ser eficiente para resolver a questão do entupimento do sistema.

A vazão do solvente durante a corrida foi mantida constante em $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, observou-se a necessidade de diminuir esta vazão para $0,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ durante a etapa de aquecimento e período de craqueamento, para que não houvesse arraste do material parcialmente craqueado.

O trocador de calor utilizado inicialmente era em espiral. Observou-se que boa parte do bio-óleo formado ficava impregnado na parte inferior. A unidade então foi elevada possibilitando que o trocador ficasse apenas curvo e descendente, facilitando o escoamento do bio-óleo.

Após as adaptações na unidade uma condição experimental foi realizada em triplicata, na temperatura de 300°C , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e tempo de craqueamento de 10 min, para validação do aparato e metodologia experimentais. Os resultados desta condição experimental são apresentados na **Figura 13**.

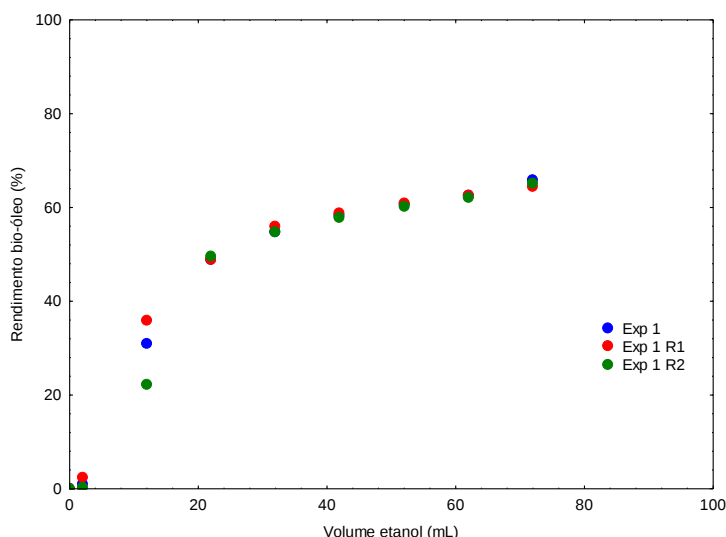


Figura 13 – Cinética do rendimento em bio-óleo na temperatura de 300°C , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e craqueamento de 10 min.

Os dados mostram que existe reprodutibilidade dos experimentos, sendo possível obter dados confiáveis, com rendimentos em bio-óleo em torno de $65\% \pm 0,7$ para esta condição.

4.3. Teor de água do bio-óleo

As análises de Karl Fisher demonstraram um bio-óleo, produzido a partir da fibra de dendê utilizando etanol como solvente em condições supercríticas, com nível de água

extremamente baixa, apresentando 0,50; 0,70 e 0,45 % para as condições experimentais 1, 12 e 13, respectivamente. Pelo processo de pirólise rápida da fibra de dendê, a fração aquosa representou 28,86% do bio-óleo obtido a partir da conversão de biomassa.

A concentração de água no processo de produção de bio-óleo por pirólise rápida é em torno de 30 %, boa parte sendo água emulsionada, necessitando de alguma técnica posterior que permita a separação. Pois a água confere ao bio-óleo um baixo poder calorífico, afeta o pH e pode levar a uma separação de fases durante o armazenamento (MOHAN *et al.*, 2006).

Xu *et al.* (2011) reduziram o conteúdo de água do bio-óleo de palha de arroz a partir da esterificação com butanol, saindo de uma concentração de 44,75 % de água para 1,47 % após a esterificação, mostrando a efetiva diminuição no teor de água por este processo.

4.4. Rendimentos dos produtos da termoconversão da fibra de dendê utilizando etanol supercrítico

As conversões em massa (m/m %) alcançadas em diferentes condições experimentais da termoconversão da fibra de dendê, utilizando-se etanol em condições supercríticas, são apresentadas na **Tabela 12**.

Tabela 12 – Rendimentos dos experimentos de termoconversão da fibra de dendê empregando etanol supercrítico e da pirólise rápida.

EXP.	Taxa aquecimento (°Cmin ⁻¹)	Tempo craqueamento (min)	Temperatura (°C)	Conversão Bio-óleo (%)	Conversão Gás (%)	Conversão Carvão (%)	Água (%)
1	10	10	300	65,1 ±0,7	26,1 ±1,4	8,9 ±1,1	0,5
2	10	10	400	72,4	21,6	6,0	-
3	10	10	500	83,9	11,2	4,9	-
4	10	30	300	71,7	18,3	10,0	-
5	10	30	400	80,9 ±5,6	12,8 ±6,0	6,2 ±0,3	-
6	10	30	500	83,4	9,8	6,8	-
7	30	10	300	65,0	21,4	13,6	-
8	30	10	400	74,2	20,2	5,6	-
9	30	10	500	78,6 ±2,1	12,0 ±4,6	9,5 ±2,5	-
10	30	30	300	56,3	27,2	16,5	-
11	30	30	400	71,2	21,3	7,5	-
12	30	30	500	80,0 ±10,1	12,5 ±10	7,3 ±0,1	0,7
13	20	20	400	87,2 ±1,2	5,8 ±0,2	7,1 ±1	0,45
Pirólise rápida da fibra do dendê				20,7	28	22,5	28,8

De forma geral, os resultados obtidos no presente trabalho indicam altos rendimentos em bio-óleo, bem superiores ao rendimento obtido no processo de pirólise rápida da fibra de dendê em atmosfera inerte, feita para fins comparativos, na qual se obteve rendimento em óleo de 20,7%.

De modo geral, com o aumento da temperatura foi possível obter maiores conversões em bio-óleo, o aumento na taxa de aquecimento levou a uma diminuição na conversão de bio-óleo com consequente aumento na quantidade de carvão gerado. A variação do tempo de pirólise não apresentou um efeito definido em relação à conversão em bio-óleo e gás.

As menores conversões em bio-óleo foram obtidas na temperatura de 300 °C, tendo um mínimo de 56,3 % com a maior produção de carvão, de 16,5 % e maior produção de gás atingindo 27,2 %. Nas faixas operacionais do ponto central do planejamento experimental foi possível atingir o máximo em rendimento de bio-óleo com 87,2 % $\pm$ 1,2 no qual apresentou 5,8 % $\pm$ 0,2 para a produção de gás, sendo este o menor nível produzido para esta fração.

As altas conversões obtidas neste trabalho podem ser explicadas pelo uso de solvente em alta pressão no processo. Como esclarecem AKHTAR e AMIN (2011) a degradação de biomassa nestas condições fornece altos rendimentos, pois, o fluido adquire alto poder de solvatação, solubilizando de forma mais efetiva o material fragmentado e ainda estabiliza os fragmentos formados na quebra da biomassa aumentando o rendimento do bio-óleo.

MAZAHARI *et al.* (2010) a partir da liquefação da fibra de dendê com etanol, obteve um máximo em rendimento de bio-óleo de 30 % trabalhando a uma temperatura de 330 °C em reator autoclave com pressão de 10 bar por 90 minutos.

A análise dos efeitos das variáveis, na faixa em que foram investigadas, para a conversão em bio-óleo e carvão, juntamente com os modelos empíricos para correlacionar os dados experimentais estão expresso nas **Tabelas 13 e 14**.

Tabela 13 – Efeito estimado da influência das variáveis no rendimento em bio-óleo.
r = 0,97.

$$\text{Rendimento em bio-óleo} = a_0 + a_1 \cdot ta + a_3 \cdot T + a_{12} \cdot ta \cdot te + a_{13} \cdot ta \cdot T + a_{22} \cdot te \cdot te + a_{33} \cdot T \cdot T$$

	Variáveis						
	a0	a1	a3	a1xa2	a1xa2	a2xa2	a2xa2
Parâmetro	87,2	-2,67	8,47	-2,07	0,85	-12,52	-1,67
Incerteza estatística	0	0,02	<0,01	0,05	0,44	<0,01	0,39

ta = taxa de aquecimento; te = tempo de craqueamento; T = temperatura

Tabela 14 – Efeito estimado da influência das variáveis no rendimento em carvão.

$r = 0,94$

$$\text{Rendimento em carvão} = a_0 + a_1 \cdot ta + a_2 \cdot te + a_3 \cdot T + a_{11} \cdot ta \cdot ta + a_{13} \cdot ta \cdot T + a_{23} \cdot te \cdot T + a_{33} \cdot T \cdot T$$

	Variáveis							
	a0	a1	a2	a3	a1xa1	a1xa3	a2x a3	a3xa3
Parâmetro	7,1	1,43	0,48	-2,56	-0,77	-0,76	-0,53	3,36
Incerteza estatística	<0,01	0,03	0,37	<0,01	0,7	0,26	0,41	0,02

ta = taxa de aquecimento; te = tempo de craqueamento; T = temperatura

A variável de maior influência positiva foi a temperatura (T) para o rendimento em bio-óleo de acordo com a análise dos efeitos, utilizando 95% de confiança. O tempo de pirólise (te) afeta negativamente e a taxa de aquecimento mais lenta é favorável para o rendimento em bio-óleo como pode ser observado na **Tabela 13**. A integração das variáveis que não apresentaram efeito significativo para esta análise foi mantida em função de minimizar o valor da função objetivo e aumentar o coeficiente de correlação.

A taxa de aquecimento afeta positivamente na quantidade de carvão residual, então quanto maior a taxa de aquecimento maior o volume de carvão residual. A temperatura tem influência negativa e o tempo de craqueamento não exerce influência significativa sobre a produção de carvão. Da mesma forma que para o rendimento em bio-óleo os parâmetros não significativos foram mantidos no modelo de forma a minimizar o valor da função objetivo e aumentar o coeficiente de correlação.

4.5. Influência das variáveis no rendimento dos produtos da termoconversão

Na avaliação dos efeitos das variáveis testadas no processo, objetivou-se encontrar a condição que conduzisse à maior conversão em fração oleosa.

4.5.1. Temperatura

Uma análise mais detalhada entre os efeitos da variação de temperatura sobre os rendimentos da termoconversão podem ser vistos na **Figura 14**.

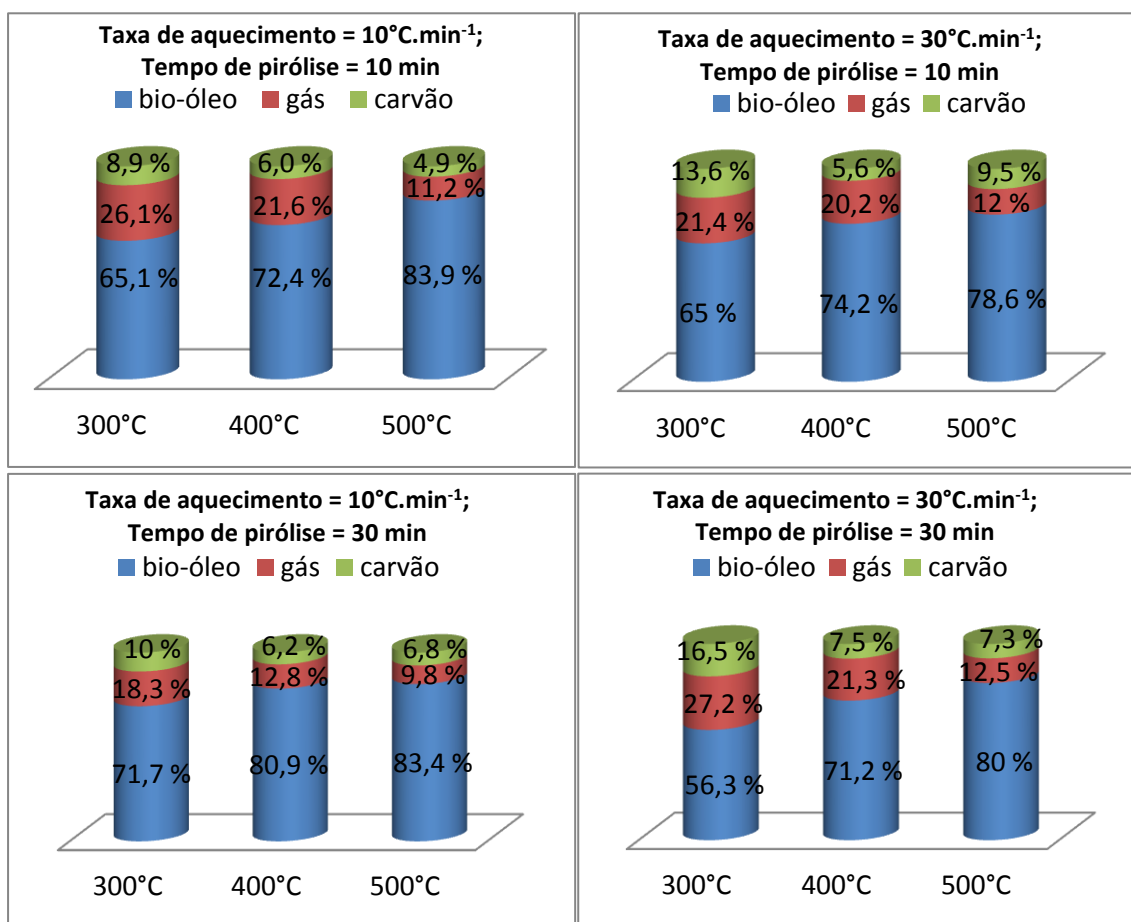


Figura 14 – Comparação entre a variação de temperatura do processo sobre o efeito nos rendimentos dos produtos da termoconversão.

A temperatura de 300 °C foi a que apresentou menor nível de conversão, com menor fração líquida (média de 64,5 %) e maior formação de gases e resíduo sólido. Como pode ser comprovado pelos resultados de ATG, a esta temperatura o material lignocelulósico apresenta em torno de 35 % em perda de massa, não sendo uma temperatura capaz de degradar efetivamente a biomassa para formação de bio-óleo nos tempos de craqueamento investigados. Quando os testes foram conduzidos a uma temperatura de 400 °C houve um efetivo aumento, para todas as condições, na conversão alcançada em relação à temperatura anteriormente discutida. A produção de bio-óleo foi incrementada 11,32 % em média, com consequente menor produção de gás e resíduo sólido.

A temperatura de 500 °C apresentou no geral maiores níveis de fração líquida do que a temperatura de 400 °C, com rendimentos médios em bio-óleo para taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ de 83,6 % para a temperatura de 500 °C e 76,6 % para 400 °C. Numa taxa de

aquecimento de 30 °C.min⁻¹ a média para a temperatura de 500 °C foi de 79,3 %, enquanto que para 400 °C foi de 72,7 %. A variação no tempo de craqueamento estudada exerceu pouca influência para esta temperatura com taxa de aquecimento lenta. A taxa de aquecimento rápida resultou em menor fração de bio-óleo. Isso pode ser explicado porque esta temperatura é capaz de degradar grande parte do material lignocelulósico, de acordo com o indicado pelos testes termogravimétricos e, com uma taxa de aquecimento lenta, a distribuição de calor alcança toda a partícula, convertendo a biomassa em maior fração líquida (LUANGKIATTIKHUN *et al.*, 2008).

AKHTAR e AMIN (2011) sugerem que a temperatura aumenta o efeito sinérgico sobre a produção de líquidos devido à extensiva fragmentação da biomassa com o aumento da temperatura. Quando a temperatura é suficientemente maior do que a energia de ativação para a quebra das ligações, a despolimerização da biomassa ocorre. Isto aumenta a concentração de radicais livres e a probabilidade de repolimerização de espécies fragmentadas. A competição entre hidrólise, reações de fragmentação e repolimerização define o papel da temperatura durante a pirólise. Despolimerização de biomassa é uma reação dominante durante os estágios iniciais, a repolimerização torna-se ativa em fases posteriores que leva à formação de carvão. Temperaturas intermediárias geralmente produzem quantidades mais elevadas de bio-óleo. No entanto, a temperatura adequada para a produção de bio-óleo também depende do tipo de biomassa.

MAZAHARI *et al.* (2010) a partir da liquefação da fibra de dendê com etanol, pressão de 10 bar e tempo de pirólise de 90 minutos, obteve aumento gradual de bio-óleo em função do aumento da temperatura, trabalhando à 210, 250 e 330 °C obtiveram 12, 21 e 30 % em bio-óleo, respectivamente.

HUI *et al.* (2010) observaram o mesmo comportamento em relação ao aumento da temperatura final e indicaram que reações de decomposição ocorrem em baixa temperatura, enquanto que, em temperaturas mais elevadas favorece a reação de polimerização entre etanol e os radicais livres formados na decomposição, aumentando o rendimento de óleo.

Um comportamento oposto aos rendimentos de bio-óleo foi observado para os rendimentos dos gases e do carvão. Quando os experimentos foram conduzidos na temperatura mais alta, de modo geral, houve redução de seus percentuais, com nível máximo de 27 % e 17 % respectivamente, para a temperatura de 300 °C, com taxa de aquecimento de 30 °C.min⁻¹ e tempo de craqueamento de 30 min, reduzindo para 7,3 % e 12,5 %, respectivamente em nível mínimo, na temperatura de 500 °C na mesma taxa e tempo de craqueamento.

A baixa formação de gases pode ser explicada pela utilização do solvente que permite a dissolução dos gases formados, e a repolimerização e estabilização, com o aumento da temperatura, que ocorrem entre eles permitindo uma conversão em fração oleosa. Uma vez na pirólise convencional a fração gasosa representa grande percentual da conversão pirolítica (AKHTAR e AMIN, 2011).

De maneira geral o rendimento na fração líquida foi maior com o aumento da temperatura. Isso ocorre porque a decomposição primária da biomassa acontece a uma menor temperatura de pirólise e, quando a temperatura aumenta, os fragmentos serão quebrados em compostos orgânicos de baixa massa molar e produtos gasosos (THANGALAZHY-GOPAKUMAR, *et al.*, 2010).

4.5.2. Taxa de aquecimento e tempo de craqueamento

A partir da **Figura 15** é possível observar a influência nos rendimentos dos produtos da termoconversão com etanol supercrítico, com a variação na taxa de aquecimento e do tempo de craqueamento na temperatura de 300 °C.

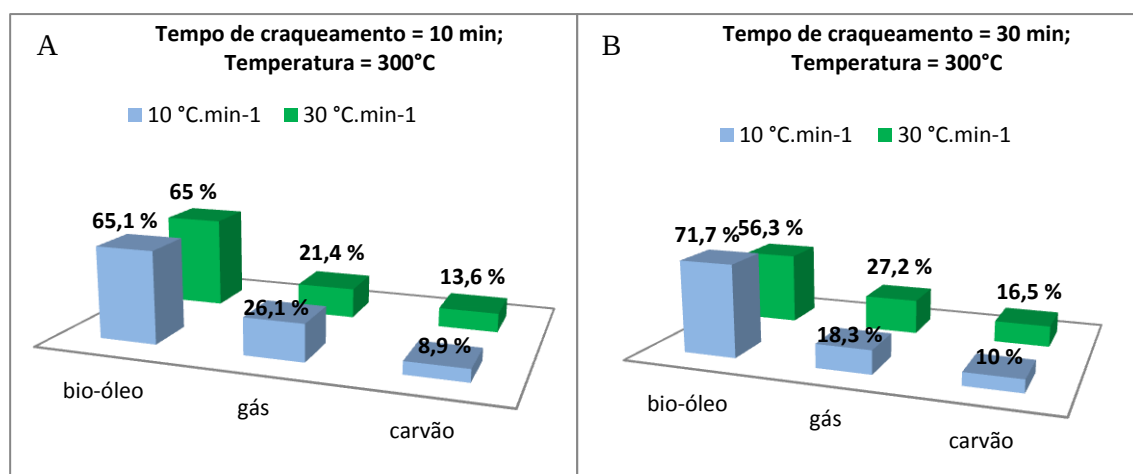


Figura 15 – Rendimentos dos produtos da termoconversão na temperatura de 300 °C. (A) influência na variação da taxa de aquecimento com tempo de craqueamento de 10 min; (B) influência na variação da taxa de aquecimento com tempo de pirólise de 30 min.

A variação na taxa de aquecimento, com um tempo de craqueamento reduzido, apresentou pouca influência no rendimento em bio-óleo, na temperatura de 300 °C para este processo (**Figura 15 - A**), ficando em torno de 65 %. A transferência de calor na partícula, a um taxa de 30 °C.min⁻¹, não acontece de forma uniforme, como discutido anteriormente nos testes de ATG, impedindo o craqueamento da biomassa, uma vez que esta ficou sob efeito da temperatura um curto período de tempo. Já para o rendimento do carvão e do gás, a variação teve efeito mais representativo. Com o aumento na taxa de aquecimento houve redução de 4,7 % na produção de gás, enquanto que o carvão aumentou 4,7 %.

A maior conversão em fração oleosa, para a temperatura de 300 °C, atingiu o nível de 71,7 %, onde foi obtida a uma taxa de aquecimento lenta com tempo de craqueamento alto (**Figura 15 – B**). Isso pode ser explicado pela transferência de calor uniforme na partícula. Devido à taxa lenta, ocorre maior quebra de compostos pelo longo período de craqueamento, como já explicado anteriormente. Além disso, a utilização do solvente permite uma maior conversão em bio-óleo a partir dos compostos resultantes do craqueamento. Quando a taxa de aquecimento é alta a fração oleosa tem uma redução de 15,4 % em comparação ao rendimento anterior e a produção de gás e carvão apresentaram concentração máxima de 27,2 % e 16,5 %, respectivamente, para esta temperatura.

KARAGOZ *et al.* (2004) esclarecem que tempos de craqueamento mais longos, em temperaturas mais baixas, favorecem o rendimento de óleo. Esse aspecto pode ser comprovado, neste trabalho, quando o tempo longo foi associado com uma taxa de aquecimento lenta. Já para uma taxa de aquecimento rápida, o rendimento em óleo foi o menor. Esse comportamento está associado à transferência de calor uniforme na partícula quando está sob efeito da temperatura.

A conversão em bio-óleo, gás e carvão na temperatura de 400 °C, também apresentou pouca variação em função da taxa de aquecimento em um tempo de residência curto como pode ser visto na **Figura 16 –A**. A produção de bio-óleo girou em torno de 73,3 %, a produção de gás e carvão apresentaram média de 20,9 % e 5,8 %, respectivamente.

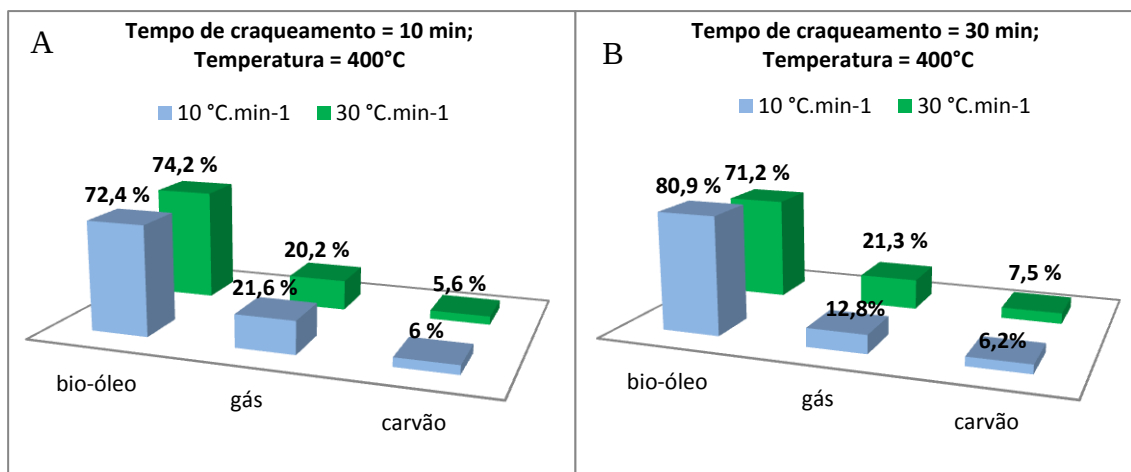


Figura 16 – Rendimentos dos produtos da termoconversão na temperatura de 400 °C. (A) influência na variação da taxa de aquecimento com tempo de craqueamento de 10 min; (B) influência na variação da taxa de aquecimento com tempo de pirólise de 30 min.

Os experimentos com tempo de craqueamento de 30 min, **Figura 16 – B** mostraram efeito maior na distribuição dos produtos com a variação na taxa de aquecimento. Na taxa de aquecimento mais rápida, a produção de bio-óleo foi inferior do que quando se trabalhou em uma taxa mais lenta (**Figura 10 – B**) e inferior a ambas as taxas com tempo de pirólise de 10 min (**Figura 16 – A**).

A produção de gás foi de 12,8 % em uma taxa baixa com tempo de craqueamento alto, nível mais baixo para a temperatura de 400 °C. Lembrando que nessas condições obteve-se o maior rendimento em bio-óleo e um dos menores rendimentos em carvão. Pode-se admitir que houve fragmentação efetiva da biomassa e grande condensação dos fragmentos gerados a partir do craqueamento da biomassa.

O efeito na variação do tempo de craqueamento e taxa de aquecimento, sob a distribuição dos produtos da termoconversão com etanol supercrítico, na temperatura de 500 °C podem ser observados a partir de **Figura 17**.

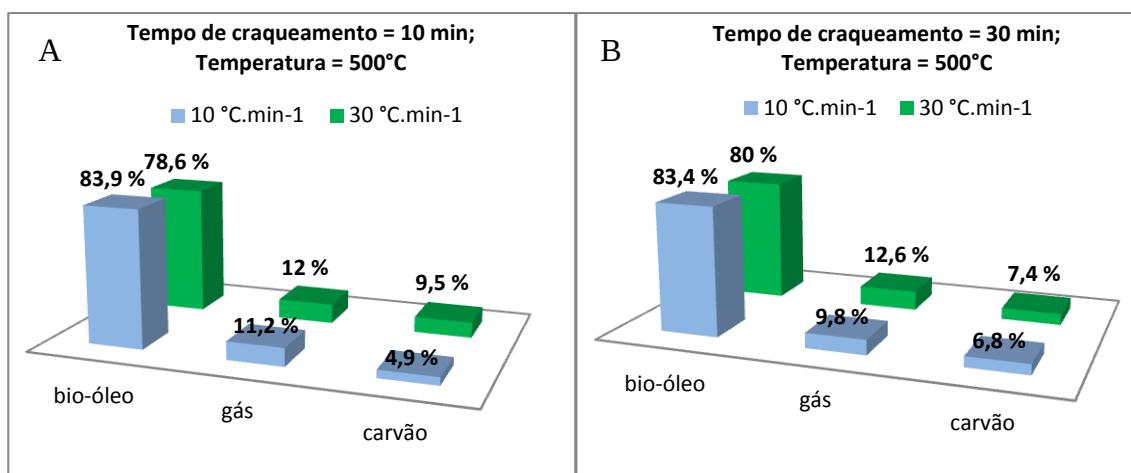


Figura 17 – Rendimentos dos produtos da termoconversão na temperatura de 400 °C. (A) influência na variação da taxa de aquecimento com tempo de craqueamento de 10 min; (B) influência na variação da taxa de aquecimento com tempo de pirólise de 30 min.

No tempo de craqueamento menor a variação na taxa de aquecimento, em 500 °C, **Figura 17 – A**, representou uma variação no percentual de bio-óleo de 6% a mais na taxa de 10 °Cmin⁻¹ comparada com a taxa de 30 °C.min⁻¹. Nesta mesma taxa a produção de gás e carvão foram menores do que na taxa de 30 °C.min⁻¹.

Em um tempo de craqueamento de 30 min, com taxa de aquecimento lenta, **Figura 17 – B**, o percentual de carvão foi ligeiramente maior do que o percentual formado na mesma taxa com tempo de craqueamento baixo, enquanto que a produção de bio-óleo foi praticamente a mesma. O baixo nível de carvão indica uma efetiva fragmentação da biomassa. Por outro lado a maior concentração de gás, indica menor concentração de bio-óleo. Desta forma o melhor rendimento seria no tempo de pirólise maior.

LUANGKIATTIKHUN *et al.* (2008) mostraram que a taxa de aquecimento afeta significativamente a taxa de decomposição do material lignocelulósico, na qual a taxa de decomposição máxima tende a aumentar e ocorrem em temperaturas mais altas quando pirolisados a taxas mais elevadas de aquecimento. Isso ocorre provavelmente devido ao efeito de transferência de calor que provoca o atraso do aumento de temperatura entre o entorno e o interior da partícula.

A variação de tempo estudada neste processo de termoconversão, para esta temperatura, representou pouca influência na distribuição das frações obtidas na degradação da biomassa. AKHTAR e AMIN (2010) indicam que o tempo em que a biomassa permanece craqueando pode definir a distribuição global dos produtos e ainda a composição do bio-óleo formado. Na

liquefação podem haver reações secundárias e terciárias que podem converter compostos pesados em óleo, gás ou carvão em função de tempo em que permanecem craqueando.

4.6. Caracterização química do bio-óleo da fibra de dendê produzido com etanol supercrítico

Uma análise comparativa sob o efeito de algumas das condições operacionais na composição química do bio-óleo será apresentada nesta seção.

Os cromatogramas obtidos com seus respectivos picos identificados, referentes ao bio-óleo gerado em todos os experimentos com etanol supercrítico da fibra de dendê, estão expostos no Apêndice A. A identificação de cada composto seguiu o critério de análise de no mínimo 75 % de similaridade do composto em análise, comparado com as bibliotecas do software GC/MS Solution.

4.6.1. Análise do bio-óleo global

A análise feita por GC/MS permitiu a caracterização química do bio-óleo a partir da identificação de seus compostos majoritários. É possível notar a partir dos cromatogramas expostos na **Figura 18** que o bio-óleo gerado em diferentes condições experimentais apresentaram complexidade distinta em função dos parâmetros operacionais empregados no processo.

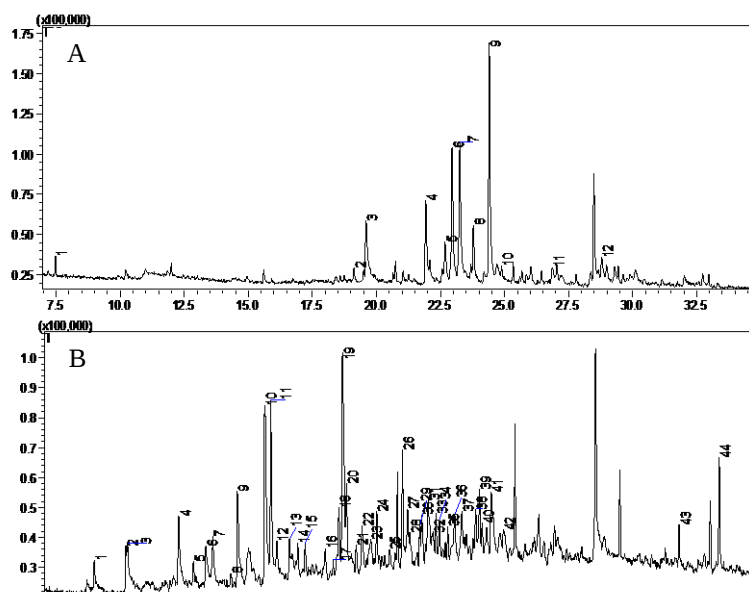


Figura 18 – Cromatogramas dos bio-óleos da fibra de dendê. A – experimento 4 do planejamento experimental. B – experimento 9 do planejamento experimental

Os compostos possíveis de serem identificados por GC/MS nas corridas compreendidas entre 2 e 11 do planejamento experimental, estão listados na **Tabela 15**.

Tabela 15 – Compostos identificados por GC-MS dos bio-óleos compreendidos entre as corridas 2 – 11 do planejamento experimental.

	T. R.	COMPOSTO	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8	Exp 9	Exp 10	Exp 11
1	7,471	Nonano						x				
2	8,919	3-metil- ácido pentanóico		x						x		
3	10,154	Ácido Hexanóico		x						x		
4	10,213	Fenol		x						x		
5	12,185	Benzenometanol	x	x		x	x		x	x		x
6	12,810	2-metil-fenol; o-Cresol		x						x		
7	13,216	2,2-Dimetil-1,3-butanodiol		x			x					
8	13,274	2,5-Hexanodiol								x		
9	13,551	3-metil-fenol; m-Cresol								x		
10	14,250	2-etil- ácido hexanóico								x		
11	14,445	4-Metiltetrahidro-2H-piran-2-one	x	x		x	x		x	x		x
12	14,785	3-Metil-1,5-pentanodiol	x	x		x	x		x			x
13	15,575	2-etil-fenol								x		
14	15,604	Álcool 3-Metilbenzil	x						x			
15	15,613	4-metil- Benzenometanol		x		x	x					x
16	15,812	2-metil-Benzenometanol	x	x		x	x		x	x		x
17	16,045	3,5-dimetil-fenol; 3,5-Xilenol								x		
18	16,544	3-etil-fenol								x		
19	16,871	2,3-dimetil-fenol; 2,3-Xilenol								x		
20	17,893	Ácido β -n-Propilglutárico				x						
21	17,930	Etil 3-ciclopropilpropanoato	x	x			x					
22	17,940	Etil hidroden pimelato								x		
23	18,250	2-propil-fenol								x		
24	18,364	2-etil-2-metil- ácido butanodióico				x						
25	18,477	4-etil- Benzenometanol	x			x	x					
26	18,477	3,5-dimetil-Benzenometanol								x		
27	18,616	2-etil-5-metil-fenol; 6-etil- m-Cresol		x			x			x		
28	18,622	Benzenopropanol				x	x					
29	18,772	4-(1-metiletil)-fenol								x		
30	19,123	etil éster ácido 2-Octonóico				x						
31	19,131	2,3-Dimetil-3-octanol						x			x	
32	19,150	4-Metil-4-nonanol	x							x		
33	19,358	3,5-Dietilfenol					x					
34	19,595	1-metilbutil éster ácido Butanóico						x				
35	19,604	Propil éster ácido Butanóico			x							
36	19,625	Ciclopentil éster ácido Butanóico									x	
37	19,644	(2E)-3,7-Dimetil-2-octeno	x			x						
38	19,722	3-Isopropenil-1,2-dimetilciclopentanol								x		
39	19,828	2-metil-3-fenil-propanal				x						

40	19,923	3-(1-metiletil) fenol					x					
41	19,956	4-(1-metiletil)- fenol		x						x		
42	20,450	Etil m-metilbenzoato								x		
43	20,749	p-isopropil- Benzaldeido				x						
44	20,939	2,5-Dietilfenol				x				x		
45	20,963	5-metil-2-(1-metiletil)-fenol					x			x		
46	20,992	2-etil-4,5-dimetil-fenol		x								
47	21,132	1-Etil-2-pentilciclopropano					x					
48	21,155	(Z)-2-Decene	x			x			x			
49	21,162	1-Etil-2-pentilciclopropano		x						x		
50	21,244	o-isobutil-fenol								x		
51	21,635	2,4,6-Trimetilbenzil álcool	x			x				x		
52	21,717	3-fenil-1-butanol								x		
53	21,829	(3Z)-4-Etil-3-nonen-5-yne				x						
54	21,943	metil α -d-Ribopiranosideo	x	x	x		x	x	x		x	x
55	21,963	Tetrametil-fenol								x		
56	22,158	Etil éster ácido Benzenopropanóico								x		
57	22,277	2-(1,1-dimetiletil)-6-metil-fenol								x		
58	22,410	1,3,5,5,6,6-hexametil-1,3-Ciclohexadieno								x		
59	22,690	Etil 3,5-dimetilbenzoato				x				x		
60	22,749	Metil β -d-ribopiranosideo	x	x	x			x	x		x	x
61	22,955	Etil β -d-ribosideo	x	x	x	x	x	x	x		x	x
62	23,257	Metil β -d-Ribofuranosideo	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
63	23,278	Metil pentofuranosideo								x		
64	23,797	6-deoxy-d-Galactose; d-Fucose	x	x	x			x	x		x	x
65	23,825	2-Etil-5-n-propilfenol								x		
66	23,970	2-(1,1-dimetiletil)-5-metil-fenol								x		
67	24,076	2,6-diisopropil-fenol								x		
68	24,381	Metil β -d-Lixofuranosideo	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
69	24,536	Ácido 2,4-Decadienoico etil éster				x						
70	24,672	ácido-5-oxo-2-Pirrolidinedicarboxílico etil éster			x							
71	24,915	(Z) 2-metoxi-4-propenil-fenol			x			x		x	x	x
72	25,697	Ácido Butanodióico 3-hidroxi-2,2-dimetil-dietil éster			x							
73	25,873	1,6-anidro- β -d-Glucopiranoose			x							x
74	26,226	Ácido Benzóico 4-isopropil-etil éster	x			x						
75	26,867	Ácido Benzóico 4-hydroxy-etil éster			x			x			x	
76	28,791	Metil α -d-Glucopiranosideo										x
77	28,804	Etil α -d-glucopiranosideo	x		x	x		x	x		x	x
78	28,998	Metil β . Xilosideo									x	x
79	31,758	Ácido Tetradecanóico etil éster								x	x	
80	33,328	Ácido Heptadecanóico etil éster		x								x
81	33,329	Ácido Pentadecanóico etil éster							x			
82	34,105	4-metil-Cicloheptanona	x									

O bio-óleo formado no experimento 9 se mostrou mais complexo, com maior número de compostos orgânicos formados. Como discutido anteriormente, a temperatura de 500 °C permite a quebra da celulose e hemicelulose primeiramente em açúcares e continua a quebra em compostos de cadeias menores, e ainda da lignina, gerando grande número de fenóis.

Dois açúcares, Metil β -D-Ribofuranosídeo e Metil β -D-Lixofuranosídeo, foram identificados em todas as corridas.

Os compostos identificados foram classificados em suas respectivas classes químicas e distribuídos em função da temperatura de trabalho, como pode ser visto na **Figura 19**.

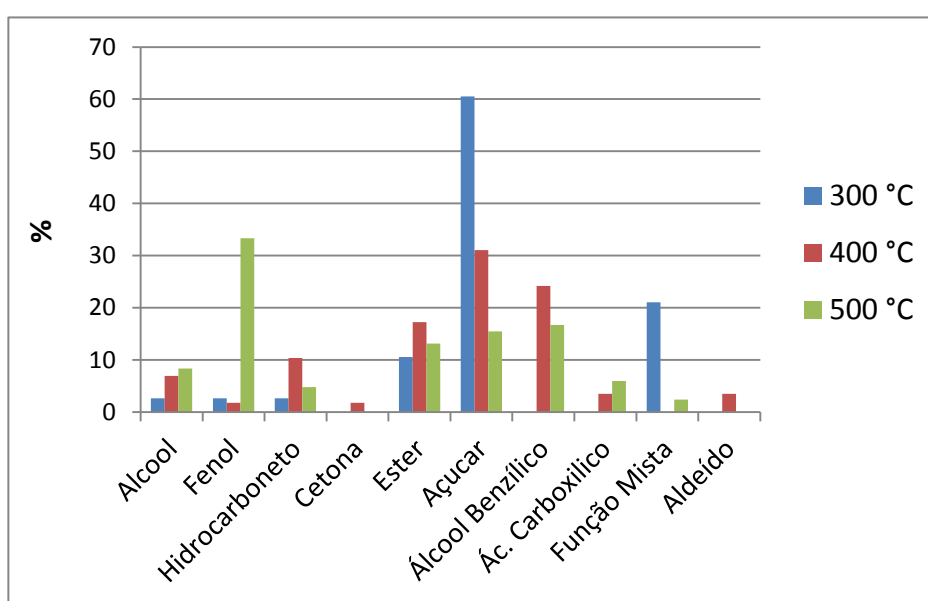


Figura 19 – Distribuição das classes de compostos em função da temperatura.

A classe de compostos majoritária foi a dos açúcares, pois são decorrentes da primeira quebra da celulose e hemicelulose, tendo grande concentração na temperatura mais baixa de trabalho e diminui sua concentração com o aumento da temperatura originando outras classes de compostos.

A concentração de álcoois cresce com o aumento da temperatura, pois com a quebra dos açúcares esses são os primeiros compostos a serem formados, já os álcoois benzílicos não foram formados à 300 °C, tendo maior concentração à 400 °C de que em 500 °C.

A classe de maior concentração de compostos na temperatura de 500 °C foi identificada como fenóis. Como foi comprovada pelos testes de ATG, essa temperatura é capaz de quebrar

de forma efetiva o material lignocelulósico, e com a quebra da lignina ocorre a formação de compostos fenólicos.

Os compostos ácidos foram identificados em baixa concentração nos experimentos na temperatura de 400 e 500 °C, e não foram identificados na temperatura de 300 °C. Uma das propostas do trabalho era a produção de um bio-óleo com pouca concentração de ácidos, uma vez que, a utilização de etanol como solvente em linha promoveria a esterificação destes.

XU *et al.* (2011) entendendo que o bio-óleo requer modificações em suas características para ser utilizado como combustível, promoveram o *upgrading* por oxidação com ozônio e após, a esterificação utilizando butanol com NaHSO₄ como catalisador do bio-óleo produzido por pirólise rápida da casca de arroz. A acidez do bio-óleo sem tratamento foi de 45,4 mg KOH/g, após a oxidação passou para 118,4 mg KOH/g, pois compostos como aldeídos e álcoois foram oxidados em ácido. Uma significativa diminuição ocorreu após o processo de esterificação, no qual se obteve 14,5 mg KOH/g, indicando que os ácidos carboxílicos foram convertidos em seus ésteres correspondentes após este processo.

A concentração de ésteres na temperatura de 300 °C e a não identificação de ácidos a essa temperatura, pode ser explicada pela esterificação do óleo residual contido na fibra de dendê promovida pelo etanol. Assim como, uma menor concentração de ésteres em 500 °C do que em 400 °C, pode ser em virtude da degradação destes pela alta temperatura de trabalho. Como explica ANISTECU *et al.* (2008), a faixa de temperatura de degradação dos ésteres inicia-se por volta de 350 °C.

4.6.2. Efeito da temperatura sob a composição química do bi-óleo

É possível observar na **Figura 20** uma similaridade no perfil químico dos bio-óleos formados em cada temperatura. E ainda, a formação de diferentes classes de compostos em decorrência da elevação da temperatura.

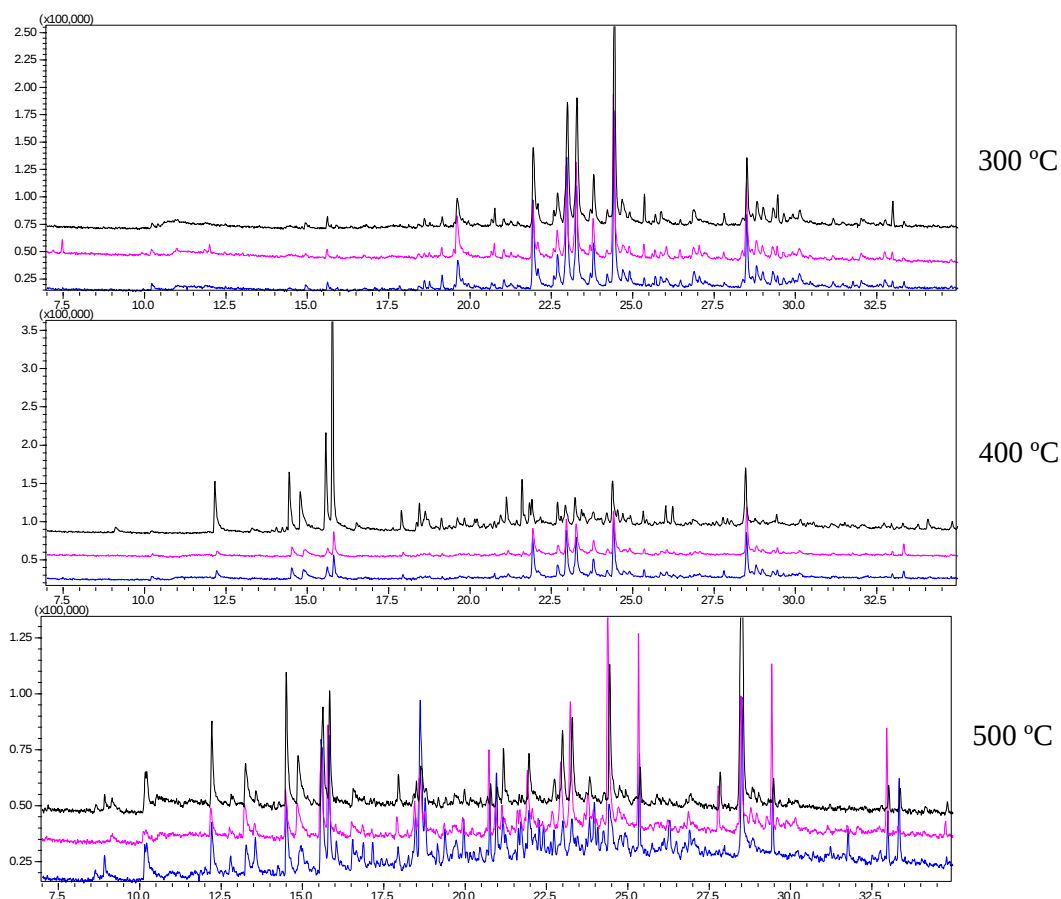


Figura 20 – Cromatogramas do bio-óleo de dendê em diferentes temperaturas. --- taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, tempo de craqueamento de 30 min; --- taxa de aquecimento de $30\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, tempo de craqueamento de 10 min; --- taxa de aquecimento de $30\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, tempo de craqueamento de 30 min .

Como pode-se observar na Figura 20, na temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre a formação de picos compreendidos entre ~ 20 e 30 min de corrida cromatográfica sendo identificados como açúcares. Nessa temperatura ocorre pouca degradação do material lignocelulósico. Para formação de compostos de cadeias menores se faz necessário uma temperatura mais elevada, na qual permita uma energia de ativação capaz de promover maiores quebras. ZHANG *et al.* (2011) explicam que a celulose é um polímero de glucose e sua degradação forma majoritariamente açúcares na faixa de temperatura entre $250\text{--}340\text{ }^{\circ}\text{C}$. A formação de novos compostos a partir destes requer uma faixa de temperatura superior a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Isso ocorreu quando os experimentos foram conduzidos na temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde é possível notar o surgimento de novos picos, num tempo de corrida cromatográfica menor, com uma diminuição na concentração dos picos identificados como açúcares. A maior temperatura de trabalho propiciou a formação de um grande número de compostos como pode

ser notado pelo grande aumento do número de picos quando comparado com as temperaturas mais baixas. Na temperatura de 500 °C ocorre a quebra dos compostos já formados na decomposição primária da celulose e hemicelulose e adicionalmente a quebra da lignina, composto que necessita de uma maior temperatura para degradação.

Como pode ser notado a partir da **Figura 20**, o perfil químico do bio-óleo formado é definido pela faixa de temperatura de trabalho. A variação na taxa de aquecimento e tempo de craqueamento exerceu pouca influência no mesmo, estando de acordo com DEMIRBAS (2007) e BERTERO *et al.* (2011). Além disso, GELLERSTEDT *et al.* (2008) esclarece que o uso de diferentes tipos de solventes tem um importante efeito na formação dos compostos presentes no bio-óleo. Sendo assim, o uso do etanol como solvente também determinou a composição química do bio-óleo da fibra de dendê.

O cromatograma da condição experimental 7 do planejamento experimental está apresentado na **Figura 21**, permitindo um maior detalhamento da composição química do bio-óleo, obtido a partir da fibra do dendê utilizando etanol supercrítico como solvente.

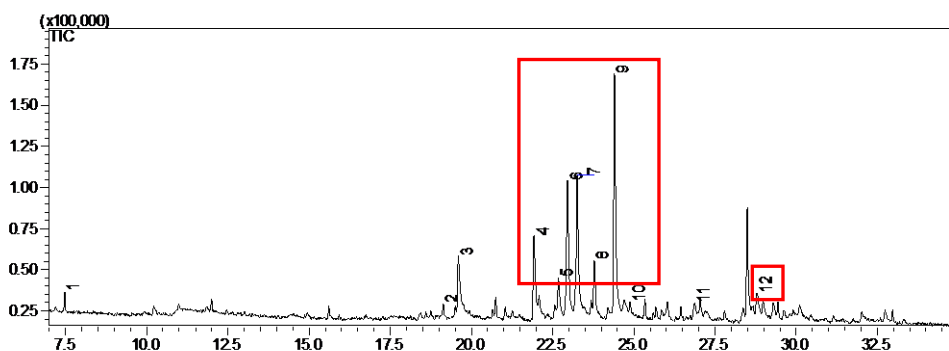


Figura 21 – Cromatograma do bio-óleo na temperatura de 300 °C, taxa de aquecimento de 30 °C.min⁻¹, tempo de craqueamento de 10 min.

A concentração de açúcares nas amostras pirolisadas a uma temperatura de 300 °C foi bastante alta. Os picos compreendidos entre 4 – 9 e 12 correspondem a açúcares, sendo, metil- α -d-ribopiranosideo, metil- β -d-ribopiranosideo, metil- β -d-ribofuranosideo, etil- β -d-riboside, 6-deoxi-d-Galactose, metil-pentofuranosideo, etil- α -d-glucopiranosideo, respectivamente. Além dos açúcares foi possível a identificação de 5 compostos diferentes, que representaram uma pequena concentração, sendo eles um hidrocarboneto, um furano, um fenol e dois ácidos, correspondendo aos picos 1-2-10-3 e 11 respectivamente.

Os produtos de baixa massa molar como acetona, ácido fórmico, metanol, fenol e metil e dimetilfenóis que compõem o bio-óleo, são resultado do craqueamento térmico de compostos de alta massa molar como açúcares, os quais são formados da primeira quebra da celulose e hemicelulose (BERTERO *et al.*, 2011). Desta forma, com o aumento da temperatura para 400 °C surgem compostos que são eluídos em um menor tempo na corrida cromatográfica (**Figura 22**), ou seja, compostos com menor massa molar, resultado de uma maior quebra dos compostos primários em virtude da elevação de temperatura.

Também foi possível notar que houve uma diminuição da área dos picos majoritários dos açúcares quando comparados com o cromatograma da **Figura 21**, referente à temperatura de 300 °C. Pois, os picos 6, 7 e 9 da **Figura 21** apresentaram área de 17,6; 17,1 e 27,9 %, respectivamente, e os picos 9, 10 e 12 da **Figura 22**, que correspondem aos mesmos açúcares identificados anteriormente, apresentam área de 14,1; 13,1 e 20,5 %, respectivamente.

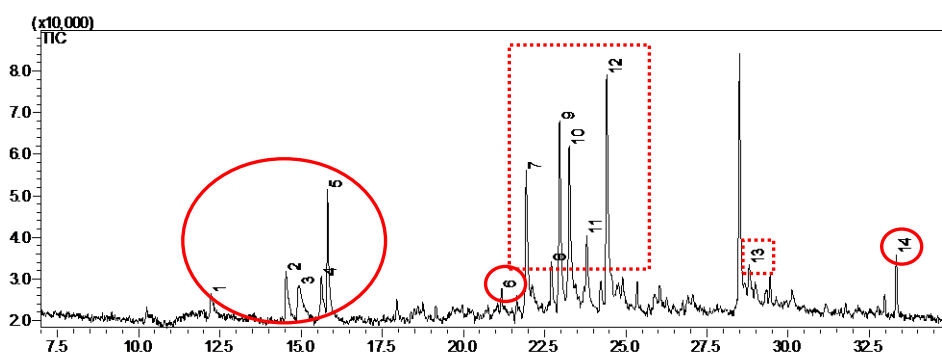


Figura 22 – Cromatograma do bio-óleo na temperatura de 400 °C, taxa de aquecimento de 30 °C.min⁻¹, tempo de craqueamento de 10 min.

Os picos 1, 3, 4, 5 foram identificados como alcoóis sendo eles benzenometanol, 3-metil-1,5 - pentanodiol, 3-metilbenzeno metanol, 2-metil- benzenometanol. O pico 2 sendo um 4-metil tetrahydro-2H-Piranona, o 6 corresponde a um 2 – decano e o 14 ao éster etil pentadecanoato.

A degradação térmica do material lignocelulósico leva a formação de diversos compostos, principalmente oxigenados. Os carboidratos, celulose e hemicelulose, geram aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres e álcoois, enquanto que a lignina por ser um polímero de três monômeros de fenilpropano decompõe-se em compostos fenólicos (MOHAN *et al.* 2006).

A efetiva degradação do material lignocelulósico para a formação de diversos compostos que formam o bio-óleo ocorreu na temperatura de 500 °C, como pode ser comprovado pelo grande número de picos no cromatograma apresentado pela **Figura 23**.

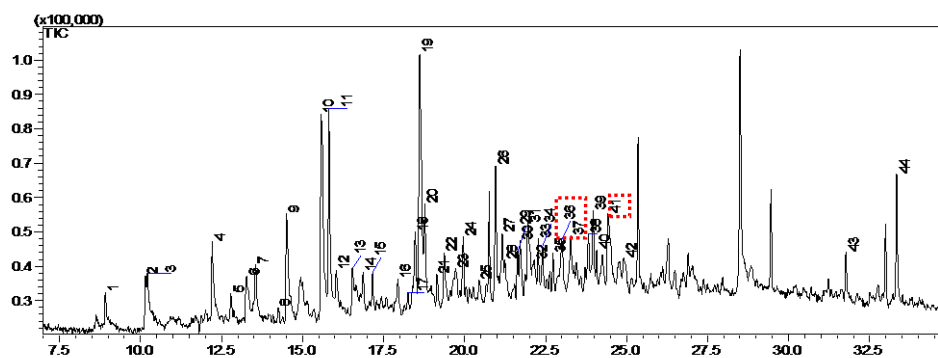


Figura 23 – Cromatograma do bio-óleo na temperatura de 500 °C, taxa de aquecimento de 30 °C.min⁻¹, tempo de craqueamento de 10 min.

Dos picos que foram possíveis de serem identificados, apenas 36, 37 e 41, foram identificados como açúcares. Isso mostra a efetiva degradação da celulose e hemicelulose, uma vez que, foram formados diversos compostos como ácidos, alcoóis e cetonas. A maior parte dos picos foi identificada como compostos fenólicos. A ocorrência de grande número de compostos desta classe se dá por conta da quebra da lignina nesta temperatura de trabalho (GELLERSTEDT *et al.*, 2008).

THANGALAZHY-GOPAKUMAR, *et al.* (2010) observaram um rápido aumento na concentração de fenóis quando a temperatura aumentou de 450 para 475 ° C. Simultaneamente, a concentração de guaiacol e seus derivados diminuiu à medida que a temperatura aumentou de 425 a 500 °C. Comportamento semelhante foi observado para o bio-óleo produzido a partir outros materiais lignocelulósicos por DEMIRBAS (2007) e BERTERO *et al.* (2011). Isto porque, conforme a temperatura aumenta, os compostos são convertidos para fenóis, cresóis e catecóis em virtude de quebras secundárias e terciárias.

4.6.2. Análise do bio-óleo em frações por tempo de coleta

A análise do bio-óleo fracionado permite o entendimento de quais compostos são formados no decorrer do craqueamento, em cada temperatura. E ainda, uma melhor definição dos picos cromatográficos, uma vez que, o bio-óleo estando em frações minimiza a coeluição e sobreposição dos picos devido a menor complexidade da amostra (COLLINS, *et al.* 1993).

A partir da **Figura 24** nota-se a evolução no surgimento e escacez dos picos nos cromatogramas das frações da corrida 1 do planejamento experimental.

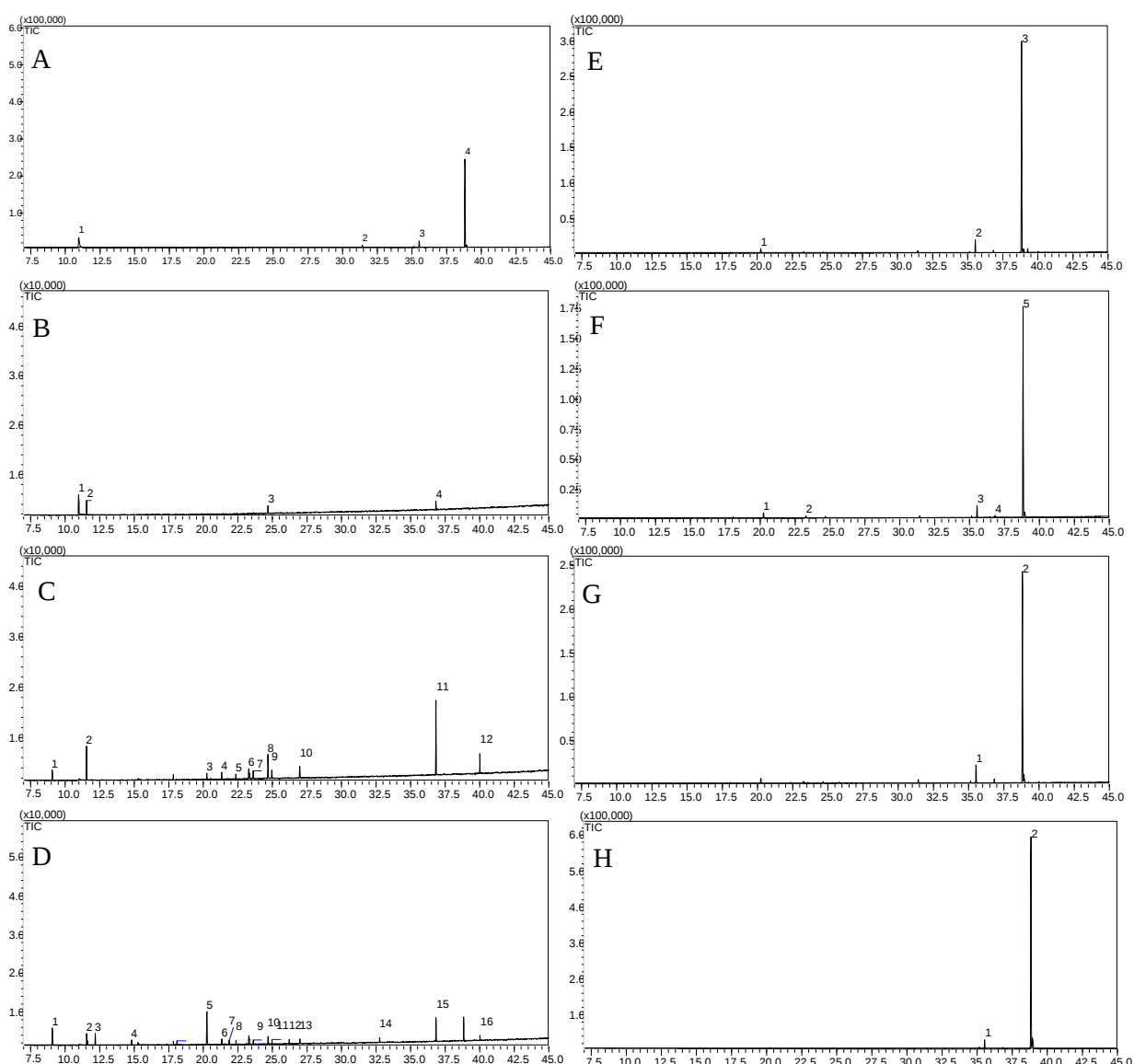


Figura 24 – Cromatogramas das frações na temperatura de 300 °C, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, tempo de craqueamento de 10 min. A – espera; B – coleta 1; C – coleta 2; D – coleta 3; E – coleta 4; F – coleta 5; G – coleta 6; H – depressurização.

À medida que a biomassa fica sob efeito da temperatura, as ligações químicas de seus constituintes vão sendo quebradas dando origem a novos compostos de cadeias menores, podendo se transformar em compostos de classe química diferente. E ainda, sofrer influência do solvente utilizado no processo, no qual, o novo composto pode ser estabilizado, evitando repolimerização, ou no caso dos ácidos, esterificado.

Na **Figura 24 – A** o primeiro pico foi identificado como glicerina, formado a partir da reação de transesterificação do óleo residual contido na fibra. O pico 2 corresponde a um ácido e o 3 e o 4 a ésteres. Na **Figura 24 - B**, houve a formação de apenas quatro compostos, e em pequena concentração, sendo glicerina, 3-Metilpiridazina, 2-Etil-1,3-dioxolano e Metil 2-metilundecanoato, respectivamente aos picos 1, 2, 3 e 4. Na **Figura 24 - C**, que corresponde a segunda coleta, na qual a biomassa já permaneceu sob efeito da temperatura por 30 minutos, o número de picos é bem maior, indicando a formação de vários compostos, pois nesse tempo foi possível o craqueamento do material lignocelulósico. Apresentando como compostos majoritários 2-Propenil éster, pico 11, 3-Metilpiridazina, pico 2, 2-Etil-1,3-dioxolano, pico 8 e metil 2-metilundecanoato, pico 12.

O maior número de picos para esta corrida pode ser observado na **Figura 24 – D**, na qual a biomassa permaneceu sob a temperatura de 300 °C por 40 minutos, formando diversos compostos, sendo possível a identificação de 16 picos.

A partir desta coleta o número de compostos diminui consideravelmente, indicando que o craqueamento, do material lignocelulósico ou quebra secundária de compostos, não ocorre mais, permanecendo apenas um único composto majoritário em todas as corridas subsequentes identificado como, éster metílico do ácido 9-octadecanóico, resultante da reação de transesterificação entre o etanol utilizado como solvente e o ácido graxo contido na fibra.

No experimento conduzido a 400 ° C, na qual o bio-óleo foi analisado nas frações como foi coletado, é possível notar um maior número de compostos quando comparado com as frações na temperatura de 300 °C, e ainda, ocorre formação de diferentes compostos até a última coleta, como pode ser visto na **Figura 25**, resultado da temperatura empregada que promove uma quebra maior do material lignocelulósico e ainda a quebra secundária de compostos já formados.

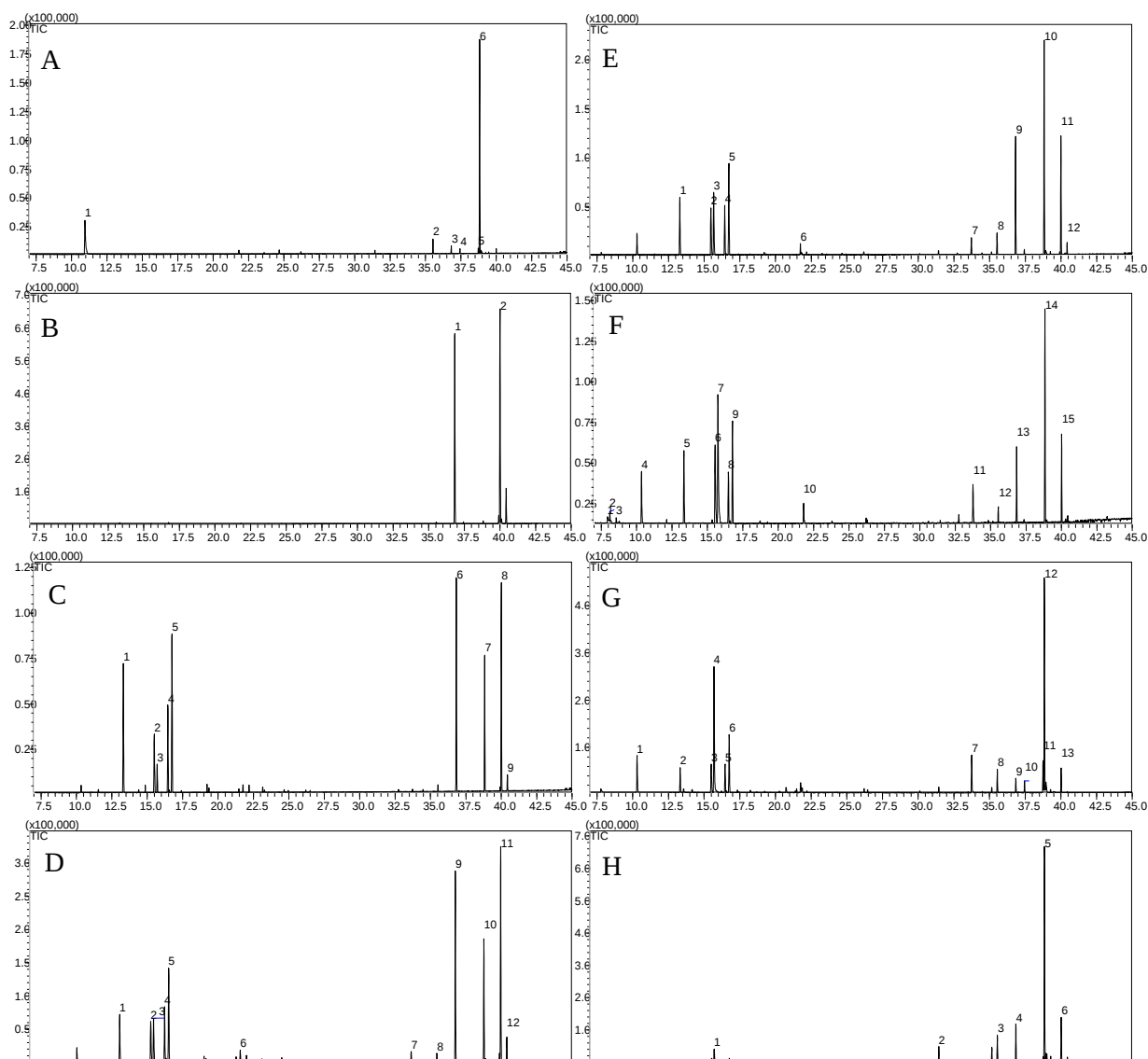


Figura 25 – Cromatogramas das frações na temperatura de 400 °C, taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, tempo de craqueamento de 20 min. A – espera; B – coleta 1; C – coleta 2; D – coleta 3; E – coleta 4; F – coleta 5; G – coleta 6; H – despressurização.

Um pico majoritário foi identificado na fração coletada no período de espera, **Figura 25** – A, identificado como ácido 9-octadecanóico metil éster, formado a partir da transesterificação do ácido graxo da fibra com o etanol. Nesta fração não ocorreu quebra da material lignocelulósico. Subsequentemente a **Figura 25** – B, apresenta 2 picos também identificados como ésteres.

A partir da terceira coleta ocorre a formação de compostos que aparecem em um tempo de retenção menor, picos 1-5, todos identificados como álcool, majoritariamente benzenometanol, pico 1 e metil benzenometanol, pico 5, uma cetona, 4-methyltetrahydro-2H-pyran-2-one, pico 2 e permanecendo ésteres em tempos de retenção maiores.

Na **Figura 25 – D**, na qual a biomassa permaneceu craqueando por 50 minutos, foi possível a identificação de dois hidrocarbonetos, pico 6-7, e um ácido, pico 8, além dos alcoóis e ésteres já identificados. Na coleta seguinte os mesmos picos foram identificados, porém, em concentrações diferentes.

Na sexta coleta, **Figura 25 – F** é possível notar um aumento no número de compostos formados, mas, nas mesmas classes químicas. Nas coletas posteriores ocorre a diminuição no número de picos com tempo de retenção menores, permanecendo os ésteres até a última coleta, sendo o ácido 9-octadecanóico metil éster, majoritário em todas as coletas.

Como já discutido anteriormente, o bio-óleo formado à temperatura de 500 °C tem maior complexidade, e sua análise de forma fracionada por GC-MS apresenta em cada fração um maior número de picos do que os cromatogramas de 300 e 400 °C, na qual foi possível a identificação da maioria deles já que se tem uma melhor definição dos picos como pode ser visto na **Figura 26**.

O perfil químico da coleta feita no tempo de espera de craqueamento em 500 °C com taxa de aquecimento de 30 °Cmin⁻¹, tempo de craqueamento de 30 min, **Figura 26 – A**, é bem semelhante a das outras temperaturas trabalhadas, o pico 1 identificado como glicerina, e os demais picos majoritários como ésteres. Na segunda coleta, **Figura 26 – B**, já podem ser identificados compostos fenólicos, p-cresol pico 3 e 4-etil fenol pico 5.

A partir da **Figura 26 – C** nota-se um efetivo aumento no número de picos, sendo o maior número de compostos identificados como alcoóis, picos 3, 5, 6, 8 e 10, respectivamente benzenometanol, 3-metil-4-penten-2-ol, 1,2-difenil-1,2-etanodiol, 3-metil- benzenometanol e 2-metil- benzenometanol. Quatro picos puderam ser identificados como compostos fenólicos compreendendo os picos 2, fenol; pico 4, 4-metil fenol; pico 9, 4-etil fenol; pico 12, o-cianofenol. Além destes foram identificados compostos das classes ácido carboxílico, cetona, éster.

O maior número de picos pode ser observado na coleta 4, **Figura 25 – E**, onde foi possível a identificação de 24 compostos. Verifica-se neste cromatograma 5 compostos majoritários, pico 5, que corresponde ao ácido hexanóico com percentual de área de 8,89 %; pico 8, benzenometanol, com 16,76 % de área; pico 13, 4-metiltetraidro-2H-piran-2-ona, com 17,9 % de área; pico 17, 2-metil benzenometanol, com 6,46 % de área e pico 24, éster metílico do ácido 9-octadecanóico com 11,31 % de área. Os compostos fenólicos identificados nesta coleta foram o 4-metilfenol (pico 10), 4-etilfenol (pico 16) e 4-butilfenol (pico 18).

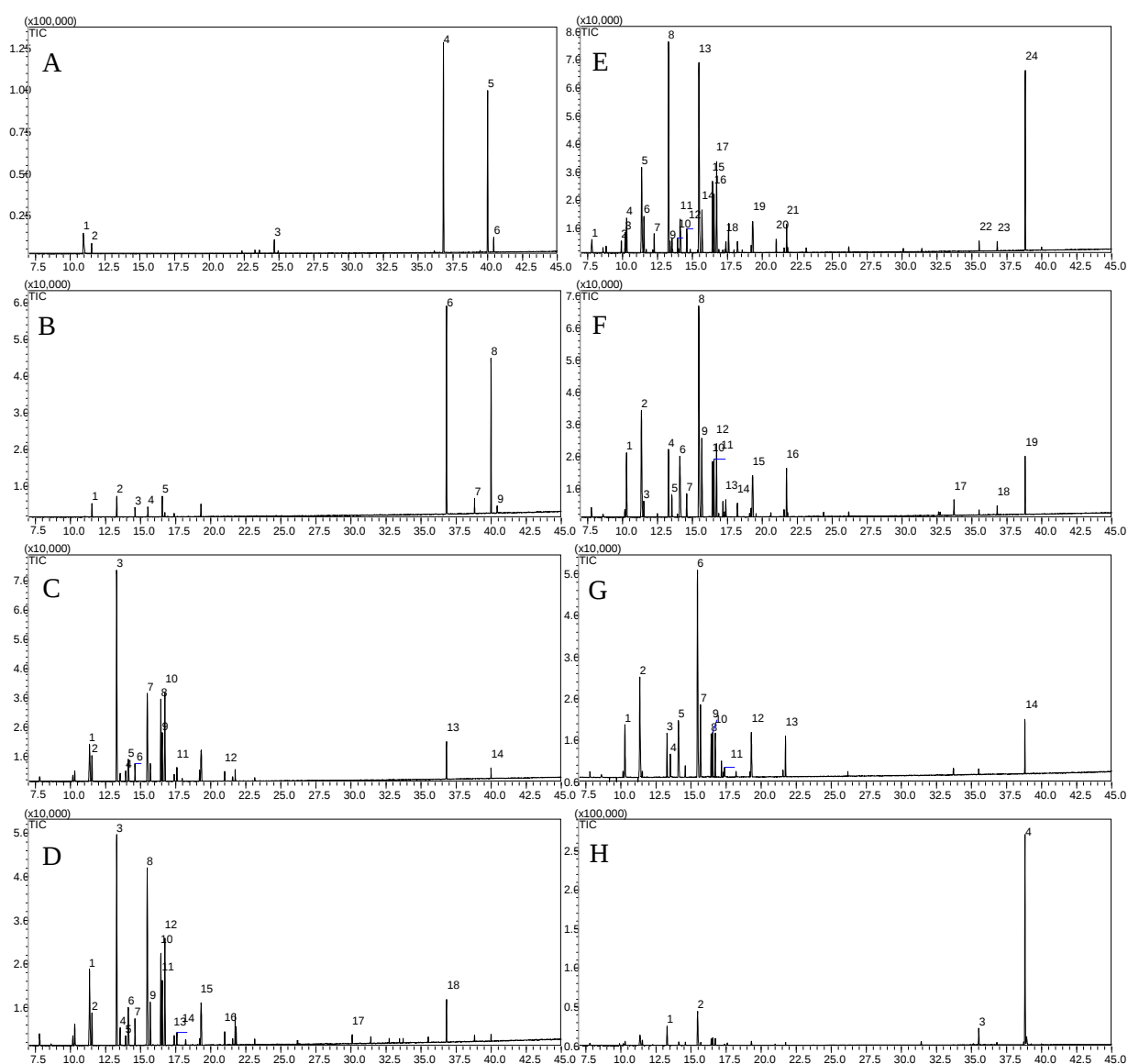


Figura 26 – Cromatogramas das frações na temperatura de 500 °C, taxa de aquecimento de 30 °C.min⁻¹, tempo de craqueamento de 30 min. A – espera; B – coleta 1; C – coleta 2; D – coleta 3; E – coleta 4; F – coleta 5; G – coleta 6; H – despressurização.

A partir do cromatograma representado na **Figura 25 – F**, o número de compostos começa a diminuir. O pico majoritário, representando 20,25% de área, foi identificado como uma cetona, 4-metiltetraidro-2H-piran-2-ona, que corresponde ao pico 13 da coleta anterior, só que com maior concentração. O segundo composto majoritário corresponde a um ácido, pico 2 identificado como 3-hidroxi ácido propanóico.

Os picos 4 e 19, que são respectivamente benzenometanol e metil éster ácido 9-octadecanóico, tiveram suas concentrações reduzidas em relação à fração anterior.

Os compostos fenólicos estão representados por 4-etil fenol (pico 11) e 2-etil-5metil fenol (pico 15), 4-butil fenol (pico 13) apresentando área de 4,94, 1,19 e 5,75 % respectivamente. O pico 1 foi identificado como 3-metil butanal, os picos 4, 9 e 12 foram identificados como álcoois.

Na **Figura 26 – G**, que corresponde a última fração coletada referente a uma hora de reação, ainda foi possível notar grande número de compostos. Como compostos majoritários continuam a cetona 4-metiltetraidro-2H-piran-2-ona, pico 6, e o 3-hidroxi ácido propanóico, pico 2, com 28,26 % e 14 % de área respectivamente.

O composto fenólico de menor concentração da fração anterior não foi identificado nesta, permanecendo apenas o 4-etil fenol, pico 9 e o 4-butil fenol, pico 12, com 4,78 % e 1,01 % de área, respectivamente.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A unidade experimental desenvolvida mostrou-se adequada para a produção de bio-óleo por craqueamento térmico na presença de solvente a alta pressão.

Pelos testes de TGA, verificou-se que a faixa de temperatura de degradação da fibra de dendê ocorreu entre 230- 500 °C estando de acordo com a literatura.

A concentração de água foi bem inferior àquela apresentada pelo processo de pirólise rápida, variando entre 0,45 e 0,70 %, dependendo das condições empregadas no processo.

A temperatura foi o principal parâmetro que influenciou no rendimento da pirólise e no perfil químico do bio-óleo produzido.

Foram obtidos altos rendimentos em bio-óleo, com o ponto central do planejamento experimental resultando numa maior conversão chegando a atingir $87,2 \pm 1,2$ %.

A uma temperatura de 300 °C ocorre grande formação de açúcares, decorrente da primeira quebra da celulose e hemicelulose. A temperatura de 400 °C se formam majoritariamente álcoois.

A temperatura de 500 °C conduz à formação de várias classes de compostos, principalmente compostos fenólicos, decorrentes da degradação da lignina, se mostrando um bio-óleo mais complexo.

Em todos os experimentos foi verificado um baixo teor de compostos ácidos.

Para trabalhos futuros propõem-se:

- A termoconversão de outros resíduos da agroindústria do dendê para produção de bio-óleo;
- Variar a pressão de trabalho para avaliar o poder de solvatação do etanol;
- A utilização de diferentes solventes doadores de hidrogênio;
- Realizar análise do carvão produzido;
- A utilização de catalizadores para uma maior conversão em bio-óleo;

REFERÊNCIAS

ABNISA, F. WAN DAUD, W.M.A.SAHU, J.N. Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process. *Biomass and Bioenergy*, 2011,v. 35, p.1863-1872.

ABNISA, F. WAN DAUD, W. M. A. SAHU, J. N. Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. *Biomass and Bioenergy*, 2011,v. 35,p. 3604-3616

AGBLEVOR, F. A.; MANTE, O.; ABDOLMOUMINE, N.; McCLUNG, R. Production of Stable Biomass Pyrolysis Oils Using Fractional Catalytic Pyrolysis; *Energy & Fuels*, 2010, 24, p. 4087–4089.

AGUIAR, C. M. de. Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas pelo fungo *Aspergillus Níger*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, PR, Brasil, 2010.

AKHTAR, J.; AMIN, N. A. S. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011,v. 15, p. 1615-1624.

ALMEIDA, S. R., Pirólise rápida de casca de arroz: Estudo de parâmetros e caracterização de produtos. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2010.

ANITESCU, G.; DESHPANDE, A.; TAVLARIDES, L. L. Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration. *Energy & Fuels*, 2008, v. 22, p. 1391-1399.

AOAC, Fat or ether extract in animal feed. *Official Methods of Analysis of the AOAC*, Washington, DC, USA. sixteenth ed., 1999, 920.39.

ÁVILA, Thiago Carvalho de; SEGATELLI, Mariana Gava; BEIJO, Luiz Alberto. Emprego de sílica gel organicamente modificada e impressa ionicamente para pré-concentração seletiva on-line de íons cobre. *Química Nova*, 2010,v. 33 (2), p. 301-308,

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2º ed. Campinas, SP: Ed. UNICAMP, 2003.

BERTERO, M.PUENTE, G. SEDRAN, U. Effect of Pyrolysis Temperature and Thermal Conditioning on theCoke-Forming Potential of Bio-oils. *Energy Fuels*, 2011, v. 25, p. 1267-1275

BRASIL, Ministério de Desenvolvimento Social e Combate a Fome. Disponível em: <http://www.fomezero.gov.br/noticias/governo-federal-lanca-programa-de-producao-sustentavel-de-palma-de-oleo>, acessado em: 28/02/2011.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuel and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*. 2003, v. 91, p. 87-102.

BRIDGWATER, A. V.; CZERNI, S.; PISKORZ, J. The Status of Biomass Fast Pyrolysis. *Fast Pyrolysis of biomass: A Handbook*. [S. l.:] A. Bridwater Editor, IEA Bioenergy, 2002. v. 2, p. 1-22.

BRIDGWATER, A. MEIER, V. D. RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 1999, v.30, p. 1479–1493.

BUTLER, E. DEVLINA, G. MEIER, B. D. MCDONNELL, K. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, v. 15 p. 4171–4186.

CARAMÃO, E. B. SILVA, J. M. da; ZINI, C. A. Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente com microdetector de captura de elétrons *Quim. Nova*, 2011, v. 34, No. 6, p. 962-967.

CARDOSO, André L. Pirólise lenta de serragem de eucalipto para produção de bio-óleo e carvão. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Santa Maria, RS, Brasil, 2004.

Centre of Agricultural Information. Oil palm: harvested area, production and yield of major countries, Thailand, 2004

CHENG, S. D'CRUZ, I. WANG, M. LEITCH, M. XU, C. C. Highly Efficient Liquefaction of Woody Biomass in Hot-Compressed Alcohol-Water Co-solvents. *Energy Fuels*, 2010, v. 24, p. 4659-4667.

CHUMPOO, J. PRASASSARAKICH, P. Bio-Oil from Hydro-Liquefaction of Bagasse in Supercritical Ethanol. *Energy Fuels*, 2010, v. 24, p. 2071-2077.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 5 ed, Campinas – SP: Editora da Unicamp, 1993.

COSTA, R. Inovação à brasileira. *Biodieselbr*, Out. 2007, ano 1, nº 1, p. 36-40. Tiragem 12.000 exemplares.

CRUVINEL, P. E. Agronegócios do biodiesel e oportunidades para o Brasil. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Ciência, Tecnologia e Inovação – CGEE, 2004, p.15.

DALLÜGE, J. BEENS, J. BRINKMAN, U. A. Th. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool. *Journal of Chromatography A*, 2003, v. 1000, p. 69-108.

DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Process. Techno*. 2007, v. 88, p. 591-597.

DINIZ, J. Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bio-óleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria – UFSA, Santa Maria, RS, Brasil, 2005.

EMBRAPA. Disponível em: <http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2008/abril/3a-semana/malasianos-conhecem-pesquisas-com-dende/>, acessado em: 28/02/2011.

FILHO, D. O.; VISSER, E. M.; MARTINS, M. A.; STEWARD, B. L. Bioethanol production potential from Brazilian biodiesel co-products. *Biomass and Bioenergy*, 2011, v. 35, p. 489-494.

FRANCESCHI, E. Recristalização de teofilina empregando dióxido de carbono pressurizado como anti-solvente. Tese de Mestrado - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI – Campos de Erechim, Rio Grande do Sul, Brasil, 2006.

FURLAN JÚNIOR, J.; OLIVEIRA, R. F. de.; TEIXEIRA, L. B.; DANTAS, R. Compostagem de engaços de dendê em processo de revolvimento natural. *Comunicado técnico Embrapa Amazônia Oriental*, 126, 3p, 2004.

FURLAN JÚNIOR, J.; OLIVEIRA, R. F. de.; TEIXEIRA, L. B. Compostagem de engaços de dendê em processo de revolvimento mecanizado. *Comunicado técnico Embrapa Amazônia Oriental*, 156, 3p., 2006.

FURLAN JÚNIOR, J. Dendê: manejo e uso dos subprodutos e dos resíduos. *Documentos Embrapa Amazônia Oriental*, 246, 37p., 2006.

GELLERSTEDT, G. LI, J. EIDE, I. KLEINERT, M. BARTH, T. Chemical Structures Present in Biofuel Obtained from Lignin. *Energy & Fuels*, 2008, v. 22, p. 4240–4244.

GEORGES, F. Estudo de bio-óleo derivado de biomassa derivada de palha de cana de açúcar. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2011.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. *Quim. Nova*, 2005, v. 28 (4), p. 633-636,

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. *Química Nova*, 2010, v. 33 (4), p. 781-786.

HILTEN, R. N. BIBENS, B. P. KASTNER, J. R. DAS, K. C. In-Line Esterification of Pyrolysis Vapor with Ethanol Improves Bio-oil Quality. *Energy Fuels*, 2010, v. 24, p. 673–682.

HUI, L. XINGZHONG, Y. GUANGMING, Z. DANLIAN, H. HUAJUN, H. JINGYI, T. QIAO, Y. JIACHAO, Z. MING, Z. The formation of bio-oil from sludge by deoxy-liquefaction in supercritical ethanol. *Bioresource Technology*, 2010, v. 101, p. 2860-2866.

IBGE. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/estadosat/> acessado em: 21/02/2011.

IDRIS, S. S. RAHMAN, N. A. ISMAIL, K. ALIAS, A. B. RASHID, Z. A. ARIS, M. J. Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology*, 2010, v. 101, p. 4584-4592.

KARAGOZ, S. BHASKAR, T. MUTO, A. SAKATA, Y. AZHAR U. Md. Low-temperature hydrothermal treatment of biomass: effect of reaction parameters on products and boiling point distributions. *Energy Fuels*, 2004, v. 18, p. 234-241.

KIM, Joo-Sik; KIM, Seon-Jin; JUNG, Su-Hwa. Fast pyrolysis of palm kernel shells: Influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds. *Bioresource Technology*, 2010, v. 101, p. 9294-9300.

LI, J. KAZAKOV, A. CHAOS, M. DRYER, F. L. Chemical Kinetics of Ethanol Oxidation. 5th US Combustion Meeting – Paper, C26, Topic: Kinetics, March 25-28, 2007.

LIU, Z. ZHANG, Fu-Shen. Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 2008, v. 49, p. 3498-3504.

LUANGKIATTIKHUN, P.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHI KULCHAI, M. Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes. *Bioresource Technology*, 2008, v. 99, p. 986-997.

MARSMAN, J. H.; WILDSCHUT, J.; EVERS, P.; KONING, S. de; HEERES, H. J. Identification and classification of components in flash pyrolysis oil and hydrodeoxygenated oils by two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2008, v. 1188, p. 17-25.

MARTINI, Paulo R. R., Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos. Tese de Mestrado - Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.

MARTINS, A. F.; DINIZ, J. ; STAHL, J. A.; CARDOSO, André de L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto; *Química Nova*, 2007, v. 30, No. 4, p. 873-878.

MAZAHARI, H. LEE, K. T. BHATIA, S. MOHAMED, A. R. Sub/supercritical liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: Effect of solvents. *Bioresource Technology*, 2010, v. 101, p. 7641-7647.

MESA, J. Critérios para a otimização e “scale-up” da pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado. Tese de Doutorado, Universidade de Campinas - Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2004.

MESA, J. M.; ROCHA, J. D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L. A.; BROSSARD, L. E.; BROSSARD JUNIOR, L. E. Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa. *Revista Analytica*, Maio 2003, Nº 04, p. 32-36

MIRANDA, R.; BUSTOS-MARTINEZ, D.; SOSA BLANCO, C.; GUTIÉRREZ VILLARREAL, M. H.; RODRIGUEZ CANTU, M.E. Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2009, v. 86, p. 245–251.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review; *Energy & Fuels*, 2006, v. 20, p. 848-889.

MULLEN, Charles A.; BOATENG, Akwasi A.; HICKS, Kevin B.; GOLDBERG, eil M.; MOREAU, Robert A. Analysis and Comparison of Bio-Oil Produced by Fast Pyrolysis from Three BarleyBiomass/Byproduct Streams; *Energy & Fuels*, 2009, v. 24, p. 699-706.

MÜLLER, A.; FURLAN JR., J.; CELESTINO FILHO, P. A Embrapa Amazônia Oriental e o agronegócio do dendê no Pará. *Documentos Embrapa Amazônia Oriental*, 257, 67p., 2006.

OASMAA, A. & PEACOCKE, C. A guide to physical property characterization of biomass – derived fast pyrolysis liquids. Espoo 2001. technical Research Center of Finland, VTT Publications 450. 65 p. + app 34p.

ÖZBAY, N. APAYDIN-VAROL, E. UZUN, B. B. PÜTÜN, A. E. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Energy*, 2008, v. 33, p. 1233-1240.

ÖZÇIMEN, D. ERSOY-MERİÇBOYU, A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonizationof various biomass materials. *Renewable Energy*, 2010, v. 35, p. 1319–1324.

PANSAMUT, V. PONGRIT, V. INTARANGSI, C. The oil palm. Department of Alternative Energy Development and Efficiency. Ministry of Energy, Thailand, 2003.

POKU, K. Small-Scale Palm Oil Processing in África. *Boletim técnico Food and Agriculture Organization (FAO)*, 2002, 148, p. 59.

RAZUAN, R.; FINNEY, K.N.; CHEN, Q.; SHARIFI, V.N.; SWITHEBANK, J.; Pelletised fuel production from palm kernel cake. *Fuel Processing Technology*, 2011, v. 92, p. 609–615.

REICHARDT, C. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. 3 ed, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2003.

SALIBA, E. de O.S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L. de; PILO-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. *Cienc. Rural* [online]. 2001, vol.31, n.5 [cited 2012-02-07], pp. 917-928 . Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782001000500031&lng=en&nrm=iso. ISSN 0103-8478. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782001000500031>

SAMANIEGO, Manuel R. P. Uso de biocombustíveis da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto. Tese de Mestrado, Universidade de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2007.

SEAGRI. Disponível em: <http://www.seagri.ba.gov.br/Dende.htm>, acessado em: 21/02/2011.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8 ed. São Paulo – SP: THOMSON, 2006.

SOUZA, J. de. Dendê. Jornal CEPLAC Notícias – Out. 2000. Disponível em: <http://www.ceplac.gov.br/radar/dende.htm>, acessado em: 04/02/2011.

SOUZA;N. F. SOUSA, Men de Sá M. ROSA; M. de F.MORAIS, J. P.S. NASCIMENTO, D. M. do NORÕES, A. K. M.. Caracterização das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê para posterior utilização em nanomateriais. In: V CONNEPI – Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Locação, Maceió - AL, Nov. 2010.

THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; ADHIKARI, S.; RAVINDRAN, H.; GUPTA, R. B.; FASINA, O.; TU, M.; FERNANDO, S. D. Physiochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor. *Bioresource Technology*, 2010, v. 101, p. 8389–8395.

VASILAKOS, N. P. AUSTGEN, D. M.. Hydrogen-Donor Solvents in Biomass Liquefaction. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, v. 24, p. 304-311.

WILSON, L. YANG, W. BLASIAK, W. JOHN, G. R. MHILU, C. F. Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 2011, v. 52, p. 191–198.

XU, C.; ETCHEVERRY, T. Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts. *Fuel*, 2008, v. 87, p. 335-345.

XU,J. JIANG,J. DAI,W. ZHANG,T. XU, Y.. Bio-Oil Upgrading by Means of Ozone Oxidation and Esterification to Remove Water and to Improve Fuel Characteristics. *Energy & Fuels*, 2011, v.25, p. 1798-1801.

YANG, H.; YAN, R.; CHIN, T.; LIANG, D. T.; CHEN, H.; ZHENG, C. Thermogravimetric Analysis Fourier Transform Infrared Analysis of Palm Oil Waste pyrolysis. *Energy & Fuels*, 2004, v. 18, p. 1814-1821.

ZHANG, Qi; CHANG, Jie; WANG, TieJun; XU, Ying. Upgrading Bio-oil over Different Solid Catalysts; *Energy & Fuels*, 2006, v.20, p.2717-2720.

ZOU, X. QIN, T. HUANG, L. ZHANG, X. YANG, Z. WANG, Y. Mechanisms and Main Regularities of Biomass Liquefaction with Alcoholic Solvents; *Energy & Fuels*, 2009, v. 23, p. 5213-5218.

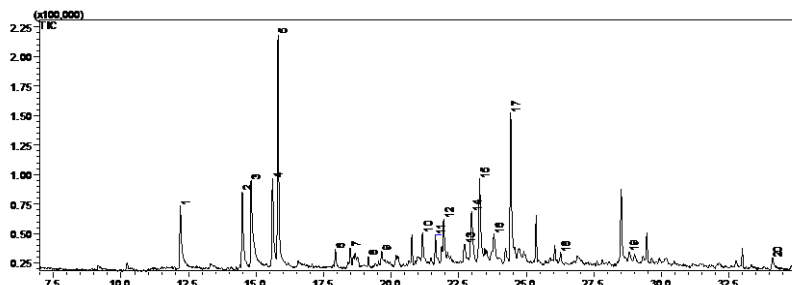
REFERÊNCIAS ELETRÔNICAS

Fonte: http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/18/art04.pdf

Apêndices

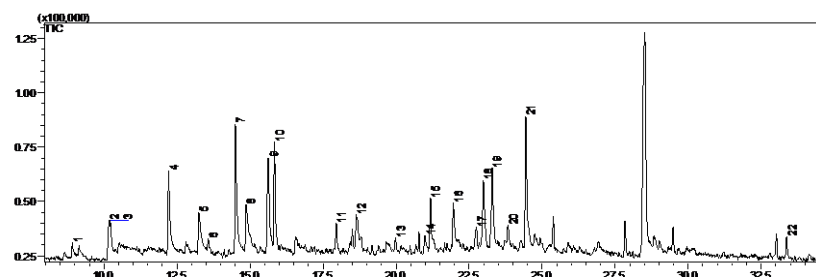
Apêndice A

A1 - Cromatograma do experimento 2 (taxa de aquecimento = 10 °C.min⁻¹, tempo de craqueamento = 10 min, temperatura = 400 °C) do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados.

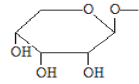
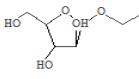
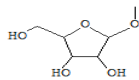
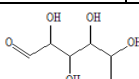
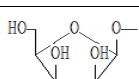


Pico	T. R.	%Área	% Peso	Nome	Massa	Fórmula	Estrutura	Função
1	12,214	1,77	2,14	Benzenomethanol	108	C ₇ H ₈ O		Álcool benzílico
2	14,520	2,8	3,12	4-Metiltetraidro-2H-piran-2-one	114	C ₆ H ₁₀ O ₂		Éster cíclico
3	14,881	2,38	2,60	3-Methyl-1,5-pentanediol	118	C ₆ H ₁₄ O ₂		Álcool
4	15,613	3,1	3,31	4-methyl-Benzenemethanol	122	C ₈ H ₁₀ O		Álcool benzílico
5	15,812	6,27	7,03	2-methyl-Benzenemethanol	122	C ₈ H ₁₀ O		Álcool benzílico
6	21,926	12,98	12,68	Methyl.α.-d-Ribopiranosídeo	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
7	22,692	3,95	3,70	Methyl.β.-d-Ribopiranosídeo	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
8	22,958	15,86	14,77	Etil .β.-d-ribosídeo	178	C ₇ H ₁₄ O ₅		Açúcar
9	23,259	16,56	12,70	Metil. β.-d-ribofuranosídeo	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
10	23,796	4,94	5,26	6-deoxy- D-Galactose; D-Fucose	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
11	24,410	17,63	18,70	Methyl.β.-d-Lyxofuranosídeo	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
12	24,901	0,73	1,13	2-methoxy-4-propenyl-fenol	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂		Função mista
13	25,858	1,04	1,56	1,6-anhydro-β-D-Glucopiranosídeo; Levoglucosan	162	C ₆ H ₁₀ O ₅		Açúcar
14	28,791	4,35	3,60	Methyl.α.-D-Glucopiranosídeo	194	C ₇ H ₁₄ O ₆		Açúcar
15	28,986	2,55	2,22	Methyl. B. xylosídeo	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
16	29,294	1,68	1,54	Ethyl .α.-d-glucopiranosídeo	208	C ₈ H ₁₆ O ₆		Açúcar
17	33,328	1,41	2,13	Heptadecanoic acid, ethyl ester	298	C ₁₉ H ₃₈ O ₂		Éster

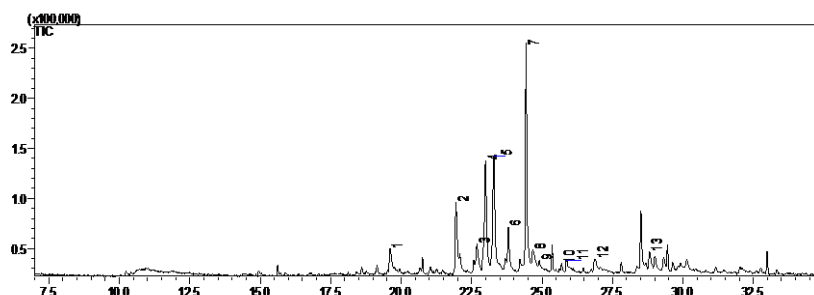
A2 - Cromatograma do experimento 3 (taxa de aquecimento = 10 °C.min⁻¹, tempo de craqueamento = 10 min, temperatura = 500 °C) do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados.



Pico	T. R.	%Area	% Peso	Nome	Massa	Fórmula	Estrutura	Função
1	8,919	0,53	1,05	Pentanoic acid, 3-methyl-	116	C ₆ H ₁₂ O ₂		Ácido carboxílico
2	10,172	2,53	3,21	Hexanoic acid	116	C ₆ H ₁₂ O ₂		Ácido carboxílico
3	10,217	2,56	3,06	Phenol	94	C ₆ H ₆ O		Fenol
4	12,214	6,21	7,02	Benzenemethanol	108	C ₇ H ₈ O		Alcool benzílico
5	13,251	3,54	3,33	2,2-Dimethyl-1,3-butanediol	118	C ₆ H ₁₄ O ₂		Alcool
6	13,570	0,72	0,95	Phenol, 2-methyl-	108	C ₇ H ₈ O		fenol
7	14,502	10,71	11,60	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-4-methyl-	114	C ₆ H ₁₀ O ₂		Ester cíclico
8	14,863	4,55	3,87	1,5-Pentanediol, 3-methyl-	118	C ₆ H ₁₄ O ₂		Alcool
9	15,628	10,67	8,66	Benzenemethanol, 4-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
10	15,836	9,61	9,99	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
11	17,951	1,66	2,35	Ethyl 3-cyclopropylpropanoate	142	C ₈ H ₁₄ O ₂		Ester
12	18,641	4,54	3,11	Phenol, 2-ethyl-5-methyl	136	C ₉ H ₁₂ O		Fenol
13	19,981	0,87	1,21	Phenol, 4-(1-methylethyl)	136	C ₉ H ₁₂ O		Fenol
14	20,992	1,43	1,54	Phenol, 2-ethyl-4,5-dimethyl-	150	C ₁₀ H ₁₄ O		Fenol
15	21,179	4,53	4,89	Cyclopropane, 1-ethyl-2-pentyl	140	C ₁₀ H ₂₀		Hidrocarboneto
16	21,961	3,49	3,78	alpha,-d-Ribopyranoside, methyl)	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Função mista (Açúcar)

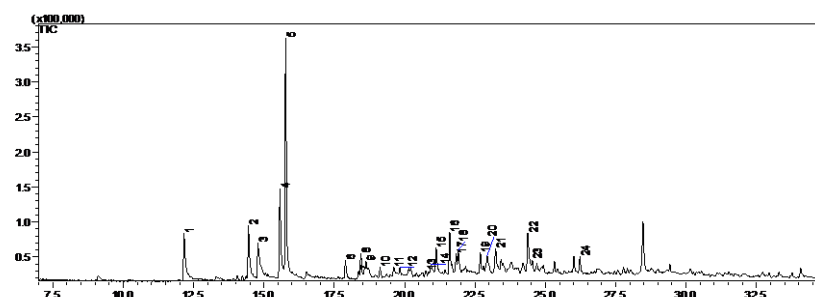
17	22,749	1,75	1,77	beta,-D-Ribopyranoside, methyl	164	C6H12O5		Função mista (Açúcar)
18	22,992	7,35	6,14	Ethyl ,beta,-d-ribose	178	C7H14O5		Função mista (Açúcar)
19	23,289	7,91	7,08	Methyl ,beta,-d-ribofuranoside	164	C6H12O5		Função mista (Açúcar)
20	23,830	1,54	1,68	D-Galactose, 6-deoxy-	164	C6H12O5		Função mista (Açúcar)
21	24,441	12,23	11,96	beta,-d-Lyxofuranoside, methyl-	164	C6H12O5		Função mista (Açúcar)
22	33,370	1,07	1,75	Heptadecanoic acid, ethyl ester	298	C19H38O ₂		Éster

A3 - Cromatograma do experimento 4 (taxa de aquecimento = 10 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 30 min, temperatura = 300 °C) do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,

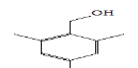
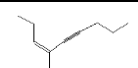
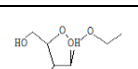
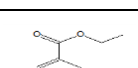
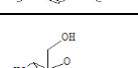
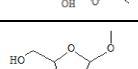
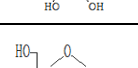
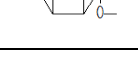
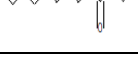


Pico	T, R,	%Area	% Peso	Nome	Massa	Fórmula	Estrutura	Função
1	19,604	3,44	3,28	Butanoic acid, propyl ester	130	C7H14O2		Ester
2	21,943	10,62	10,17	Alpha,-d-Ribopyranoside, methyl	164	C6H12O5		Função mista (açúcar)
3	22,692	4,65	3,95	beta,-D-Ribopyranoside, methyl	164	C6H12O5		Função mista (açúcar)
4	22,993	18,37	15,70	Ethyl ,beta,-d-ribose	178	C7H14O5		Função mista (açúcar)
5	23,287	17,05	15,84	Methyl ,beta,-d-ribofuranoside	164	C6H12O5		Função mista (açúcar)
6	23,802	5,21	6,01	D-Galactose, 6-deoxy-	164	C6H12O5		Função mista Açucar
7	24,435	29,41	33,39	beta,-d-Lyxofuranoside, methyl	164	C6H12O5		Função mista (açúcar)
8	24,672	4,43	2,90	2-Pyrrolidinecarb oxylic acid-5-oxo-, ethyl ester	157	C7H11NO ₃		Função mista (cetona, amina e ester)
9	24,909	0,98	1,11	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)	164	C10H12O ₂		Função mista (HC, álcool e éter)
10	25,697	0,65	1,13	Butanedioic acid, 3-hydroxy-2,2-dimethyl-, diethyl este	218	C10H18O ₅		Função mista (álcool e ester)
11	25,873	1,01	1,28	beta,-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-	162	C6H10O5		Função mista (açúcar)
12	26,882	1,54	1,38	Benzoic acid, 4-hydroxy-, ethyl ester	166	C9H10O3		Função mista (álcool e ester)
13	28,820	2,64	2,49	Ethyl ,alpha,-d-glucopyranoside	208	C8H16O6		Função mista (açúcar)

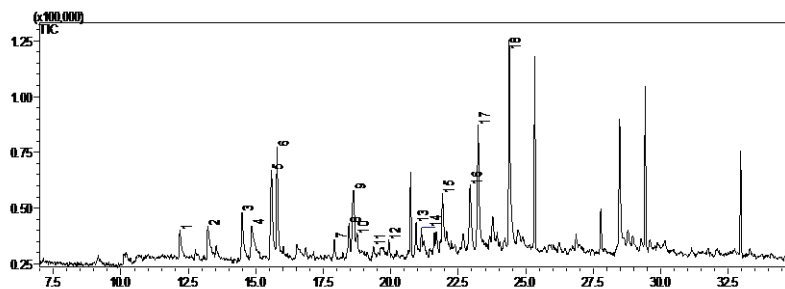
A4 - Cromatograma do experimento 5 (taxa de aquecimento = 10 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 30 min, temperatura = 400 °C) do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



Pico	T, R,	%Área	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	12,160	6,21	5,52	Benzenemethanol	108	C ₇ H ₈ O		Alcool benzílico
2	14,445	6,86	6,40	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-4-methyl-	114	C ₆ H ₁₀ O ₂		Ester cíclico
3	14,785	5,08	3,99	1,5-Pentandiol, 3-methyl-	118	C ₆ H ₁₄ O ₂		Alcool
4	15,569	11,4	10,63	Benzenemethanol, 4-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
5	15,772	24,92	28,51	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
6	17,893	1,79	2,10	Ethyl hydroden pimelate	188	C ₉ H ₁₆ O ₄		Ácido carboxílico
7	18,364	0,81	0,90	Butanedioic acid, 2-ethyl-2-methyl-	160	C ₇ H ₁₂ O ₄		Ácido carboxílico
8	18,443	2,88	2,98	Benzenemethanol, 4-ethyl-	136	C ₉ H ₁₂ O		Alcool benzílico
9	18,622	2,11	1,91	Benzenepropanol	136	C ₉ H ₁₂ O		Alcool benzílico
10	19,123	1,17	1,30	2-Octenoic acid, ethyl ester,	170	C ₁₀ H ₁₈ O ₂		Ester
11	19,611	1,29	1,06	(2E)-3,7-Dimethyl-2-octene	140	C ₁₀ H ₂₀ O		HC
12	19,828	1,18	0,95	Isopropylbenzaldehyde	148	C ₁₀ H ₁₂ O		Aldeido
13	20,749	0,52	0,67	Benzaldehyde, p-isopropyl-	148	C ₁₀ H ₁₂ O		Aldeido
14	20,939	1,5	1,30	2,5-Diethylphenol	150	C ₁₀ H ₁₄ O		Fenol

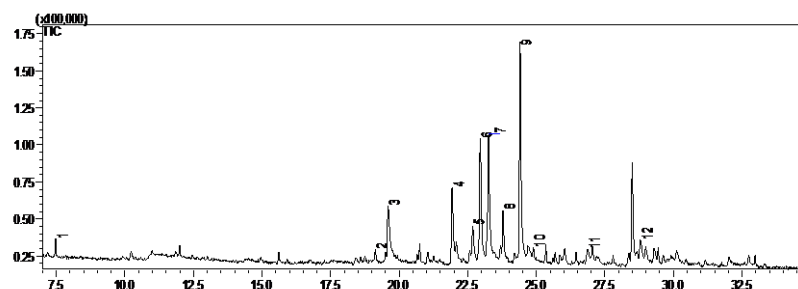
15	21,120	4,12	3,19	2-Decene, (Z)-	140	C ₁₀ H ₂₀		HC
16	21,600	4,38	5,10	2,4,6-Trimethylbenzyl alcohol	150	C ₁₀ H ₁₄ O		Alcool benzílico
17	21,829	2,15	2,40	(3Z)-4-Ethyl-3-nonen-5-yne	150	C ₁₁ H ₁₈		HC
18	21,902	2,75	2,71	Ethyl ,beta,-d-ribose	178	C ₇ H ₁₄ O ₅		Função mista (açúcar)
19	22,690	2,38	2,49	Ethyl 3,5-dimethylbenzoate	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂		Ester
20	22,929	3,51	2,13	Ethyl ,alpha,-d-glucopyranoside	208	C ₈ H ₁₆ O ₆		Função mista (açúcar)
21	23,227	3,67	2,95	Methyl ,beta,-d-ribofuranoside	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Função mista (açúcar)
22	24,379	5,96	4,62	alpha,-d-Lyxofuranoside, methyl	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Função mista (açúcar)
23	24,536	1,33	1,47	2,4-Decadienoic acid, ethyl ester	196	C ₁₁ H ₂₀ O ₂		Ester
24	26,226	2,03	1,99	Benzoic acid, 4-isopropyl-, ethyl ester	192	C ₁₂ H ₁₆ O ₂		Ester

A5 - Cromatograma do experimento 6 (taxa de aquecimento = 10 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 30 min, temperatura = 500 °C) do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



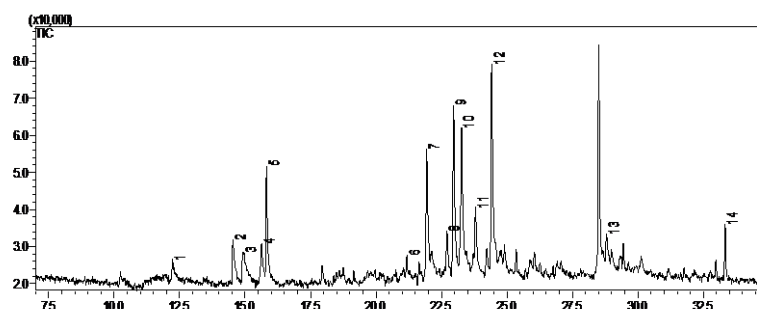
Pico	T _R	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	12,185	2,32	2,58	Benzenemethanol	108,00	C ₇ H ₈ O		Alcool benzílico
2	13,216	3,37	3,01	2,2-Dimethyl-1,3-butanediol	118,00	C ₆ H ₁₂ O ₂		Alcool
3	14,481	4,22	4,55	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-4-methyl-	114,00	C ₆ H ₁₀ O ₂		Ester cíclico
4	14,843	3,46	3,22	3-Methyl-1,5-pentanediol	118,00	C ₆ H ₁₄ O ₂		Alcool
5	15,582	11,70	8,99	Benzenemethanol, 4-methyl-	122,00	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
6	15,783	9,90	11,19	Benzenemethanol, 2-methyl-	122,00	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
7	17,904	1,28	1,81	Ethyl 3-cyclopropylpropanoate	142,00	C ₈ H ₁₄ O ₂		Ester
8	18,447	1,90	2,75	Benzenemethanol, 4-ethyl-	136,00	C ₉ H ₁₂ O		Alcool Benzílico
9	18,623	7,95	6,21	Benzenepropanol	136,00	C ₉ H ₁₂ O		Alcool Benzílico
1	18,745	1,51	1,84	Phenol, 2-ethyl-5-methyl- -	136,00	C ₉ H ₁₂ O		Fenol
11	19,358	0,71	1,03	3,5-Diethylphenol	150,00	C ₁₀ H ₁₄ O		Fenol
12	19,923	0,95	1,45	Phenol, 3-(1-methylethyl)	136,00	C ₉ H ₁₂ O		Fenol
13	20,931	1,94	2,93	Phenol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)	150,00	C ₁₀ H ₁₄ O		Fenol
14	21,132	1,13	2,01	1-Ethyl-2-pentylcyclopropane	140,00	C ₁₀ H ₂₀		Hidrocarb oneto
15	21,910	6,18	5,80	alpha,-d-Ribopyranoside, methyl	164,00	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açucar
16	22,938	7,92	6,53	Ethyl ,beta,-d-riboside	178,00	C ₇ H ₁₄ O ₅		Açucar
17	23,230	12,46	12,18	Methyl ,beta,-d-ribofuranoside	164,00	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açucar
18	24,381	21,10	20,99	beta,-d-Lyxofuranoside, methyl	164,00	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açucar

A6 - Cromatograma do experimento 7 (taxa de aquecimento = 30 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 10 min, temperatura = 300 °C) do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



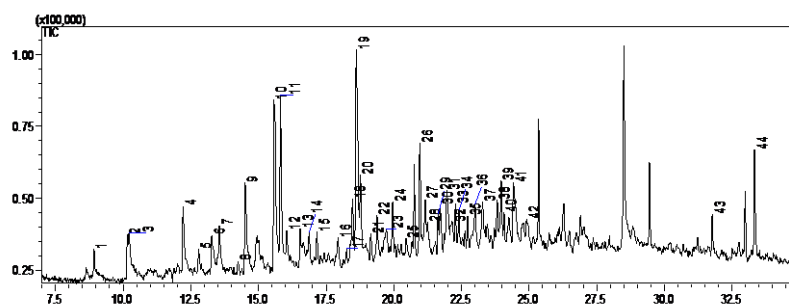
Pico	T, R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	7,471	1,12	2,29	Nonane	128	C ₉ H ₂₀		HC
2	19,131	0,72	1,35	3-Octanol, 2,3-dimethyl-	158	C ₁₀ H ₂₂ O		Alcool
3	19,595	6,97	6,59	Butanoic acid, 1-methylbutyl ester	200	C ₁₂ H ₂₄ O ₂		Ester
4	21,924	10,4	10,14	alpha,-d-Ribopyranoside, methyl	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Função mista (açúcar)
5	22,682	5,17	4,75	beta,-D-Ribopyranoside, methyl	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Função mista (açúcar)
6	22,955	17,63	16,40	Ethyl ,beta,-d-ribose	178	C ₇ H ₁₄ O ₅		Função mista (açúcar)
7	23,257	17,19	16,35	Methyl ,beta,-d-ribofuranoside	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Função mista (açúcar)
8	23,784	5,7	6,56	Ethyl ,beta,-d-ribose	178	C ₇ H ₁₄ O ₅		Função mista (açúcar)
9	24,404	27,95	29,47	beta,-d-Lyxofuranoside, methyl	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Função mista (açúcar)
10	24,894	1,02	1,51	Phenol, 2-methoxy-4-propenyl-, (Z)	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂		Função mista
11	26,867	2,31	1,70	Benzoic acid, 4-hydroxy-, ethyl ester	166	C ₉ H ₁₀ O ₃		Função mista
12	28,794	3,82	2,89	Ethyl ,beta,-d-ribose	178	C ₇ H ₁₄ O ₆		Função mista (açúcar)

A7 - Cromatograma do experimento 8 (taxa de aquecimento = 30 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 10 min, temperatura = 400 °C) do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



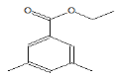
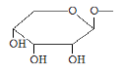
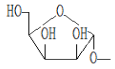
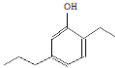
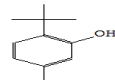
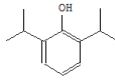
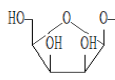
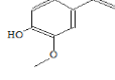
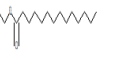
Pico	T, R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	12,229	1,65	1,68	Benzenemethanol	108	C ₇ H ₈ O		Alcool benzílico
2	14,529	4,47	4,25	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-4-methyl-	114	C ₆ H ₁₀ O ₂		Ester cíclico
3	14,941	2,63	1,83	3-Methyl-1,5-pentanediol	118	C ₆ H ₁₄ O ₂		Álcool
4	15,628	2,33	2,72	3-Methylbenzyl alcohol	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
5	15,815	9,52	10,51	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
6	21,180	1,17	1,72	(Z)-2-Decene	140	C ₁₀ H ₂₀		hidrocarboneto
7	21,934	12,94	12,08	alpha,-d-Ribopyranoside,	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
8	22,707	3,4	3,72	beta,-D-Ribopyranoside,	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
9	22,961	14,14	15,34	Ethyl ,beta,-d-ribose	178	C ₇ H ₁₄ O ₅		Açúcar
10	23,263	13,1	12,55	Methyl ,beta,-d-ribofuranoside	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
11	23,799	5,63	5,68	D-Galactose, 6-deoxy-	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
12	24,411	20,57	19,71	beta,-d-Lyxofuranoside, methyl	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
13	28,805	4,81	2,98	Ethyl ,alpha,-d-glucopyranoside	208	C ₈ H ₁₆ O ₆		Açúcar
14	33,329	3,64	5,23	Pentadecanoic acid, ethyl ester	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂		Ester

A8 - Cromatograma do experimento 9 (taxa de aquecimento = 30 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 10 min, temperatura = 500 °C) do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,

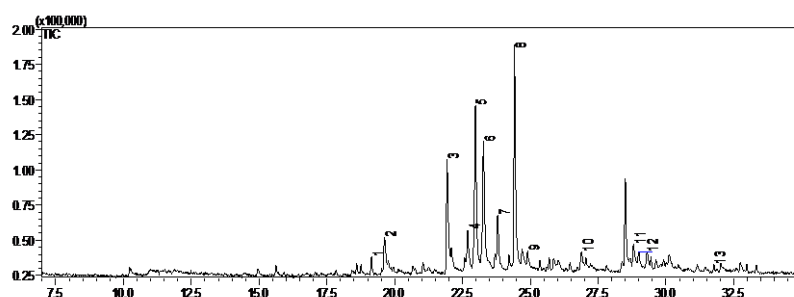


Pico	T, R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	8,917	0,74	1,10	Pentanoic acid, 3-methyl-	116	C ₆ H ₁₂ O ₂		Ácido
2	10,154	1,08	1,71	Hexanoic acid	116	C ₆ H ₁₂ O ₂		Ácido
3	10,213	1,3	1,45	Phenol	94	C ₆ H ₆ O		Fenol
4	12,212	2,63	2,73	Benzenemethanol	108	C ₇ H ₈ O		Alcool benzílico
5	12,791	0,62	0,83	Phenol, 2-methyl-	108	C ₇ H ₈ O		Fenol
6	13,274	0,93	1,08	2,5-Hexanediol	118	C ₆ H ₁₄ O ₂		Álcool
7	13,551	1,85	1,78	Phenol, 3-methyl	108	C ₇ H ₈ O		Fenol
8	14,250	0,55	0,60	Hexanoic acid, 2-ethyl-	144	C ₈ H ₁₆ O ₂		Ácido
9	14,506	4,31	3,92	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-4-methyl-	114	C ₆ H ₁₀ O ₂		Ester cíclico
10	15,575	4,92	7,51	Phenol, 2-ethyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Fenol
11	15,814	7,5	7,56	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
12	16,045	1,82	1,44	Phenol, 3,5-dimethyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Fenol
13	16,544	0,84	1,18	Phenol, 3-ethyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Fenol
14	16,871	0,62	0,98	Phenol, 2,3-dimethyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Fenol
15	17,158	0,96	1,30	Phenol, 2-ethyl-5-methyl-	136	C ₉ H ₁₂ O		Fenol

16	17,940	0,57	0,83	Ethyl hydroden pimelate	188	C ₉ H ₁₆ O ₄		Função mista
17	18,250	0,09	0,32	Phenol, 2-propyl-	136	C ₉ H ₁₂ O		Fenol
18	18,477	2,48	2,55	Benzenemethanol, 3,5-dimethyl-	136	C ₉ H ₁₂ O		Alcool benzílico
19	18,616	11,25	8,94	Phenol, 2-ethyl-5-methyl-	136	C ₉ H ₁₂ O		Fenol
20	18,772	2,83	3,25	Phenol, 4-(1-methylethyl)-	136	C ₉ H ₁₂ O		Fenol
21	19,149	0,99	1,16	4-Nonanol, 4-methyl-	158	C ₁₀ H ₂₂ O		Alcool
22	19,380	1,94	1,87	2,5-Diethylphenol	150	C ₁₀ H ₁₄ O		Fenol
23	19,722	2,42	1,15	3-Isopropenyl-1,2-dimethylcyclopentanol	154	C ₁₀ H ₁₈ O		Alcool
24	19,956	1,9	2,23	Phenol, 4-(1-methylethyl)-	136	C ₉ H ₁₂ O		Fenol
25	20,450	0,67	0,74	Ethyl m-methylbenzoate	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂		Ester
26	20,963	3,99	4,79	Phenol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)	150	C ₁₀ H ₁₄ O		Fenol
27	21,162	2,48	1,98	1-Ethyl-2-pentylcyclopropane	140	C ₁₀ H ₂₀		HC
28	21,244	0,54	0,84	Phenol, o-isobutyl-	150	C ₁₀ H ₁₄ O		Fenol
29	21,638	1,37	1,78	2,4,6-Trimethylbenzyl alcohol	150	C ₁₀ H ₁₄ O		Alcool benzílico
30	21,717	2,37	2,17	3-Phenyl-1-butanol	150	C ₁₀ H ₁₄ O		Alcool benzílico
31	21,963	4,22	2,77	Phenol, tetramethyl-	150	C ₁₀ H ₁₄ O		Fenol
32	22,158	2,39	1,37	Benzenepropanoic acid, ethyl ester	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂		Ester
33	22,277	1,75	2,16	Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-6-methyl-	164	C ₁₁ H ₁₆ O		Fenol
34	22,410	1,83	1,85	1,3-Cyclohexadiene, 1,3,5,5,6,6-hexamethyl-	164	C ₁₂ H ₂₀		HC

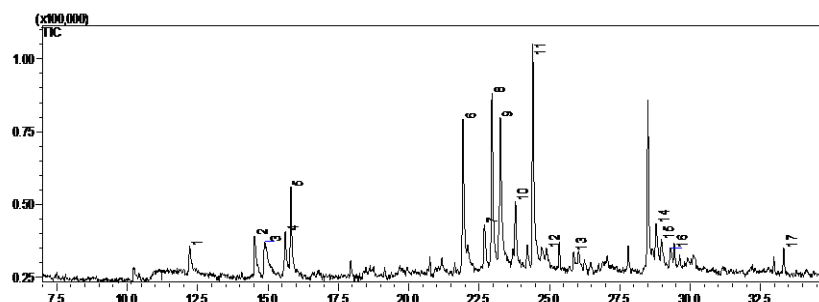
35	22,731	1,33	1,55	Ethyl 3,5-dimethylbenzoate	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂		éster
36	23,002	2,63	2,03	Methyl ,beta,-d-ribofuranoside	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
37	23,278	2,49	2,11	Methyl pentofuranoside	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
38	23,825	2,05	2,10	2-Ethyl-5-n-propylphenol	164	C ₁₁ H ₁₆ O		Fenol
39	23,970	3,18	2,90	Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-5-methyl-	164	C ₁₁ H ₁₆ O		fenol
40	24,076	1,08	1,47	Phenol, 2,6-diisopropyl-	178	C ₁₂ H ₁₈ O		Fenol
41	24,425	4,59	2,70	Methyl pentofuranoside	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
42	24,915	1,43	0,98	Phenol, 2-methoxy-4-propenyl-, (Z)-	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂		Função mista (HC, álcool e éter)
43	31,768	1,1	1,65	Myristic acid, methyl ester	242	C ₁₅ H ₃₀ O ₂		Ester
44	33,337	3,37	4,59	Myristic acid, ethyl ester	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		Ester

A 9 - Cromatograma do experimento 10 (taxa de aquecimento = 30 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 30 min, temperatura = 300 °C) do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



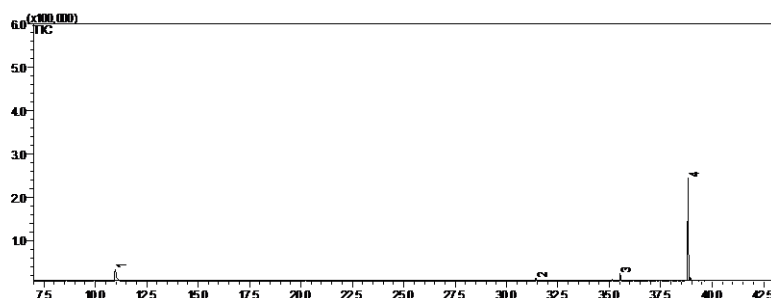
Pico	T, R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	19,144	1,35	2,05	3-Octanol, 2,3-dimethyl-	158	C ₁₀ H ₂₂ O		Alcool
2	19,625	3,82	3,76	Butanoic acid, cyclopentyl ester	156	C ₉ H ₁₆ O ₂		Ester
3	21,934	13,42	13,50	alpha,-d-Ribopyranoside, methyl	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
4	22,690	5,49	4,78	beta,-D-Ribopyranoside, methyl	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
5	22,973	21,02	19,61	Ethyl ,beta,-d-ribose	178	C ₇ H ₁₄ O ₅		Açúcar
6	23,273	16,26	14,71	Methyl ,beta,-d-ribofuranoside	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
7	23,797	5,37	6,13	D-Galactose, 6-deoxy	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
8	24,420	24,62	27,02	beta,-d-Lyxofuranoside, methyl	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
9	24,902	0,74	1,33	Phenol, 2-methoxy-4-propenyl-, (Z)	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂		Função mista (HC, alcool e éter)
10	26,891	2,41	2,03	Benzoic acid, 4-hydroxy-, ethyl ester	166	C ₉ H ₁₀ O ₃		Função mista (HC, alcool e éster)
11	28,804	2,94	2,66	Ethyl ,alpha,-d-glucopyranoside	208	C ₈ H ₁₆ O ₆		Açúcar
12	28,998	2,27	1,83	beta,-Methyl xyloside	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
13	31,758	0,29	0,59	Tetradecanoic acid, ethyl ester	242	C ₁₅ H ₃₀ O ₂		Ester

A 10 - Cromatograma do experimento 11 (taxa de aquecimento = 30 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 30 min, temperatura = 400 °C) do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



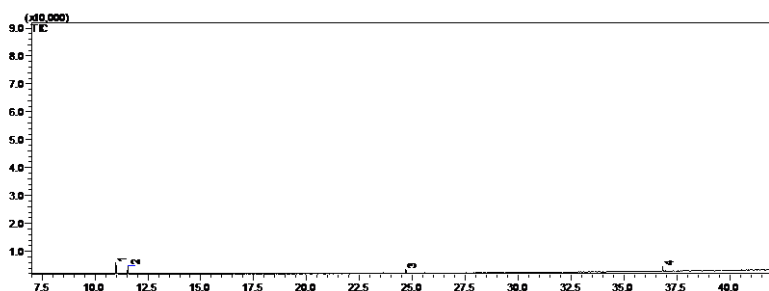
Pico	T, R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	12,214	1,77	2,14	Benzenemethanol	108	C ₇ H ₈ O		Alcool benzílico
2	14,520	2,8	3,12	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-4-methyl-	114	C ₆ H ₁₀ O ₂		Ester ciclico
3	14,881	2,38	2,60	1,5-Pentanediol, 3-methyl-	118	C ₆ H ₁₄ O ₂		Álcool
4	15,613	3,1	3,31	Benzenemethanol, 4-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
5	15,812	6,27	7,03	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
6	21,926	12,98	12,68	alpha,-d-Ribopyranoside, methyl	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
7	22,692	3,95	3,70	beta,-D-Ribopyranoside, methyl	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
8	22,958	15,86	14,77	Ethyl ,beta,-d-ribose	178	C ₇ H ₁₄ O ₅		Açúcar
9	23,259	16,56	12,70	Methyl ,beta,-d-ribofuranoside	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
10	23,796	4,94	5,26	D-Galactose, 6-deoxy-	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
11	24,410	17,63	18,70	beta,-d-Lyxofuranoside, methyl	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
12	24,901	0,73	1,13	Phenol, 2-methoxy-4-propenyl-, (Z)-	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂		Função mista
13	25,858	1,04	1,56	beta,-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-\$\$ Levoglucosan	162	C ₆ H ₁₀ O ₅		Açúcar
14	28,791	4,35	3,60	alpha,-D-Glucopyranoside, methyl	194	C ₇ H ₁₄ O ₆		Açúcar
15	28,986	2,55	2,22	beta,-Methyl xyloside	164	C ₆ H ₁₂ O ₅		Açúcar
16	29,294	1,68	1,54	Ethyl ,alpha,-d-glucopyranoside	208	C ₈ H ₁₆ O ₆		Açúcar
17	33,328	1,41	2,13	Heptadecanoic acid, ethyl ester	298	C ₁₉ H ₃₈ O ₂		Ester

A11 - Cromatograma do experimento 1 (taxa de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C},\text{min}^{-1}$, tempo de craqueamento = 10 min, temperatura = $300\text{ }^{\circ}\text{C}$), fração espera, do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



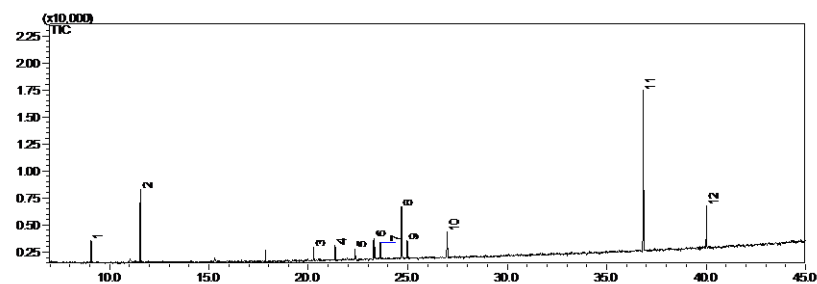
Pico	T, R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	10,968	17,02	9,39	Glicerina	92	C ₃ H ₈ O ₃		Alcool
2	31,425	1,82	2,41	Pentanoic acid, 2-methyl-	116	C ₆ H ₁₂ O ₂		Ácido carboxílico
3	35,525	5,02	6,15	Tetradecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		Ester
4	38,825	76,14	82,05	9-Octadecenoic acid, methyl ester,	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂		Ester

A 12 - Cromatograma do experimento 1 (taxa de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C},\text{min}^{-1}$, tempo de craqueamento = 10 min, temperatura = $300\text{ }^{\circ}\text{C}$), fração 1, do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



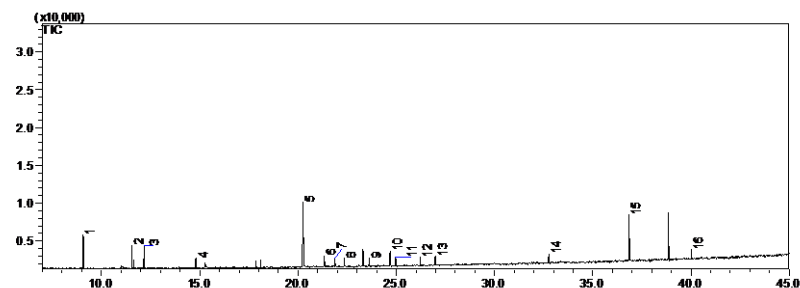
Pico	T, R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	10,975	50,58	39,05	Glicerina	92	C ₃ H ₈ O ₃		Alcool
2	11,554	23,72	28,96	Phenol	94	C ₆ H ₆ O		Fenol
3	24,685	13,15	15,42	Formamide, N,N-dimethyl	73	C ₃ H ₇ NO		Amida
4	36,836	12,55	16,57	1,3-Dioxolan-2-one	88	C ₃ H ₄ O ₃		Ester

A 13 - Cromatograma do experimento 1 (taxa de aquecimento = 10 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 10 min, temperatura = 300 °C), fração 2 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



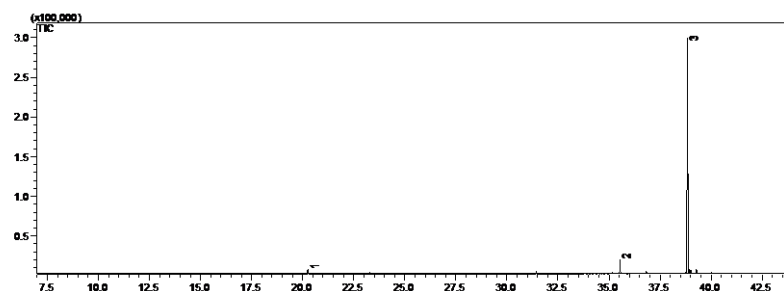
Pico	T, R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	9,075	5,47	4,75	Guanidine	59	CH5N3		Amina
2	11,550	17,94	15,32	3-Methylpyridazine	94	C5H6N2		Amina
3	20,258	1,91	2,58	Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride	158	C8H14O3		Anidrido
4	21,331	2,94	3,15	s-Triazol-3-ol	85	C2H3N3O		Amina
5	22,358	0,57	2,26	Hydrazine, 1,2-dimethyl-	60	C2H8N2		Amina
6	23,290	5,57	4,40	Formic acid, methyl ester	60	C2H4O2		Ester
7	23,610	3,17	3,38	3-Methoxy-3-methyl-2-butanone	116	C6H12O2		Cetona
8	24,679	11,74	10,85	2-Ethyl-1,3-dioxolane	102	C5H10O2		Éter
9	24,959	4,17	3,71	1-Butanamine, N-methyl-N-2-propenyl-	127	C8H17N		Amina
10	26,981	6,11	5,21	(1-Methoxy-4-methyl-3-pentenyl)benzene	190	C13H18O		Função mista
11	36,836	33,34	33,41	Methyl 2-methylundecanoate	214	C13H26O2		Ester
12	40,013	6,45	8,60	2-Propenyl ester of 2-propenoic acid	112	C6H8O2		Ester

A 14 - Cromatograma do experimento 1 (taxa de aquecimento = 10 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 10 min, temperatura = 300 °C), fração 3 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



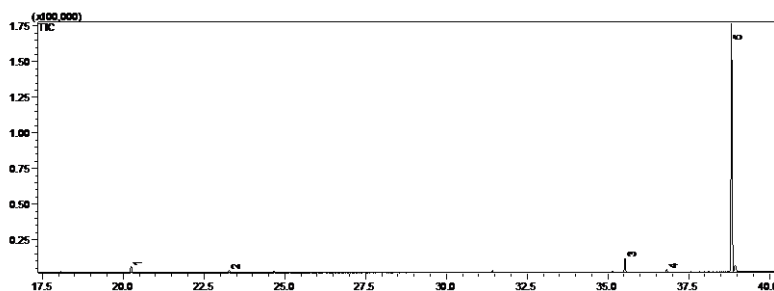
Pico	T,R	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	9,076	15,66	11,56	Guanidine	59	CH5N3		Amina
2	11,559	7,69	7,89	Phenyl aminocarbonylcarbamate	180	C8H8N2O3		Ester de ácido (Carbamato)
3	12,182	7,24	7,68	n-Propyl acrylate	114	C6H10O2		Ester
4	14,813	2,81	3,46	Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride	158	C8H14O3		Anidrido
5	20,262	29,04	21,69	Butanoic acid, 2-propenyl ester	128	C7H12O2		Ester
6	21,342	3,45	3,70	4-Methyl-2,3-pentanediol	118	C6H14O2		Alcool
7	21,878	2,49	2,63	2,3-Hexanediol	118	C6H14O2		Alcool
8	22,367	0,67	2,63	Formic acid, methyl ester	60	C2H4O2		Ester
9	23,621	1,36	2,62	N-Formylethylamine	73	C3H7NO		Amina
10	24,692	6,65	5,13	2-Heptyl-1,3-dioxolane	172	C10H20O2		Éter
11	24,971	1,57	2,99	1-Butanamine, N-methyl-N-2-propenyl-	127	C8H17N		Amina
12	26,220	1,35	2,82	2,3-Hexanediol	118	C6H14O2		Alcool
13	26,988	2,44	3,09	(1-Methoxy-4-methyl-3-pentenyl)benzene	190	C13H18O		HC aramático
14	32,755	2,44	3,22	Acetamide	153	C17H19NO		Amina
15	36,843	13,27	15,55	Methyl 2-methylundecanoate	214	C13H26O2		Ester
16	40,020	1,87	3,34	2-Propenyl ester of 2-propenoic acid	98	C6H8O2		Ester

A 15 - Cromatograma do experimento 1 (taxa de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C},\text{min}^{-1}$, tempo de craqueamento = 10 min, temperatura = $300\text{ }^{\circ}\text{C}$), fração 4 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



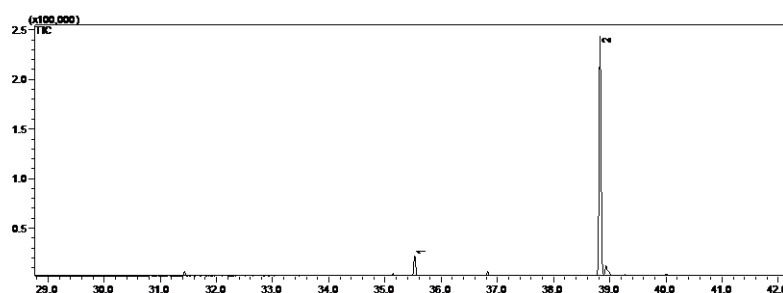
Pico	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	função
1	20,258	1,98	2,06	Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride	158	C ₈ H ₁₄ O ₃		Anidrido
2	35,542	4,49	5,62	Tetradecanoic acid, methyl ester	242	C ₁₅ H ₃₂ O ₂		Ester
3	38,838	93,53	92,32	9-Octadecenoic acid, methyl ester,	296	C ₁₉ H ₃₂ O ₂		Ester

A 16 - Cromatograma do experimento 1 (taxa de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C},\text{min}^{-1}$, tempo de craqueamento = 10 min, temperatura = $300\text{ }^{\circ}\text{C}$), fração 5 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



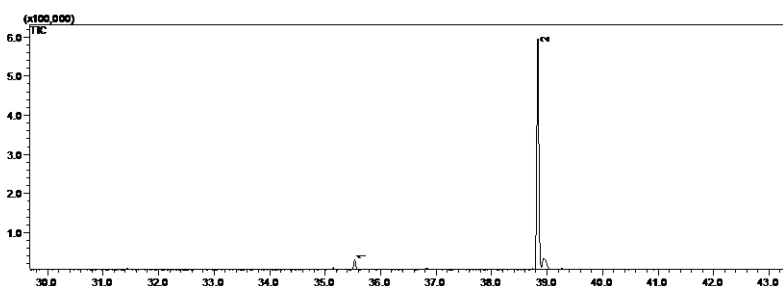
Pico	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	20,243	2,67	2,41	Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride	158	C ₈ H ₁₄ O ₃		Anidrido
2	23,278	1,03	1,04	2-Amino-1,3-propanediol	91	C ₃ H ₉ NO ₂		Função Mista
3	35,529	4,61	5,14	Pentanoic acid, 2-methyl-	116	C ₆ H ₁₂ O ₂		Ácido carboxílico
4	36,823	0,75	0,86	1,3-Dioxolan-2-one	88	C ₃ H ₄ O ₃		Ester
5	38,827	90,94	90,55	11-Octadecenoic acid, methyl ester,	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂		Ester

A 17 - Cromatograma do experimento 1(taxa de aquecimento = 10 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 10 min, temperatura = 300 °C), fração 6 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



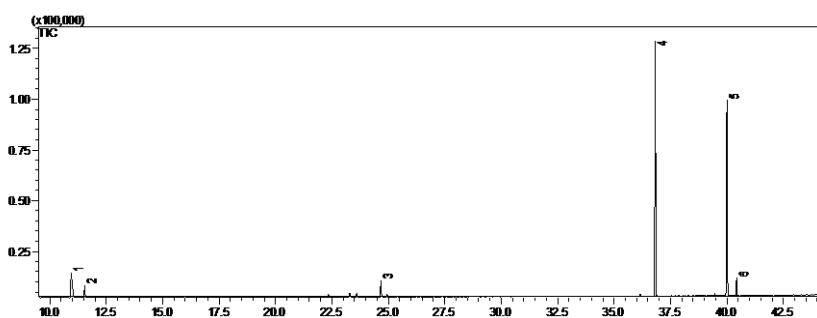
Pico	Tempo	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	35,528	6,95	7,83	Tetradecanoic acid, methyl ester,	242	C15H30O2		Ester
2	38,826	93,05	92,17	11-Octadecenoic acid, methyl ester,	296	C19H36O2		Ester

A 18 - Cromatograma do experimento 1(taxa de aquecimento = 10 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 10 min, temperatura = 300 °C), fração despressurização do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



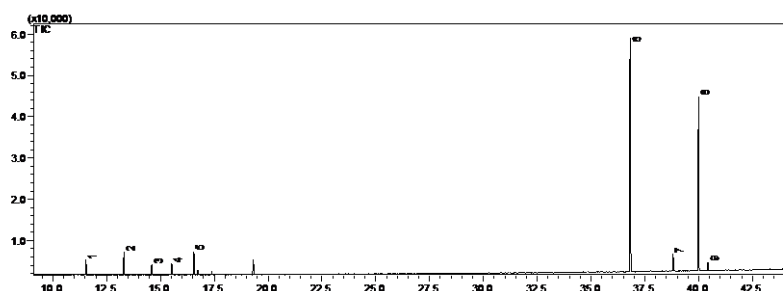
Pico	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	35,528	6,95	7,83	Tetradecanoic acid, methyl ester,	242	C15H30O2		Ester
2	38,826	93,05	92,17	11-Octadecenoic acid, methyl ester,	296	C19H36O2		Ester

A 19 - Cromatograma do experimento 12(taxa de aquecimento = 30 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 30 min, temperatura = 500 °C), fração espera do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



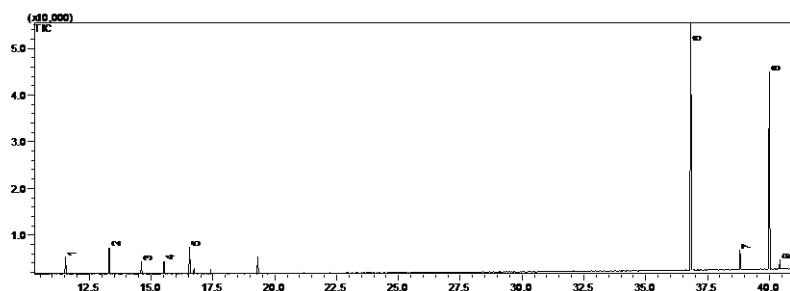
Pico	T,R,	%Area	%Peso	NOME	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	10,942	8,42	4,77	Glicerina	92	C3H8O3		Alcool
2	11,537	2,31	2,42	3-Methylpyridazine	94	C5H6N2		Amina
3	24,667	2,63	3,17	1,3-Dioxolane, 2-ethyl	102	C5H10O2		Éter
4	36,822	46,87	48,72	Hexadecanoic acid, ethyl ester	284	C18H36O2		Éster
5	40,000	37,13	37,50	Ethyl 9-hexadecenoate	282	C18H34O2		Éster
6	40,432	2,64	3,42	Methyl ester of 2-methylundecanoic acid	214	C13H26O2		Éster

A 20 - Cromatograma do experimento 12(taxa de aquecimento = 30 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 30 min, temperatura = 500 °C),, fração 1 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



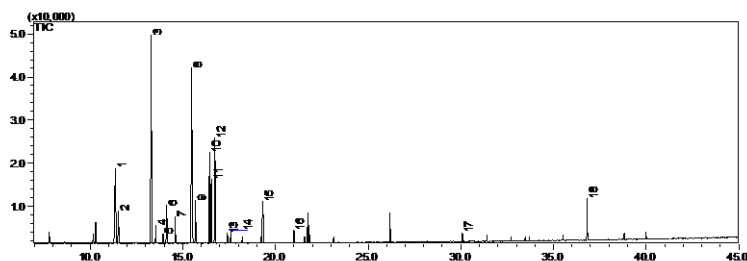
Pico	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	11,532	3,17	2,99	Phenyl aminocarbonylcarbamate	180	C ₈ H ₈ N ₂ O ₃		Ester de ácido (Carbamato)
2	13,304	5,09	4,50	Octatriene, 1,3-trans-5-trans-	108	C ₈ H ₁₂		HC
3	14,602	1,82	2,09	p-Cresol	108	C ₇ H ₈ O		Fenol
4	15,517	2,32	2,18	2-Propyn-1-ol	56	C ₃ H ₄ O		Alcool
5	16,548	4,74	4,53	Phenol, 4-ethyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Fenol
6	36,817	47,76	45,16	Eicosanoic acid, ethyl ester	340	C ₂₂ H ₄₄ O ₂		Ester
7	38,817	1,91	3,27	2-Propenoic acid, 2-propenyl ester	112	C ₆ H ₈ O ₂		Ester
8	39,994	31,94	33,72	Ethyl 9-hexadecenoate	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂		Ester
9	40,429	1,25	1,56	Ethylmethylnitrosamine	88	C ₃ H ₈ N ₂ O		Nitrogenado

A 21 - Cromatograma do experimento 12 (taxa de aquecimento = 30 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 30 min, temperatura = 500 °C), fração 2 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



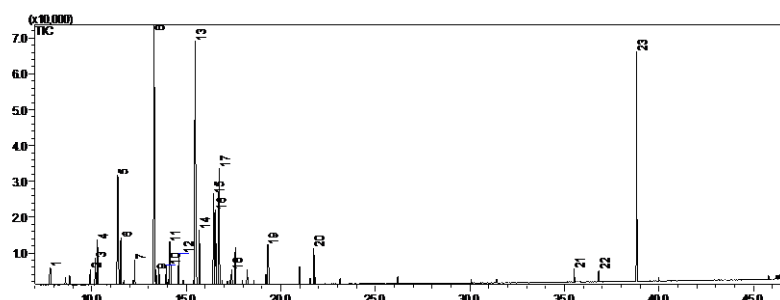
Pico	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estutura	Função
1	11,361	7,64	5,28	Butanoic acid, 3-hydroxy-	104	C ₄ H ₈ O ₃		Ácido carboxílico
2	11,532	3,50	3,68	Phenol	94	C ₆ H ₆ O		Fenol
3	13,295	31,03	29,95	Benzenemethanol	108	C ₇ H ₈ O		Alcool benzílico
4	13,941	0,82	1,54	Phenol, 4-methyl-	108	C ₇ H ₈ O		Fenol
5	14,128	3,12	3,15	3-Methyl-4-penten-2-ol	100	C ₆ H ₁₂ O		Alcool
6	14,603	1,86	2,53	1,2-Diphenyl-1,2-ethanediol	214	C ₁₄ H ₁₄ O ₂		Alcool benzílico
7	15,480	14,92	12,53	4-Methyltetrahydro-2H-pyran-2-one	114	C ₆ H ₁₀ O ₂		Cetona
8	16,445	11,74	11,73	Benzenemethanol, 3-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
9	16,549	6,65	6,93	Phenol, 4-ethyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Fenol
10	16,734	11,84	12,54	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
11	17,594	1,59	1,95	Ethanone, 2-hydroxy-1-phenyl-	136	C ₈ H ₈ O ₂		Função mista
12	20,998	1,07	1,37	o-Cyanophenol	119	C ₇ H ₅ NO		Fenol
13	36,816	3,64	5,31	Methyl 2-methylundecanoate	214	C ₁₃ H ₂₆ O ₂		Ester
14	39,992	0,58	1,51	2-Propenoic acid, 2-propenyl ester	112	C ₆ H ₈ O ₂		Ester

A 22 - Cromatograma do experimento 12 (taxa de aquecimento = 30 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 30 min, temperatura = 500 °C), fração 3 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



Peco	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	11,361	9,23	7,23	Butanoic acid, 3-hydroxy-	104	C ₄ H ₈ O ₃		função mista
2	11,534	2,95	3,10	Phenol	94	C ₆ H ₆ O		Fenol
3	13,298	20,22	19,94	Benzenemethanol C ₇ H ₈ O	108	C ₇ H ₈ O		Alcool benzílico
4	13,544	1,00	1,63	3,4-Dimethyldihydro-2,5-furandione	128	C ₆ H ₈ O ₃		Cetona
5	13,938	0,50	0,95	Acetic acid, 4-methylphenyl ester	150	C ₉ H ₁₀ O ₂		Ester
6	14,121	4,54	3,61	3,6-Dimethyl-2,5-dioxo-1,4-dioxane	144	C ₆ H ₈ O ₄		Cetona
7	14,604	1,67	2,50	1,2-Diphenyl-1,2-ethanediol	214	C ₁₄ H ₁₄ O ₂		Alcool benzílico
8	15,476	20,04	16,79	4-Methyltetrahydro-2H-pyran-2-one	114	C ₆ H ₈ O ₂		Cetona
9	15,689	3,52	4,08	1-Butanol, 3-methyl-	88	C ₅ H ₁₂ O		Alcool
10	16,448	8,42	8,72	Benzenemethanol, 3-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
11	16,549	5,86	6,15	Phenol, 4-ethyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Fenol
12	16,733	8,92	10,11	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool benzílico
13	17,400	0,89	0,92	4-Butylphenol	136	C ₁₀ H ₁₄ O		Função mista
14	17,595	0,77	1,20	Ethanone, 2-hydroxy-1-phenyl-	119	C ₈ H ₈ O ₂		Alcool
15	19,317	5,51	3,98	o-Isopropylphenol methylcarbamate	193	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂		Função mista
16	21,000	0,79	1,27	1,3-Benzenediol, o,o'-di(2-methylbenzoyl)-	346	C ₂₂ H ₁₈ O ₄		Cetona
17	30,092	0,63	0,88	2-Heptyl-1,3-dioxolane	172	C ₁₀ H ₂₀ O ₂		Éter
18	36,817	2,54	4,04	Methyl 2-methylundecanoate	214	C ₁₃ H ₂₆ O ₂		Ester

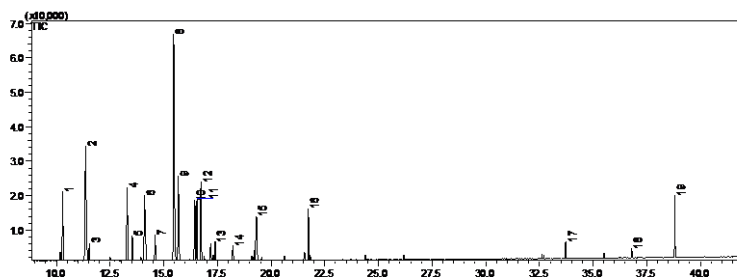
A 23 - Cromatograma do experimento 12 (taxa de aquecimento = 30 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 30 min, temperatura = 500 °C), fração 4 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



Pico	T,R	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	7,808	1,30	1,03	1-Butanol	74	C ₄ H ₁₀ O		Alcool
2	9,917	0,67	0,94	1,3-Dioxolan-2-one	88	C ₃ H ₄ O ₃		Cetona
3	10,190	1,43	1,58	Butanoic acid, 3-methyl-	102	C ₅ H ₁₀ O ₂		Ácido
4	10,290	3,02	2,67	Butanoic acid, 2-propenyl ester	128	C ₇ H ₁₂ O ₂		Ester
5	11,370	8,89	6,59	Hexanoic acid	116	C ₆ H ₁₂ O ₂		Ácido
6	11,532	2,68	2,82	3-Methylpyridazine	94	C ₅ H ₆ N ₂		amina
7	12,263	1,12	1,49	Dihydro-3,5-dimethyl-2(3H)-furanone	114	C ₆ H ₁₀ O ₂		Cetona
8	13,292	16,76	16,29	Benzenemethanol	108	C ₇ H ₈ O		Alcool benzílico
9	13,404	0,70	0,90	4-Methyl-2-oxetanone	86	C ₄ H ₆ O ₂		cetona
10	13,937	0,70	1,18	1-Phenyl-1,2-propanediol # \$	152	C ₉ H ₁₂ O ₂		Alcool benzílico
11	14,120	4,14	2,61	3,6-Dimethyl-2,5-dioxo-1,4-dioxane	144	C ₆ H ₈ O ₄		Cetona
12	14,599	1,64	1,86	Phenol, 4-methyl-\$\$	108	C ₇ H ₈ O		Fenol
13	15,465	17,90	14,64	4-Methyltetrahydro-2H-pyran-2-one	114	C ₆ H ₁₀ O ₂		Cetona
14	15,687	3,10	3,30	1,5-Pentanediol, 3-methyl-	118	C ₆ H ₁₄ O ₂		alcool
15	16,443	5,58	5,51	2,4,6-Octatrienal	122	C ₈ H ₁₀ O		Aldeído

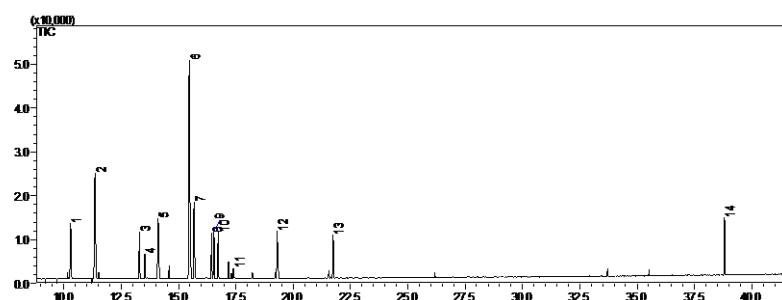
16	16,547	4,39	4,53	Phenol, 4-ethyl-	122	C8H10O		fenol
17	16,731	6,46	7,04	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C8H10O		Alcool benzílico
18	17,395	0,85	0,89	4-Butylphenol	150	C10H14O		fenol
19	19,304	3,69	2,41	o-Isopropylphenol methylcarbamate	193	C11H15NO2		Função mista
20	21,740	1,79	2,18	1-Ethyl-2-methylcyclopropane	84	C6H12		HC
21	35,516	0,51	0,78	2-Methylheptanoic acid	144	C8H16O2		Ácido
22	36,812	0,48	0,72	Methyl 2-methylundecanoate	214	C13H26O2		Ester
23	38,814	11,31	13,86	9-Octadecenoic acid, methyl ester,	296	C19H36O2		Ester

A 24 - Cromatograma do experimento 12 (taxa de aquecimento = 30 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 30 min, temperatura = 500 °C), fração 5 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



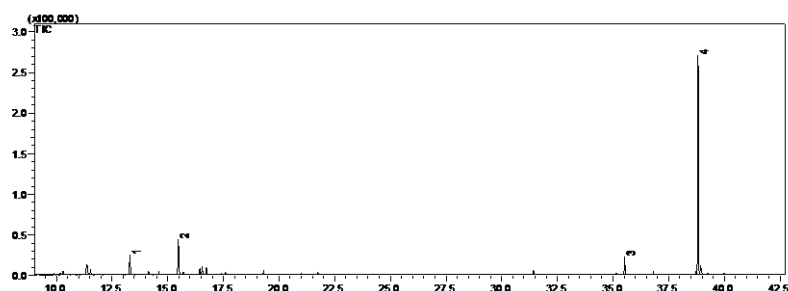
Pico	T,R	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	10,283	5,03	6,17	Butanal, 3-methyl-	86	C5H10O		Aldeído
2	11,351	13,54	10,26	Propanoic acid, 3-hydroxy-	90	C3H6O3		Ácido
3	11,525	1,12	1,57	3-Methylpyridazine	94	C5H6N2		Amina
4	13,291	5,87	6,52	Benzenemethanol	108	C7H8O		Alcool Benzílico
5	13,524	1,80	2,14	3,4-Dimethyldihydro-2,5-furandione	128	C6H8O3		Cetona
6	14,098	7,89	5,83	2,5-Dimethyltetrahydrofuran	100	C6H12O		Eter
7	14,592	1,78	2,26	Phenol, 4-methyl-	108	C9H11NO 2		fenol
8	15,459	23,05	20,25	4-Methyltetrahydro-2H-pyran-2-one	114	C6H10O2		Cetona
9	15,672	7,83	7,55	3-Methyl-1,5-pentanediol	118	C6H14O2		Alcool
10	16,437	4,95	5,35	3-Methylbenzyl alcohol	122	C8H10O		Alcool Benzílico
11	16,540	4,94	5,55	Phenol, 4-ethyl-	122	C8H10O		Fenol
12	16,725	5,75	7,02	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C8H10O		Alcool Benzílico
13	17,388	1,19	1,65	4-Ethylphenol	122	C8H10O		Fenol
14	18,216	1,00	1,32	2-Methyl-1-butene	70	C5H10		HC
15	19,306	5,75	3,97	Phenol, 2-ethyl-5-methyl-	136	C9H12O		fenol
16	21,734	3,90	4,65	3-Methyl-1-hexene	98	C7H14		HC
17	33,717	1,08	1,49	2-Methyl-1-butene	70	C5H10		HC
18	36,808	0,45	0,87	Methyl 2-methylundecanoate	214	C13H26O 2		ester
19	38,808	3,08	5,58	15-Tetracosenoic acid, methyl ester	380	C25H48O 2		ester

A 25 - Cromatograma do experimento 12 (taxa de aquecimento = 30 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 30 min, temperatura = 500 °C), fração 6 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



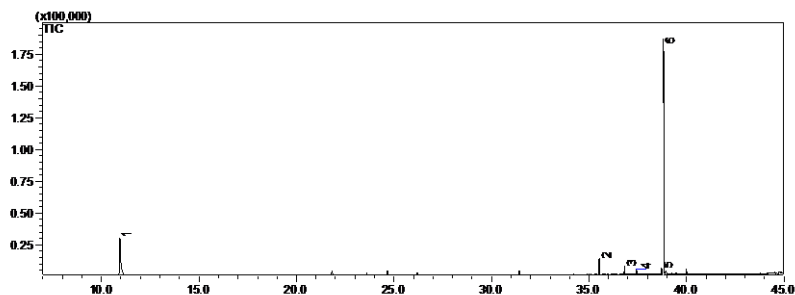
Pico	T,R	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	10,290	6,01	6,17	Butanal, 3-methyl-	86	C5H10O		Aldeido
2	11,352	14,00	11,70	Propanoic acid, 3-hydroxy-	90	C3H6O3		Função Mista
3	13,295	4,30	5,15	Benzenemethanol	108	C7H8O		Alcool Benzílico
4	13,529	1,71	2,66	3,4-Dimethyldihydro-2,5-furandione	128	C6H8O3		Cetona
5	14,104	8,66	6,68	2,5-Dimethyltetrahydrofuran	100	C6H12O		Eter
6	15,466	28,26	24,25	4-Methyltetrahydro-2H-pyran-2-one	114	C6H10O2		Cetona
7	15,679	8,35	8,50	3-Methyl-1,5-pentanediol	118	C6H14O2		Alcool
8	16,442	3,98	5,10	2,4,6-Octatrienal	122	C8H10O		Aldeido
9	16,543	4,78	5,25	Phenol, 4-ethyl-	122	C8H10O		Fenol
10	16,729	4,49	5,18	Formic acid, 2-phenylethyl ester	150	C9H10O2		Ester
11	17,395	1,01	1,08	4-Butylphenol	150	C10H14O		Fenol
12	19,301	5,86	5,21	o-Isopropylphenol methylcarbamate	193	C11H15NO2		Função mista
13	21,741	3,43	4,80	1-Ethyl-2-methylcyclopropane	84	C6H12		HC
14	38,811	3,72	6,36	Methyl 2-hydroxydodecanoate	230	C13H26O3		Função Mista

A 26 - Cromatograma do experimento 12 (taxa de aquecimento = 30 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 30 min, temperatura = 500 °C), fração despressurização do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



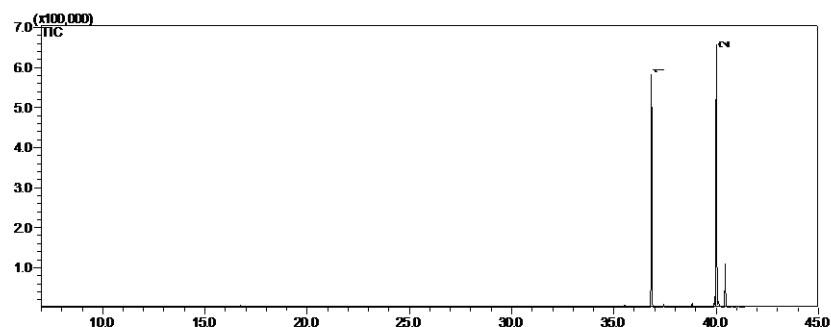
Pico	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	13,297	7,13	6,81	Benzenemethanol	118	C7H8O		Alcool benzílico
2	15,474	15,36	12,10	4-Methyltetrahydro-2H-pyran-2-one	114	C6H10O2		Cetona
3	35,520	5,54	5,92	Tetradecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester,	256	C16H32O2		Ester
4	38,818	71,97	75,17	9-Octadecenoic acid, methyl ester,	296	C19H36O2		Ester

A 27 - Cromatograma do experimento 13 (taxa de aquecimento = 20 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 20 min, temperatura = 400 °C), fração espera do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



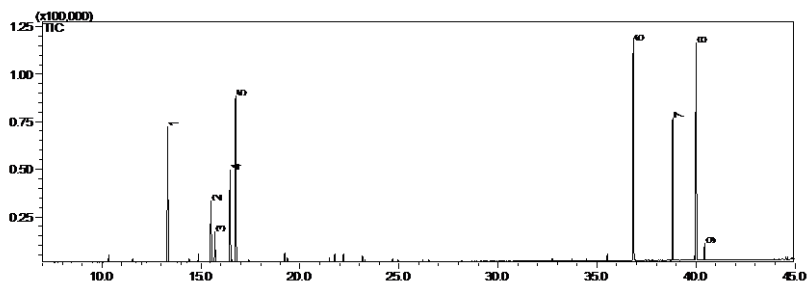
Pico	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	10,945	19,50	11,89	Glicerina	92	C3H8O3		Alcool
2	35,526	4,67	5,21	Pentanoic acid, 2-methyl-	116	C6H12O2		Ácido
3	36,821	1,87	2,75	Methyl 2-methylundecanoate	214	C13H26O2		Ester
4	37,434	1,36	1,75	Heptanoic acid, 2-methyl-	144	C8H16O2		Ácido
5	38,727	1,45	1,94	5,10-Pentadecadien-1-ol, (Z,Z)	224	C15H28O		Alcool
6	38,823	71,15	76,46	9-Octadecenoic acid, methyl ester,	296	C19H36O2		Ester

A 28 - Cromatograma do experimento 13 (taxa de aquecimento = 20 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 20 min, temperatura = 400 °C), fração 1 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



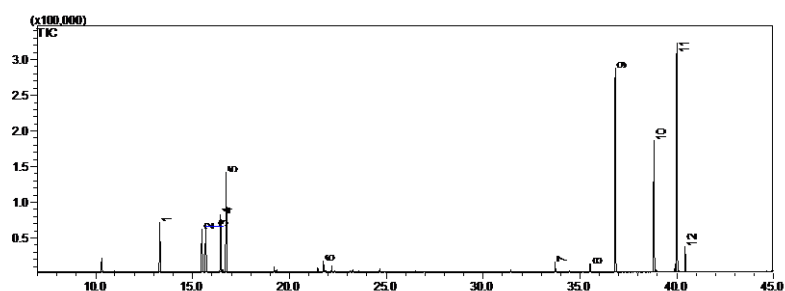
Pico	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	36,830	46,18	47,02	Hexadecanoic acid, ethyl ester	284	C18H36O2		Ester
2	40,007	53,82	52,98	Ethyl 9-hexadecenoate	282	C18H34O2		Ester

A 29 - Cromatograma do experimento 13 (taxa de aquecimento = 20 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 20 min, temperatura = 400 °C), fração 2 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



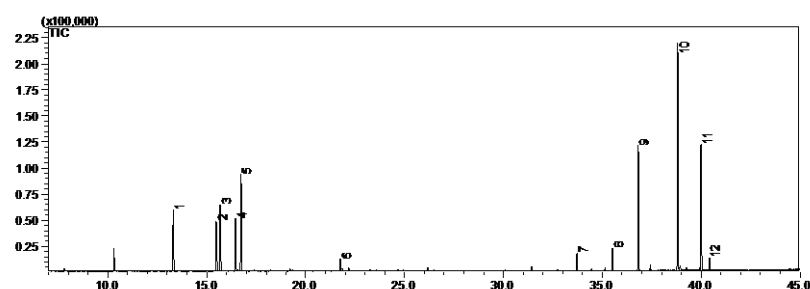
Pico	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	13,312	13,57	12,47	Benzenemethanol	108	C7H8O		Alcool Benzílico
2	15,497	6,96	5,66	4-Methyltetrahydro-2H-pyran-2-one	114	C6H10O2		Cetona
3	15,703	2,52	2,76	3-Methyl-1,5-pentanediol	118	C6H14O2		Alcool
4	16,460	8,92	8,47	Benzenemethanol, 3-methyl-	122	C8H10O		Alcool Benzílico
5	16,747	17,15	15,33	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C8H10O		Alcool Benzílico
6	36,829	19,40	20,58	Hexadecanoic acid, ethyl ester	284	C18H36O2		Ester
7	38,830	11,89	13,11	9-Octadecenoic acid, methyl ester,	296	C19H36O2		Ester
8	40,006	18,35	20,06	Ethyl 9-hexadecenoate	282	C18H34O2		Ester
9	40,440	1,24	1,56	Methyl ester of 2-methylundecanoic acid	214	C13H26O2		Ester

A 30 - Cromatograma do experimento 13(taxa de aquecimento = 20 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 20 min, temperatura = 400 °C), fração 3 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados



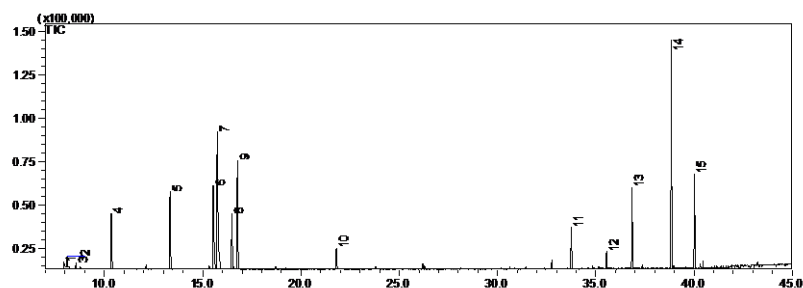
Pico	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	13,305	5,82	5,51	Benzenemethanol	108	C ₇ H ₈ O		Alcool Benzílico
2	15,481	5,93	4,70	4-Methyltetrahydro-2H-pyran-2-one	114	C ₆ H ₁₀ O ₂		Cetona
3	15,680	5,94	5,08	3-Methyl-1,5-pentanediol	118	C ₆ H ₁₄ O ₂		Alcool
4	16,452	6,67	6,38	Benzenemethanol, 3-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool Benzílico
5	16,741	11,97	10,89	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool Benzílico
6	21,752	1,19	1,28	3-Methyl-1-hexene	98	C ₇ H ₁₄		HC
7	33,730	1,00	1,12	2-Hexene, (Z)-	84	C ₆ H ₁₂		HC
8	35,527	0,78	0,94	Pentanoic acid, 2-methyl-	116	C ₆ H ₁₂ O ₂		Ácido
9	36,823	21,02	22,15	Hexadecanoic acid, ethyl ester	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂		Ester
10	38,824	13,10	14,27	9-Octadecenoic acid, methyl ester,	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂		Ester
11	40,001	24,19	24,90	Ethyl 9-hexadecenoate	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂		Ester
12	40,431	2,39	2,78	Methyl ester of 2-methylundecanoic acid	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂		Ester

A 31 - Cromatograma do experimento 13(taxa de aquecimento = 20 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 20 min, temperatura = 400 °C), fração 4 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



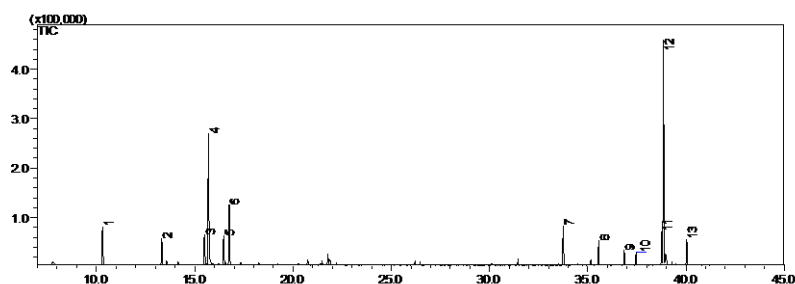
Pico	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	13,300	7,41	7,06	Benzenemethanol	108	C ₇ H ₈ O		Alcool Benzílico
2	15,477	7,07	5,77	4-Methyltetrahydro-2H-pyran-2-one	114	C ₆ H ₁₀ O ₂		Cetona
3	15,674	8,98	7,65	3-Methyl-1,5-pentanediol	118	C ₆ H ₁₄ O ₂		Alcool
4	16,447	6,65	6,07	3-Methylbenzyl alcohol	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool Benzílico
5	16,734	12,31	11,16	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C ₈ H ₁₀ O		Alcool Benzílico
6	21,746	1,09	1,33	3-Methyl-1-hexene	98	C ₇ H ₁₄		HC
7	33,724	1,89	2,05	2-Hexene, (Z)-	84	C ₆ H ₁₂		HC
8	35,520	2,33	2,61	Methyl 12-methyltetradecanoate	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		Ester
9	36,818	12,97	14,35	Methyl tridecanoate	228	C ₁₄ H ₂₈ O ₂		Ester
10	38,820	24,17	26,08	9-Octadecenoic acid, methyl ester,	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂		Ester
11	39,996	14,09	14,41	Ethyl 9-hexadecenoate	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂		Ester
12	40,429	1,04	1,46	Methyl ester of 2-methylundecanoic acid	214	C ₁₃ H ₂₆ O ₂		Ester

A 32 - Cromatograma do experimento 13(taxa de aquecimento = 20 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 20 min, temperatura = 400 °C), fração 5 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



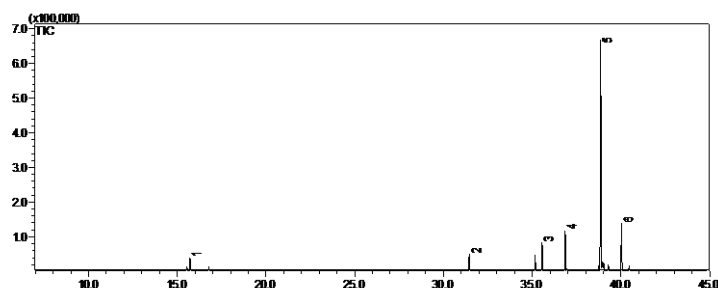
Pico	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	7,942	1,02	0,62	Acetic formic anhydride	88	C3H4O3		Função mista
2	8,110	0,77	1,05	3-Buten-2-one	70	C4H6O		Cetona
3	8,562	0,43	0,55	2-Pyridinecarbonitrile	104	C6H4N2		Nitrogenado
4	10,347	5,26	5,38	Butanal, 3-methyl-	86	C5H10O		Aldeido
5	13,343	7,81	7,62	Benzenemethanol	108	C7H8O		Alcool Benzílico
6	15,543	10,76	8,15	4-Methyltetrahydro-2H-pyran-2-one	114	C6H10O2		Cetona
7	15,742	18,11	13,43	3-Methyl-1,5-pentandiol	118	C6H14O2		Alcool
8	16,485	5,33	5,35	Benzenemethanol, 3-methyl	122	C8H10O		Alcool Benzílico
9	16,772	10,93	10,68	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C8H10O		Alcool Benzílico
10	21,796	1,59	1,96	3,6-Dimethyl-tetrahydropyran-2-one	128	C7H12O2		Cetona
11	33,756	4,25	4,00	4-Methyltetrahydro-2H-pyran-2-one	114	C6H10O2		Cetona
12	35,541	1,10	1,64	Pentanoic acid, 2-methyl-	116	C6H12O2		Ácido
13	36,839	6,35	8,00	Pentadecanoic acid, ethyl ester	270	C17H34O2		Ester
14	38,838	19,52	22,32	Oleic acid, methyl ester	296	C19H36O2		Ester
15	40,016	6,77	9,25	Oleic acid, ethyl este	310	C20H38O2		Ester

A 33 - Cromatograma do experimento 13 (taxa de aquecimento = 20 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 20 min, temperatura = 400 °C), fração 6 do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



Pico	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	10,307	5,78	5,57	5-Methylhexanal	114	C7H14O		Aldeido
2	13,327	3,76	3,80	Benzenemethanol	108	C7H8O		Alcool Benzílico
3	15,500	5,16	4,31	4-Methyltetrahydro-2H-pyran-2-one	114	C6H10O2		Cetona
4	15,699	20,83	18,99	3-Methyl-1,5-pentanediol	118	C6H14O2		Alcool
5	16,474	4,33	4,31	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C8H10O		Alcool Benzílico
6	16,760	9,40	8,79	Benzenemethanol, 2-methyl-	122	C8H10O		Alcool Benzílico
7	33,753	5,98	5,71	2-Propenoic acid, octyl ester	184	C11H20O2		Ester
8	35,549	2,97	3,54	Tetradecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester,	256	C16H32O2		Ester
9	36,845	1,85	2,21	Methyl 2-methylundecanoate	214	C13H26O2		Ester
10	37,458	1,54	1,80	Hexadecanoic acid, 15-methyl-, methyl ester	284	C18H36O2		Ester
11	38,751	4,08	4,82	Linoleic acid	280	C18H32O2		Ácido
12	38,845	31,24	32,39	9-Octadecenoic acid, methyl ester,	296	C19H36O2		Ester
13	40,023	3,08	3,76	Ethyl 9-hexadecenoate	282	C18H34O2		Ester

A 34 - Cromatograma do experimento 13 (taxa de aquecimento = 20 °C,min⁻¹, tempo de craqueamento = 20 min, temperatura = 400 °C), fração despressurização do planejamento experimental e seus respectivos picos identificados,



Pico	T,R,	%Area	%Peso	Nome	Massa	Formula	Estrutura	Função
1	15,708	4,22	3,57	3-Methyl-1,5-pentanediol	118	C ₆ H ₁₄ O ₂		Alcool
2	31,453	4,11	4,30	Tetradecanoic acid, methyl ester	242	C ₁₅ H ₃₀ O ₂		Ester
3	35,551	6,79	7,50	Pentadecanoic acid, methyl ester	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		Ester
4	36,850	9,60	10,69	Heptadecanoic acid, ethyl ester	298	C ₁₉ H ₃₈ O ₂		Ester
5	38,851	63,37	61,36	9-Octadecenoic acid, methyl ester,	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂		Ester
6	40,027	11,91	12,58	Ethyl 9-hexadecenoate	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂		Ester