

Dissertação de Mestrado

**CONVERSÃO PIROLÍTICA DE BAGAÇO RESIDUAL DA INDÚSTRIA DE SUCO  
DE LARANJA E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS PRODUTOS**

---

Paulo Roberto Rodrigues Martini

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2009

**CONVERSÃO PIROLÍTICA DE BAGAÇO RESIDUAL DA INDÚSTRIA DE SUCO  
DE LARANJA E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS PRODUTOS**

---

por

Paulo Roberto Rodrigues Martini

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química. Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química.**

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2009

**Universidade Federal de Santa Maria**  
**Centro de Ciências Naturais e Exatas**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a  
Dissertação de Mestrado

**CONVERSÃO PIROLÍTICA DE BAGAÇO RESIDUAL DA INDÚSTRIA DE SUCO  
DE LARANJA E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS PRODUTOS**

Elaborada por  
Paulo Roberto Rodrigues Martini

Como requisito parcial para a obtenção do grau de  
**Mestre em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Ayrton Figueiredo Martins**

Universidade Federal de Santa Maria - Orientador

---

**Prof. Dr. Marcos Antônio Villetti**

Universidade Federal de Santa Maria

---

**Prof. Dr. José Luiz Piazza**

Universidade de Caxias do Sul

*Este trabalho é dedicado aos meus pais Paulo e Joséila aos meus irmãos, André e Ana Paula com todo o meu amor.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. **Ayrton F. Martins**, pelo exemplo profissional, orientação, apoio, conselhos pessoais e profissionais, ensinamentos, pela perspectiva de crescimento profissional e pessoal. Muito obrigado por tudo.

Ao **Prof. Dr. André de Lima Cardoso** incansável, dedicado, interessado e sempre colaborando no auxílio da elaboração e conclusão deste trabalho.

Aos Professores **Dr. Érico M. M. Flores, Dr. José Nery G. Paniz, Dr. Valderi L. Dressler**, pela amizade, colaboração na condução de testes, pelas contribuições no desenvolvimento desse trabalho.

Aos Professores **Dr. Marcos Antônio Villetti, Dra. Juraci Diniz**, sempre dispostos a ajudar na colaboração para execução desse trabalho, e aos nossos colaboradores da coordenação do programa de pós-graduação, **Valéria Velásquez e Ademir Sartori** pela competência e profissionalismo.

Aos colegas do Setor de Química Ambiental e Industrial, **MSc. Greice Iop Tavares** pela amizade, em particular aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Tratamento de Efluentes e Resíduos (LATER): **Danielle, Carla Frank, Carla Brenner, Daiane, Franciele, Marcelo, Magale, Tiele** pelo carinho, companheirismo, amizade e interesse constante em agregar e ajudar na elaboração desse trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS .....	x
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xii
LISTA DE ABRIVEATURAS E SÍMBOLOS.....	xiv
RESUMO .....	xv
ABSTRACT .....	xvii
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 A escassez de petróleo e o aquecimento global.....	1
1.2 Biomassa .....	3
1.3 Resíduos agroindustriais .....	3
1.3.1 Resíduos e subprodutos agroindustriais cítricos .....	4
1.3.2 Produção e uso do bagaço de laranja.....	5
1.4 Processos de conversão.....	6
1.5 Combustíveis renováveis .....	7
2. OBJETIVOS .....	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	10
3.1 A laranja.....	10
3.2 Componentes químicos majoritários do bagaço de laranja .....	11
3.2.1 Celulose .....	11
3.2.2 Hemicelulose.....	12
3.2.3 Lignina.....	13
3.2.4 Pectina .....	16
3.3 Processo de produção de suco de laranja.....	17
3.3.1 Recebimento dos frutos .....	17
3.3.2 Armazenamento nos bins.....	17
3.3.3 Lavagem dos frutos .....	17
3.3.4 Seleção e classificação .....	18
3.3.5 Extração de suco de laranja.....	18
3.3.6 Ajuste no teor de polpa .....	19
3.3.7 Pasteurização e concentração .....	19
3.3.8 Blendagem .....	20
3.3.9 Resfriamento e armazenamento .....	20
3.3.10 Subprodutos .....	20
3.3.10.1 Óleo essencial .....	20
3.3.10.2 Polpa de fruta cítrica.....	21
3.3.10.3 <i>Pulp-wash</i> .....	22
3.3.10.4 D-limoneno .....	22
3.4 Pirólise .....	24
3.4.1 Tipos de processos pirolíticos .....	25

3.4.1.1 Pirólise em leito fixo.....	25
3.4.1.2 Pirólise rápida.....	26
3.4.1.3 Pirólise ultra-rápida.....	27
3.4.1.4 Pirólise catalítica de biomassa.....	28
3.4.2 Tipos de reatores.....	28
3.4.2.1 Reator de leito fixo.....	28
3.4.2.2 Reatores Leito fluidizado.....	29
3.5 Parâmetros de controle da pirólise.....	29
3.5.1 Temperatura de final.....	29
3.5.2 Taxa de aquecimento.....	30
3.5.3 Tempo de residência.....	31
3.5.4 Vazão de gás inerte.....	31
3.5.5 Tamanho das partículas.....	32
3.6 Mecanismos da pirólise de biomassa.....	32
3.6.1 Pirólise da celulose.....	32
3.6.2 Pirólise da hemicelulose.....	34
3.6.3 Pirólise da lignina.....	34
3.7 Produtos da pirólise de biomassa.....	34
3.7.1 Água ácida.....	35
3.7.2 Bio-óleo.....	35
3.7.3 Resíduo carbonoso.....	37
3.7.4 Produtos gasosos.....	38
3.8 Aplicações dos produtos da pirólise.....	38
3.8.1 Aplicações do bio-óleo.....	38
3.8.2 Aplicações do resíduo sólido.....	40
3.8.3 Aplicações da fração gasosa.....	40
4. Materiais e métodos.....	41
4.1 Processo.....	43
4.1.1 Amostra.....	43
4.1.2 Equipamentos de laboratório.....	43
4.1.3 Classificação granulométrica.....	43
4.1.4 Secagem da amostra.....	44
4.1.5 Sistema de pirólise em leito fixo.....	44
4.1.6 Sistema de coleta.....	45
4.1.7 Avaliação das variáveis de processo.....	46
4.2 Caracterização dos Produtos.....	47
4.2.1 Reagentes.....	48
4.2.2 Análises espectroscópicas.....	48

4.2.3	Análise elementar.....	49
4.2.4	Análise imediata.....	49
4.2.5	Poder calorífico superior (HHV).....	49
4.2.6	Karl-Fischer.....	50
4.2.7	Determinação de fenóis.....	50
4.2.8	Testes de adsorção.....	51
4.2.8.1	Teste de adsorção de ácido acético.....	51
4.2.8.2	Teste de adsorção de iodo.....	52
4.2.8.3	Teste de adsorção de azul de metileno.....	53
4.2.8.4	Teste de adsorção de fenazona.....	53
4.2.8.5	Teste de adsorção de corantes industriais.....	54
4.2.9	Microscopia eletrônica de varredura.....	54
4.2.10	Cromatografia a gás com espectrometria de massas.....	55
4.2.11	Isoterma BET.....	55
4.2.12	Análise térmica.....	55
5.	Resultados e discussão.....	56
5.1	Testes preliminares.....	56
5.1.1	Classificação de tamanho das partículas.....	56
5.1.2	Secagem.....	56
5.1.3	Determinação das variáveis de processo.....	57
5.1.3.1	Temperatura de final de pirólise.....	57
5.1.3.2	Taxa de aquecimento.....	58
5.1.3.3	Tempo de permanência e residência.....	59
5.1.3.4	Intervalo de tamanho das partículas.....	61
5.2	Caracterização.....	62
5.2.1	Caracterização da biomassa.....	62
5.2.1.1	Análise elementar da biomassa.....	62
5.2.1.2	Análise imediata da biomassa.....	64
5.2.1.3	Poder calorífico da biomassa.....	64
5.2.1.4	Análise termogravimétrica da biomassa.....	65
5.2.1.5	Determinação da pectina.....	66
5.2.1.6	Microscopia eletrônica de varredura da biomassa.....	68
5.2.2	Caracterização da fase aquosa.....	69
5.2.2.1	Análise de UV/Visível da solução alcoólica da fase aquosa.....	69
5.2.2.2	Teor de água da fase aquosa.....	70
5.2.2.3	Cromatografia a gás com espectrometria de massa da fase aquosa.....	71
5.2.3	Caracterização do bio-óleo.....	73
5.2.3.1	Teste de solubilidade do bio-óleo.....	73
5.2.3.2	Análise de UV/Visível de solução alcoólica de bio-óleo.....	73
5.2.3.3	Análise de infravermelho do bio-óleo.....	75
5.2.3.4	Poder calorífico superior.....	77
5.2.3.5	Teor de água.....	78



5.2.3.6	Determinação de fenóis <i>orto-meta</i> substituídos.....	78
5.2.3.7	Cromatografia a gás com espectrometria de massas do bio-óleo .....	79
5.2.4	Caracterização do Resíduo carbonoso .....	82
5.2.4.1	Análise imediata do resíduo carbonoso .....	82
5.2.4.2	Análise elementar do resíduo carbonoso .....	82
5.2.4.3	Poder calorífico superior do resíduo carbonoso .....	84
5.2.4.4	Isoterma de adsorção de ácido acético: Modelos de Langmuir e Freundlich .....	84
5.2.4.5	Adsorção de iodo.....	88
5.2.4.6	Adsorção de azul de metileno.....	88
5.2.4.7	Adsorção de fenazona.....	90
5.2.4.8	Adsorção de corantes industriais.....	91
5.2.4.9	Microscopia eletrônica de varredura do carvão (MEV) .....	94
5.2.4.10	Isoterma BET (Brunauer, Emmet, Teller).....	95
5.2.4.11	Análise de espectroscopia no infravermelho do CBL .....	98
5.2.4.12	Análise de difração de raios-X em pó .....	99
5.2.4.13	Análise termogravimétrica do carvão de bagaço de laranja .....	100
	.....	101
6.	CONCLUSÕES .....	102
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	104

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - As propriedades físico-químicas do bagaço de laranja. ....	6
Tabela 2 - Aplicação de alguns fenóis.....	40
Tabela 3 - Normas utilizadas para determinação dos respectivos parâmetros. ....	49
Tabela 4-Resultados dos produtos da pirólise do bagaço de laranja em diferentes temperaturas de permanência. ....	57
Tabela 5 - Rendimento dos produtos da pirólise em leito fixo relacionado com a taxa de aquecimento.....	59
Tabela 6 - Rendimentos das frações da pirólise de bagaço de laranja, em leito fixo, relacionados com o tempo de residência e o tempo de permanência.....	60
Tabela 7 - Rendimentos dos produtos da pirólise, em leito fixo, de bagaço de laranja peletizado em função variação do intervalo de tamanhos de partículas. ....	61
Tabela 8 - Análise elementar, razão molar e fórmula empírica da biomassa bagaço de laranja. ....	63
Tabela 9 - Resultados referentes aos parâmetros da análise imediata.....	64
Tabela 10 - Comparativo do poder calorífico superior entre as biomassas.....	65
Tabela 11. Perdas de massas e a respectiva percentagem.....	65
Tabela 12 - Resultados dos dois métodos de para determinação de pectina .....	68
Tabela 13 - Comparativo entre a quantidade de água na fase aquosa na pirólise em leito fixo de bagaço de laranja e resultados da literatura. ....	70
Tabela 14 - Compostos relacionados com os respectivos picos, tempos de retenção por GC-MS da fração aquosa. ....	72
Tabela 15 - Solubilidade do bio-óleo de solubilidade em diferentes solventes.....	73
Tabela 16 - Funções químicas das bandas, grupos funcionais e justificativas do bio-óleo por FTIR. ....	76
Tabela 17 Tabela - Comparativos entre os poderes caloríficos superiores de bio-óleos e combustíveis líquidos de origem fóssil. ....	77
Tabela 18 - Quantidade média de água no bio-óleo. ....	78
Tabela 19 - Identificação dos picos cromatográficos correspondentes à análise de GC-MS do bio-óleo.....	81
Tabela 20 - Análise imediata do carvão de pirólise em leito fixo de bagaço de laranja. ....	82
Tabela 21 - Análise elementar, razão molar e fórmula empírica do carvão de pirólise em leito fixo de bagaço de laranja.....	83
Tabela 22 - Comparativo do poder calorífico superior entre o carvões. ....	84
Tabela 23 - Comparativos entre as grandezas dos dois modelos de isotermas para o CBL. ....	86
Tabela 24- Comparativos entre as grandezas dos dois modelos de isotermas para o CAC.....	87
Tabela 25 - Resultado do número de iodo para amostras de carvão.....	88
Tabela 26 - Resultados do índice de azul de metileno.....	89
Tabela 27- Resultados da redução de coloração da solução de azul de metileno tratada com carvão.....	89
Tabela 28 - Resultados da adsorção de fenazona.....	91
Tabela 29 - Resultados da redução de coloração da solução de Amarelo de erionyl 36 tratada com CAC e CBL, com $0,84 < dp < 0,300$ mm em pH 7.....	91

Tabela 30 - Resultados da redução de coloração da solução de Marinho de terasil dispersivo em CAC e CBL, com $0,84 < dp < 0,300$ mm em pH 7. ....	92
Tabela 31 - Resultados da redução de cor da solução de Azul de remazol reativo pós-tratamento com CAC e CBL; $0,84 < dp < 0,300$ mm, em pH 7. ....	93
Tabela 32- Resultados comparativos de área superficial e volume de mesoporo de carvões.....	97
Tabela 33 - Análise de FTIR das bandas, grupos funcionais e justificativas do carvão de pirólise do bagaço de laranja. ....	99
Tabela 34 - Temperaturas, Perdas de massa e porcentagem do CBL. ....	100

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Derivados industriais da laranja em porcentagem mássica .....	4
Figura 2 - Laranjas “in natura” e resíduo sólido, peletizado, da extração do suco. ....	5
Figura 3 - Esquema simplificado de conversão de biomassa em energia e insumos químicos.....	8
Figura 4 - Origem e trajetória da laranja pelo mundo. ....	10
Figura 5 - Monômero do polímero de celulose. ....	11
Figura 6 - Polímero de celulose.....	12
Figura 7 - Polímero de hemicelulose galactoglucomanana. ....	13
Figura 8 - Precursores da lignina .....	14
Figura 9 - Polímero de lignina de árvores folhosas .....	15
Figura 10 - Polímero de pectina. ....	16
Figura 11 - Fluxograma da produção de suco de laranja .....	23
Figura 12 - Esquema simplificado do processo de pirólise em leito fixo.....	24
Figura 13 - Mecanismo das reações envolvidas na pirólise da celulose .....	33
Figura 14 - Fluxograma dos testes envolvendo biomassa e produtos da pirólise e leito fixo de bagaço de laranja peletizado. ....	42
Figura 15 - Desenho representando o esquema de pirólise em leito fixo.....	45
Figura 16 - Vistas do sistema de pirólise lenta proposto: a. Forno; b. Reator e barqueta; c. Entrada de N <sub>2</sub> ; d.Tubo de aço inoxidável (pré-aquecimento); e. Coletor em batelada; f. Coletor de frações; g. Bomba circulatória de água. ....	45
Figura 17 - Programa térmico do processo de pirólise e os parâmetros. ....	46
Figura 18 - Esquema de separação e determinação de fenóis totais por espectrofotometria.....	50
Figura 19 - Estruturas dos corantes industriais usados nos testes de adsorção.....	54
Figura 20 - Rendimento dos produtos da pirólise do bagaço de laranja com diferentes temperaturas finais. ....	58
Figura 21 - Rendimento das frações de pirólise do bagaço de laranja, em leito fixo, com taxas de aquecimento de 5,10, 20, 30, 40, 50, °C min <sup>-1</sup> .....	59
Figura 22 Rendimento das frações pirolíticas relacionadas com os tempos de permanência. ....	61
Figura 23 - Rendimentos das frações da pirólise, em leito fixo, do bagaço de laranja peletizado, a diferentes tamanhos de partículas. ....	62
Figura 24 - Diagrama de van Krevelen para diferentes combustíveis sólidos.....	63
Figura 25 - Termograma do bagaço de laranja peletizado .....	66
Figura 26- Esquema de extração de pectina. (a) Sistema de extração em refluxo; (b) Digestão da amostra com ácido clorídrico; (c) Funil com bagaço de laranja; (d) Filtrado do bagaço de laranja contendo a pectina solúvel.....	67
Figura 27 - Sistema de determinação de pectina. (a) coluna de 50 cm de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; (b) Kitassato 100 mL contendo NaOH; (c) sistema de digestão em refluxo; (d) secador de vapores recheado com estanho metálico (e) coluna de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> de 25 cm, (f) bomba de vácuo e (g) kitassato de 500 mL. ....	67
Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura da biomassa cominuída “in natura” aumento de 1000x e 3500x.....	68
Figura 29 - Espectro UV/Vis de solução alcoólica nas concentrações de 250, 500, 1000, e 1500 mg L <sup>-1</sup> de fase aquosa em pH 7. ....	69
Figura 30 - Espectro UV/Vis de solução alcoólica em pH 5, 7 e 9, na concentração de 1500 mg L <sup>-1</sup> de fase aquosa.....	70

Figura 31 - Cromatograma (GC-MS) da amostra de fase aquosa da pirólise em leito fixo do bagaço de laranja peletizado com MSTFA. ....	71
Figura 32 - Espectro UV/Vis de solução alcoólica nas concentrações de 100, 150, 200, 250, 300 e 350 mg L <sup>-1</sup> de bio-óleo em pH 7. ....	74
Figura 33 - Espectro UV/Vis de solução alcoólica em pH 5, 7 e 9, na concentração de 350 mg L <sup>-1</sup> de bio-óleo. ....	75
Figura 34 - Espectro de infravermelho (FTIR) do bio-óleo da pirólise do bagaço de laranja em leito fixo. ....	76
Figura 35 - Cromatograma (GC-MS) da amostra de bio-óleo da pirólise em leito fixo do bagaço de laranja peletizado ....	80
Figura 36 - Diagrama razão H/C x razão O/C. ....	83
Figura 37 - Modelo de Langmuir para isoterma de adsorção de ácido acético em carvão de pirólise de bagaço de laranja (CBL). ....	85
Figura 38 - Modelo de Freundlich para isoterma de adsorção de ácido acético em carvão de pirólise de bagaço de laranja (a); Logaritmo da concentração de equilíbrio versus o logaritmo de $q_e$ (b) em CBL. ....	85
Figura 39- Modelo de Langmuir para isoterma de adsorção de ácido acético em CAC.....	86
Figura 40- Modelo de Freundlich para isoterma de adsorção de ácido acético em carvão ativado comercial (a); Logaritmo da concentração de equilíbrio versus o logaritmo de $q_e$ (b) do CAC.....	87
Figura 41- Espectro UV/Vis comparativo de absorção de azul de metileno puro, em carvão ativado comercial e carvão de bagaço de laranja produzido, por pirólise em leito fixo, com tamanho entre 0,84<dp<0,300 mm em pH 7. ....	90
Figura 42 - Espectro UV/Vis comparativo da absorção do corante industrial Amarelo de erionyl puro e em CBL e CAC, 0,84<dp<0,300 mm, em pH 7.....	92
Figura 43 - Comparação de espectro UV/Vis de absorção do corante industrial Marinho de tarasil em CAC e CBL, com 0,84<dp<0,300 mm em pH 7. ....	93
Figura 44 - Comparação de espectro UV/Vis de absorção do corante industrial Azul de remazol reativo CAC e CBL com 0,84<dp<0,300 mm em pH 7. ....	94
Figura 45 - Microscopia eletrônica de varredura de carvão de pirólise de bagaço de laranja com intervalo de tamanho de 0,84<dp<0,300 mm. ....	95
Figura 46 - Isotermas (n versus P/P <sub>0</sub> ) do tipo I ao VI ....	96
Figura 47 - Mostra a distribuição dos tamanhos dos poros (a) e a isoterma BET (b) do carvão de bagaço de laranja. ....	97
Figura 48- Distribuição dos tamanhos dos poros (a) e a isoterma BET (b) do carvão ativado granular Sinth. ....	98
Figura 49- Espectro de infravermelho (FTIR) do CBL. ....	99
Figura 50- Difratoograma de raios-X em pó do CBL, 0,180<dp<0,045 mm ....	100
Figura 51 - Termograma do carvão bagaço de laranja peletizado ....	101

## LISTA DE ABRIVEATURAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ABECitrus – Associação Brasileira dos Exportadores de Cítrus.  
ASTM – American Society for Testing and Material  
BET – Brunauer, Emmett Teller  
CAC – Carvão ativado comercial  
CAS – Chemical Abstracts Service  
CCD – Charge Coupled Device  
CCP – Citrus Pulp Pellet  
CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental  
DSC – Differential Scanning Calotimetry  
FCC – Fluid Catalytic Cracking  
FTIR – Fourier Transform Infrared  
HHV – Higher Heating Value  
HZSM – Hexagonal Zeolite Sinthetic Mobil  
GC-MS – Gas Chromatography-Mass Spectrometry  
ICP-AES – Inductively Plasma Coupled-Atomic Emission Spectroscopy  
IQ-USP – Instituto de Química da Universidade de São Paulo  
IV – Infravermelho  
MSTFA – N-Metil-N-trifluoroacetamida  
Pe – Tempo de permanência interno  
NI – Número de lodo  
SLCC – Suco de laranja congelado e concentrado  
TGA – Thermogravimetric Analysis  
UV/Vis Ultravioleta/Visível

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria

### **CONVERSÃO PIROLÍTICA DE BAGAÇO RESIDUAL DA INDÚSTRIA DE SUCO DE LARANJA E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS PRODUTOS**

Autor: Paulo Roberto Rodrigues Martini

Orientador: Prof. Tit. Dr. Ayrton Figueiredo Martins

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 10 de agosto de 2009.

O uso do bagaço de laranja peletizado, biomassa residual da indústria alimentícia, como substrato de conversão pirolítica, vai ao encontro da tendência mundial de transformar resíduos em produtos com valor agregado, insumos e energéticos, em substituição a derivados de combustíveis fósseis.

Este trabalho de dissertação é focalizado no processo de conversão térmica de bagaço de laranja peletizado, como alternativa de aproveitamento e valorização de resíduos sólidos da indústria de suco de laranja.

O bagaço de laranja peletizado foi submetido à secagem, cominuição, classificação granulométrica e posterior caracterização com auxílio de TGA, análise imediata e análise elementar. Determinou-se, também, o teor de pectina do bagaço.

A conversão pirolítica foi conduzida em reator de vidro borossilicatado, em escala de bancada e em leito fixo, à baixa temperatura (450 °C), sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). O aquecimento foi feito com auxílio de forno elétrico bipartido, ligado a um controlador de temperatura. Obtiveram-se quatro frações por batelada: uma gasosa (F1), duas líquidas, aquosa (F2) e bio-óleo (F3); e uma sólida (F4).

Os produtos líquidos e o resíduo sólido da pirólise do bagaço de laranja peletizado foram submetidos a diversos testes de caracterização e identificação analítica. A fração aquosa foi analisada por cromatografia a gás acoplada à espectroscopia de massas (GC-MS) e espectroscopia ultravioleta/visível (UV/Vis) em solução alcoólica. O bio-óleo foi caracterizado por análise elementar; testes de solubilidade, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e

ultravioleta/visível (UV/Vis), e cromatografia a gás acoplada à espectroscopia de massas (GC-MS). O poder calorífico superior e o teor de fenóis *orto-meta* substituídos foram determinados.

O resíduo sólido (carvão) foi submetido à análise elementar, análise imediata, microscopia eletrônica de varredura (MEV), teste BET, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e à caracterização com testes de adsorção, número/índice de iodo, azul de metileno e fenazona, e poder calorífico superior.

A biomassa de bagaço de laranja peletizado revelou-se possível fonte de pectina, produto com apreciável potencial econômico. As frações líquidas da pirólise, aquosa e bio-óleo, demonstraram poder constituir futura fonte de matéria-primas e insumos químicos. O resíduo carbonoso, sem prévia ativação, mostrou potencial para uso como adsorvente industrial e combustível sólido limpo.

O processo de pirólise em leito fixo demonstrou, pois, ser capaz de produzir, no mínimo, duas frações de interesse industrial: o bio-óleo, possível fonte de insumos químico-petroquímicos, e o carvão, proposto para uso como adsorvente industrial e combustível sólido. O gás de pirólise, ademais, pode ser utilizado diretamente como gás combustível de médio poder calorífico.



## ABSTRACT

The management of bagasse, orange pelleted, waste residual biomass of the food's industry, as substrate of pyrolytic conversion, will meet the global trend of turning waste into value-added products, and energy inputs, replacing the derivatives of fossil fuels.

This dissertation work is focused on the process of thermal conversion of orange pelleted bagasse as an alternative to recovery and recycling of solid waste industry's orange juice.

The orange pelleted bagasse was subjected to drying, milling and size classification and subsequent characterization using TGA, proximate analysis and ultimate analysis. It was also the pectin content of the bagasse.

The pyrolytic conversion carried out in borosilicate glass reactor in bench scale and in fixed bed, the low temperature (450 °C) under inert atmosphere (N<sub>2</sub>). The heating was done with the help of electric oven bipartite, connected to a temperature controller. There were four fractions by batch: a gas (F1), two liquids, aqueous (F2) and bio-oil (F3) and a solid (F4).

The liquid and the solid residue of pyrolysis of orange pelleted bagasse were subjected to various tests for characterization and identification system. The aqueous fraction was analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) spectroscopy and ultraviolet / visible (UV / Vis) in alcoholic solution. The bio-oil was characterized by ultimate analysis, solubility tests, spectroscopy with the Fourier transform infrared (FTIR) and ultraviolet / visible (UV / Vis) and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). The gross calorific value and content of ortho-meta substituted phenols were determined.

The solid residue (charcoal) was submitted to elemental analysis, proximate analysis, scanning electron microscopy (SEM), BET test, spectroscopy with the Fourier transform infrared (FTIR) and with the characterization of adsorption tests, numbers of iodine, methylene blue and fenazona and higher heating value.

The biomass of orange pelleted bagasse proved to be possible source of pectin, a product with considerable economic potential. The liquid fraction of pyrolysis, aqueous and bio-oil, shown to be future source of raw material and chemical inputs. Charcoal, without prior activation, showed potential for use as

adsorbent and industrial solid fuel clean.

The process of pyrolysis in fixed bed showed therefore be able to produce at least two fractions of industrial interest: the bio, possible source of raw chemical-petrochemical, and coal, proposed for industrial use as adsorbent and solid fuel. The pyrolysis gas, moreover, can be used directly as fuel gas for medium calorific.

## 1. INTRODUÇÃO

No desenvolvimento de processos alternativos para geração de energia e insumos químicos, a pirólise<sup>[1]</sup> de resíduos sólidos da indústria alimentícia de suco de laranja aparece como uma oportunidade atrativa. As grandes quantidades de resíduos sólidos provenientes da indústria cítrica, da mesma forma que o baixo custo dos mesmos, favorece seu emprego como um possível substrato biomássico energético, e a possibilidade de prover um destino mais nobre à biomassa residual do complexo agroindustrial.

Em 2006, foram processadas no Mundo inteiro de 19,8-33 milhões de toneladas de laranja<sup>[2]</sup> para produzir cerca de 2,2 milhões toneladas de suco e gerando entre 8 a 20 milhões de toneladas de resíduos. Os resíduos são usados como aditivo ou usados diretamente como ração animal na forma de “pellets”<sup>[3]</sup>. No Brasil, na safra, 2005/2006 foram produzidas 17.850.820 toneladas de laranja e 437.520 milhões de caixas de 40.8 kg<sup>[4]</sup>. Sabe-se que, neste período, foram produzidas aproximadamente, 1.695.430 toneladas de suco de laranja congelado e concentrado, SLCC<sup>[5]</sup>. Estima-se que nesse período foram produzidas 1.863.040 toneladas de resíduo sólido.

### 1.1 A escassez de petróleo e o aquecimento global

A maior parte da energia do Mundo é suprida por petróleo e derivados e, os hidrocarbonetos são usados numa extensa gama de produtos industriais. Os compostos petroquímicos abastecem a indústria química de solventes, lubrificantes, tintas, entre outros. O expressivo crescimento do consumo de petróleo, após a primeira metade do século XX, pode ser atribuído à facilidade com que o petróleo podia ser descoberto, extraído, transportado, processado e utilizado<sup>[6]</sup>.

As reservas mundiais de petróleo irão acabar nos próximos anos. Os programas que desenvolvem energia utilizando biomassa, energia solar, energia eólica e nuclear crescem em muitos países<sup>[7]</sup>. Segundo previsões o consumo de petróleo aumentará substancialmente quando então os altos preços forçarão a diminuição do consumo<sup>[8]</sup>. O estudo acerca de tecnologias que utilizam outros substratos para obtenção de insumos e energia é de vital importância para a humanidade e a economia Mundial.

Teoricamente, outros combustíveis fósseis como gás natural e carvão mineral têm reservas muito maiores que as de petróleo e poderiam suprir a demanda<sup>8</sup>. Porém essas matérias-primas energéticas são de difícil transformação para a indústria química e não resolveriam outro grande problema relacionado com o petróleo: o impacto ambiental devido à formação de gás carbônico e sulfurados na transformação ou queima desses substratos<sup>9</sup>. A poluição atmosférica resultante do uso de fontes fósseis causa implicações como o agravamento do aquecimento global e formação de chuva ácida dentre outros.

Nesse século, supõe-se que as reservas mundiais de combustíveis de origem fóssil sofrerão redução. Isto é crucial para o desenvolvimento de tecnologias baseadas em recursos renováveis que, gradualmente, substituirão os combustíveis fósseis - cujo uso tem sido o maior responsável pelo aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera<sup>10</sup>.

A utilização de fontes alternativas de energia, no caso, a biomassa desponta como uma oportunidade promissora para contribuir na oferta de energia e insumos químicos<sup>11</sup>. A demanda por fontes alternativas, limpas e renováveis de energia é crescente, assim como, as tecnologias de seqüestro de carbono, a fim de abater o teor de dióxido de carbono do ar e conseqüentemente, frear ou mitigar os efeitos do aquecimento global.

As grandes potências investem maciçamente, capital econômico, e patrimônio científico em projetos que usam a biomassa como base industrial, como por exemplo, o etanol de cana-de-açúcar, milho e celulose, de metanol da madeira, etc..

As fontes renováveis de energia são apontadas como as mais promissoras formas de geração de energia. Em muitos países as fontes renováveis hoje não são capazes de competir com as formas convencionais de geração<sup>12-14</sup>. Energia hidrelétrica, eólica, solar e biomassa são consideradas, em termos ambientais, como os principais recursos renováveis. A energia hidrelétrica ocupa um papel importante na matriz energética brasileira, o potencial hidrelétrico do país é enorme devido ao considerável número de rios de grande vazão, mas o impacto ambiental da formação dos lagos é grande. Energias eólica e solar, ainda, estão em fase muito incipiente, restrita a alguns pólos de geração, pois o custo de implantação é relativamente alto. A biomassa surge como uma oportunidade viável ambientalmente

e economicamente. Abundante, de baixo custo, fácil acesso, e totalmente renovável a biomassa poderá ocupar lugar de destaque na matriz energética de países em desenvolvimento – embora muitos estudos esbarrem em dificuldades como a falta de tecnologia para aproveitá-la.

## 1.2 Biomassa

A biomassa é definida como qualquer composto ou material orgânico sobre a terra em que a energia solar é armazenada nas ligações químicas de seus componentes, como os carboidratos, produzidos pela fotossíntese das plantas<sup>15, 16</sup>. São constituídos essencialmente, por carbono, hidrogênio, oxigênio e outros elementos em menor proporção<sup>[16]</sup>.

A utilização de biomassa como matéria-prima de conversão depende dos constituintes químicos e das propriedades físicas. A biomassa vegetal varia quanto ao seu teor de celulose, hemicelulose e lignina.

Os recursos biomássicos incluem madeira e seus resíduos, produtos agrícolas, e seus subprodutos, resíduos sólidos municipais, resíduos animais, sobras do processamento de alimentos, plantas aquáticas e algas. Os recursos biomássicos são classificados em duas categorias<sup>[16]</sup>.

**Resíduos agrícolas:** resultante de sobras da agricultura, de processamento de alimentos, resíduos de árvores urbanas e lixo orgânico municipal.

**Produtos florestais:** madeira, resíduos de lenha, lascas “cavacos”, árvores, arbustos, restos de podagem, serragem, cortiça e outros<sup>[18]</sup>

Estima-se que a biomassa contribui entre 10-14% de todo o suprimento energético mundial. A biomassa pode ser usada para gerar calor, eletricidade ou combustíveis líquidos economicamente competitivos<sup>[14-15]</sup>.

## 1.3 Resíduos agroindustriais

O Brasil, por ser um país em desenvolvimento de economia agro-exportadora, gera uma quantidade de resíduos de plantações diversas de eucalipto e laranja, e lavouras sazonais como cana-de-açúcar, soja, trigo, arroz, milho e outros grãos. Existem trabalhos de grupos de pesquisa de várias áreas do conhecimento, por exemplo, engenharias, química, biologia, agronomia espalhados pelo mundo, a saber, na China, Turquia, Grécia, Itália, Inglaterra, Canadá, Estados Unidos e Brasil,

e muitos outros, que investigam a viabilidade de aproveitamento de resíduos agroindustriais para a resolução de problemas de disposição final ou destinação mais nobre.

O aumento da demanda de celulose e suco de laranja tem fomentado o agronegócio brasileiro. Vários projetos de plantações são desenvolvidos pelas companhias do setor. As plantações de eucalipto no país alcançam 30.000 km<sup>2</sup> e a geração de resíduos como costaneiras, restos de desgalhamento, e serragem da indústria moveleira constituem significativas quantidades. A cana-de-açúcar ocupa uma área de 50.000 km<sup>2</sup> por pertencer à mesma família do arroz, trigo e milho também possuem altos teores de sílica também<sup>[19]</sup>.

Os derivados da casca de arroz seja in natura, ou queimada apresentam um risco potencial devido aos altos teores de sílica contida na casca e na cinza (aproximadamente 60 e 95% respectivamente)<sup>[11]</sup>

### 1.3.1 Resíduos e subprodutos agroindustriais cítricos

Apesar de o suco ser o principal produto da laranja, vários subprodutos, com valor comercial, são obtidos no seu processo de fabricação. Entre esses subprodutos estão óleos essenciais, d-limoneno, terpenos, líquidos aromáticos e farelo de polpa cítrica. Possuem diferentes aplicações no mercado interno e externo, que incluem fabricação de produtos químicos e solventes, aromas e fragrâncias, substâncias para aplicação em indústrias de tintas, cosméticos, complemento para ração animal, entre outros. O farelo de polpa cítrica peletizado (CCP), ou farelo de casca de laranja é obtido por meio de tratamento dos resíduos sólidos e líquidos remanescentes da extração do suco. Entre esses resíduos estão polpa, sementes e cascas de laranja<sup>[4]</sup>. A Figura 1 mostra a composição da laranja em porcentagem.

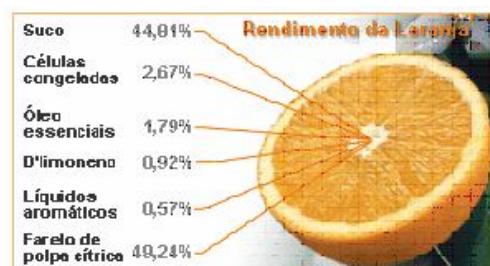


Figura 1 - Derivados industriais da laranja em porcentagem mássica

### 1.3.2 Produção e uso do bagaço de laranja

Em termos de produção configura-se que, para cada tonelada de suco de laranja produzida gera-se 1,3 toneladas de polpa de laranja. Quase 50% do peso total da fruta (49,24%) são resíduos sólidos. No que se refere à produção, o Brasil é responsável por 60% de toda a produção mundial de polpa de laranja peletizada. A polpa cítrica, após a extração do suco, possui teor inicial de umidade de 82%. Após passar pelo processo de industrialização, onde a polpa é triturada e seca até chegar a 12% de umidade o produto é, então, peletizado.



Figura 2 - Laranjas “in natura” e resíduo sólido, peletizado, da extração do suco.  
Fonte: ABECitrus

O farelo de polpa cítrica peletizado é usado principalmente, como complemento para a ração animal, principalmente na pecuária. Tem boa aceitação como insumo na ração de rebanhos bovinos (leite e corte). Usa-se também, a polpa de laranja peletizada como isca para venenos de formigas saúvas “cortadeiras”. A Tabela 1 mostra as propriedades físico-químicas do bagaço de laranja peletizado<sup>[4]</sup>.

Tabela 1 - As propriedades físico-químicas do bagaço de laranja.

Propriedades	Valor
Umidade	12,0 %
Proteína bruta	5,0 %
Extrato Etéreo	1,5 %
Fibra Bruta	14,0%
Matéria Mineral	8,0 %
Dioxinas /Furanos	500 pg Kg <sup>-1</sup> (teq)

## 1.4 Processos de conversão

Uma via que pode ser vista como tratamento de resíduos sólidos para obtenção de insumos semelhantes ao petróleo como combustíveis e petroquímicos de interesse industrial (fenóis e solventes) é a **pirólise**. A pirólise é um processo termoquímico de conversão de resíduos biomássicos e demais rejeitos que tem como produtos: gases, líquidos e matéria carbonosa sólida, sendo o principal processo de conversão termoquímica. Os demais processos termoquímicos conhecidos como: gaseificação, liquefação e combustão têm a pirólise, como uma etapa intermediária. Esse processo é atraente, industrialmente, porque a biomassa sólida residual pode ser convertida prontamente em produtos líquidos. Esses líquidos têm vantagens na armazenagem, traslado, combustão, reforma e flexibilidade na produção e comércio. Os processos termoquímicos são cogitados como promissores meios para a conversão eficiente da biomassa em produtos com maior valor agregado<sup>[20]</sup>. A pirólise também fornece uma mistura gasosa (de médio poder calorífico) que pode ser usada em síntese de Fischer-Tropsch; e, o produto sólido (carvão) tem potencial para ser aproveitado na combustão direta em caldeiras.

O bio-óleo aproxima-se da composição elementar da biomassa que o originou. É composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, altamente oxigenados, demonstrando alto poder calorífico, podendo ser convertido em hidrocarbonetos leves através de craqueamento catalítico<sup>[21]</sup>.



A gaseificação de biomassa tem atraído grande interesse, porém existem ainda algumas desvantagens incluindo-se alto custo de investimento em reatores, (transporte e armazenagem) dos produtos e baixo rendimento na produção de alcatrão pirolítico<sup>[22]</sup>. O produto da gaseificação chamado de biosyngas e constituído por CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub><sup>[23]</sup>.

## 1.5 Combustíveis renováveis

Os combustíveis renováveis estão, cada vez mais, ganhando importância no cenário econômico e ambiental de países em desenvolvimento e do primeiro mundo. A fim de resolver a dependência de petróleo e amenizar o problema do aquecimento do planeta devido às emissões de gás carbônico cresce, no mundo, a pesquisa e estudo sobre os combustíveis renováveis.

Os bioprodutos industriais podem ser caracterizados em quatro grandes grupos (1) açúcares e amidos (2) óleos e lipídios (3) gomas e (4) derivados da madeira (florestais)<sup>[24]</sup>. Um dos processos mais conhecidos é a fermentação de amido de milho e sacarose de cana-de-açúcar para produção de etanol (álcool combustível)<sup>[25]</sup>.

A fermentação anaeróbia de aterros municipais de resíduos urbanos produz grandes quantidades de metano que vem sendo cada vez mais usados em caldeiras para geração de vapor ou energia elétrica.

Os processos térmicos de conversão representam tecnologias relativamente comuns, mas uma das mais promissoras e convenientes para produção de energia de biomassa, entre os quais; incluem-se a combustão direta, gaseificação, liquefação, e a pirólise<sup>[24,26-27]</sup>. A combustão direta gera calor e vapor; a gaseificação, gás de síntese ou alcanos líquidos (de Fischer Tropsch); a liquefação, alcanos leves; e a pirólise, carvão, hidrocarbonetos líquidos semelhantes ao petróleo (craqueamento do bioóleo), e biosyngas (do gás de pirólise).

A transesterificação de gorduras animais, e óleos vegetais produz um produto conhecido como biodiesel, Quimicamente o biodiesel é um alquil éster derivado de óleos e gorduras que pode ser usado como substituinte do óleo diesel ou, misturado em diversas proporções<sup>[28]</sup>.

Álcool etílico, biogás, bio-óleo, gás de síntese, carvão vegetal e biodiesel são exemplos de combustíveis renováveis. Diversos produtos químicos podem ser

obtidos a partir deles por diferentes processos de conversão (bioquímicos, termoquímicos e químicos). A Figura 3 traz um esquema simplificado do aproveitamento de biomassa como matéria-prima energética e insumos químicos.

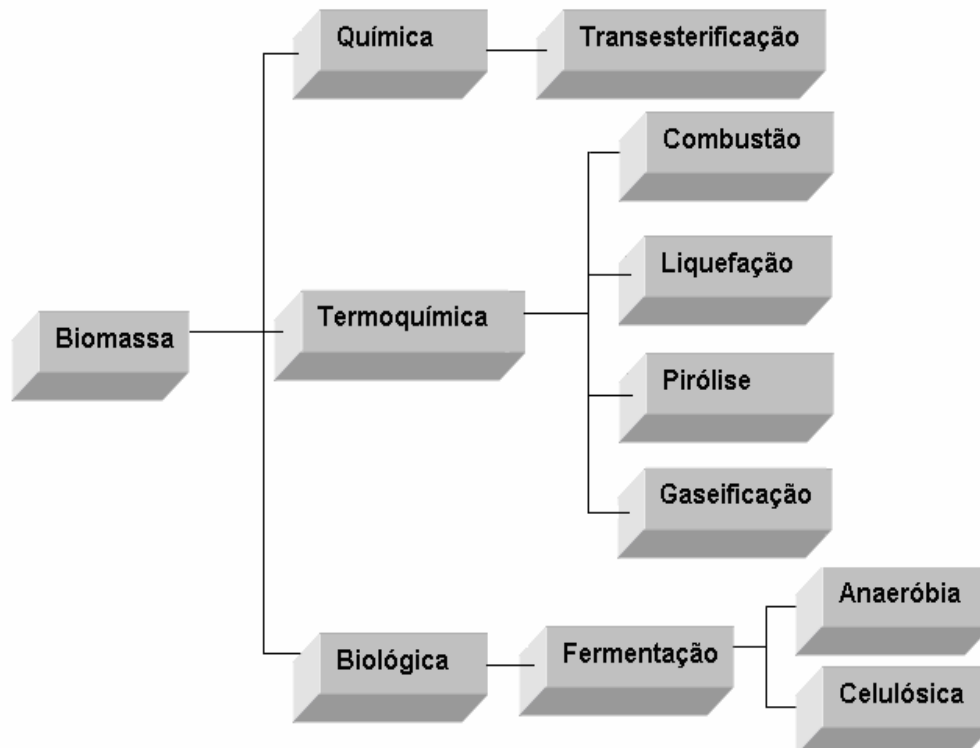


Figura 3 - Esquema simplificado de conversão de biomassa em energia e insumos químicos<sup>[29]</sup>.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho (dentro do contexto apresentado) foi o estudo do processo pirolítico de conversão de bagaço de laranja peletizado, residual da indústria de sucos em reator de leito fixo, com aquecimento em forno bipartido de escala de bancada, em atmosfera inerte, para obtenção produtos de maior valor agregado comercial e energético como o bio-óleo e carvão vegetal. Por meio deste processo de conversão é possível contribuir para a redução da dependência de derivados fósseis, e, conseqüentemente, reduzir o impacto ambiental deles.

Com esse objetivo, avaliaram-se os parâmetros que influenciou o processo de pirólise, e o rendimento das frações produzidas, para máxima obtenção de bio-óleo. Tais parâmetros investigados foram a temperatura final de permanência, taxa de aquecimento, tempo de permanência, tamanho da partícula.

Consistiram ainda como objetivos intermediários, a caracterização, identificação, e quando possível, a quantificação dos produtos da pirólise de bagaço de laranja peletizado, especialmente, dos líquidos (fase aquosa e bio-óleo) e sólido, bem como determinar suas propriedades físico-químicas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 A laranja

Entre todas as árvores frutíferas, a laranjeira é uma das mais conhecidas, cultivadas e estudadas. A laranja é nativa da Ásia, como todas as plantas cítricas, mas a localidade de exata de origem é motivo de controvérsia. Alguns historiadores afirmam que os citros teriam surgido no leste da Ásia em uma região que compreende o que é atualmente, o Butão, norte da Índia, sul da China, Mianmar, e Malásia.

A trajetória da laranja no Mundo é conhecida de forma parcial. Tudo indica que a laranja foi levada da Ásia para o norte da África e, então, para o sul da Europa, ainda na Idade Média. Foi trazida para as Américas na época dos descobrimentos por volta de 1500. A Figura 4 apresenta a suposta origem e trajetória da laranja no Mundo.

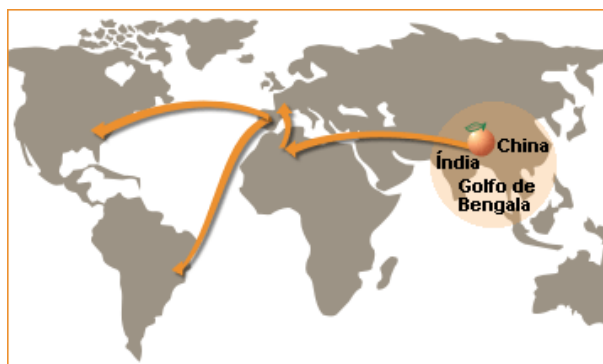


Figura 4 - Origem e trajetória da laranja pelo mundo.

Atualmente, cinquenta séculos depois da sua presumível domesticação, a laranja tem seu maior volume de produção nas Américas onde foi introduzida há 500 anos. Atualmente, São Paulo no Brasil, e Florida nos Estados Unidos são os maiores produtores mundiais<sup>[4]</sup>.

## 3.2 Componentes químicos majoritários do bagaço de laranja

### 3.2.1 Celulose

A celulose é um homopolímero constituído de unidades de cadeia linear de 1,4-D glicose, nas quais estas unidades são ligadas em  $\beta(1-4)$  configuração com um massa molar média por volta de 100.000 gramas por Mol<sup>[30]</sup>. O grau de polimerização é determinado pelo número de monômeros que compõem a cadeia de celulose<sup>[31,32]</sup>. A Figura 5 mostra o monômero da celulose.

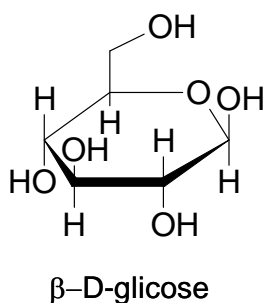


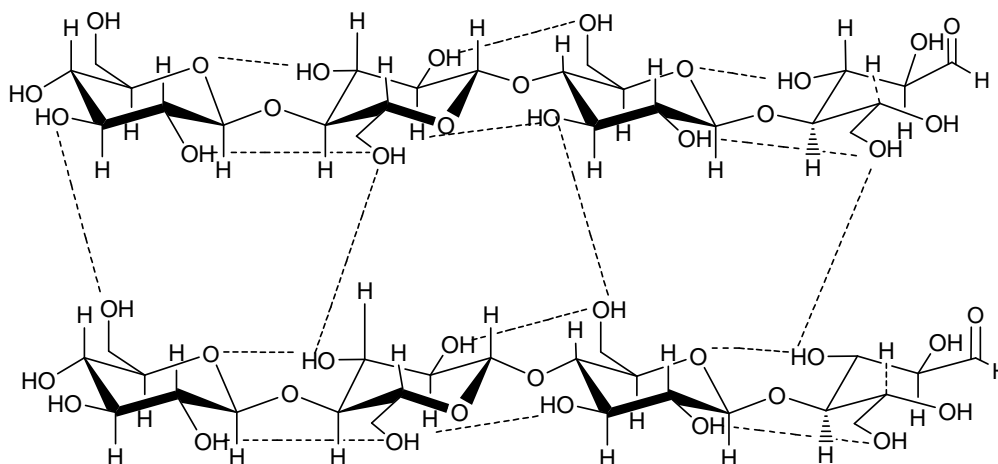
Figura 5 - Monômero do polímero de celulose.

A ligação  $\beta$  (1-4) entre as moléculas de glicose, em contraste com a ligação  $\alpha$ 1-4 do amido, confere uma estrutura característica e única à celulose. A celulose é um polímero insolúvel em água, com uma estrutura linear rígida, arranjada em cadeias lineares; alinhadas lado a lado, as cadeias geram fibras de grande resistência mecânica. Assim, como consequência, a resistência à tensão da celulose é comparável ao aço<sup>[33]</sup>.

Existem seis diferentes estruturas cristalinas polimórficas, conhecidas, da celulose são elas: celulose I, II, III, III<sub>i</sub>, IV<sub>I</sub>, e IV<sub>II</sub>,. As celulosas I e II são encontradas na natureza. As outras estruturas são obtidas, artificialmente, por tratamento químico ou térmico<sup>[34]</sup>. A Figura 6 mostra o polímero de celulose.

Extremidade não redutora

Extremidade redutora

Figura 6 - Polímero de celulose<sup>[34]</sup>.

### 3.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um polissacarídeo complexo, presente na parede celular, que consiste de estruturas ramificadas. As hemiceluloses são polímeros em cuja composição podem aparecer, condensadas em proporções variadas, diversas unidades de carboidrato. As hemiceluloses apresentam-se como uma mistura complexa de polissacarídios, sendo os mais importantes a glucoxilanas, arabinoglucoxilanas galactoglucomananas e ácidos metil galacturônico e galacturônico. Assim o termo hemicelulose não designa um composto químico mas, sim, uma classe de componentes poliméricos, com uma massa molar média menor que 30.000 gramas por Mol, presentes em vegetais fibrosos<sup>[35]</sup>. A Figura 7 mostra o polímero hemicelulose galactoglucomanana.



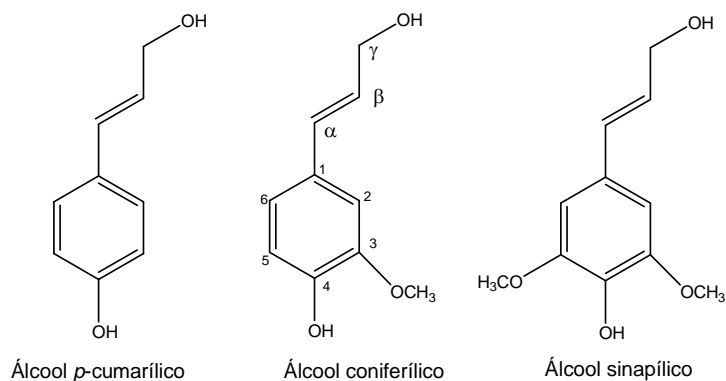


Figura 8 - Precursores da lignina<sup>[36]</sup>

A lignina é considerada um polímero amorfo, de alto peso molecular, com compostos quimicamente semelhantes. A estrutura química, peso molecular, grau de inter cruzamento das cadeias depende da idade da planta e do tipo de planta da qual é isolada (madeira dura, madeira macia, gramíneas e outras).

A estrutura da lignina é constituída de substituintes de três carbonos ligados a anéis de seis átomos de carbono, designados fenil-propanos. Na biomassa, a celulose é geralmente, o constituinte majoritário seguido da hemicelulose, lignina e cinza<sup>37,38</sup>. A Figura 9 apresenta a estrutura da lignina de folhosas



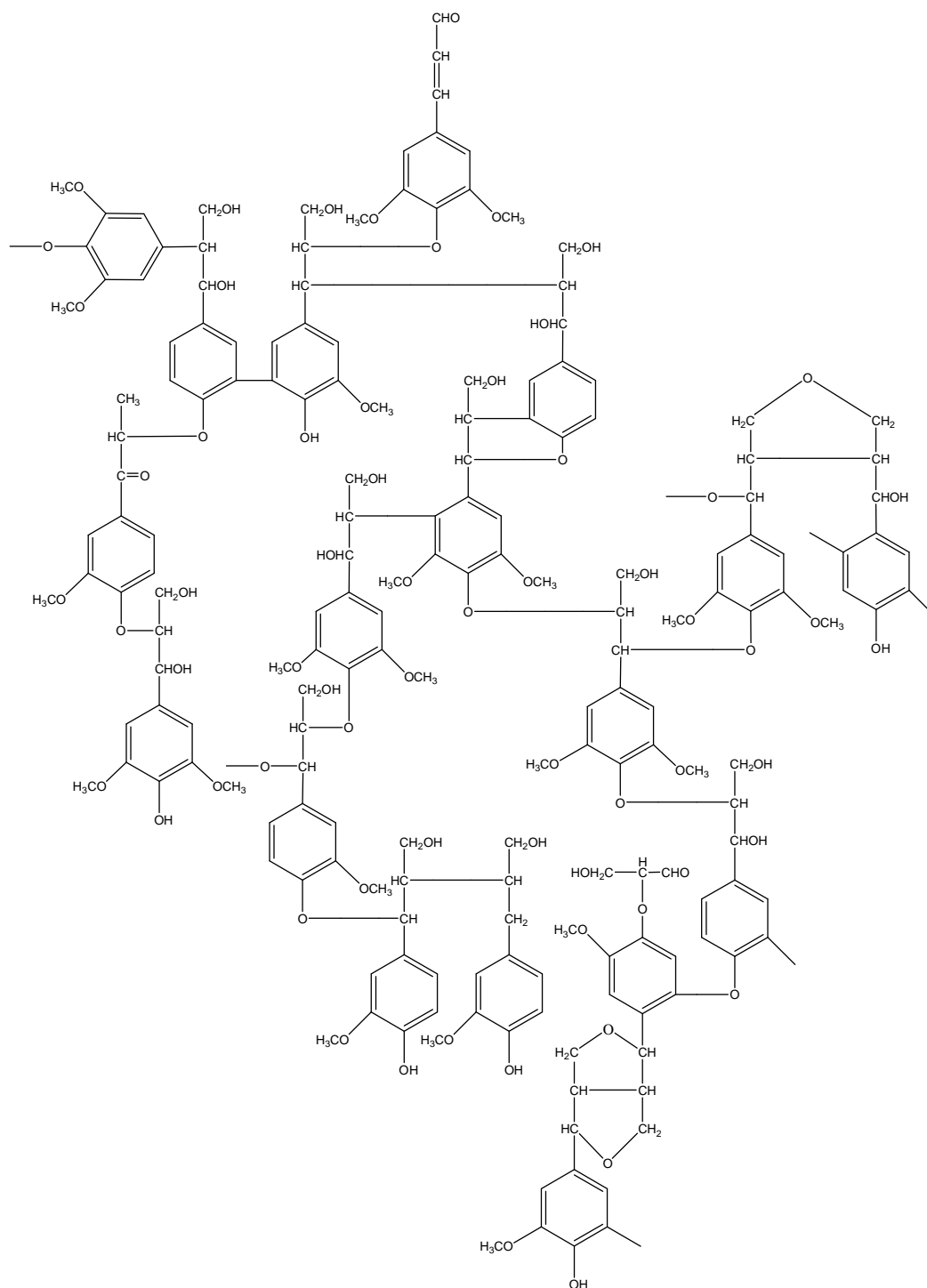


Figura 9 - Polímero de lignina de árvores folhosas

### 3.2.4 Pectina

A pectina é um polissacarídeo estrutural; constitui um grupo complexo de carboidratos que são encontrados na parede celular primária e nas camadas intercelulares das plantas terrestres<sup>[39-40]</sup>. A pectina colabora para a adesão entre as células e para a resistência mecânica da parede celular<sup>[39, 41-42]</sup>.

Estruturalmente, as moléculas de pectina são constituídas por de uma cadeia linear de unidades repetidas de (1-4)- $\alpha$ -D-ácido galacturônico, sendo que, parte dessas unidades, apresenta-se esterificados como ésteres metílicos mostrados na Figura 10. As cadeias de resíduo de galacturonato são interrompidas por unidades de (1-2)- $\alpha$ -L-ramnos, às quais estão ligadas as cadeias laterais formada por açúcares neutros. Essas cadeias laterais são responsáveis pela união das moléculas de pectina à matriz polissacarídica da parede celular vegetal<sup>[41,43,44]</sup>.

Embora o ácido D-galacturônico seja o principal sacarídeo constituinte das substâncias pécticas, as proporções variam e, outros açúcares como D-galactose, L-arabinose, D-xilose, L-ramnose, L-fucose, e traços de 2-O-metilfucose também podem ser encontrados<sup>[44-46]</sup>. A Figura 10 representa o polímero de pectina

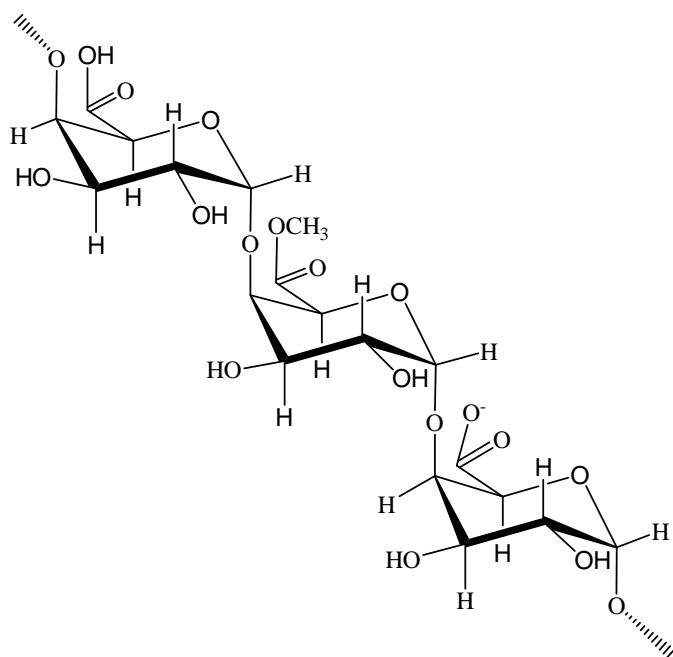


Figura 10 - Polímero de pectina.

### 3.3 Processo de produção de suco de laranja

O processo de obtenção do suco de laranja concentrado e congelado (SLCC) consiste de uma série de operações industriais de larga escala.

As etapas de produção de suco de laranja concentrado e congelado dividem-se em:

- Recepção e pré-seleção dos frutos
- Armazenamento nos *bins*
- Lavagem de frutos
- Classificação e seleção
- Extração do suco
- Ajuste do teor de polpa
- Pasteurização e concentração de suco
- Blendagem
- Resfriamento e armazenamento

#### 3.3.1 Recebimento dos frutos

Quando os frutos chegam para o beneficiamento, algumas análises são realizadas para a determinação de alguns parâmetros como:

- Grau Brix (°Brix)
- Índice de acidez total
- Relação acidez / °Brix

#### 3.3.2 Armazenamento nos bins

Os frutos são conduzidos pelos transportadores aos silos de estocagem denominados "*bins*". De acordo com as características definidas pelas análises do recebimento, os frutos vão para *bins* diferentes; os frutos que possuem características semelhantes vão para o mesmo *bins*.

#### 3.3.3 Lavagem dos frutos

Ao receber uma ordem de produção, os pórticos dos *bins* são abertos e os frutos caem nas esteiras que os transportam para a área de extração. De acordo

com a solicitação do cliente, é feita uma mistura de laranjas de diferentes especificações para se obter a qualidade desejada. Dos *bins* a matéria-prima vai às mesas de lavagem, compostas por esguichos na parte superior e, escovas de material plástico na parte inferior. A água condensada proveniente do evaporador do suco é usada para lavar os frutos; ao mesmo tempo, as escovas da parte inferior realizam a limpeza dos mesmos mecanicamente. As indústrias adotam uma ou duas etapas contínuas de lavagem. O objetivo é remover todas as sujidades presentes na casca dos frutos.

### **3.3.4 Seleção e classificação**

Finalizada a etapa de lavagem, os frutos são selecionados por operadores em mesas de seleção. Os frutos estragados por pragas, cortados ou amassados são retirados e enviados para a fábrica de ração. Após a seleção, as laranjas seguem para os classificadores que as separam por tamanho, sendo então, encaminhadas às linhas de extração.

### **3.3.5 Extração de suco de laranja**

As máquinas de extração são o coração da indústria onde ocorre a separação do suco da laranja, da emulsão que dará origem ao óleo essencial, seguido da separação do bagaço, que será transformado em farelo de polpa cítrica (resíduo sólido), e a separação também da polpa que dará origem ao *pulp wash*.

O extrator Brown corta a laranja em dois hemisférios, sendo cada um seguro por um copo. A extração é realizada pela pressão de um cone a metade cortada do fruto. O modelo de extratora adotado por todas as empresas nacionais do setor é da FMC.

As extratoras FMC são máquinas que contém um conjunto de cinco copos. Quando o fruto entra na extratora, “uma canetada” o conduz até o copo. O processo de extração de suco pode ser dividido em quatro etapas:

- 1) A laranja é colocada automaticamente no copo inferior;
- 2) O copo superior desce comprimindo a fruta contra o cortador inferior localizado na extremidade do tubo coador, que abre um orifício na fruta, através deste o suco escoar sem entrar em contato com a casca;

- 3) A extração é completada com a compressão do material retido dentro do tubo coador;
- 4) A casca é expelida por um espaço anular superior e as membranas e sementes são expelidas pelo orifício central que comprime o material existente no interior do tubo coador na fase final de extração.

### **3.3.6 Ajuste no teor de polpa**

O suco armazenado vai para etapa de ajuste de polpa que é realizado por *finishers* ou turbofiltros.

Os *finishers* são cilindros de aço inox em cujo interior há armações com tela de tecidos sintéticos, que fazem o papel de filtros. O ajuste é feito em etapas e de acordo com o pedido do cliente, mas em geral, ao final do ajuste, o teor de polpa estará em torno de 4%. O suco é centrifugado para acertar a cor.

### **3.3.7 Pasteurização e concentração**

O suco, já ajustado no teor de polpa, vai por meio de tubulações para os evaporadores, a vácuo, de múltiplo efeito; o vácuo é gerado pelas colunas barométricas em ciclo fechado de circulação da água empregada.

Antes do primeiro estágio dos evaporadores, acontece a pasteurização do suco e o começo do processo de concentração. A pasteurização inativa os microorganismos responsáveis pela degradação do suco de laranja e a pectinesterase, enzima que atua em os ácidos pectinícos, que confere turbidez ao produto. Os evaporadores de múltiplo efeito para concentração de suco são chamados de *TASTE*.

O suco de laranja, com sólidos totais de 10 a 11°Brix iniciais sai, ao final com teor de 65°Brix, padrão de qualidade do suco de laranja congelado e concentrado. No processo de evaporação, o suco perde sua fração volátil que se refere às essências. Por ser um produto de alto valor comercial, todos os vapores possuem sistemas recuperadores de essências. Elas podem ser reaproveitadas na própria produção de suco de laranja congelado e concentrado ou serem armazenadas, separadamente e serem vendidas como produto individual.

### 3.3.8 Blendagem

No processo de concentração, há a obtenção de sucos concentrados com teores de sólidos solúveis variáveis. É comum a mistura (*blends*) de sucos de características diferentes para uniformizar o que já foi produzido. A blendagem ocorre também para ajustar o suco às solicitações dos clientes. Os blenders são tanques de mistura de suco, sem maiores complexidades. Na etapa de blendagem é que as essências perdidas são reincorporadas ao suco de laranja.

### 3.3.9 Resfriamento e armazenamento

O suco concentrado do último efeito do evaporador chega aos resfriadores *flash*, penetrando neles por meio de bicos injetores, numa atmosfera de baixa pressão absoluta. O líquido evapora, instantaneamente, diminuindo a temperatura para 18°C. Em seguida, trocadores de calor, que utilizam glicol ou solução alcoólica como líquido refrigerante, abaixam temperatura do suco a -7°C. O resfriamento da solução alcoólica é feito por amônia. O suco resfriado é encaminhado aos tanques de armazenamento. O sistema de estocagem a granel é chamado de setor de *tank-farms*. Nesses tanques o suco fica armazenado até o seu transporte por caminhões-tanque para o porto.

### 3.3.10 Subprodutos

A indústria alimentícia de cítrus produz vários subprodutos de aplicação em outras indústrias, que podem ser usados como base para cosméticos, fármacos ou utilizados na indústria alimentícia.

#### 3.3.10.1 Óleo essencial

A extração do óleo essencial ocorre paralelamente ao processamento do suco. Quando o fruto é prensado pela extratora, as bolsas de óleo da casca se rompem. Anéis, em volta dos copos, jogam jatos de água que removem o óleo da casca. Da mesma maneira que o suco, a emulsão água-óleo vai para o piso térreo da planta, onde estão posicionados os *finishers*, que removem os sólidos da

emulsão por centrifugação. No processo de extração do óleo há três etapas de separação do óleo por centrifugação.

Na primeira etapa de concentração, a água é chamada de água amarela, sendo encaminhada à fabricação de ração. As águas de centrifugação da segunda etapa (clarificação) são redirecionadas para as extratoras (remoção do óleo essencial da casca) e o resíduo sólido direcionado a fábrica de ração. O polimento é a etapa final do processo de centrifugação. A seguir temos a *winterização*, que é a separação de ceras presentes no óleo, pelo resfriamento, até que ceras e ácidos cristalizem. As ceras são responsáveis pela turbidez do óleo essencial, sendo que, após a separação, as ceras vão para o processo de fabricação de ração.

Os óleos extraídos durante processamento dos frutos são chamados de *cold-pressed oils*. A descarga das centrifugas passa por um evaporador destinado exclusivamente, à recuperação de óleos cítricos.

#### 3.3.10.2 Polpa de fruta cítrica

As cascas de laranja, polpa, sementes e demais resíduos são enviados à fábrica de ração. A cal é incorporada ao bagaço para liberação de água e, acerto do pH. Moinhos reduzem, a pedaços, os resíduos que são encaminhados para um tanque de reação cujo transporte é efetuado por meio de calhas dotadas de rosca sem fim (caracol). Nesta operação acontece a mistura da cal com a massa, que é prensada para remover a umidade presente gerando o denominado “licor de prensagem” ou licor prensado. Este passa por peneiras estáticas e vibratórias para separação de sólidos, que são adicionados à massa moída e passa posteriormente, por um evaporador de múltiplos efeitos, onde é concentrado e da origem ao melaço cítrico.

A massa, então, é geralmente, empurrada por gases aquecidos, pela queima de óleo, é encaminhada para os secadores rotativos para remoção da maior parte da umidade. O produto dos secadores é uma palha com 7 a 8% de umidade. Esta é processada com o objetivo de produzir *pellets* de bagaço que são enviadas aos resfriadores (conjunto de esteiras dotadas de ventiladores para resfriar os pellets) antes de serem armazenados em silos metálicos.

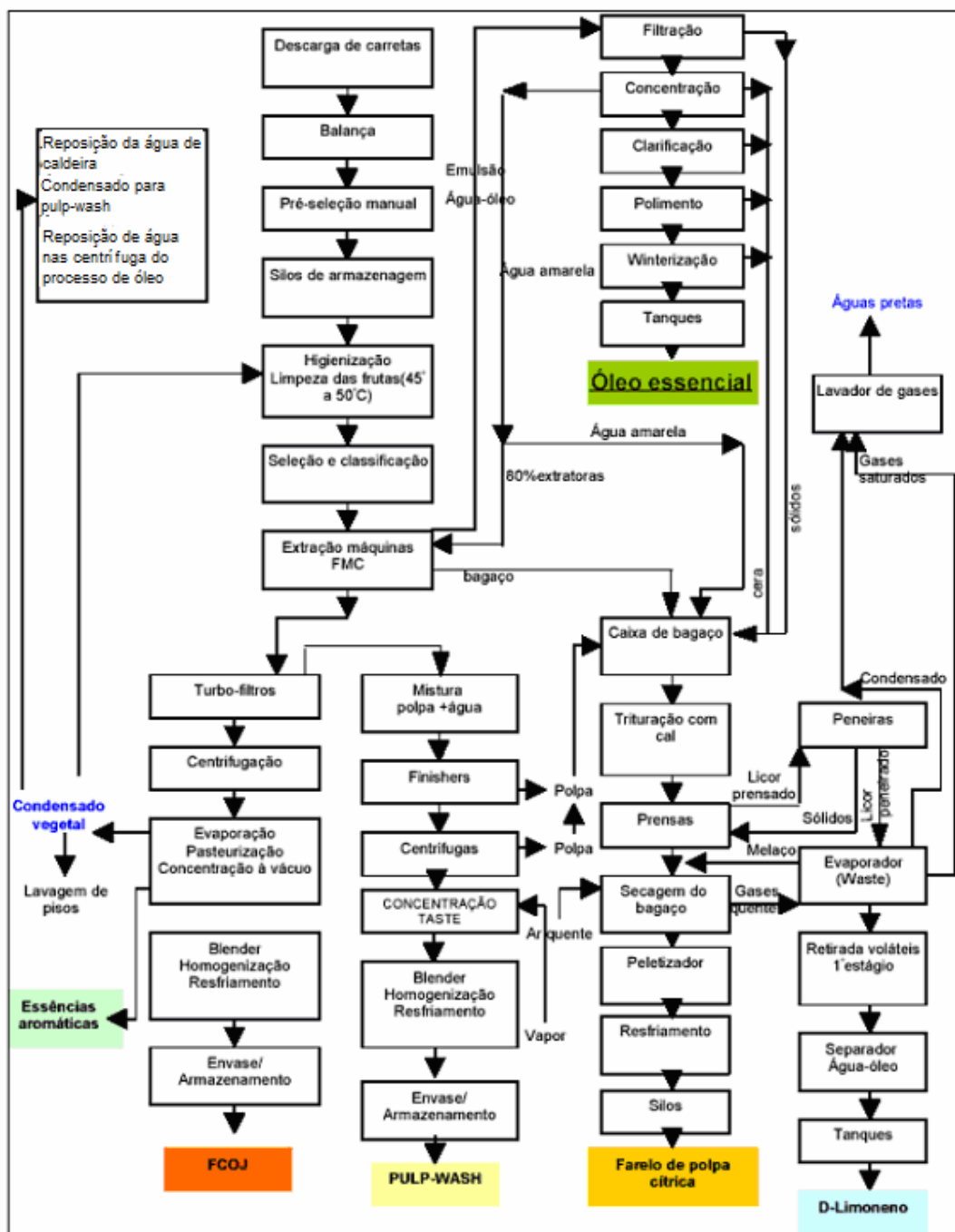
### 3.3.10.3 *Pulp-wash*

Na etapa de ajuste do teor de polpa por intermédio de *finishers*, a polpa que foi retirada nesta etapa do processo é usada para fabricação do *pulp wash* e enviada para um novo conjunto de *finishers*. O *pulp wash* é então, lavada como condensado do TASTE onde se obtém um suco com teor de sólidos totais inferior ao padrão do SLCC. O *pulp wash* é concentrado em evaporadores para perder água e a polpa exaurida vai para a fabricação de ração.

### 3.3.10.4 D-limoneno

O d-limoneno é o componente mais expressivo na casca de laranja. É responsável pelo odor que se pode sentir nas proximidades de uma planta de processamento de suco. Na fabricação de ração para o gado acontece a moagem dos resíduos com cal para o acerto do pH e liberação de água; o líquido coletado nessa operação passa por uma bateria de peneiras para a remoção de sólidos. Na sequência, este líquido é enviado para um evaporador. Na etapa de concentração o d-limoneno é extraído no segundo estágio do evaporador de múltiplo efeito. O condensado recuperado no evaporador é composto por água e d-limoneno. A suspensão permanece, em repouso, ocorrendo a separação da água e do d-limoneno. A Figura 11 apresenta o fluxograma do processo de extração do suco de laranja e produção de CCP <sup>[47,48]</sup>.





FONTE: CETESB, 2006.

Figura 11 - Fluxograma da produção de suco de laranja

### 3.4 Pirólise

O processo de conversão termoquímica por pirólise de elementos lignocelulósicos consiste na decomposição térmica de compostos orgânicos da biomassa (residual), na ausência de oxigênio, dando origem a líquidos (fase aquosa e bio-óleo), fase gasosa e, resíduo sólido (carvão particulado fino). A degradação térmica da biomassa inicia entre 350-550 °C e pode chegar a 700 °C<sup>[17-18, 22]</sup>. O esquema abaixo na Figura 12 mostra esquema o processo pirolítico simplificado.

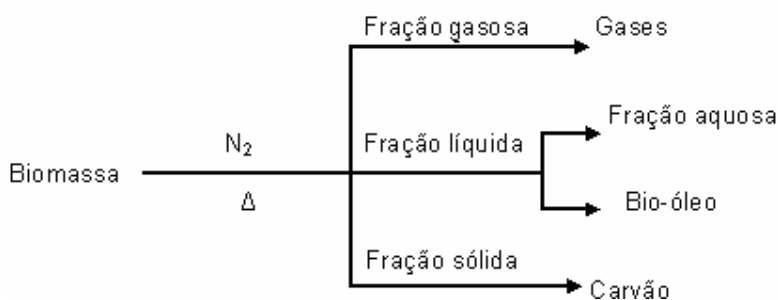


Figura 12 - Esquema simplificado do processo de pirólise em leito fixo<sup>[49]</sup>

Durante a pirólise ocorrem sucessivas reações de craqueamento, isomerização, desidratação, polimerização, aromatização e coqueificação, e a formação de produtos líquidos, sólidos e gasosos<sup>[50]</sup>.

O processo de pirólise acontece em cinco etapas: na primeira etapa da pirólise ocorre a transferência de calor do forno para a fonte de biomassa levando a um aquecimento inicial; na segunda etapa sucede a liberação dos voláteis e formação de resíduo sólido devido ao aumento de temperatura; no terceiro momento, ocorre a transferência de calor entre os voláteis quentes, ainda não pirolisados, depois de resfriados, dão à fase aquosa; na quarta etapa, alguns voláteis condensados originam o bio-óleo, e resíduo sólido dá origem ao resíduo carbonoso (carvão); e, na etapa final, devido às interações autocatalíticas, ocorrem reações secundárias<sup>[51]</sup>.

### 3.4.1 Tipos de processos pirolíticos

#### 3.4.1.1 Pirólise em leito fixo

Na pirólise, em leito fixo, de biomassa, o substrato biomássico é pirolisado a uma taxa de aquecimento de  $5-100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Este processo favorece a produção de resíduo sólido devidos às perdas de produtos gasosos e líquidos por gaseificação. O aquecimento da biomassa é feito por fornos elétricos com diferentes potências entre 600 a 2000 Watts. O controle da temperatura assegura que as variáveis como: programa de temperaturas, taxas de aquecimento e tempo de permanência nas várias temperaturas, permaneçam nos limites estabelecidos pelo operador e temperaturas finais de pirólise entre  $450 - 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com taxas de aquecimento que flutuam entre  $5$  e  $100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

**Pütün e colaboradores** relataram a pirólise lenta, em leito fixo, de resíduos agrícolas variados produzidos em seu País (Turquia). Farelo de soja, subproduto da extração do óleo de soja<sup>[52]</sup>, caroço de azeitonas, residual do processo de extração do azeite de oliva<sup>[53]</sup>, palha de algodão<sup>[54]</sup>, farelo dos caroços de algodão<sup>[20]</sup>, tabaco residual da indústria e lavoura fumageira<sup>[55]</sup>, e de resíduos de polpa de frutas<sup>[56]</sup>.

Foram estudados, individualmente, os componentes da fração aquosa, do bio-óleo individualmente, análise elementar de ambos, e as influências das taxas de aquecimento, tamanho da partícula e vazão de gás inerte nos rendimentos de produtos líquidos além de poder calorífico e espectroscopia de infravermelho do bio-óleo e resíduo sólido.

**Martins e colaboradores**<sup>[57-59]</sup> relatam trabalhos de pirólise de casca de arroz em leito fixo, avaliando produtos líquidos (fração aquosa e bio-óleo) e sólidos resultantes. O aproveitamento da sílica residual da pirólise da biomassa foi enfatizado como trabalho futuro. A avaliação da pirólise de serragem de eucalipto e caracterização de produtos líquidos e sólidos também foi relatada, tendo sido feitos diversos testes com a fração aquosa, o bio-óleo e com o resíduo carbonoso. As diversas possibilidades comerciais de componentes do bio-óleo e o uso do carvão pirolítico como adsorvente foram avaliados<sup>[58]</sup>. O estudo do poder calorífico superior de bio-óleo e do resíduo carbonoso aponta que ambos têm potencial, como alternativa energética renovável. As propriedades adsorptivas do derivado sólido da

pirólise de caroço de pêssego, serragem de eucalipto e casca de arroz também foram avaliadas e reportadas<sup>[59]</sup>. Ademais, os resultados foram satisfatórios para uma série de testes de rotina nas frações aquosas (GC-MS e UV/Vis); bio-óleo (solubilidade, GC-MS, poder calorífico superior, análise elementar) e resíduo sólido (testes de adsorção de reagentes como: iodo, fenazona e azul de metileno; corantes têxteis e poder calorífico superior e análise elementar).

**Domínguez e colaboradores**<sup>[60]</sup> relatam a pirólise em forno elétrico e microondas de lodos de esgotos municipais tratados e lodos de origem petroquímica. Foi constatada, na fração gasosa, a presença de “gás de síntese” e hidrocarbonetos leves. Na fração oleosa foram encontradas grandes quantidades de mono-aromáticos, alifáticos e compostos orgânicos oxigenados. Em pequena quantidade, foram encontrados heterociclos nitrogenados, sulfurados e oxigenados e hidrocarbonetos aromáticos condensados. Foi avaliado o poder calorífico do resíduo sólido, tem sido considerado de baixo poder calorífico.

**Karayildirim e colaboradores**<sup>[61]</sup> estudaram a pirólise convencional, em leito fixo, de misturas de lodos petroquímicos industriais e lodos municipais. Os resultados encontrados se assemelham com os encontrados acima. A fração oleosa caracterizou-se pela grande quantidade de compostos lineares olefínicos C16-C20.

#### 3.4.1.2 Pirólise rápida

Inicialmente, a pirólise era feita com baixas taxas de aquecimento, para privilegiar a produção de resíduo sólido. Quando era desejável a produção de maiores quantidades de líquidos, estes eram obtidos por pirólise rápida. Isto implica em elevação nas taxas de aquecimento, mas não tão elevadas como a pirólise ultrarrápida, na qual as taxas de variação de temperatura estão em torno de  $300\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Geralmente, a pirólise rápida é usada para produção de bio-óleo de alta qualidade. Este processo é mais bem sucedido em reatores de leito fluidizado porque oferecem altas taxas de aquecimento, rápida desvolatilização, fácil controle e fácil coleta de produtos<sup>[62]</sup>.

Muitos reatores como o reator “entrained flow” reator de malha de fio, reator de forno a vácuo, reator vortex, reator rotativo, reator de leito fluidizado circulante e outros foram desenvolvidos para operar a pirólise rápida.

### 3.4.1.3 Pirólise ultra-rápida

A pirólise ultra-rápida é um processo em que o tempo de residência das partículas da matéria-prima na zona reacional é de somente poucos segundos. A taxa de aquecimento é muito alta e, isso requer um reator de configuração especial, em que os tempos de residência da biomassa são poucos segundos na área de reação. Dois modelos de reatores são apropriados para o processo: reator “entrained flow” e reator de leito fluidizado (circulante). A pirólise ultra-rápida de qualquer espécie de biomassa exige aquecimento extremamente rápido, de tal forma que as partícula devem ser muito finas (105-250  $\mu\text{m}$ ). Tipos de pirólise ultra-rápida:

a) Hidrogeno pirólise ultra-rápida: pirólise ultra-rápida conduzida com atmosfera de hidrogênio. Esta é feita com pressão de 20 MPa<sup>[63]</sup>.

b) Processo térmico rápido: consiste em curtos tempos de residência e aquecimento (entre 30 ms a 1,5 s) a temperaturas de 400 a 950 °C. Há rápida despolimerização e craqueamento; o rápido aquecimento elimina as reações secundárias as quais geram produtos com propriedades comparáveis às do óleo diesel<sup>[64]</sup>.

c) Pirólise solar ultra-rápida: usa radiação solar concentrada, captada diretamente, por meio de torres solares, fornos solares, espelhos côncavos e outros. Jaques Lede e Oliver Bouten relataram a pirólise ultra-rápida de amostras de celulose usando radiação solar concentrada<sup>[65]</sup>.

d) Pirólise ultra-rápida a vácuo: o vácuo limita a decomposição dos líquidos através de reações secundárias favorecendo a maior produção de líquidos e poucos gases. Por facilitar a remoção dos produtos condensáveis da zona de reação previne-se o craqueamento térmico e as reações de recondensação<sup>[66]</sup>.

Muitos pesquisadores usam esse processo de pirólise para aumentar as quantidades de produtos líquidos e gasosos.

**Horne, Williams e colaboradores**<sup>[67]</sup> relatam a pirólise rápida de mistura de resíduos florestais em reator de leito fluidizado. As reações foram efetuadas a temperaturas de 400, 450, 500, e 550 °C.

#### 3.4.1.4 Pirólise catalítica de biomassa

A literatura registra que os líquidos obtidos pelo processo de pirólise de biomassa dos tipos lenta, rápida e ultra-rápida não puderam ser usados como combustíveis. Estes óleos necessitam de melhoramento (craqueamento), porque possuem altas quantidades de água e oxigenados. Estes óleos também possuem baixa estabilidade, e baixa miscibilidade em comparação com os combustíveis convencionais. A pirólise catalítica de biomassa pode produzir bio-óleo de melhor qualidade. O óleo produzido por pirólise catalítica de biomassa não exige tratamento prévio, envolvendo técnicas como condensação e re-evaporação. Vários catalisadores tipo zeólitas e metais básicos foram utilizados.

**Somaloda e colaboradores**<sup>[68]</sup> conduziram a pirólise catalítica de biomassa utilizando alguns catalisadores como: zeólitas puras (A: HZSM-5), catalisador, FCC (FCC, B: Re USY) aluminas (alfa, beta, gama- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e metais de transição Ferro e Cromo.

#### 3.4.2 Tipos de reatores

O projeto de reatores mais simples inclui leito fixo e leito fluidizado. Os modos de operação mais usados consistem em: reator de leito fluido circulante, pirólise abrasiva, leito fluido borbulhante, cônico rotativo, de pirólise a vácuo, reator de malha fina e reator de ultra pirólise de fluxo “entrained bed”.

##### 3.4.2.1 Reator de leito fixo

Os reatores de leito fixo, em geral, consistem em estruturas tubulares feitas de aço inox ou vidro borossilicato (usado neste trabalho de bancada), com diâmetros que variam entre 5-8 cm e comprimentos de 80-110 cm. A característica fundamental destes é o estado estacionário da biomassa por todo o período de pirólise; sendo de bancada, possuem capacidade de conversão reduzida, entre 25 e 100 gramas por batelada.

### 3.4.2.2 Reatores Leito fluidizado

Existem vários tipos de reatores que utilizam o princípio de leito fluidizado. A biomassa é introduzida dentro do reator, finamente cominuída, exigência para que o leito seja fluidizado. O diferencial desses reatores é o fato da biomassa estar em movimento contínuo na zona de aquecimento. A rápida transferência de calor favorece a produção de líquidos<sup>[69-70]</sup>.

Os experimentos são conduzidos em atmosfera com baixo teor de oxigênio e altas taxas de aquecimento combinadas às diminutas granulometrias e atmosfera inerte (nitrogênio ou gases pirolíticos) tais condições amenizam as reações secundárias e isso influencia na alta qualidade do bio-óleo produzido.

A capacidade de processamento varia com o tipo de reator (vortex, abrasivo, etc...) sendo vantajosa, pois a alimentação é uma etapa contínua. As temperaturas finais de processo variam entre 500 a 900 °C com taxas de aquecimento entre 100 a 500 °C min<sup>-1</sup>.

## 3.5 Parâmetros de controle da pirólise

O processo de conversão termoquímica pirólítica de resíduos agrícolas apresenta variáveis que exercem influência sobre os rendimentos das frações produzidas. Dentre estas variáveis estão a temperatura de permanência, taxa de aquecimento, tempo de residência, vazão de gás inerte e tamanho de partícula.

### 3.5.1 Temperatura de final

A temperatura de final é o parâmetro mais importante para a obtenção dos produtos da pirólise em leito fixo<sup>[72]</sup>. É pré-estabelecida no controlador, em uma “rampa” de temperaturas. O número de etapas de aquecimento e temperaturas de permanência é também um fator de influência que deve ser investigado inicialmente.

Estudos mostram que, conforme o aumento da temperatura de permanência, a porcentagem quantitativa de resíduo sólido diminui, enquanto os percentuais de fração líquida e gasosa aumentam. O rendimento dos produtos da pirólise, em leito fixo, varia muito segundo a temperatura de permanência na faixa de 300 a 720 °C<sup>[73]</sup>.

**Pütün e colaboradores** avaliaram a pirólise em leito fixo de palha de algodão na faixa de 400 a 700 °C, relatando a relação entre as quantidades de resíduo sólido e frações aquosas, oleosas e gasosas com a temperatura de permanência. A quantidade de resíduo sólido produzida tem uma razão inversamente proporcional com o aumento da temperatura; e as quantidades das outras frações (aquosa, bio-óleo, e gases) aumentam o rendimento proporcionalmente, com o aumento da temperatura<sup>[54]</sup>.

**Boateng e colaboradores**<sup>[74]</sup> relatam a pirólise em leito fixo de cascas de cevada e o efeito da temperatura na produção gases condensável (bio-óleo), gases não condensáveis (gás de síntese), e carvão. Os experimentos foram efetuados na faixa de 500 a 1050 °C, na etapa intermediária de 600 °C o rendimento de bio-óleo foi mais pronunciado.

Altas temperaturas são associadas às reações secundárias de craqueamento do bio-óleo e gaseificação do resíduo sólido carbonoso resultando menores quantidades de líquidos e maximizando a formação de gases<sup>[75]</sup>.

### 3.5.2 Taxa de aquecimento

A variação das taxas de aquecimento não implica muito nas quantidades de frações pirolíticas obtidas<sup>[72]</sup>. Experimentos conduzidos sob deferentes taxas de variação indicaram que não há efeito significativo sobre a porcentagem de bio-óleo produzida<sup>[76,77]</sup>.

**Williams, Besler e colaboradores** demonstraram que o aumento da taxa de aquecimento associada à temperatura final máxima abaixo de 500 °C e longos tempos de residência maximizam a formação de sólidos via coqueificação secundária. Entretanto se as taxas de aquecimento forem aumentadas entre 20-100 °C min<sup>-1</sup> e a temperatura máxima de 600 °C então o montante de líquidos e gases são maximizados. Na temperatura acima de 420 °C existiram pequenos efeitos da variação da taxa sobre as quantidades dos produtos no processo de pirólise lenta<sup>[73]</sup>.

**Sensöz** estudou a pirólise em leito fixo de cascas de pínus (*Pinus brutia*) variando as taxas de aquecimento entre 7 °C e 40 °C min<sup>-1</sup> e utilizando temperaturas finais de 300, 350, 400, 450 e 500 °C, em todas encontrou maior quantidade de líquidos e decréscimo na quantidade de resíduo sólido carbonoso quanto mais alta



era a taxa de aquecimento. O contrário foi observado para menores taxas de aquecimento<sup>[78]</sup>.

Isto se deve ao fato de que altas taxas de aquecimento conduzem a uma rápida despolimerização do material sólido e volatirização para a fase condensada, enquanto que em menores taxas de aquecimento a desidratação da celulose para anidrocélulose, que é a forma mais estável, é limitada e mais lenta<sup>[79]</sup>.

### **3.5.3 Tempo de residência**

Para a pirólise em leito fixo, longos tempos de residência combinados com baixas taxas de aquecimento maximizam a produção de carvão por via coqueificação secundária, e reações de repolimerização. Entretanto, se as taxas de aquecimento forem aumentadas entre 20–100 C min<sup>-1</sup>, com temperatura de permanência de até 600 °C, a produção de líquidos e gases aumenta<sup>[80]</sup>.

### **3.5.4 Vazão de gás inerte**

No processo de pirólise de biomassa, o nitrogênio e o argônio são os dois gases mais usados na inertização da atmosfera para suprimir eventual combustão da biomassa. A segunda função é remover os produtos da zona quente de reação, minimizando reações secundárias de craqueamento térmico, recondensação e repolimerização e, conseqüentemente, maximizando a produção de líquidos<sup>[81-82]</sup>. O efeito da vazão de gás de arraste diminui tempos de residência dos vapores pirolíticos no reator, um importante parâmetro para atingir máxima produção de bio-óleo. Mas isto requer uma perfeita dissipação da fase gasosa pirolítica, termicamente gerada. Por isso, a rápida difusão dos vapores pelo fluxo de gás inerte interrompe as reações químicas que convertem a biomassa em produtos gasosos condensáveis<sup>[83-84]</sup>.

### 3.5.5 Tamanho das partículas

A relação entre o tamanho das partículas de biomassa e o rendimento de produtos é um comparativo estudado pela maioria dos grupos que pesquisam o processo de pirólise. As dimensões das partículas são medidas em intervalos de retenção nas peneiras de separação.

O processo de pirólise pode ser acompanhado pelo controle da transferência de calor, observado em um gradiente espacial ao longo da partícula. A dimensão das partículas tem grande influência sobre as frações dos produtos. O aumento do tamanho das partículas gera um aumento do gradiente de temperatura dentro da partícula<sup>[76,85]</sup>. Com isso, assume-se que a temperatura dentro da partícula é menor que a da superfície, o que possibilita o aumento de rendimento em carvão e decréscimo nas quantidades de líquidos e gases<sup>[77,86]</sup>. Dessa forma, durante o transporte através dos poros da partícula, o alcatrão pirolítico é quebrado levando à formação de metano e monóxido de carbono.

Porém o oposto é observado em vários trabalhos, em especial, pelo fato de que em partículas menores, o tempo de residência do alcatrão no leito é mais curto e este é arrastado do leito pelo gás de arraste. Com isto, falta tempo para que ocorram as reações secundárias maximizando os condensáveis<sup>[54]</sup>.

## 3.6 Mecanismos da pirólise de biomassa

Segundo estudo de Dermibas ocorrem reações como desidratação, desidrogenação, desoxigenação e descarboxilação que são denominadas reações primárias<sup>[87]</sup>.

### 3.6.1 Pirólise da celulose

O processo de degradação térmica da celulose acontece através de dois tipos de reações: degradação gradual, decomposição e carbonização sob aquecimento em temperaturas mais baixas e, rápida desvolatilização, seguida de formação das levoglucosanas a temperaturas de pirólise mais altas. As cadeias de  $\beta$ -D-glicose da celulose são, primeiro, quebradas em glicose e, então a partir desta, é formada a levoglucosana é formada pela eliminação de uma molécula de água. A celulose e a levoglucosana têm a mesma fórmula elementar  $C_6O_{10}O_5$ . A fração líquida

proveniente da pirólise da celulose é constituída principalmente de água com pequenas quantidades de acetaldeído, aldeído propiônico, butiraldeído, acroleína, crotonaldeído, furano, acetona, butanodiona, e metanol. Forma-se uma quantidade de alcatrão contendo, principalmente, levoglucosana<sup>[88]</sup>.

Altas temperaturas bloqueiam a reação de despolimerização da celulose, havendo assim, redução da quantidade de produtos gasosos, produzidos por degradação térmica, enquanto ao mesmo tempo, evita-se a competição com as reações de desidratação tornando-se dominantes as reações nas ligações transversais. O efeito disto é o decréscimo da produção de voláteis combustíveis e aumento da quantidade de carvão e celulose convertida em levoglucosana a temperaturas acima de 260 °C<sup>[89-90]</sup>, abaixo está o mecanismo da pirólise da celulose (Figura 13.).

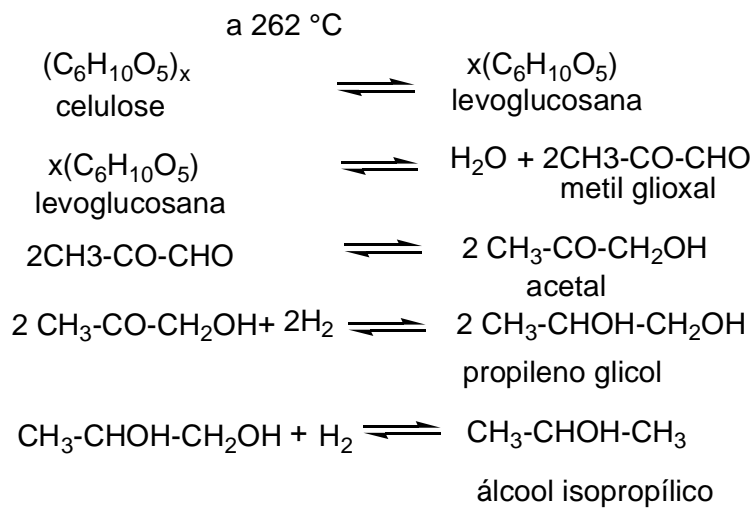


Figura 13 - Mecanismo das reações envolvidas na pirólise da celulose<sup>[89-90]</sup>

### 3.6.2 Pirólise da hemicelulose

As hemiceluloses que estão presentes nas árvores caducas, principalmente, como pentosanas, e em coníferas, quase que inteiramente como hexoses, são submetidas à decomposição térmica muito facilmente. Então, é esperado encontrar-se derivados de furanos entre os produtos da sua decomposição térmica, que começa por volta de 100°C<sup>[91]</sup>.

### 3.6.3 Pirólise da lignina

A pirólise da lignina tem sido estudada extensivamente. A natureza aromática da lignina é comprovada pelos produtos de sua pirólise; o guaiacol é o principal produto obtido da pirólise de coníferas. O guaiacol e pirogalol dimetil éter são obtidos da pirólise de caducas. A lignina gera maior quantidade de carvão e bio-óleo de madeira, ainda que a lignina seja três vezes mais metoxilada que a madeira<sup>[87,92-93]</sup>.

Os compostos fenólicos derivam do craqueamento das unidades fenilpropano da estrutura macromolecular. A degradação da lignina ocorre em dois estágios: o endotérmico entre 100 e 180 °C e o estágio exotérmico que ocorre acima de 400°C. A quebra da lignina acontece por extensa clivagem das ligações  $\beta$ -aril éter durante o aquecimento a temperatura a partir de 215 °C<sup>[94]</sup>.

Estudos analíticos indicam que os monômeros de guaiacil-propano estão conectados por ligações éter e C-C. Várias estruturas estão envolvidas na macromolécula de lignina; a subestrutura guaiacil-glicerol  $\beta$ -aril éter é a mais abundante ligação interfenilpropano, (40-60%); seguido de fenil (benzilfurano), (10%); diaril-propano, (5-10%); pinoresinol, (5% ou menos); bifenil, (5-10%) e difenil éter, (5%)<sup>[95-96]</sup>.

## 3.7 Produtos da pirólise de biomassa

O conjunto de reações termoquímicas que compõem o processo pirolítico gera quatro produtos, a água ácida (fase aquosa), bio-óleo (fase oleosa), resíduo sólido (carvão) e produtos gasosos. Os produtos do processo pirolítico são formados a partir do rompimento térmico das ligações mais frágeis do material ligno-celulósico. As ligações  $\beta$ -D-1,4 que ligam as cadeias de celulose originam a fase aquosa (água ácida) e parte dos gases.

### 3.7.1 Água ácida

Água ácida é a denominação dada ao vapor de água condensável originado da desidratação intramolecular dos carboidratos celulósicos. A cisão da cadeia de celulose é seguida da abertura da piranose. Este formará a fase aquosa do processo pirolítico<sup>[97]</sup>.

A fração aquosa consiste de um líquido marrom escuro contendo em média 84% de água e 16% de compostos orgânicos. A fração aquosa é rica em ácidos e compostos orgânicos oxigenados de baixo peso molecular como álcoois, aldeídos, cetonas, éteres e outros. Alguns destes compostos são encontrados na fração oleosa, devido à solubilidade de compostos orgânicos em água<sup>[98]</sup>.

Mais especificamente, a água ácida pirolítica é composta por ácidos (fórmicos, acético e butanóico), cetonas (ciclopent-2-en-1-ona, ciclopentanodi-2-ona, 3-etil-2-hidroxi; ciclopentanotri-1,2,4-ona, 3-metil-ciclohexanona); açúcares (6-hidro-alfa-D-glicopirranose); e fenóis, 2-metil fenol). Estes compostos voláteis condensam juntamente, com a água formada<sup>[99]</sup>.

### 3.7.2 Bio-óleo

O bio-óleo tem origem na decomposição termoquímica de elementos lignocelulósicos. O óleo pirolítico é o condensado oleoso da pirólise da biomassa sendo fonte de uma extensa gama de compostos químicos. O bio-óleo aproxima-se da composição elementar da biomassa que o originou. O mesmo é composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos oxigenados.

O bio-óleo é altamente oxigenado, composto por uma complexa mistura de compostos orgânicos, viscosa, instável termicamente, e suscetível ao envelhecimento (oxidação)<sup>[100]</sup>. Várias classes de compostos químicos estão presentes nesses alcatrões pirolíticos em diferentes quantidades tais como: ácidos, álcoois, compostos carbonílicos, ésteres, furanos, lactonas e fenóis em resumo<sup>[101]</sup>. A frequência de cada grupo funcional ou composto químico depende das condições em que foi feito o processo de pirólise, bem como do tipo de fonte biomássica que foi usada como matéria-prima<sup>[37]</sup>.

Estudos recentes relatam que existem oito famílias de compostos químicos em alcatrões derivados da pirólise de biomassa onde os componentes são

classificados não por propriedades químicas, mas sim por propriedades físico-químicas. As famílias de compostos químicos que compõem o bio-óleo, segundo **Garcia-Perez**<sup>[102]</sup> são:

- a. Compostos voláteis não polares
- b. Compostos voláteis polares
- c. Monolignóis
- d. Compostos polares com moderada volatilidade
- e. Açúcares
- f. Compostos extrativo-derivados
- g. Compostos não polares pesados
- h. Compostos polares pesados

Contudo, quimicamente, a classificação da composição do bio-óleo é muito mais complexa. Os óleos obtidos por pirólise de biomassa contêm muitos compostos orgânicos, bem como espécies inorgânicas. Abaixo estão, mais detalhadamente, famílias e compostos que fazem parte da composição do bio-óleo.

- Ácidos: Fórmico, acético, propanóico, hexanóico, benzóico, e outros.
- Ésteres: Metil formiato, metil propionato, butirolactona, metil *n*-butirato, velerolactona, entre outros.
- Álcoois: Metanol, etanol, prop-2-en-1-ol, isobutanol, entre outros.
- Cetonas: Acetona, 2-butanona, 2-butenona, 2-pentanona, 2-ciclopentanona, 2-hexanona, ciclo-hexanona e outros.
- Aldeídos: Formaldeído, acetaldeído, 2-butenal, pentanal, etendial, e outros.
- Fenóis: fenol, fenóis substituídos por metilas (*o*-cresol, *m*-cresol, *p*-cresol e outros).
- Alcenos: 2-metil propeno, dimetilciclopenteno,  $\alpha$ -pineno, e outros; Aromáticos: benzeno, xileno, tolueno, naftaleno, fenantreno, fluorantreno, criseno e outros.
- Nitrogenados: Amônia, metilamina, piridina, metilpiridina e outros.
- Guaiacol: 2-metoxi fenol, 4-metil guaiacol, etil guaiacol, eugenol, e outros.
- Siringol: Metil siringol, 4-etil siringol, propil siringol
- Açúcares: Levoglucosanas, Glicose, frutose, *D*-xilose, *D*-arabinose, e outros.
- Compostos Multifuncionais: Hidroxiacetaldeído, hidroxiacetona dimetil acetal, acetal, metil ciclopentenolona e outros.

Os componentes estão presentes seguindo as seguintes formas abaixo:

- i. Associados aos outros íons
- ii. Ligados a ácidos orgânicos
- iii. Vários compostos enzimáticos

Os compostos inorgânicos presentes no bio-óleo são: Ca, Si, K, Fe, Al, Na, S, P, Mg, Ni, Cr, Li, Ti, Mn, Ln, Ba, V, Cl e outros<sup>[102]</sup>.

### 3.7.3 Resíduo carbonoso

O resíduo carbonoso resultante da pirólise de biomassa, carvão, é composto de carbono elementar com algum hidrogênio ligado. Além disso, o carvão contém vários compostos inorgânicos<sup>[18]</sup>.

**Pütün e colaboradores** fizeram testes de avaliação da área de superfície, (BET), análise elementar e espectroscopia de infravermelho. A área superficial diminui com o aumento de temperatura porque, em temperatura elevada, alguns grupos funcionais são eliminados. Da mesma forma, para a análise elementar, que verifica as relações H/C, O/C, a temperaturas acima de 550 °C a razão H/C diminui drasticamente, comparada com a razão O/C, sugerindo que com o aumento de temperatura há desidrogenação e conseqüente redução da massa. A espectroscopia de infravermelho mostra que ocorrem mudanças consideráveis entre 400 °C e 700 °C na estrutura química do carvão<sup>[54]</sup>.

**Sensöz e Angin** relatam que, aumentando-se a taxa de aquecimento (10, 30 e 50 °C min<sup>-1</sup>) e aumentando a temperatura final de pirólise (400-600°C), é reduzida a quantidade de massa carbonosa<sup>[72]</sup>. O rápido aquecimento provoca uma intensa despolimerização do material sólido convertendo-o em voláteis primários, enquanto em baixas taxas de aquecimento, a desidratação da anidrocélulose é limitada e muito lenta - por ela ser mais estável<sup>[103-104]</sup>.

As quantidades de carvão decrescem com o aumento de ambas, da taxa de aquecimento e temperatura final de pirólise. Esta diminuição pode ser devida à maior decomposição primária da biomassa à altas temperaturas ou por reações secundárias do resíduo sólido<sup>[73]</sup>.

Análises espectroscópicas no infravermelho mostram que a banda mais importante do resíduo sólido é o estiramento aromático CH. Esta banda é pronunciada em torno de 3037 cm<sup>-1</sup> a 400 °C. O espectro a temperatura de 700 °C

mostrou o desaparecimento desta banda o que sugere que o carvão nessa condição é principalmente, um polímero aromático de átomos de carbono<sup>[105, 106]</sup>.

### 3.7.4 Produtos gasosos

A pirólise de celulose, hemicelulose e lignina produz complexa mistura gasosa ao longo do processo. A composição dos gases inclui CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Os outros componentes presentes são hidrogênio, etano, propano, propileno, butano e buteno<sup>[18]</sup>.

**Encinar e colaboradores**<sup>[85]</sup> investigaram a pirólise de bagaço de uva e a composição dos produtos líquidos, sólidos e gasosos. Os principais componentes encontrados na fase gasosa foram CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e pequenas quantidades de alguns hidrocarbonetos como etano e etileno. Em alguns casos, compostos oxigenados com curtos tempos de retenção foram detectados. Os oxigenados não necessariamente, provém do bagaço, mas do ar adsorvido no resíduo<sup>[86,107]</sup>.

## 3.8 Aplicações dos produtos da pirólise

### 3.8.1 Aplicações do bio-óleo

O bio-óleo produzido por pirólise da biomassa pode ter as seguintes aplicações industriais<sup>[18]</sup>.

- Como combustível;
- Na produção de insumos químicos e resinas;
- Como fumaça líquida;
- Na produção de anidro-açúcares como a levoglucosana;
- Como “binder” em paletização e briquetagem de resíduos de materiais orgânicos;
- Como conservante de madeira
- Como mistura com óleo diesel em motores a diesel;
- Na fabricação de adesivos;
- Diretamente, como combustível em motores movidos a diesel.

Apesar de o óleo pirolítico possuir boas propriedades energéticas, não pode ser utilizado diretamente, como combustível sem tratamento prévio. O bio-óleo cru tem algumas propriedades desvantajosas como: alta polaridade, viscosidade, e é



muito corrosivo e, termicamente instável. Além disso, existem dois pontos que se deve evidenciar com relação ao bio-óleo cru de pirólise; primeiro é a grande quantidade de oxigenados que ficam na ordem de 40-50% em peso; segundo é a significativa quantidade de água que constitui o bio-óleo, em torno de 20-50% em peso<sup>[108,109]</sup>. Devido a estas propriedades, tem sido inviável o uso direto do bio-óleo, como combustível convencional, exceto, como combustível de caldeiras ou turbinas.

Como em muitos casos, o bio-óleo precisa ser melhorado. Um dos métodos de melhoramento é a conversão catalítica; com esse processo elimina-se a água, e convertem-se compostos orgânicos oxigenados em hidrocarbonetos semelhantes aos encontrados no petróleo.

No passado, a utilização de óleo pirolítico de biomassa foi focada quase que totalmente na produção de combustíveis; no futuro a produção de bio-óleo enfatizará a geração de produtos de mais alto valor agregado<sup>[110]</sup>. Devido à presença de uma larga variedade de compostos químicos, o isolamento de muitos constituintes do óleo não é possível. O refino do bio-óleo possibilita a extração de compostos fenólicos que são abundantes neste. A separação e purificação de alguns compostos fenólicos pode constituir base de matéria-prima química de alto valor comercial<sup>[111]</sup>.

Alguns derivados fenólicos possuem atividades herbicidas<sup>[112]</sup>, germicidas e e caso dos cresóis propriedades antisepticas<sup>[113-114]</sup>. Os fenóis também podem ser usados em substituição aos taninos no curtimento do couro<sup>[115]</sup>, como secante<sup>[116]</sup>, material isolante térmico<sup>[117]</sup> e aditivos alimentares<sup>[118]</sup>. Exemplos de fenóis puros que são usados nas indústrias química, alimentícia, e farmacêutica são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Aplicação de alguns fenóis.

Compostos	Aplicação	Referências
catecol	Antiséptico, fotografia, secante, eletrorevestimento, antioxidante, tintas especiais.	[119]
guaiacol	Aroma doce, aroma amargo, flavorizante de cigarro, fragância e flavorizante em fármacos.	[119-120]
4-metil guaiacol	Aroma de cigarro, uso em alimentos (doces e defumandos)	[120]
4-etilguaiacol	Flavorizante de soja, uso em bebidas não alcoólicas, sorvetes, gelatinas,	[120]
Siringol	Aromatizante em madeira, remédios e usado em alimentos, fármaco (atividade anti-dermatite)	[120]

### 3.8.2 Aplicações do resíduo sólido

O carvão pirolítico pode ser utilizado em vários processos industriais e em usos como os descritos a seguir<sup>[121]</sup>:

- Como combustível sólido em caldeira.
- Como adsorvente industrial (carvão ativado).
- Como matéria-prima para nanotubos.
- Na gaseificação, para obtenção gás rico em hidrogênio.

### 3.8.3 Aplicações da fração gasosa

Os gases pirolíticos contêm uma mistura gasosa de médio poder calorífico podendo ser usados como combustível industrial. Outra possibilidade é a aplicação da mistura gasosa como gás de síntese (biosyngas), importante insumo industrial para síntese de combustíveis em geral<sup>[18]</sup>.

## 4. Materiais e métodos

Os experimentos foram desenvolvidos partindo-se da pirólise lenta a baixa temperatura, em leito fixo, utilizando-se como substrato o bagaço de laranja peletizado, resíduo sólido da extração de suco de laranja, cedido por uma empresa conveniada. Os experimentos foram divididos em duas etapas. Na primeira foi estipulada a metodologia para obtenção dos produtos da pirólise, incluindo-se aí cominuição, seleção, secagem, estocagem, estabelecimento dos parâmetros da pirólise (temperatura final, taxa de aquecimento, tempo de permanência, fluxo de gás inerte e tamanho da partícula) - para máxima obtenção de bio-óleo.

A segunda etapa constitui-se em caracterizar as frações produzidas pelo processo pirolítico nas condições otimizadas, consistindo em análises dos produtos sólidos (carvão), líquidos (fração aquosa e bio-óleo). O procedimento experimental no trabalho de processo e caracterização é mostrado na Figura 14.

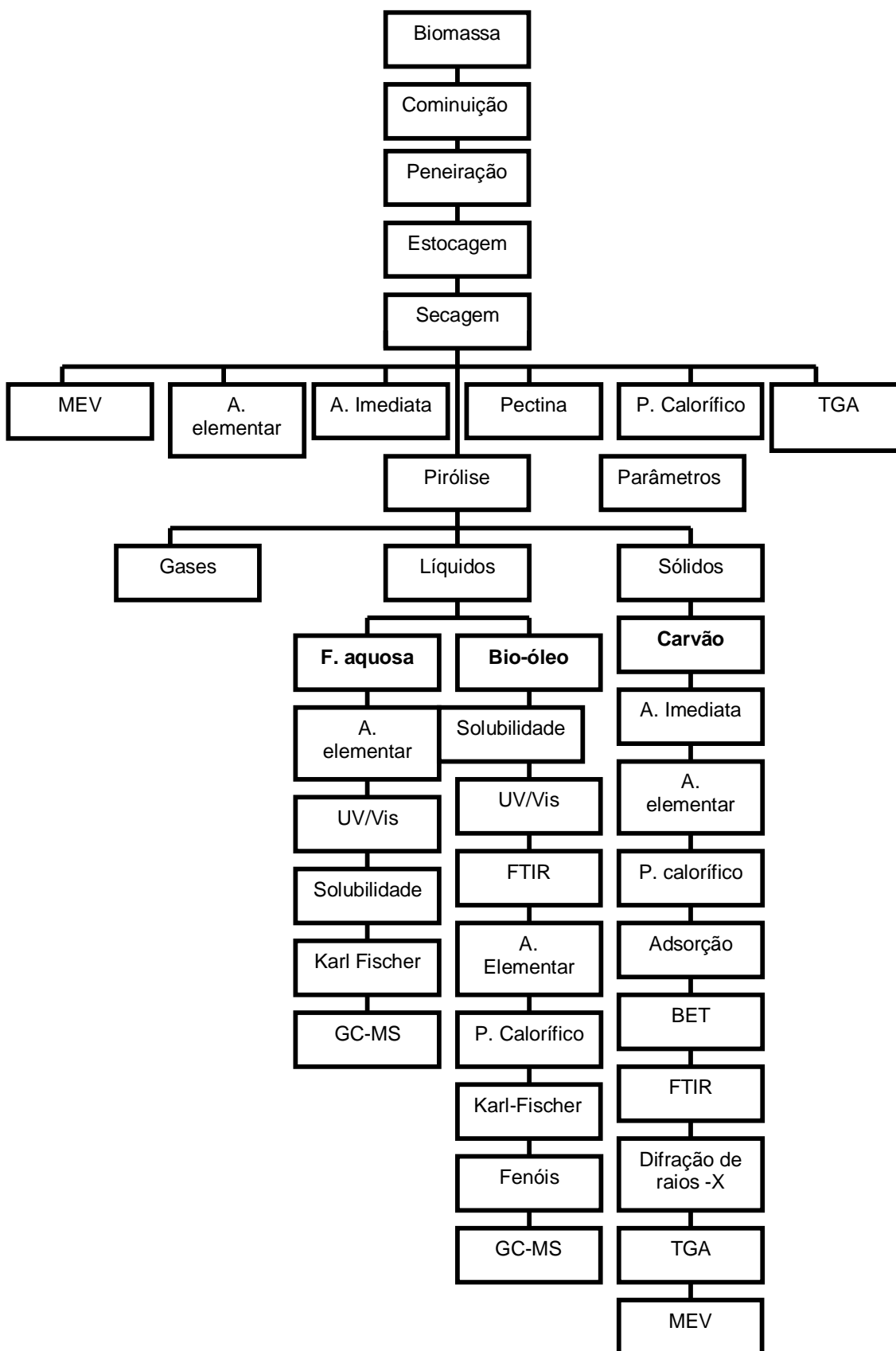


Figura 14 - Fluxograma dos testes envolvendo biomassa e produtos da pirólise e leito fixo de bagaço de laranja peletizado.

## 4.1 Processo

O desenvolvimento do processo de pirólise foi antecedido pelo conveniente arquivamento das embalagens e lacres que acompanham as amostras de bagaço de laranja, fornecidas pela fábrica conveniada.

### 4.1.1 Amostra

O bagaço de laranja peletizado foi escolhido, entre outros motivos importantes, em consequência do grande volume produzido no país, desse resíduo agroindustrial, proveniente da produção do suco de laranja concentrado. A biomassa de trabalho recebida passou pelo tratamento de cominuição, seleção dimensional e secagem antes do processo de pirólise em leito fixo.

### 4.1.2 Equipamentos de laboratório

Inicialmente a biomassa foi cominuída em moinho analítico Romer Labs® ([www.romerlabs.com](http://www.romerlabs.com)); para a separação, empregou-se um conjunto de peneiras, com auxílio de um agitador, tipo magnético, série 8708 ([www.bertel.com.br](http://www.bertel.com.br)). A secagem conduziu-se pelo uso de uma estufa Biomatic e balança semi-analítica Marte modelo AI 500.

Os experimentos de pirólise em leito fixo foram realizados com uso de um forno elétrico MAITEC, bipartido, tubular FT – 1200/BI, aquecido por resistência interna, para temperatura máxima de 1200°C; microprocessado, permite programação, utilizando um termopar do tipo S para controle de temperatura. Junto ao forno adaptou-se um sistema para ajustar a inclinação do forno entre 15° a 45°, de modo a facilitar a coleta das frações líquidas (fase aquosa e bio-óleo).

### 4.1.3 Classificação granulométrica

Selecionou-se a matéria-prima cominuída de bagaço de laranja por meio de peneiras com diâmetros de abertura das malhas nos intervalos ( $dp > 2$  mm), ( $2 < dp < 1,68$  mm), ( $1,68 < dp < 0,84$  mm), ( $0,84 < dp < 0,300$  mm), ( $0,300 < dp < 0,180$  mm) e ( $0,180 < dp < 0,045$  mm) respectivamente, onde dp entende-se como diâmetro da partícula.

Partiu-se de uma massa inicial de 100 gramas de amostra de bagaço de laranja peletizado, cominuída, para classificação granulométrica. Após 3 horas de agitação obteve-se a relação de tamanho de partículas entre a massa inicial de bagaço de laranja e a depositada nas peneiras.

#### **4.1.4 Secagem da amostra**

A secagem prévia da amostra de biomassa é necessária para retirar a umidade natural. O bagaço de laranja peletizado, cominuído e classificado, foi seco em estufa a 110 °C, até peso constante. No processo de pirólise, em leito fixo, ocorre a formação de grande quantidade de água, parte da qual faz parte da composição bio-óleo.

#### **4.1.5 Sistema de pirólise em leito fixo**

O sistema de pirólise em leito fixo é composto do medidor de gás de arraste, reator, suporte de amostras, forno, sistema de coleta e sistema de refrigeração. A amostra de biomassa de bagaço de laranja, colocada na quantidade exata de 30 gramas, no suporte de amostras, de alumínio (navícula ou barqueta) foi introduzida dentro do reator de vidro borossilicato de 500 milímetros de comprimento, 30 milímetros de diâmetro e 15 milímetros de diâmetro de saída. O reator foi colocado no forno bipartido; à saída do reator foi conectado um condensador de Leibig resfriado com água gelada. A coleta das frações de pirólise (fração aquosa e bio-óleo) foi feita com coletor do tipo *cow receiver* ('*vaquinha*'). A coleta em batelada das frações líquidas, por outro lado, foi feita com coletor específico do tipo "dedo frio". O esquema experimental do processo de pirólise em leito fixo é mostrado na Figura 15.

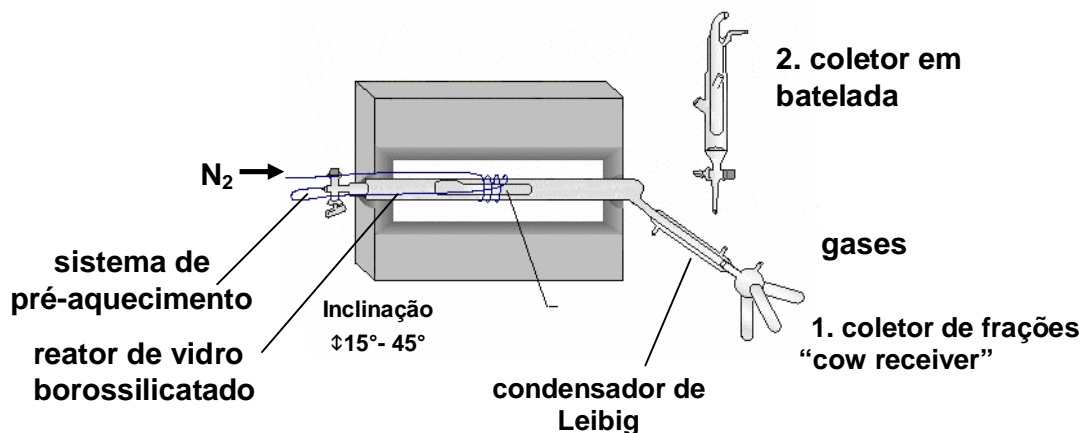


Figura 15 - Desenho representando o esquema de pirólise em leito fixo

#### 4.1.6 Sistema de coleta

Os sistemas de coleta dos produtos líquidos é constituído por dois coletores distintos, dispostos um por vez na saída do reator, no sentido oposto à entrada do gás de arraste. Os dois coletores são: o coletor em frações, ou seja, coletor do tipo "cow receiver" e em batelada tipo "dedo frio" Figura 15 e 16.

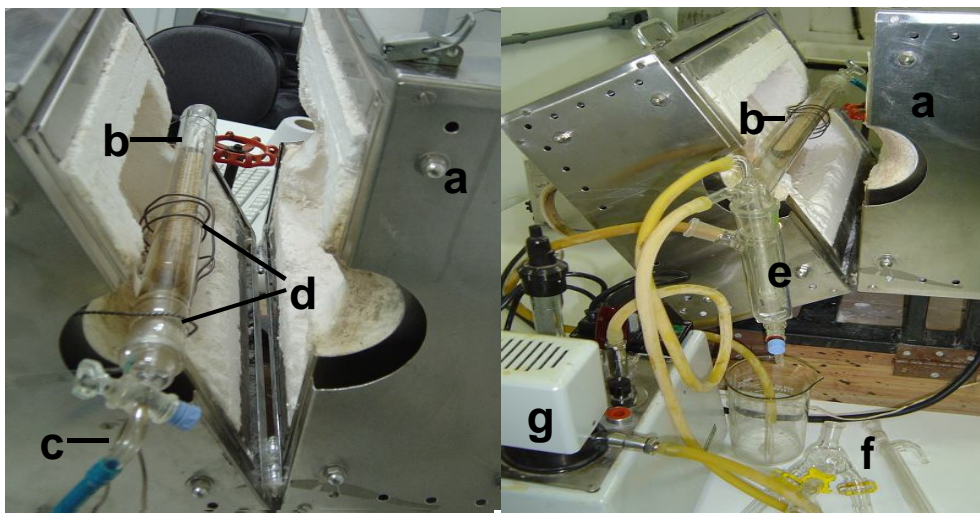


Figura 16 - Vistas do sistema de pirólise lenta proposto: a. Forno; b. Reator e barqueta; c. Entrada de  $N_2$ ; d. Tubo de aço inoxidável (pré-aquecimento); e. Coletor em batelada; f. Coletor de frações; g. Bomba circulatória de água.

#### 4.1.7 Avaliação das variáveis de processo

Como relatado na literatura, as variáveis térmicas de processo (temperatura final, taxa de aquecimento, tempo de residência), vazão de gás inerte, e tamanho da partícula influenciam no rendimento do processo pirolítico. Nos pirogramas propostos para a pirólise lenta do bagaço de laranja variou-se a temperatura final, taxa de aquecimento, tempo de residência, juntamente com a granulometria, mantendo-se constante a vazão de gás de arraste. Empregou-se o sistema de coleta do tipo “cow receiver” nos experimentos iniciais para avaliar as variáveis de interesse e relacioná-las com o rendimento dos produtos da pirólise em leito fixo.

No início, variaram-se as taxas de aquecimento entre  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  a  $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , em triplicatas, usando-se rampas de aquecimento com o tempo de permanência de 10 minutos em cada etapa, a fim de otimizar a obtenção das frações líquidas. Foi determinado o máximo de bio-óleo produzido sob variação da taxa de aquecimento, tempo de permanência interno de 10 minutos e temperaturas finais de  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $450^{\circ}\text{C}$ . A Figura 17 representa o esquema de um programa térmico com as temperaturas finais (eixo das ordenadas), taxa de aquecimento “rp” (ângulo de inclinação da reta, tangente); tempo de permanência “pe”.

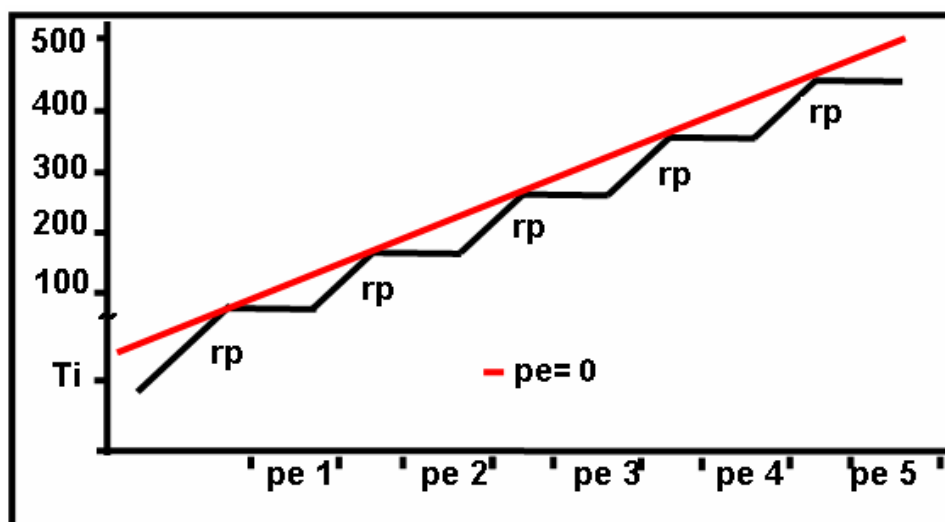


Figura 17 - Programa térmico do processo de pirólise e os parâmetros.



O tamanho das partículas foi considerado em cada experimento utilizaram-se partículas com tamanhos ( $2 < dp < 1,68\text{mm}$ ), ( $1,68 < dp < 0,84\text{mm}$ ), ( $0,84 < dp < 0,300\text{mm}$ ), ( $0,300 < dp < 0,180\text{mm}$ ), ( $0,180 < dp < 0,045\text{mm}$ ) sob temperatura final de  $450^{\circ}\text{C}$  e fluxo de gás inerte de  $1\text{L min}^{-1}$ . Determinada a programação onde se obteve o maior rendimento de bio-óleo, partiu-se para identificação e avaliação dos compostos dos produtos líquidos e produtos sólidos.

## 4.2 Caracterização dos Produtos

Após avaliar as variáveis de processo em que se obtém o maior rendimento de bio-óleo, fez-se a caracterização e identificação dos produtos da pirólise - fração aquosa, bio-óleo e resíduo sólido.

Caracterizou-se a fração aquosa com testes de solubilidade, teor de água, análise elementar, identificação de compostos por cromatografia a gás com detector de massas (CG-EM).

Para a caracterização e identificação dos compostos do bio-óleo foram feitos testes de solubilidade, teores de água, análise elementar, análises espectroscópicas de infravermelho (FTIR), e ultravioleta e visível (UV/Vis). Para identificação dos compostos presentes no bio-óleo usou-se a CG-EM. A determinação do poder calorífico superior do bio-óleo foi realizada por calorimetria. Fenóis totais foram determinados por separação da fração de interesse e quantificação por espectroscopia de UV/Vis.

O carvão foi caracterizado por análise imediata para (determinação de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas), capacidade adsortiva de adsorção de ácido acético (isotermas de Langmuir e Freundlich), iodo (microporosidade), azul de metileno (mesoporosidade) e fenazona (macroporosidade) e corantes industriais. Avaliou-se a estrutura do resíduo sólido por microscopia eletrônica de varredura, (MEV), área superficial (BET), espectroscopia de infravermelho (FTIR), e difração de raios-X.

#### 4.2.1 Reagentes

Para a separação das frações dos constituintes da biomassa utilizou-se extração com hidróxido de sódio 1 Mol L<sup>-1</sup> e ácido clorídrico 1 Mol L<sup>-1</sup>, grau p.a. ([www.vetecquimica.com.br](http://www.vetecquimica.com.br)).

Para os testes de solubilidade do bio-óleo empregaram-se os solventes etanol acetona, éter etílico, clorofórmio e hexano grau p.a. sílica gel cromatográfica 60G. ([www.vetecquimica.com.br](http://www.vetecquimica.com.br)).

Para as análises de UV/Vis empregou-se etanol anidro Vetec ([www.vetecquimica.com.br](http://www.vetecquimica.com.br)); o pH foi regulado com soluções 1 Mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, Vetec p.a. ([www.vetecquimica.com.br](http://www.vetecquimica.com.br)) respectivamente.

Nos testes de adsorção foram usados reagentes carvão ativado, iodo, ácido clorídrico, tiosulfato de sódio, ácido acético p.a. da marca Synth ([www.synth.com.br](http://www.synth.com.br)).

#### 4.2.2 Análises espectroscópicas

Submeteram-se as alíquotas das amostras líquidas diluídas em solvente adequado, a varreduras na faixa espectral entre 200-800 nm, em várias concentrações e pH 5, 7 e 9. As amostras foram acondicionadas em suportes de quartzo, visto que o vidro e plástico absorvem a radiação ultravioleta.

As análises de infravermelho das amostras de resíduo carbonoso e de bio-óleo foram conduzidas pelo método de pastilha de KBr, em espectrofotômetro de infravermelho modelo Bruker tensor 27 ([www.brukeroptics.com](http://www.brukeroptics.com)) na faixa espectral de 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Nitrogênio foi utilizado como gás de purga, para eliminar a interferência de vapor de água e gás carbônico atmosféricos.

Para a técnica por difração de raios-X em pó, do resíduo carbonoso, utilizou-se um difratômetro de raios-x Bruker D8 Advanced ([www.brukeroptics.com](http://www.brukeroptics.com)) com tubo de cobre, nas condições operacionais de 30 kV e 30 mA sendo o ângulo de difração (2 $\theta$ ) com varredura de 2 a 80 °, em intervalos de 0,2 ° e tempo de intervalo 5 s.

### 4.2.3 Análise elementar<sup>[122]</sup>

A análise elementar forneceu os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio (por diferença) dos materiais investigados; foram determinadas as porcentagens totais de CNHS, em duplicatas, nas amostras de biomassa, carvão, fração aquosa e bio-óleo. Os equipamentos utilizados para tanto foram o analisador elementar Perkin-Elmer CNH 2400 e um equipamento de espectrometria de emissão em plasma induzido ICP-AES Spectro Cirrus CCD.

### 4.2.4 Análise imediata

A análise química imediata oferece as frações, em peso, de qualquer combustível sólido. Submeteram-se amostras, em triplicata, de bagaço de laranja cominuído e carvões a determinação de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo. Os teores de voláteis, cinzas e carbono fixo foram determinados em uma mufla Heraeus; os teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo, seguindo as normas ABNT da Tabela 3.

Tabela 3 - Normas utilizadas para determinação dos respectivos parâmetros.

Norma utilizada (ABNT)	Parâmetro medido
NBR8290	Voláteis
NBR8289	Cinzas
NBR8299	Carbono fixo
NBR8293	Umidade

### 4.2.5 Poder calorífico superior (HHV)<sup>[123]</sup>

Mediu-se o poder calorífico superior da biomassa, do bio-óleo e do resíduo sólido para verificar sua adequação à categoria de combustíveis. Para tanto utilizou-se calorímetro VEB Vereinigte Babelsberger (ex-República Democrática Alemã), em que a combustão dos materiais foi feita em presença de O<sub>2</sub> e pressão de 20 a 30 atm. Como padrão, para determinação da capacidade calorífica foi usado ácido benzóico p.a.Reagen (valor tabelado: 6315,1 cal g<sup>-1</sup>).

#### 4.2.6 Karl-Fischer<sup>[124]</sup>

As determinações da quantidade de água no bio-óleo foi feita segundo a ASTM D 4377. Submeteu-se o bio-óleo ao método coulombimétrico de titulação de Karl-Fischer, em triplicata, utilizando-se como titulante: reagente Hydranol<sup>®</sup> composite 5 (Ridel de Häen) ([www.metrohm.com](http://www.metrohm.com)).

#### 4.2.7 Determinação de fenóis

Determinou-se a quantidade de fenóis totais contidos em uma amostra de bio-óleo de pirólise de bagaço de laranja em leito fixo em duas etapas; na primeira etapa a amostra oleosa dissolvida em clorofórmio (10% m/v). Foi passada em uma coluna cromatográfica recheada com sílica gel 60-G e ativada com uma mistura de *n*-hexano/tolueno (96:4) a seguir foram feitas sucessivas extrações com misturas de solventes diferentes polaridades, obtendo-se os compostos fenólicos como mostrado na Figura 18<sup>[125]</sup>.

A segunda etapa constitui-se na determinação da quantidade de fenóis totais seguindo o método colorimétrico com 4-aminoantipina<sup>[126]</sup>. A Figura 18 mostra o esquema de separação e determinação dos fenóis orto-meta substituídos do bio-óleo de pirólise em leito fixo de bagaço de laranja peletizado.

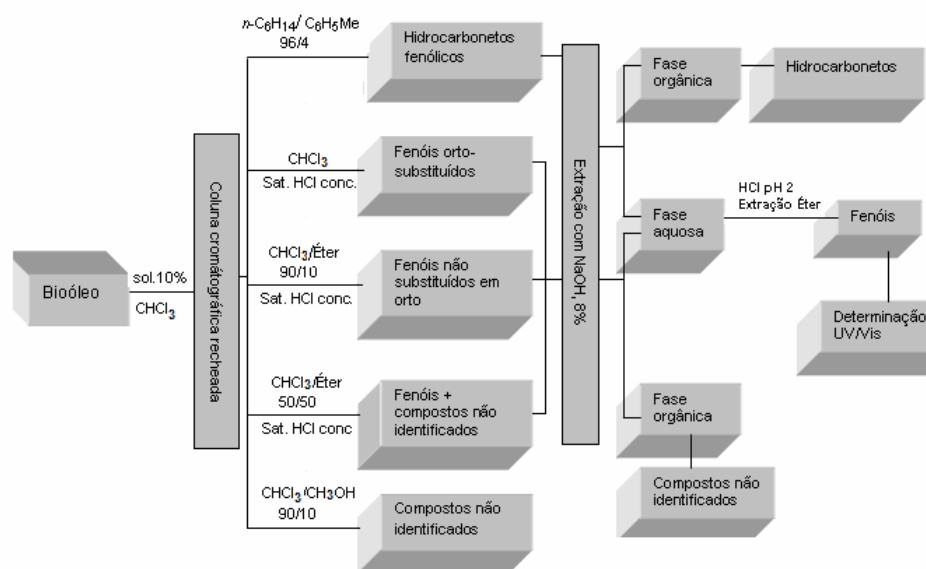


Figura 18 - Esquema de separação e determinação de fenóis totais por espectrofotometria.

#### 4.2.8 Testes de adsorção

Foram conduzidos testes de adsorção de ácido acético, azul de metileno, fenazona, e corantes industriais sobre o resíduo sólido comparados com carvão ativado comercial. Os testes de corantes industriais por não existirem referências sobre o assunto foram submetidos às mesmas condições que o teste de mesoporisidade de azul de metileno.

##### 4.2.8.1 Teste de adsorção de ácido acético

Todos os testes de adsorção foram feitos por imersão da amostra (resíduo sólido e carvão ativo comercial) com granulometria de  $0,84 < dp < 0,300$  mm. Para o teste de adsorção de ácido acético prepararam-se 6 soluções de ácido acético ([www.merck-chemicals.com.br](http://www.merck-chemicals.com.br)), a 1,00; 0,80; 0,50; 0,25; 0,10; e 0,05 mol L<sup>-1</sup> de ácido acético. Adicionou-se a cada solução ácida, 1,00 g de amostra adsorvente seca. Aguardou-se a adsorção durante 45 min, agitação periódica. Deixou-se decantar e filtrou-se em filtro qualitativo de 14 micras. Titularam-se 20,0 mL de cada solução ácida com hidróxido de sódio 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Para construir isotermas de Langmuir e Freundlich foram utilizadas as massas de ácido acético adsorvidas e de carvão e as concentrações no equilíbrio do ácido.

A isoterma de Langmuir descrita na sua forma não linear é  $q_e = K_l Q_m C_{eq} / (1 + K_l C_{eq})$  onde  $q_e$  a razão (x/m) entre a massa do adsorvato (x) pela massa do adsorvente (m);  $K_l$  é a constante de adsorção de Langmuir;  $Q_m$  é a capacidade de máxima adsorção dada em (mg g<sup>-1</sup>) da camada monomolecular e  $C_{eq}$  concentração no equilíbrio. A equação anterior pode ser escrita na sua forma linearizada como  $C_{eq} / q_e = 1 / Q_m K_l + C_{eq} / Q_m$ . Aplicando o conceito dos mínimos quadrados onde os valores são plotados em uma reta  $y = ax + b$  e onde  $y$  é a variável dependente,  $x$ , a variável independente, “a” o coeficiente angular e “b” o coeficiente linear, pode-se fazer a seguinte relação com a extensão matemática de Langmuir onde  $1 / Q_m K_l =$  “a” coeficiente angular e  $1 / (Q_m K_l) =$  “b” coeficiente linear<sup>[127]</sup>.

A isoterma de Freundlich, na sua forma não linear, é definida como:  $q_e = K_f C_{eq}^{1/n}$  onde  $q_e$  tem o mesmo significado da equação de Langmuir é a razão

(x/m) entre a massa do adsorvato (x) pela massa do adsorvente (m);  $K_f$ , é a constante de adsorção de Freundlich;  $C_{eq}$ , concentração no equilíbrio; e  $n$ , é uma constante que é dependente do adsorvente, e da temperatura, e define o tipo de adsorção. Se o valor de  $n$  é maior que 1, a adsorção é química, e se  $n$  for menor que 1, a adsorção é física. Rearranjando a equação anterior, temos a versão linear:  $\log q_e = \log k_f + (1/n)\log C_{eq}$ . Plotando-se os valores em uma reta  $y = ax+b$  onde  $y$  é a variável dependente,  $x$ , a variável independente; “a” o coeficiente angular e “b” o coeficiente linear, pode-se fazer a seguinte relação com a extensão matemática de Freundlich:  $1/n = \text{coef. angular} \text{ "a"}$  da reta, assim, encontra-se o valor de “n” da mesma maneira, que é a grandeza que define o tipo de adsorção. Da mesma forma pode – se igualar o coeficiente linear “b” a  $\text{Log}(K_f)$ , e encontra-se a constante de Freundlich<sup>[128]</sup>.

#### 4.2.8.2 Teste de adsorção de iodo

Para determinar a microporosidade do resíduo carbonoso determinou-se o índice de iodo. A microporosidade está relacionada com a área específica do resíduo sólido, sendo que, quanto maior sua área específica, maior sua qualidade como adsorvente. Número de iodo é uma grandeza adimensional definida como a massa de iodo (mg) adsorvida por 1,0 g de carbono.

A técnica, segundo a norma ASTM D4607-94 consiste na adsorção de iodo presente em uma solução em uma quantidade conhecida de carvão ativo, devidamente moído na granulometria inferior a 0,045 mm (325 mesh).

Para este teste utilizou-se 1,00 g de amostra seca. Adicionou-se 10,00 mL de ácido clorídrico ([www.merck-chemicals.com.br](http://www.merck-chemicals.com.br)) 1,40 mol L<sup>-1</sup> (5% v/v), agitou-se e adicionou-se 100,00 mL de solução de iodo (Vetec) 0,10 mol L<sup>-1</sup>, agitou-se, por 30 segundos, e filtrou-se a mistura. Titulou-se 50,00 mL do filtrado com tiosulfato de sódio ([www.vetecquimica.com.br](http://www.vetecquimica.com.br)) 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Para fins comparativos fez-se o mesmo teste com carvão ativo industrial<sup>[129]</sup>.

#### 4.2.8.3 Teste de adsorção de azul de metileno

O índice de azul de metileno<sup>[130]</sup> é definido como a quantidade de azul de metileno descolorida por unidade de massa de carvão ativo.

Adicionou-se 25,0 mL de solução 25,0 mg L<sup>-1</sup> de azul de metileno a 0,5 g de amostra seca com granulometria de 0,84<dp<0,300 mm, e colocou-se a mistura em banho-maria a 70 °C, durante 15 min; a seguir, centrifugou-se a mistura em centrífuga Sigma 3K30 a 10.000 rotações min<sup>-1</sup> rpm. Fez-se a medida de absorbância, em 665 nm, com auxílio de espectrofotômetro Femto 432. Para fins comparativos, fez-se o mesmo teste utilizando-se carvão ativo industrial. Comparou-se a absorbância obtida para a amostra com a absorbância obtida com o a de um branco, cuja absorbância foi obtida seguindo os mesmos passos do teste, porém sem amostra.

#### 4.2.8.4 Teste de adsorção de fenazona

O índice de fenazona refere-se à macroporosidade de carvões O resíduo sólido foi previamente seco a 100 °C ± 5 °C, por 5 horas. Em um erlenmeyer de rolha esmerilhada adicionou-se 50 mL de uma solução de fenazona, com concentração 0,2 mol L<sup>-1</sup>, em 0,30 g de carvão moído com granulometria inferior a 0,045mm, a mistura permaneceu em contato por 30 minutos. Filtrou-se em papel fitro qualitativo de 14 micras a suspensão, desprezando os primeiros 15 mL do filtrado e recolhendo os 25 mL restantes em erlenmeyer com rolha esmerilhada; a esse volume adicionou-se 2 g de acetato de sódio, e 30 mL de solução de iodo 0,1 mol L<sup>-1</sup> e agitou-se por 20 minutos. Adicionou-se a mistura, 10 mL de clorofórmio. Titulou-se o excesso de iodo com uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tiosulfato de sódio; paralelamente, conduziu-se o ensaio com o branco. A diferença de volume, em mL, de iodo consumidos nas duas titulações representa a quantidade de iodo correspondentes à fenazona adsorvida no carvão. Cada mL de iodo 0,10 mol L<sup>-1</sup>, são equivalentes a 9,41 mg de fenazona<sup>[131]</sup>.

#### 4.2.8.5 Teste de adsorção de corantes industriais

Mediu-se a capacidade de adsorção dos corantes industriais Amarelo de erionyl 2G (CAS 6372-96-9), Marinho de Terasil, (Disperse Blue 79, CAS 73299-48-6) e azul de remazol reativo (Remazol Brilliant Blue R, CAS 95145-50-9). Os corantes foram cedidos por uma empresa conveniada do Estado do RS.

Colocou-se 0,5 g de amostra de granulometria entre  $0,84 < dp < 0,300$  mm, em soluções contendo  $80,0 \text{ mg L}^{-1}$  de amarelo erionyl 2G,  $80 \text{ mg L}^{-1}$  de marinho de terasil dispersivo e  $80 \text{ mg L}^{-1}$  de azul de remazol reativo. Aguardou-se a adsorção ocorrer em banho-maria a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 60 minutos. A Figura 19 mostra as estruturas dos corantes utilizados<sup>[132]</sup>.

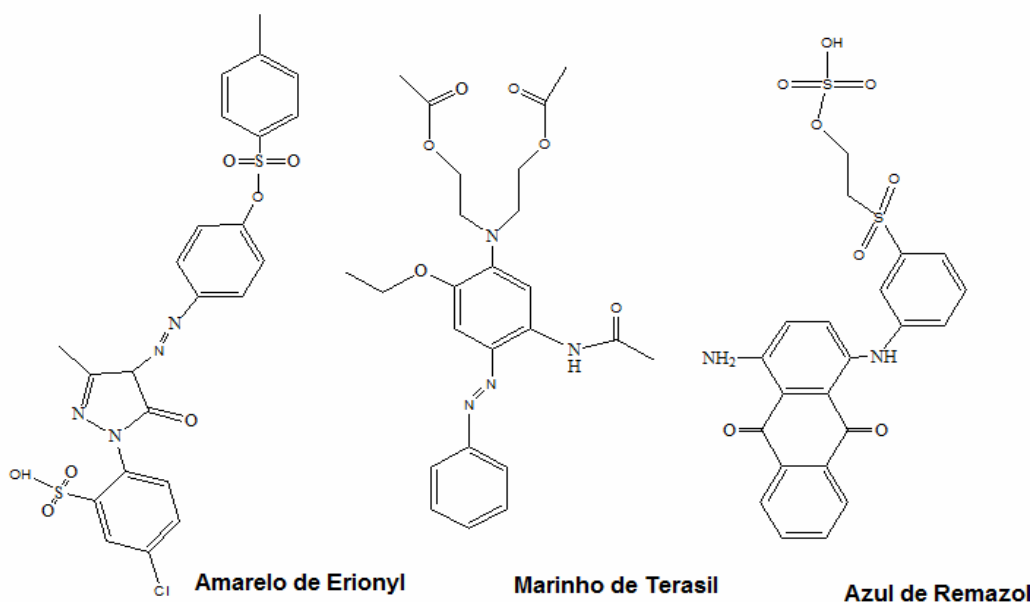


Figura 19 - Estruturas dos corantes industriais usados nos testes de adsorção

#### 4.2.9 Microscopia eletrônica de varredura

O resíduo sólido foi submetido à metalização com ouro sob vácuo durante 30 s. A microscopia da biomassa e do resíduo carbonoso foi realizada em microscópio



eletrônico Thermo Noran Jeol JSM-6360, com ampliação de 1000 e 3500 vezes. Foi possível identificar tipos de irregularidades, tamanhos de poros do produto sólido e observar as alterações sofrida pela estrutura do bagaço de laranja submetida a aquecimento.

#### **4.2.10 Cromatografia a gás com espectrometria de massas**

Analisou-se a fração aquosa e a fração oleosa por cromatografia a gás hifenada com espectrometria de massa (GC-MS), utilizando-se as seguintes condições operacionais: derivatizante N-Metil-N-trifluoroacetamida, (MSTFA), em modo split 1:20 e volume de amostra de 0,4 uL.; empregou-se o modo de temperatura controlada de 50 °C por 2 minutos e taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> até 280°C mantendo-se esta temperatura por 2 minutos. O tempo total da análise foi de 50 min. A coluna utilizada foi uma HP 5 de 30 m.

#### **4.2.11 Isoterma BET**

Com a análise de BET objetivou-se determinar a área superficial específica, a área e o raio médio dos poros, do resíduo carbonoso, e, assim verificar se o material sólido obtido da pirólise em leito fixo apresenta propriedades adsoventes, podendo ser considerado precursor de carvão ativo. Procedeu-se a análise da área superficial por adsorção de N<sub>2</sub>, utilizando-se um aparelho volumétrico e bomba de vácuo Turbomolecular Edward. Calculou-se a área superficial específica<sup>[133]</sup>.

#### **4.2.12 Análise térmica**

Analisaram-se as amostras de biomassa e carvão de pirólise por análise termogravimétrica (TGA) com equipamento Thermal Analysis Q 600. Essa técnica pode-se verificar a estabilidade térmica dos componentes de biomassa e carvão. A plataforma *Universal V4 4A TA* foi usada para trabalhar os dados.

## 5. Resultados e discussão

Este capítulo está subdividido em duas partes principais: a primeira refere-se ao processo de pirólise, em leito fixo que consiste no tratamento da amostra (separação por tamanho e secagem), seguido da otimização das variáveis de processo para obtenção de maior rendimento dos produtos; a segunda parte trata da caracterização dos produtos líquidos (fração aquosa e bio-óleo) e do produto sólido (resíduo carbonoso).

### 5.1 Testes preliminares

#### 5.1.1 Classificação de tamanho das partículas

Pela classificação, segundo o tamanho de partículas, do bagaço de laranja cominuído utilizado no processo de pirólise, obteve-se 15,15% de partículas  $dp > 2$  mm; 21,71%, com  $2 < dp < 1,68$  mm; 36,79% com  $1,68 < dp < 0,84$  mm; 18,26% com  $0,84 < dp < 0,300$  mm; 5,16% com  $0,300 < dp < 0,180$  mm; 2,93% com  $0,180 < dp < 0,045$  mm. Tais resultados expressam a média dos dados de cinco medidas e cada medida foi conduzida em 3 horas de peneiração, sendo que para cada batelada do processo de separação, tomaram-se 100 gramas de bagaço de laranja cominuído.

#### 5.1.2 Secagem

A secagem da biomassa consistiu na etapa anterior à pirólise. A biomassa foi pesada e levada à estufa por no mínimo uma hora a  $100 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ . Para partículas  $dp > 2$  mm, o teor médio de umidade foi de 3,24%; para partículas com  $2 < dp < 1,68$  mm, o teor médio de umidade foi de 2,89%; para partículas com tamanho no intervalo de  $1,68 < dp < 0,84$  mm, o teor médio de umidade foi de 2,58%; para partículas  $0,84 < dp < 0,300$  mm, o teor médio de umidade foi de 2,79% para partículas com  $0,300 < dp < 0,180$  mm, o teor médio de umidade foi de 2,85% para partículas com  $0,045 < dp < 0,180$  mm, o teor médio de umidade foi de 2,49%. Observa-se que não existe uma relação direta entre as dimensões de partícula e o teor de umidade na faixa estudada.

### 5.1.3 Determinação das variáveis de processo

#### 5.1.3.1 Temperatura de final de pirólise

Para estimativa da temperatura final de pirólise, que leva ao maior rendimento de fração aquosa, bio-óleo, carvão e gases, estipulou-se a taxa de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , intervalos de tempo de 10 minutos entre uma temperatura final e outra, tamanho de partículas entre  $0,84 < dp < 0,300\text{ mm}$ , com vazão de gás inerte de  $1\text{ L min}^{-1}$ . O tamanho das partículas escolhido é um valor médio e o fluxo de gás inerte é padrão. As temperaturas finais foram variadas de 250 a 450  $^{\circ}\text{C}$  com intervalos de 50  $^{\circ}\text{C}$  entre uma e outra. O rendimento pirólise, em leito fixo, do bagaço de laranja peletizado, em termos de frações de pirólise, em diferentes temperaturas, é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4-Resultados dos produtos da pirólise do bagaço de laranja em diferentes temperaturas de permanência.

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	F. aquosa (%)	Bio-óleo (%)	Carvão (%)	Gases (%)
250	3,60	15,60	65,80	15,00
300	4,12	21,40	54,70	19,78
350	4,52	32,30	36,39	26,79
400	4,22	34,23	35,94	25,61
450	3,96	35,57	33,06	27,41

Nota-se a influência da temperatura final sobre o rendimento de todos os produtos da pirólise do bagaço de laranja peletizado, com exceção da fase aquosa que se mantém praticamente constante; isso se deve ao fato da formação desta fração dar-se essencialmente à temperatura abaixo de  $250^{\circ}\text{C}$ , com a decomposição da celulose e hemicelulose<sup>[89-90]</sup>. Conforme a temperatura final aumenta, cresce também a quantidade de bióleo e gases produzidos, e a quantidade de sólidos diminui. O aumento da fração oleosa (bio-óleo) está relacionado com a decomposição térmica da lignina, que acontece em duas etapas: uma endotérmica de  $100\text{-}180\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a etapa exotérmica, que ocorre até  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[91]</sup>.

Segundo *Williams et al.*<sup>[73]</sup> de acordo o aumento da temperatura final, a porcentagem de resíduo sólido diminui, enquanto as quantidades percentuais de fração líquida e gasosa aumentam na faixa entre 300 a 720 °C.

Os resultados para os produtos da pirólise, em leito fixo do bagaço de laranja peletizado expostos na Tabela 4. estão relacionados com a Figura 20.

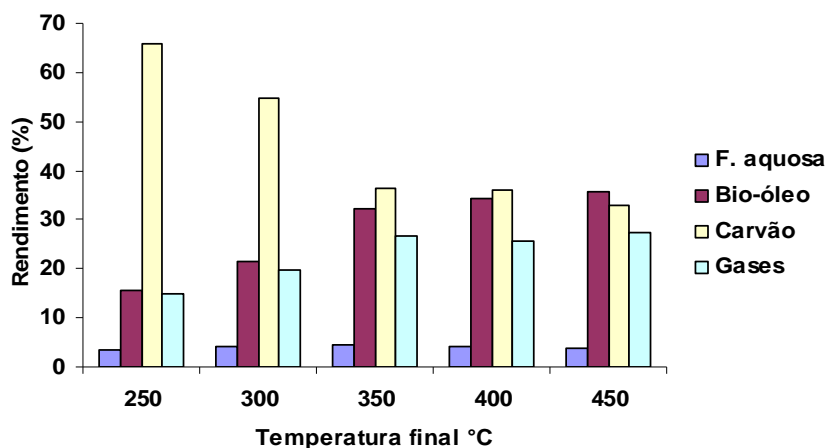


Figura 20 - Rendimento dos produtos da pirólise do bagaço de laranja com diferentes temperaturas finais.

### 5.1.3.2 Taxa de aquecimento

Variou-se a taxa de aquecimento da pirólise, em leito fixo, de bagaço de laranja peletizado segundo as programações de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 °C min<sup>-1</sup>, a fim de associar a taxa de aquecimento com os respectivos rendimentos das frações (aquosa, bio-óleo, carvão, e gases). Estipulou-se a temperatura final em 450 °C, tempo de permanência intermediários de 10 minutos, intervalo de tamanho das partículas de 0,84 < dp < 0,300 mm, com vazão gás inerte de 1 L min<sup>-1</sup>. Os rendimentos médios das frações da pirólise, em leito fixo, do bagaço de laranja peletizado, com diferentes taxas de aquecimento são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Rendimento dos produtos da pirólise em leito fixo relacionado com a taxa de aquecimento.

Taxa $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	F. aquosa (%)	Bio-óleo (%)	Carvão (%)	Gases (%)
5	2,60	34,74	38,29	24,38
10	4,14	33,38	37,32	24,68
20	4,52	35,57	36,39	23,54
30	3,29	35,30	37,38	24,05
40	3,40	35,43	38,02	23,16
50	3,51	35,50	38,66	22,33

Observa-se que os rendimentos são muito semelhantes. Da mesma forma **Sensöz et al.**<sup>[72]</sup>, **Encinar et al.**<sup>[76]</sup>, **Li et al.**<sup>[77]</sup> relatam que a taxa de aquecimento, como parâmetro no processo de pirólise, não representa um fator determinante nos rendimentos dos produtos.

Os resultados do rendimento das frações produzidas, por pirólise, em leito fixo, do bagaço de laranja segundo a taxa de aquecimento estão na Figura 21.

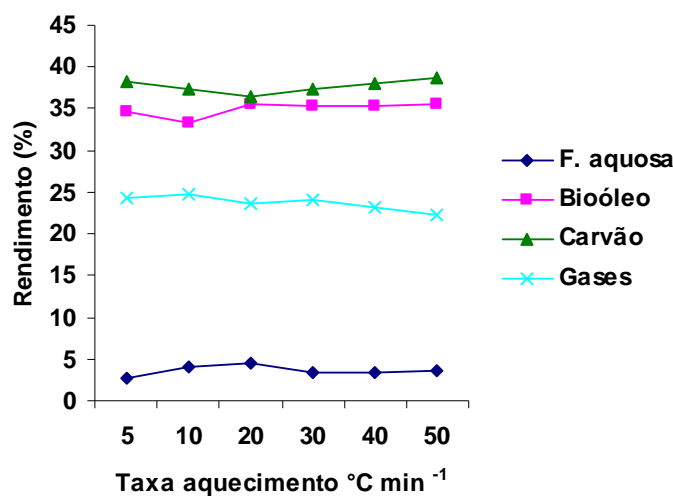


Figura 21 - Rendimento das frações de pirólise do bagaço de laranja, em leito fixo, com taxas de aquecimento de 5, 10, 20, 30, 40, 50,  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

### 5.1.3.3 Tempo de permanência e residência

Variou-se o tempo de permanência de 0, 5, 10, 15, 20 min e o tempo de residência correspondente em 20, 45, 70, 95, e 120 min, a fim de relacionar esses parâmetros com os respectivos rendimentos das frações (fração aquosa, bio-óleo, carvão, e gases). Fixou-se a temperatura final em  $450^{\circ}\text{C}$  e a taxa de aquecimento em  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , intervalo de tamanho das partículas de  $0,84 < dp < 0,300$  mm, com

vazão de gás inerte de  $1 \text{ L min}^{-1}$ . Os tempos de permanência relacionados aos rendimentos médios das frações da pirólise, em leito fixo, do bagaço de laranja pelletizado a diferentes taxas de aquecimento é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Rendimentos das frações da pirólise de bagaço de laranja, em leito fixo, relacionados com o tempo de residência e o tempo de permanência.

Tempo de residência (min)	Pe (min)	F. aquosa (%)	Bio-óleo (%)	Carvão (%)	Gases (%)
20	0	3,95	37,21	39,91	18,93
45	5	3,21	36,31	38,21	22,27
70	10	4,52	35,57	36,39	23,52
95	15	4,09	34,45	35,53	25,93
120	20	3,61	33,13	34,19	29,07

Observou-se que para tempos de permanência mais longos, houve um aumento no rendimento da fração gasosa e diminuição nas quantidades de bio-óleo e carvão. A fração aquosa manteve-se constante à temperatura final de,  $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . O rendimento de frações relacionado com os tempos de residência e os tempos internos da “rampa” de programação podem ser vistos na Figura 22

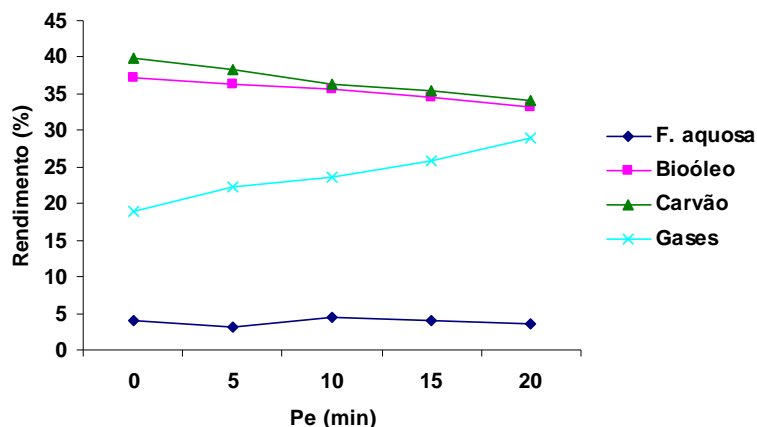


Figura 22 Rendimento das frações pirolíticas relacionadas com os tempos de permanência.

#### 5.1.3.4 Intervalo de tamanho das partículas

O efeito da variação do tamanho das partículas-  $2 < dp < 1,68$  mm;  $1,68 < dp < 0,84$  mm;  $0,84 < dp < 0,300$  mm;  $0,300 < dp < 0,180$  mm;  $0,180 < dp < 0,045$  mm sobre o rendimento das diversas frações foi investigado. Estipulou-se a taxa de aquecimento em  $20$  °C  $\text{min}^{-1}$ , tempo de permanência intermediário em 10 mim, fluxo de gás inerte de  $1$  L  $\text{min}^{-1}$  e a temperatura final em  $450$ °C. O rendimento das frações da pirólise de bagaço de laranja peletizado, em leito fixo, na Tabela 7.

Tabela 7 - Rendimentos dos produtos da pirólise, em leito fixo, de bagaço de laranja peletizado em função variação do intervalo de tamanhos de partículas.

Intervalo de tamanho (mm)	Fração aquosa (%)	Bio-óleo (%)	Carvão (%)	Gases (%)
$0,180 < dp < 0,045$	3,31	34,17	35,33	27,17
$0,300 < dp < 0,180$	3,84	34,16	33,08	28,92
$0,84 < dp < 0,300$	4,52	35,57	36,39	23,54
$1,68 < dp < 0,84$	3,64	32,80	37,03	26,55
$2 < dp < 1,68$	2,98	33,82	36,98	26,23

Os resultados dos rendimentos das frações mostrados na Tabela 7 podem ser vistos na Figura 23.

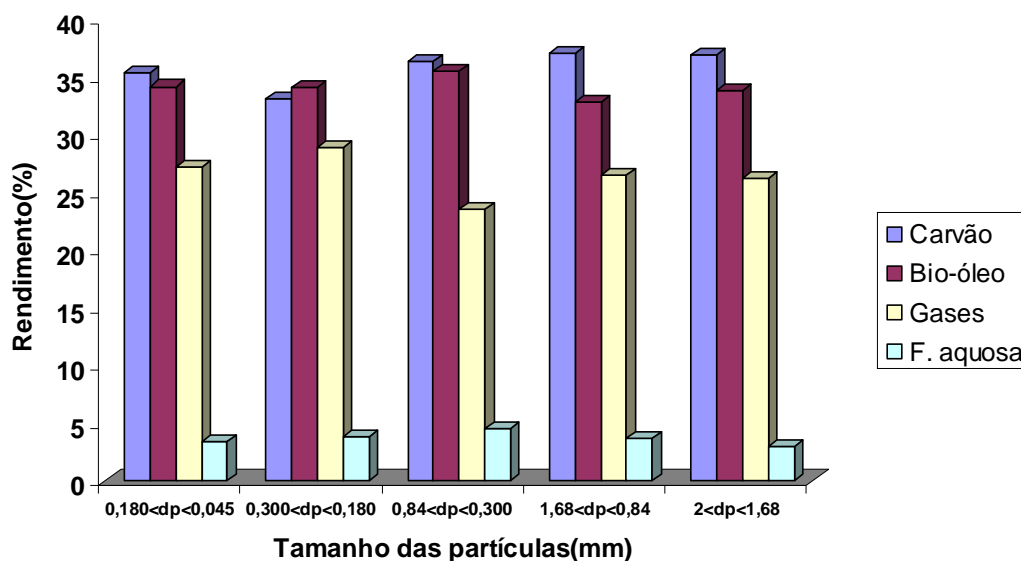


Figura 23 - Rendimentos das frações da pirólise, em leito fixo, do bagaço de laranja peletizado, a diferentes tamanhos de partículas.

## 5.2 Caracterização

### 5.2.1 Caracterização da biomassa

#### 5.2.1.1 Análise elementar da biomassa

A composição elementar do bagaço de laranja peletizado, em termos de porcentagem, de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, aproxima-se dos resultados encontrados na literatura, particularmente, no que se refere à quantidade de hidrogênio e carbono. As razões molares H/C e O/C e a fórmula empírica também se aproxima da literatura como mostra a Tabela 8.



Tabela 8 - Análise elementar, razão molar e fórmula empírica da biomassa bagaço de laranja.

	Elementos	Valores %	
Análise elementar	C	40,6	
	H	5,6	
	N	1,2	
	O <sup>a</sup>	52,4	
	S	0,10	
Razão molar	Dados experimentais	Literatura <sup>[134]</sup>	
	H/C; C/H	1,65; 0,60	1,60; 0,62
	N/C; C/N	0,02; 40,79	0,02; 35,71
	H/O; O/C	0,97; 1,02	0,80; 1,23
Fórmula empírica	CH <sub>1,65</sub> O <sub>0,97</sub> N <sub>0,02</sub>	CH <sub>1,60</sub> O <sub>0,80</sub> N <sub>0,02</sub>	

<sup>a</sup> determinado por diferença

Os resultados obtidos da razão H/C x O/C tanto para a biomassa do bagaço de laranja peletizado para quanto os resíduos de cascas de laranjas relatados na literatura, estão na faixa correspondente às biomassas em geral. A razão molar H/C do bagaço de laranja peletizado é maior que dos resíduos de cascas de laranja em 0,18 unidades. A razão molar O/C do bagaço de laranja peletizado é maior que o reportado em 0,22 unidades, como é mostrado no diagrama de van Krevelen, Figura 24.

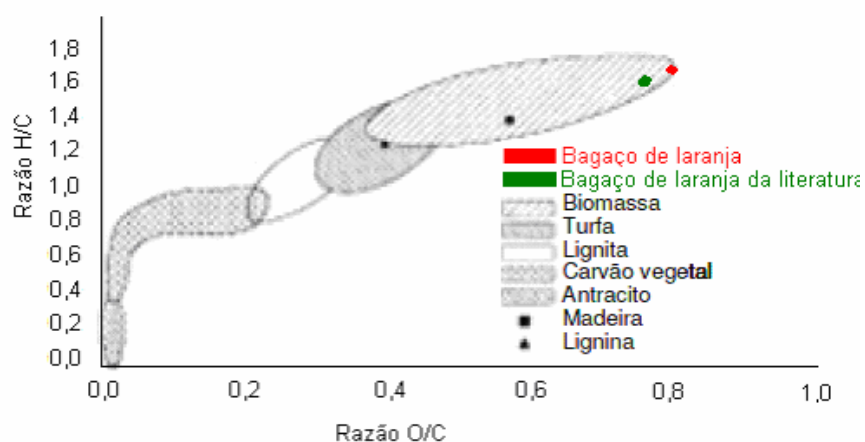


Figura 24 - Diagrama de van Krevelen para diferentes combustíveis sólidos.

O diagrama de van Krevelen mostra no eixo das ordenadas a razão molar H/C e no eixo das abscissas a razão O/C. Segundo o diagrama, quanto menor a

razão molar O/C, melhores são as propriedades térmicas dos combustíveis; assim é inviável o uso do bagaço de laranja peletizado como combustível.

#### 5.2.1.2 Análise imediata da biomassa

Foram determinados parâmetros de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo da biomassa de bagaço de laranja peletizado. Existem algumas divergências entre os resultados obtidos e os da literatura como, por exemplo, os referentes à umidade. O bagaço peletizado, tendo passado pelo processo industrial de peletização, apresenta menor teor de umidade que o relatado na literatura. Os resultados de matéria volátil e cinzas do bagaço de laranja peletizado aproximam-se dos relatados na literatura. Os resultados mais incompatíveis entre si são no que relacionados ao carbono fixo. O parâmetro de carbono fixo foi determinado por

Parâmetros	Análise imediata	
	Neste trabalho (%)	Literatura <sup>134</sup> (%)
Umidade	3,0	8,1
Matéria volátil	84,9	79,9
Cinzas	5,6	4,8
Carbono fixo	6,5	7,7

diferença dos demais (Tabela 9).

Tabela 9 - Resultados referentes aos parâmetros da análise imediata

#### 5.2.1.3 Poder calorífico da biomassa

Determinou-se, em triplicatas, o poder calorífico superior do bagaço de laranja peletizado, mediante calorimetria. Confeccionou-se uma pastilha de ácido benzóico de massa conhecida; a seguir, sobre a mesma, adicionou-se uma massa conhecida de biomassa em proporções mássicas semelhantes ao ácido benzóico<sup>123</sup> (~50%) a fim de reduzir o erro analítico.

Comparando-se o bagaço de laranja com outras biomassas e alguns combustíveis. Utilizaram-se dados da literatura como referencial como mostra a Tabela 10.

Tabela 10 - Comparativo do poder calorífico superior entre as biomassas

Amostra de biomassa	Neste trabalho MJ kg <sup>-1</sup>	Literatura MJ kg <sup>-1</sup>
Bagaço de laranja <sup>[134]</sup>	11,28	18,35
Casca de arroz <sup>[135]</sup>	-	16,72
Serragem de eucalipto <sup>[136]</sup>	-	17,32
Carvão (eucalipto) <sup>[136]</sup>	-	27,70
Carvão mineral <sup>[137]</sup>	-	32-37,00

Na Tabela 10 relaciona o poder calorífico superior do bagaço de laranja peletizado com outras biomassas e carvão mineral. Esta biomassa apresenta baixo poder calorífico superior comparado com outras biomassas.

#### 5.2.1.4 Análise termogravimétrica da biomassa

Submeteu-se o bagaço de laranja peletizado à análise termogravimétrica, a fim de verificar a estabilidade térmica. A decomposição térmica do bagaço de laranja peletizado que acontece em cinco estágios entre 25 a 500 °C. O bagaço por ser menos estável, que o carvão de bagaço de laranja (CBL) é mais suscetível a degradação térmica, decompõe-se em mais etapas. A Tabela 11 apresenta as perdas de massas e a respectiva percentagem.

Tabela 11. Perdas de massas e a respectiva percentagem.

	Temperatura (°C)	Massa (mg)	Porcentagem (%)
Bagaço de laranja	145,6	2,610	10,34
	207,6	2,233	8,847
	252,1	3,204	12,69
	333,6	5,367	21,27
	601,7	5,250	20,80

A análise termogravimétrica representada, no termograma abaixo, mostra as respectivas perdas de massas do bagaço de laranja com o aumento da temperatura esta representado na Figura 25. Os intervalos de perdas de massas estão relacionados com a Tabela 11.

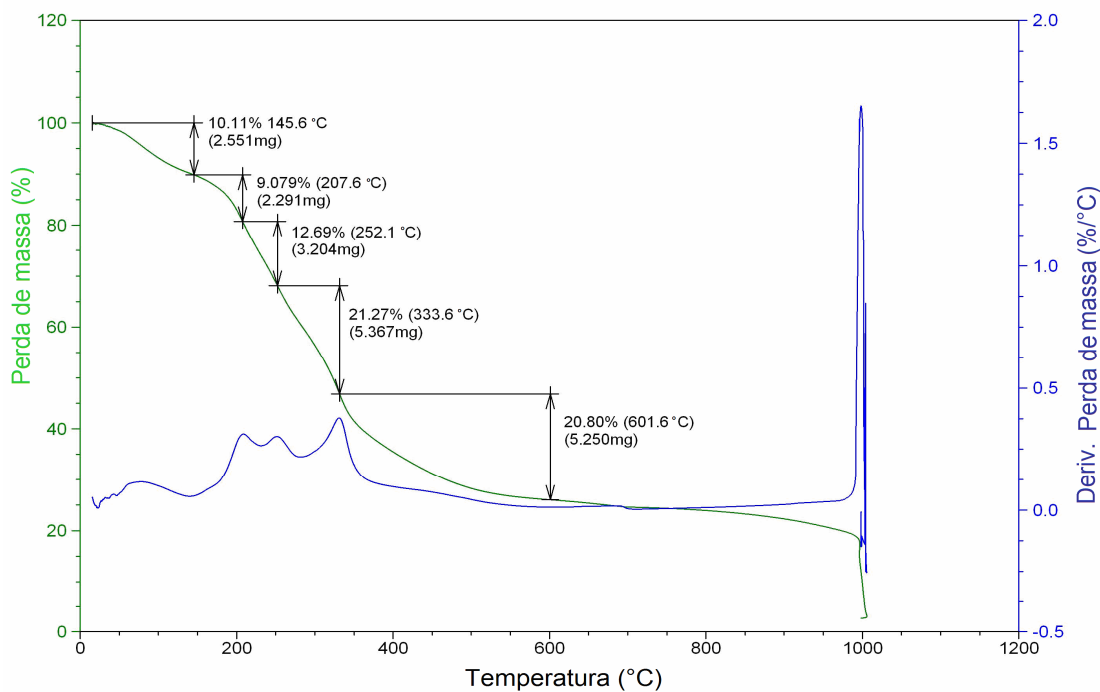


Figura 25 - Termograma do bagaço de laranja peletizado

### 5.2.1.5 Determinação da pectina

Extraiu-se e determinou-se a pectina, constituinte da biomassa do bagaço de laranja peletizado, matéria-prima de relevância econômica através de dois métodos. No primeiro utilizou-se método adaptado de extração ácida com ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , em refluxo. Após 10 minutos de extração, a suspensão foi filtrada, em papel filtro qualitativo de 14 micras. Ao filtrado adicionou-se álcool, na razão 1:3 filtrado/álcool. A pectina é insolúvel em meio alcoólico, formando um precipitado geleificado branco; feito isto, o precipitado foi seco e pesado. A Figura 26 mostram o sistema (esquerda) e o desenho (direita) do esquema de extração de pectina de maçãs adaptado ao bagaço de laranja<sup>138</sup>.

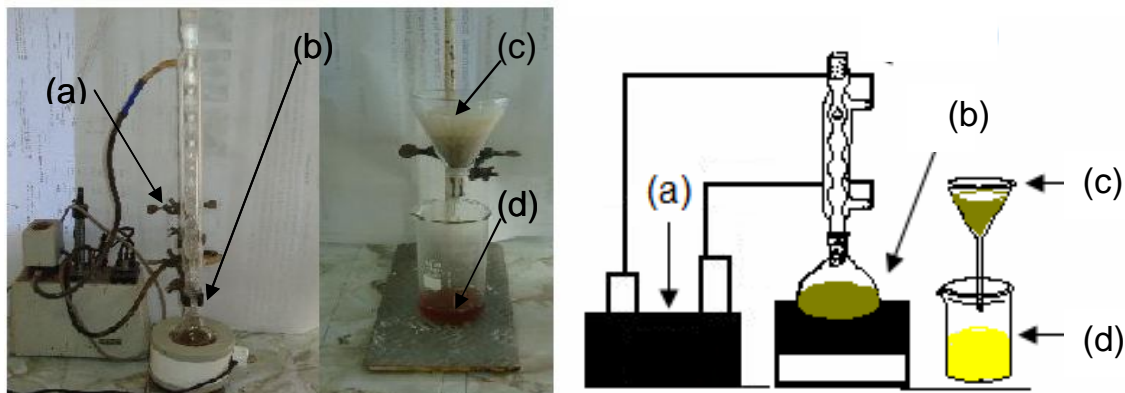


Figura 26- Esquema de extração de pectina. (a) Sistema de extração em refluxo; (b) Digestão da amostra com ácido clorídrico; (c) Funil com bagaço de laranja; (d) Filtrado do bagaço de laranja contendo a pectina solúvel.

O segundo procedimento consistiu em um método volumétrico de neutralização indireta, que mede a quantidade de pectina na forma de ácido galactuônico. Os vapores da amostra contendo  $\text{CO}_2$ , resultantes da digestão da parcial da amostra, foram “trapeados” até o tubo de ensaio e, após a digestão de duas horas em ácido clorídrico o conteúdo do tubo de ensaio, que foi titulado e comparado com o branco titulado anteriormente. A quantidade de gás carbônico produzida no tempo de 2 horas à concentração citada na referência é diretamente proporcional a de pectina na razão de 1:1. A Figura 27 mostra o sistema e o desenho (esquema) utilizados na determinação volumétrica de pectina do bagaço de laranja<sup>[139]</sup>. Os resultados médios, em triplicata, do método de extração gravimétrica e determinação volumétrica estão expressos na Tabela 12.

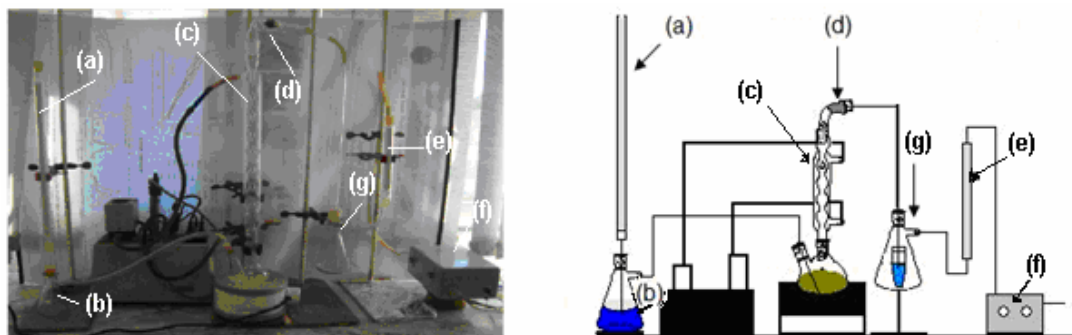


Figura 27 - Sistema de determinação de pectina. (a) coluna de 50 cm de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (b) Kitassato 100 mL contendo  $\text{NaOH}$ ; (c) sistema de digestão em refluxo; (d) secador de vapores recheado com estanho metálico (e) coluna de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de 25 cm, (f) bomba de vácuo e (g) kitassato de 500 mL.

Os resultados médios, em triplicata, comparativos entre a extração/precipitação da e da determinação por volumetria indireta da pectina são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados dos dois métodos de para determinação de pectina

Medida	Extração(%)*	Volumetria (%)*
1	8,77	9,31
2	8,91	9,71
3	8,13	8,49
Média	8,60±0,41	9,17±0,61

\*n=3

#### 5.2.1.6 Microscopia eletrônica de varredura da biomassa

A amostra de bagaço de laranja peletizado com granulometria de 0,045 <math>< dp < 0,180 </math> mm foi submetida à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 1000 x e 3500 x , a fim de observar as fibras presentes.

Observa-se, na Figura 28, a superfície irregular da biomassa cominuída e que esta apresenta fissuras provocadas pelo processo de moagem e grânulos remanescentes do processo de calagem (grãos de cal).

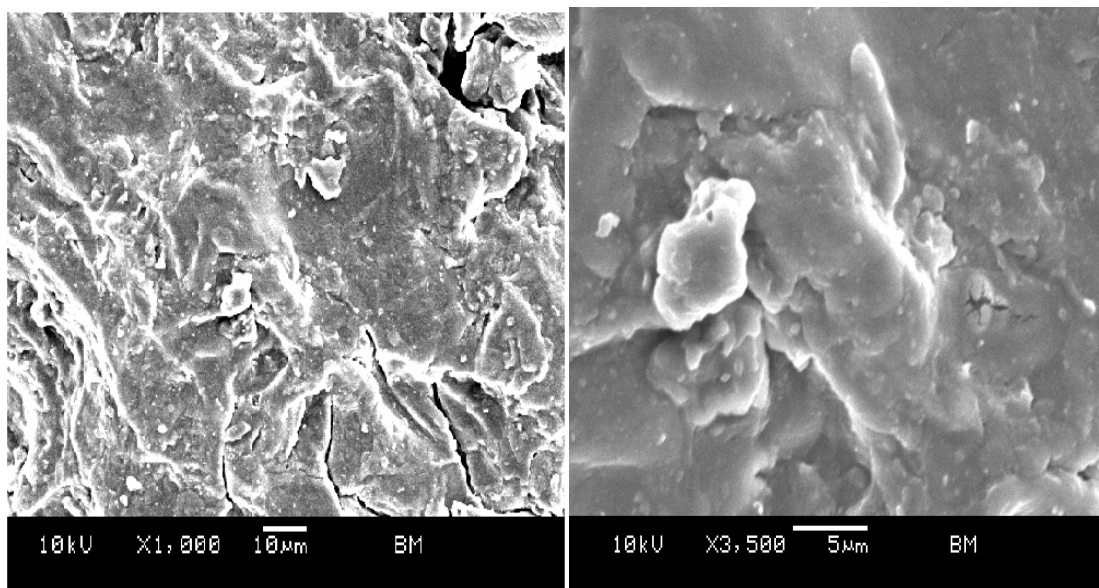


Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura da biomassa cominuída "in natura" aumento de 1000x e 3500x.

## 5.2.2 Caracterização da fase aquosa

### 5.2.2.1 Análise de UV/Visível da solução alcoólica da fase aquosa

Efetuar-se varreduras na faixa espectral UV/visível da primeira fração líquida obtida da pirólise em leito fixo do bagaço de laranja peletizado. Considerou-se o critério de concentração da solução alcoólica (250, 500, 1000 e 1500 mg L<sup>-1</sup>) e a influência do pH (5, 7 e 9) sobre o espectro e, também, se manteve o limite superior da banda espectral, arbitrário, de uma unidade de absorbância. O perfil dos espectros de UV/Vis de solução alcoólica de concentrações de 250, 500, 1000, e 1500 mg L<sup>-1</sup> de fase aquosa em pH 7 é mostrado na Figura 28.

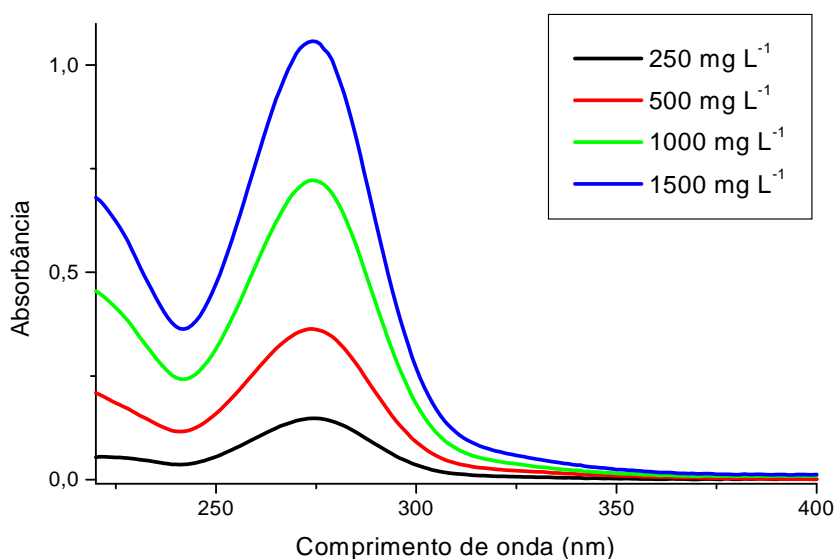


Figura 29 - Espectro UV/Vis de solução alcoólica nas concentrações de 250, 500, 1000, e 1500 mg L<sup>-1</sup> de fase aquosa em pH 7.

Segundo a literatura consultada, tem-se mistura complexa de compostos orgânicos que estão dissolvidos na fração aquosa, principalmente por derivados do furfural. Outros compostos estão presentes como: ácidos voláteis, cetonas, cresóis e derivados da decomposição térmica da celulose<sup>[99]</sup>. Os furfurais como o 5-hidróxi-metil-furfural possui  $\lambda$  max = 277 nm em solução aquosa; nesta região espectral, existe uma banda muito pronunciada no espectro<sup>[140]</sup> (Figura 29).

Nota-se mediante a observação da Figura 30 que o pH influencia pouco, a intensidade de absorção da radiação UV/Vis, devido à presença de compostos

químicos cuja absorvância é pouco influenciada pela variação de pH como o furfural (carboxialdeidofurano).

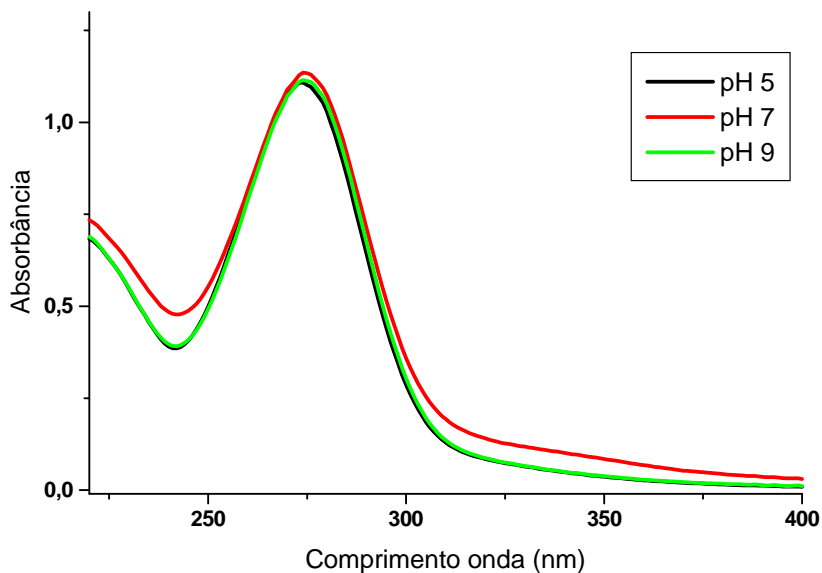


Figura 30 - Espectro UV/Vis de solução alcoólica em pH 5, 7 e 9, na concentração de  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  de fase aquosa.

#### 5.2.2.2 Teor de água da fase aquosa

Avaliou-se o teor de água existente na fração aquosa da pirólise em leito fixo do bagaço de laranja peletizado. Os resultados foram obtidos como média da titulação das amostras em duplicatas (Tabela 13).

Tabela 13 - Comparativo entre a quantidade de água na fase aquosa na pirólise em leito fixo de bagaço de laranja e resultados da literatura.

Amostra	Água (%)
Fase aquosa	92,60
Boucher <sup>[98]</sup>	84,00



### 5.2.2.3 Cromatografia a gás com espectrometria de massa da fase aquosa

A identificação dos constituintes químicos da fase aquosa por cromatografia a gás interfaceada com espectrometria de massas, GC-MS, revela que a amostra é constituída por uma mistura complexa de compostos químicos provenientes da degradação termoquímica, em particular da celulose, e hemicelulose derivada do complexo ligninocelulósico do bagaço de laranja peletizado.

A análise da fase aquosa mostra que grande parte dos compostos identificados possui funções químicas variadas como: ácidos, fenóis e alguns hidrocarbonetos aromáticos. Muitos compostos estão relacionados com os produtos de desidratação, isomerização e fragmentos da celulose e hemicelulose (ácidos orgânicos C3-C17; e fenóis leves como catecol). Não foi identificada a presença de um intermediário comum na pirólise da celulose que é o levoglucosano (Figura 31).

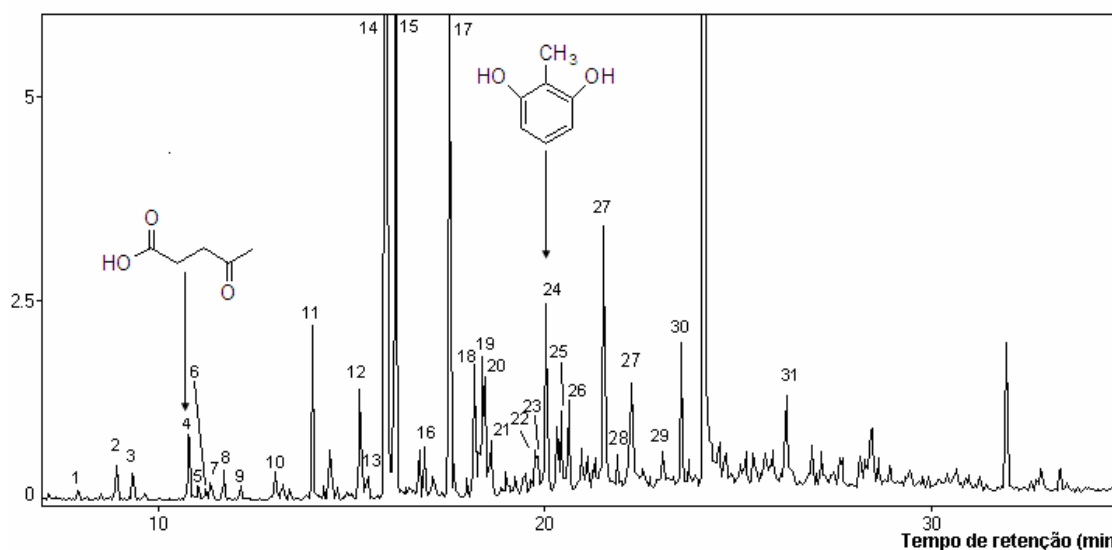


Figura 31 - Cromatograma (GC-MS) da amostra de fase aquosa da pirólise em leito fixo do bagaço de laranja peletizado com MSTFA.

Os compostos relativos aos picos e tempos de retenção são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Compostos relacionados com os respectivos picos, tempos de retenção por GC-MS da fração aquosa.

Pico	tR(min)	Composto
1	7.98	3-Hidroxipiridina
2	8.96	Ácido láctico
3	9.37	Ácido glicólico
4	10.81	Ácido levulinico
5	11.06	Ácido 2-metil-3-cetobutirico
6	11.25	Ácido hexanóico
7	11.37	Ácido propanóico
8	11.73	Ácido 2-propenóico
9	12.16	Ácido 2-propenóico
10	13.06	Ácido 2-piperidino carboxílico
11	14.01	Ácido benzóico
12	15.24	Ácido hexanóico
13	15.46	Ácido benzoacético
14	15.92	Metil-5-terc-tiobutiltiofeno-2-carboxilato
15	16.17	Benzeno
16	16.93	Ácido propanóico
17	17.54	Butanotriol
18	18.19	4-metil-catecol
19	18.47	3-metil-catecol
20	18.50	Resorcinol
21	18.63	m-hidroxiacetofenona
22	19.77	Ácido mevalonico
23	19.86	Ácido mevalonico -isômero
24	20.06	2-metil-resorcinol
25	20.44	3-terc-butil-1-ciclohexene
26	20.64	5-metil-2-tiouracila
27	21.54	Ácido pentonóico
28	21.90	Ácido tetradecanóico
29	22.27	Ácido 2,4-hexadienóico
30	23.56	Pirimidina

### 5.2.3 Caracterização do bio-óleo

#### 5.2.3.1 Teste de solubilidade do bio-óleo

Verificou-se a solubilidade do bio-óleo de pirólise, em leito fixo, do bagaço de laranja peletizado em face de vários solventes polares e apolares na proporção de 50% bio-óleo/solvente (Tabela 15).

Tabela 15 - Solubilidade do bio-óleo de solubilidade em diferentes solventes.

Solvente	Fórmula	Resultado
Água (destilada)	H <sub>2</sub> O	Parcialmente solúvel
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Solúvel
Etanol (comercial)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Solúvel
Clorofórmio	CHCl <sub>3</sub>	Solúvel
Acetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	Solúvel
Éter etílico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Insolúvel
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub>	Insolúvel
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Insolúvel
Óleo diesel (50:50 v/v)	Mistura C15-C18	Solúvel
Biodeiesel (50:50 v/v)	Alquil-éster	Solúvel

#### 5.2.3.2 Análise de UV/Visível de solução alcoólica de bio-óleo

Foram feitas varreduras na faixa espectral UV/visível da fração oleosa (bio-óleo) da pirólise do bagaço de laranja peletizado, em leito fixo, utilizando concentrações da solução alcoólica (100, 150, 200, 250, 300 e 350 mg L<sup>-1</sup>) variando-se o pH (5, 7 e 9) e mantendo-se o limite superior, arbitrário, da banda espectral de uma unidade de absorvância. A Figura 32 mostra a influência da concentração no espectro de UV/Vis.

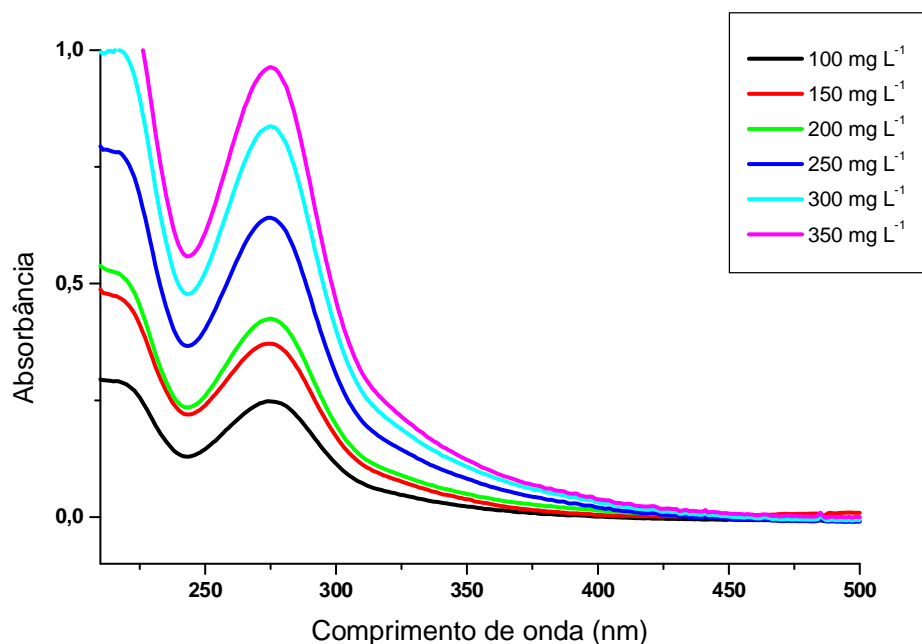


Figura 32 - Espectro UV/Vis de solução alcoólica nas concentrações de 100, 150, 200, 250, 300 e 350 mg L<sup>-1</sup> de bio-óleo em pH 7.

O bio-óleo é composto por uma mistura complexa de compostos orgânicos, principalmente por fenóis derivados da decomposição térmica da lignina (dos radicais *p*-hidroxi-fenila, guaiacila e siringuila). Outros compostos estão presentes como: ácidos, álcoois, compostos carbonílicos, ésteres, furanos, lactonas e fenóis<sup>101</sup>.

Nota-se uma banda de absorção na região 250-300 nm do espectro; isto se deve a presença de anéis aromáticos que estão presentes nos constituintes do bio-óleo.

O comportamento de elevação da banda espectral do espectro de UV/Vis varia, conforme mudança de pH (5, 7 e 9). Isto se deve ao fato que em pH 5 os componentes do bio-óleo estão protonados, isto causa um efeito mesomérico negativo (-M) reduzindo a densidade eletrônica do sistema aromático e consequentemente a absorvidade. Em pH 7, as espécies fenólicas encontram-se desprotonadas em sua forma elementar. O grupamento hidróxi exerce o efeito mesomérico (+M) aumentando a densidade eletrônica do sistema aromático, e assim, intensificando a banda de absorção no UV/Vis. Em pH 9, as espécies fenólicas majoritárias no bio-óleo estão ionizadas na forma de fenolatos. O efeito mesomérico (+M) é mais intenso que em pH 7, assim a banda de absorção no

UV/Vis é mais intensa que em pH 7. O espectro de UV/Vis da solução alcoólica de bio-óleo em pH 5,7 e 9 está representado na Figura 33.

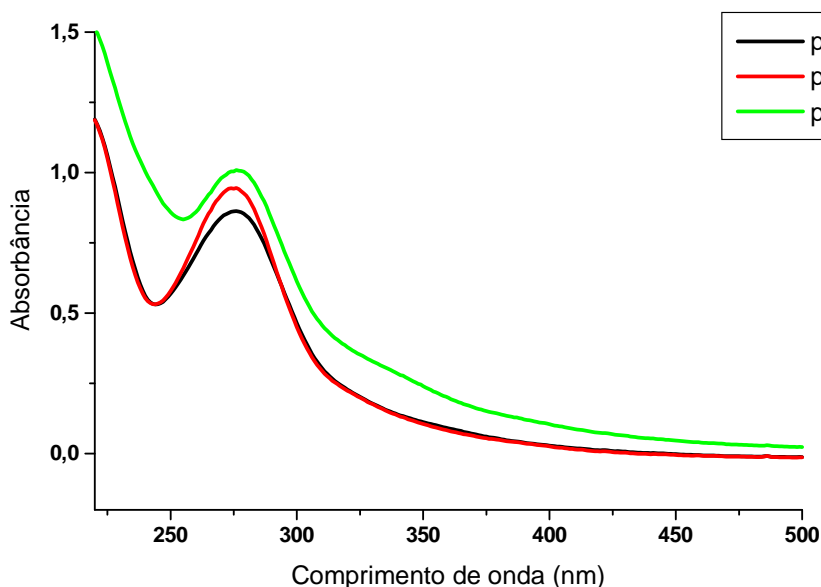


Figura 33 - Espectro UV/Vis de solução alcoólica em pH 5, 7 e 9, na concentração de 350 mg L<sup>-1</sup> de bio-óleo.

#### 5.2.3.3 Análise de infravermelho do bio-óleo

Não foi possível fazer-se uma interpretação do espectro de infravermelho mais particular; contudo, podem-se reconhecer algumas bandas de transmitância características originadas das vibrações (estiramentos assimétricos e simétricos;  $\sigma_s$ ,  $\sigma_{ass}$  respectivamente) e, deformações angulares ( $\delta$ ) das estruturas envolvidas, revelando a presença de alguns grupos funcionais.

O espectro de IV do bio-óleo, não destilado, coletado a partir da pirólise direta do bagaço de laranja, mostra bandas de transmitância características de ligações (H-O; C-H; C-O; C-C). Isto evidencia a presença de compostos com grupos funcionais como: hidroxila (álcoois, fenóis), carbonila (ésteres, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos) e grupamentos metoxi, (H<sub>3</sub>C-O), Figura 34.

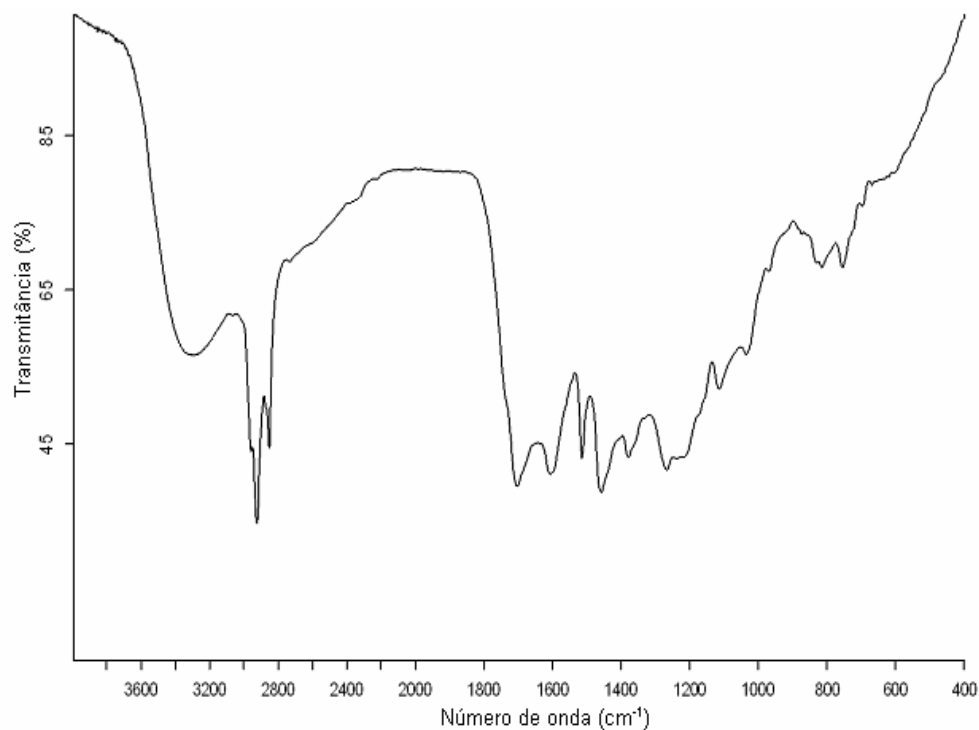


Figura 34 - Espectro de infravermelho (FTIR) do bio-óleo da pirólise do bagaço de laranja em leito fixo.

As principais bandas referentes às vibrações dos grupos funcionais, funções químicas correspondentes, número de onda da respectiva banda e a justificativa estão dispostas na Tabela 16.

Tabela 16 - Funções químicas das bandas, grupos funcionais e justificativas do bio-óleo por FTIR.

Função química	Grupo funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Justificativa
Álcool, fenol	H-O	3600-3200	$\sigma$ H-O
Aromáticos	C=C	3100-3000	$\sigma$ C=C anel
Alcanos	C-H	3000-2800	$\sigma$ C-H
Aldeído/cetona	C=O	1750-1650	$\sigma$ C-O
Alcenos/Aromáticos	C=C	1675-1575	$\sigma$ C=C anel
Alcanos	C-H	1475-1350	$\delta$ C-H
Alcanos	C-H	1080-1025	No plano
Alcanos	C-H	730	Fora do plano

#### 5.2.3.4 Poder calorífico superior

Determinou-se o poder calorífico superior do bio-óleo da pirólise do bagaço de laranja, em triplicatas; para tanto fez-se uma pastilha de ácido benzóico<sup>123</sup> de massa conhecida, adicionando-se a esta, massa conhecida de bio-óleo em proporções mássicas semelhantes (50% de cada) a fim de reduzir o erro analítico.

Comparando-se o bio-óleo de bagaço de laranja com outros bióleos de outras biomassas, obtidos pelo mesmo processo, e outros combustíveis líquidos, percebe-se que os conteúdos energéticos são semelhantes (Tabela 17).

Tabela 17 Tabela - Comparativos entre os poderes caloríficos superiores de bio-óleos e combustíveis líquidos de origem fóssil.

Amostra de bio-óleo	Dados obtidos MJ kg <sup>-1</sup>	Literatura MJ kg <sup>-1</sup>
Bagaço de laranja <sup>[134]</sup>	16,70	24,09
Casca de arroz <sup>[57]</sup>	-	17,14
Serragem de eucalipto <sup>[141]</sup>	-	16,72
Óleo diesel <sup>[137]</sup>	-	43,00
Gasolina <sup>[137]</sup>	-	47,00
Petróleo <sup>[137]</sup>	-	42,00

Comparando-se o poder calorífico do bio-óleo de bagaço de laranja com os da literatura, concluí-se que há uma diferença significativa, possivelmente, pelas diferenças de processo de obtenção dos respectivos bio-óleos. O bio-óleo da literatura foi obtido por pirólise rápida; assim sua quantidade de água é menor e o poder calorífico superior é maior. Eventualmente, os bio-óleos derivados de biomassa possuem um terço do poder calorífico superior de combustíveis líquidos de origem fóssil como gasolina e óleo Diesel.

### 5.2.3.5 Teor de água

Avaliou-se o teor de água do bio-óleo da pirólise do bagaço de laranja peletizado. Os resultados foram obtidos a partir de titulação coulombimétrica, das amostras em duplicatas (Tabela 18).

Tabela 18 - Quantidade média de água no bio-óleo.

Amostra de bio-óleo	Água (%)
Bagaço de Laranja*	10,71±0,41
Bio-óleo (1) <sup>[134]</sup>	19,81
Bio-óleo (2) <sup>[142]</sup>	16,76

\*n=3

A quantidade de água do bio-óleo da pirólise do bagaço de laranja em leito fixo corresponde a 10,71% de água, difere significativamente, dos indicados na literatura. Isto se deve ao processo e biomassa utilizados.

### 5.2.3.6 Determinação de fenóis *orto-meta* substituídos

Para determinação dos fenóis *orto-meta* substituídos a primeira etapa do experimento foi a dissolução de um grama de bio-óleo, não destilado, em 10 mL de clorofórmio (10%, m/v). A seguir, preparou-se uma coluna recheada com sílica (70-140 mesh) em solução de *n*-hexano-tolueno (96:4) como sugere **Schabron et al.**<sup>[143]</sup>. A segunda etapa foi a injeção da amostra sob atmosfera de nitrogênio, numa razão de 20:01 gramas de sílica-bio-óleo<sup>[144]</sup>. A terceira etapa remete à eluições sucessivas com misturas (*n*-hexano-tolueno 96:4; clorofórmio saturado com HCl concentrado; clorofórmio-éter dimetílico, 90:10 saturada com HCl concentrado; clorofórmio-éter dimetílico, 50:50 saturada com HCl concentrado; clorofórmio-álcool etílico) nas proporções volume-volume. A coluna com tais misturas de solventes permite a eluir os analitos conforme a polaridade das misturas. A primeira fração foi separada e extraída com NaOH 8% e as segunda, terceira e quarta foram combinadas e extraídas com NaOH 8% . A última fração foi eluída (compostos desconhecidos) e guardada.



Diferentemente da literatura que sugere a determinação e identificação por cromatografia a gás e cromatografia em camada delgada, respectivamente, os analitos foram determinados segundo o método colorimétrico com reagente 4-aminoantipirina por meio de um fotômetro portátil ([www.hach.com](http://www.hach.com)).

Nas determinações encontram-se 5,3% de alquil-fenóis na massa de bio-óleo, primeira fração eluída (*n*-hexano-tolueno 96:4 v/v). Na fração combinada a priori (clorofórmio saturado com HCl concentrado); (clorofórmio-éter dimetílico, 90:10 v/v saturada com HCl concentrado); (clorofórmio-éter dimetílico, 50:50 v/v saturada com HCl concentrado) não foi possível quantificar os compostos, pois as espécies fenólicas estavam presentes abaixo do limite de quantificação do método.

#### 5.2.3.7 Cromatografia a gás com espectrometria de massas do bio-óleo

A identificação dos constituintes químicos do bio-óleo por cromatografia a gás interfaceada com espectrometria de massas, GC-MS, mostra que a amostra é constituída por uma mistura complexa de compostos químicos proveniente da degradação termoquímica do complexo ligninocelulósico (celulose, hemicelulose e lignina) do bagaço de laranja peletizado.

Alguns dos monômeros de lignina foram identificados, compostos fenólicos *orto* e *meta* substituídos como: (o-cresol) 2-metilfenol; fenol, (hidroxi-benzeno); 2-metoxi fenol (*o*-guaiacol) dimetoxi fenol (siringol) que possuem grande valor comercial.

Nota-se a existência de um grande número de compostos oxigenados como furfurais (furfural, furfural álcool e metil furfural); furanos (acetil furano, 2,4-dimetil furano e acetil furano) e furanonas (furanona, metil furanona).

Outros compostos como cetonas cíclicas, ácidos não voláteis (ácido benzóico) e aminoácidos (leucina) foram identificados. O cromatograma identificando os compostos encontrados na amostra de bio-óleo é mostrado na Figura 35. Os compostos identificados são apresentados na Tabela 19.

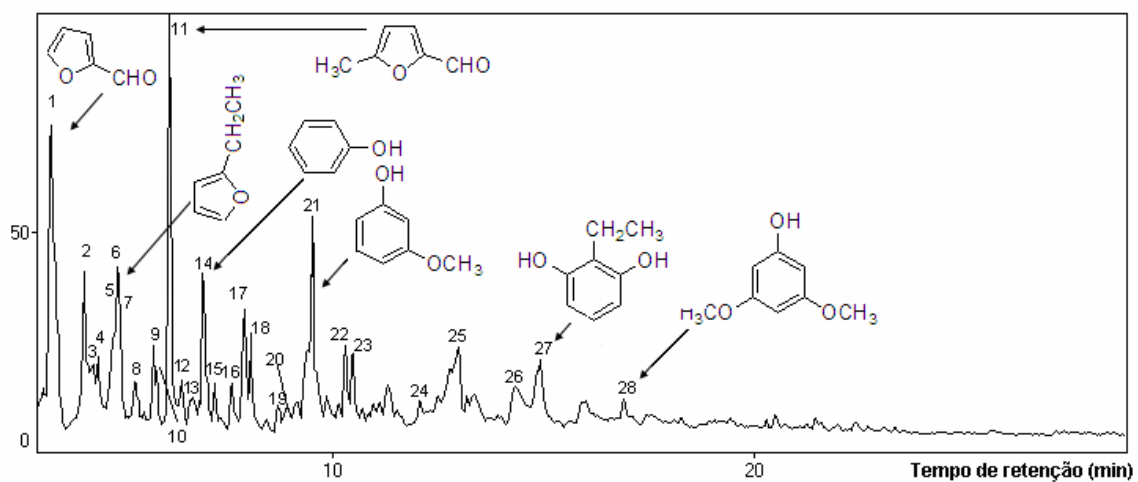


Figura 35 - Cromatograma (GC-MS) da amostra de bio-óleo da pirólise em leito fixo do bagaço de laranja peletizado

Tabela 19 - Identificação dos picos cromatográficos correspondentes à análise de GC-MS do bio-óleo.

pico	tR(min)	Composto	Nome usual
1	3,34	Furfural	
2	4,13	Leucina	
3	4,35	Furfuril álcool	2-furanometanol
4	4,47	Acetil furano	
5	4,82	2,4- Dimetil furano	
6	4,93	Acetil furano	
7	5,00	Furanona	
8	5,33	Metil furanona	
9	5,77	Metil furfural	
10	5,85	Metil ciclopentanona	
11	6,15	Metil furfural	
12	6,46	Metil furoato	
13	6,87	Dimetil hexadieno	
14	6,95	Hidroxi Benzeno	Fenol
15	7,24	Tetra-hidro-metanol-furano	
16	7,63	Isometona	
17	7,94	Hidroxi-metil- ciclopentanona	Corilona
18	8,02	Dimetil-ciclopentanona	
19	8,71	Dimetil ciclopentanona	
20	8,95	2-metilfenol	o-cresol
21	9,55	2-metoxi fenol	o-guaiacol
22	10,37	Hidroxi-metil piranona	Maltol
23	10,50	Hidroxi-etil-ciclopentenona	
24	12,10	4-etil fenol	
25	13,01	Ácido benzóico	
26	14,30	Aldeído hidroxi-metil-carboxil furano	
27	14,95	Acetil resorcinol	
28	16,93	Dimetoxi fenol	Siringol

## 5.2.4 Caracterização do Resíduo Carbonoso

### 5.2.4.1 Análise imediata do resíduo carbonoso

O carvão produzido na pirólise do bagaço de laranja em leito fixo a 500°C foi submetido à análise imediata para caracterização, segundo os parâmetros: perda de água (umidade), voláteis (substâncias que queimam na fase gasosa, acima do leito e fora da partícula) carbono fixo, (queima no interior do leito ou da partícula), cinzas (material a ser descartado e que indica a eficiência)<sup>[145]</sup>. Um alto teor de cinzas no resíduo sólido carbonoso está relacionado com a adubação das lavouras estão presentes (potássio, cálcio, fósforo, sódio magnésio entre outros) que aumentam o teor de cinzas<sup>[146]</sup>; e, à adição de carbonato de cálcio utilizado para estabilizar o bagaço de laranja antes do processo de peletização. O valor superior a 12% de cinzas significa grande quantidade de material a ser descartado pós-queima. O valor de matéria volátil de 50,6% confere ao resíduo carbonoso características de um combustível de baixa qualidade. Os valores da análise elementar do resíduo sólido da pirólise em leito fixo podem ser vistos na Tabela 20.

Tabela 20 - Análise imediata do carvão de pirólise em leito fixo de bagaço de laranja.

Análise imediata	
Parâmetros	Neste trabalho%
Umidade	0,30
Matéria volátil	50,6
Cinzas	12,1
Carbono fixo	37,0

n=3

### 5.2.4.2 Análise elementar do resíduo carbonoso

A análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio (por diferença), razão molar, e fórmula empírica do carvão do bagaço de laranja, em leito fixo, pode ser vista na Tabela 21.

Tabela 21 - Análise elementar, razão molar e fórmula empírica do carvão de pirólise em leito fixo de bagaço de laranja.

	Elementos	Valores %	Literatura
Análise elementar	C	65,82	Sem registro
	H	3,87	Sem registro
	N	1,69	Sem registro
	O <sup>a</sup>	28,46	Sem registro
	S	0,16	Sem registro
Razão molar	Dados experimentais		Literatura
H/C; C/H	0,70; 1,41		Sem registro
N/C; C/N	0,02; 45,33		Sem registro
O/C; C/O	0,32; 3,08		Sem registro
Fórmula empírica	CH <sub>0,70</sub> O <sub>0,32</sub> N <sub>0,02</sub>		Sem registro

<sup>a</sup> determinado por diferença.

Conforme o diagrama H/C x O/C, o carvão da pirólise do bagaço de laranja, em leito fixo aproxima-se muito da relação H/C x O/C da lignina, carvão derivado da pirólise de carvão de celulignina. O diagrama<sup>[147]</sup> H/C x razão O/C compara o carvão de pirólise de bagaço de laranja em leito fixo e vários combustíveis sólidos, como é mostrada na Figura 35.

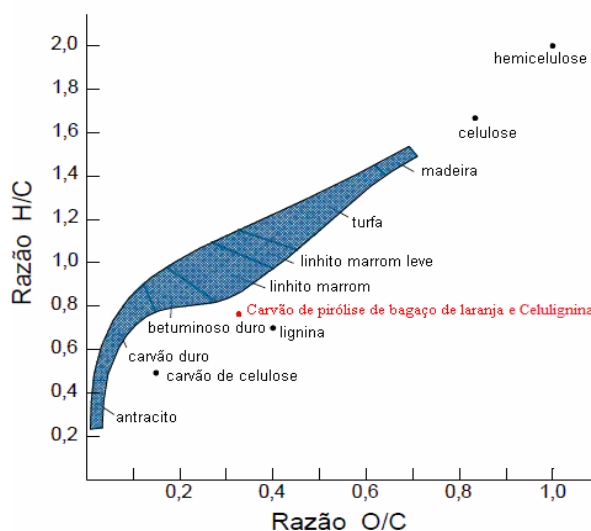


Figura 36 - Diagrama razão H/C x razão O/C.

### 5.2.4.3 Poder calorífico superior do resíduo carbonoso

Determinou-se o poder calorífico superior do carvão de pirólise do bagaço de laranja, em leito fixo, em triplicatas; para tanto, confeccionou-se uma pastilha de ácido benzóico<sup>[123]</sup> de massa conhecida e adicionou-se uma massa conhecida de carvão em proporção semelhantes (50% cada) a fim de reduzir o erro analítico

Comparando o carvão de bagaço de laranja de pirólise, em leito fixo, com outros carvões pírolíticos de outras biomassas, produzidos pelo mesmo processo, e outros combustíveis sólidos, verifica-se que os conteúdos energéticos também são semelhantes (Tabela 22).

Tabela 22 - Comparativo do poder calorífico superior entre o carvões.

Amostra de carvões	Dados obtidos MJ kg <sup>-1</sup>	Literatura MJ kg <sup>-1</sup>
Bagaço de laranja	21,00	-
Casca de arroz <sup>[57]</sup>	-	10,86
Serragem de eucalipto <sup>[58]</sup>	-	24,24
Carvão vegetal (eucalipto) <sup>[136]</sup>	-	24,24
Carvão mineral <sup>[137]</sup>		32-37,00

n=3

### 5.2.4.4 Isoterma de adsorção de ácido acético: Modelos de Langmuir e Freundlich

Os modelos de isotermas são informações importantes para determinar-se a eficiência de carvões, em geral, em adsorver compostos químicos. A adsorção pode ser de dois tipos, química ou física. Nos resíduos carbonosos de bagaço de laranja, a adsorção de acético ocorre, preferencialmente, quimicamente, porque a constante “n” (Tabela 25) tem valor superior a 1. Neste caso, ocorrem ligações químicas covalentes entre o adsorbente e o adsorbato, e a adsorção ocorre em múltiplas camadas adaptando-se melhor ao modelo de Freundlich. Os modelos de isoterma estão apresentados na Figura 37 (Langmuir) e, Figura 37a (Freundlich).

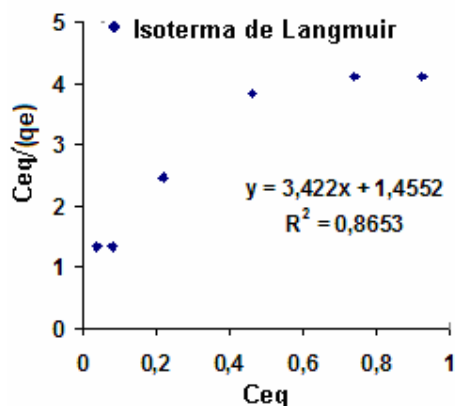


Figura 37 - Modelo de Langmuir para isoterma de adsorção de ácido acético em carvão de pirólise de bagaço de laranja (CBL).

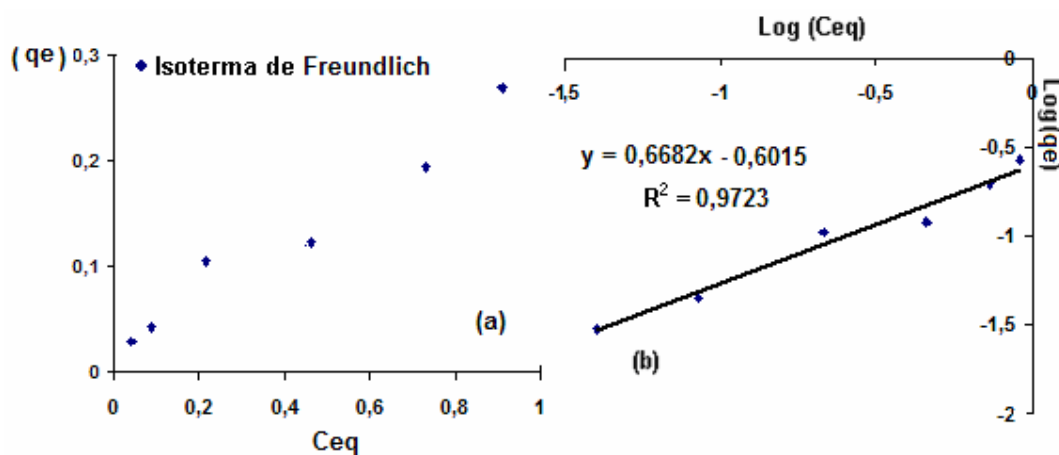


Figura 38 - Modelo de Freundlich para isoterma de adsorção de ácido acético em carvão de pirólise de bagaço de laranja (a); Logaritmo da concentração de equilíbrio versus o logaritmo de  $q_e$  (b) em CBL.

A Figura 37 mostra que o modelo de Langmuir não é o melhor modelo que representa a adsorção de ácido acético; o gráfico deveria ser rigorosamente linear.

Na Figura 38a vê-se que os dados são mais adequados ao modelo de Freundlich, o qual representa melhor a adsorção de ácido acético em carvão de bagaço de laranja. A Figura 38 b é um gráfico  $\text{Log}(C_{eq}) \times \text{Log}(x/m)$ ; da regressão linear encontram-se os valores de “a” e “b” e, então, fazendo as relações citadas em (4.2.8.1), calcula-se a constante de adsorção “k” e também a natureza da adsorção. Estes dados estão representados na Tabela 23.

Tabela 23 - Comparativos entre as grandezas dos dois modelos de isotermas para o CBL.

Isoterma	Coef. angular	Coef. linear	Q <sub>m</sub>	n	R <sup>2</sup>	"k"
Langmuir*	3,422	1,455	0,292	-	0,865	2,352
Freundlich*	0,580	-0,663	-	1,720	0,973	0,217

\*n=5

Na Tabela 23, "Q<sub>m</sub>" mede a capacidade de máxima adsorção de um adsorbato em um adsorbente (mg g<sup>-1</sup>), assim, a eficiência de adsorção de ácido acético em CBL pode ser medida pela grandeza "Q<sub>m</sub>". Conforme os dados da Tabela 23 podem-se inferir que 292 mg de ácido acético são adsorvidos por grama de carvão de pirólise de bagaço de laranja alcançando, a eficiência de 29,2%. Da mesma forma, a constante de Freundlich (kf) é indicativa da capacidade de adsorção relativa do adsorbente e os valores de "Q<sub>m</sub>" e "kf" são muito próximos.

No carvão ativado comercial (CAC) ocorre, preferencialmente, a adsorção química do acético, porque a constante "n" (Tabela 23) tem valor superior a 1. Neste caso, ocorrem ligações químicas covalentes entre o adsorbente e o adsorbato, e a adsorção adapta-se mais ao modelo de Freundlich.

Para comparação entre os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich do CBL, conduziram-se testes de adsorção do ácido acético em CAC. A Figura 39 mostra que o modelo de Langmuir não é o melhor modelo para representar a adsorção de ácido acético em CAC; o gráfico deveria ser rigorosamente linear.

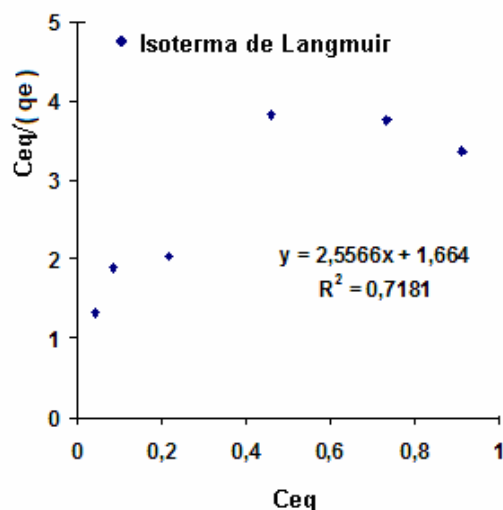


Figura 39- Modelo de Langmuir para isoterma de adsorção de ácido acético em CAC.

Através da Figura 40a constata-se que os dados obtidos com CAC são mais adequados ao modelo de Freundlich, o qual, portanto, representa melhor a adsorção



do ácido acético em carvão de bagaço de laranja. A Figura 40b é um gráfico  $\text{Log}(C_{eq}) \times \text{Log}(x/m)$ ; da regressão linear encontram-se os valores de “a” e “b”. Relacionando os valores encontrados entre os dois modelos, nota-se que o modelo de Freundlich representa melhor o modelo de adsorção de ácido acético em carvão ativado comercial, comportamento que pode ser estendido ao carvão de bagaço de laranja.

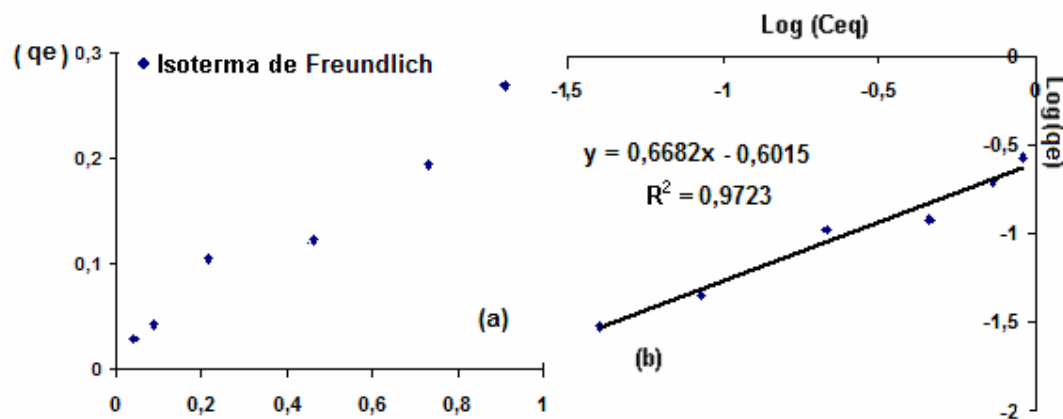


Figura 40- Modelo de Freundlich para isoterma de adsorção de ácido acético em carvão ativado comercial (a); Logaritmo da concentração de equilíbrio versus o logaritmo de  $q_e$  (b) do CAC.

Tabela 24- Comparativos entre as grandezas dos dois modelos de isotermas para o CAC.

Isoterma	Coef. angular	Coef. linear	$Q_m$	n	$R^2$	“k”
Langmuir*	2,556	1,664	0,391	-	0,718	1,536
Freundlich*	0,668	-0,601	-	1,500	0,972	0,250

\*n=5

A Tabela 24, mostra a capacidade de adsorção máxima de um adsorbato em um adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) do CAC, “ $Q_m$ ”, pelo resultado obtido constata-se que a eficiência de adsorção é de 0,391 mg ácido acético por grama de carvão ativado comercial, ou seja, 39,1% de eficiência. Da mesma forma, a constante de Freundlich (kf) é indicativa da capacidade de adsorção relativa do adsorbente e os valores de “ $Q_m$ ” e “kf” são diferentes.

Relacionando  $(Q_m, k_f)_{\text{CBL}}$  e  $(Q_m, k_f)_{\text{CAC}}$ , nota-se que os valores encontrados no processo de adsorção no CAC são maiores que os valores em CBL mostrando que a adsorção em CAC foi mais eficiente.

#### 5.2.4.5 Adsorção de iodo

O número de iodo (NI) é um parâmetro amplamente usado para determinar a microporosidade de carvões e resíduos carbonosos em geral. Assim, empregou-se carvão ativado comercial para fins comparativos com o carvão de bagaço de laranja, sem qualquer tratamento de ativação.

A solução de tiosulfato de sódio foi padronizada com uma massa conhecida de iodato de potássio (0,072 g) em uma solução saturada de iodeto de potássio 10% (m/v) em meio ácido de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. A técnica sugeria padronização com dicromato de potássio 0,1 N (0,02 mol L<sup>-1</sup>). O uso do iodato de potássio é mais ambientalmente, correto em relação ao dicromato de potássio.

O NI encontrado para o resíduo sólido da pirólise de bagaço de laranja é cerca de dez vezes inferior ao obtido com o carvão ativado comercial. Tais dados indicam que o carvão de bagaço de laranja apresenta baixa microporosidade, comparado ao carvão ativado comercial. Os resultados da Tabela 25 mostram o NI para carvão ativado comercial (CAC) e carvão de bagaço de laranja (CBL).

Tabela 25 - Resultado do número de iodo para amostras de carvão

Amostras	m(g)	NI*
CAC	2,00	409,30
CBL	10,00	45,80

\*n=3

#### 5.2.4.6 Adsorção de azul de metileno

Os testes de adsorção de azul de metileno foram feitos com solução 10 mg L<sup>-1</sup>, em pH 7, de maneira que a solução pura deste corante, no seu comprimento de onda de máxima absorção, ficasse na faixa de uma unidade arbitrária de absorvância.

Através desse teste avaliou-se a mesoporosidade do resíduo sólido da pirólise de bagaço de laranja. A adsorção de azul de metileno indica a porcentagem da redução de cor da solução pós-adsorção da amostra, comparada com a

absorbância do branco. O resultado desta porcentagem caracteriza o índice de azul de metileno (Tabela 26).

Tabela 26 - Resultados do índice de azul de metileno

Amostra	Absorção (665 nm)*	% adsorvida
azul de metileno 10 mg L <sup>-1</sup>	0,934	-
CAC	0,017	98,18
CBL	0,035	96,25

\*n=3

A redução da área integrada, grandeza relacionada com a concentração do corante. O CBL tratado com solução de azul de metileno foi de 20,6%. A redução da área integrada da solução de azul de metileno tratada com CAC foi de 70,14%; a redução da área integrada foi de 49,6% maior no carvão ativado comercial no mesmo intervalo de tamanho. A redução da área integrada comparando o carvão ativado comercial (CAC) e o carvão de pirólise de bagaço de laranja (CBL) é mostrada na Tabela 27.

Tabela 27- Resultados da redução de coloração da solução de azul de metileno tratada com carvão.

	Azul de metileno	CAC*	CBL*
Área integrada	68,12	20,34	54,09
Redução%	-	70,14	20,60

\*n=3

A Figura 41 mostra o espectro UV/Vis comparativo de absorção de azul de metileno, azul de metileno com carvão ativado comercial e com carvão de bagaço de laranja, com tamanho  $0,84 < dp < 0,300 \mu\text{m}$ .

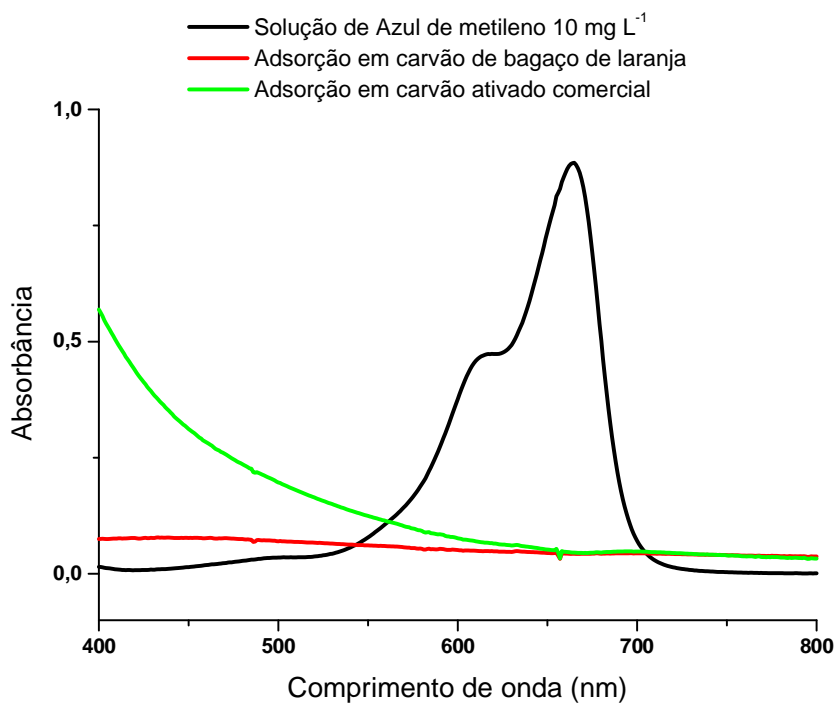


Figura 41- Espectro UV/Vis comparativo de absorção de azul de metileno puro, em carvão ativado comercial e carvão de bagaço de laranja produzido, por pirólise em leito fixo, com tamanho entre  $0,84 < dp < 0,300$  mm em pH 7.

#### 5.2.4.7 Adsorção de fenazona

O teste de adsorção de fenazona consiste em uma titulação indireta que leva em conta fenazona adsorvida, tendo uma solução em branco como referência, a fim de subtrair o volume adicionado de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entre branco e amostras e fazer a relação de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de iodo ( $\text{I}_2$ ) com 9,41 mg de fenazona. Constatou-se segundo esse teste, a diferença entre a macroporosidade do carvão ativado comercial (CAC) em relação ao carvão de bagaço de laranja (CBL). Os dados indicam a maior macroporosidade do CAC em relação ao CBL estão na Tabela 28.

Tabela 28 - Resultados da adsorção de fenazona

Amostra	$\Delta VNa_2S_2O_3$ (mL)*	Fenazona (mg)*
CAC	19,96	187,80
CBL*	12,50	119,30

Todo padronizado na concentração 0,1014 mol L<sup>-1</sup>

\*n=3

#### 5.2.4.8 Adsorção de corantes industriais

Para os testes de adsorção de corantes têxteis industriais, foram usados três tipos de corantes: ácido, dispersivo e reativo, respectivamente, Amarelo de erionyl (acid yellow 40, CAS 6372-96-9) Marinho de terasil, (Disperse Blue 79, CAS 73299-48-6) e Azul de remazol reativo (Remazol Brilliant Blue R, CAS 95145-50-9). A verificação da redução da área integrada dos espectros de UV/Vis dos corantes foi feita com CBL e CAC. As concentrações de 80 mg L<sup>-1</sup>, em pH 7, foram usadas para todos os corantes, a fim de trabalhar na faixa de absorbância abaixo de uma unidade arbitrária de absorção. Embora o resíduo sólido da pirolise do bagaço de laranja não tenha sido submetido a qualquer tratamento, este adsorve corantes têxteis, porém em porcentagens inferiores ao carvão ativado industrial.

O corante ácido Amarelo de erionyl tratado com CBL apresenta uma redução na área integrada do espectro de UV/Vis de 36,2%. Já o carvão ativado comercial apresenta, como esperado, uma redução na área integrada superior 43,6%. A Figura 41 mostra a área integrada do espectro da solução de corante industrial concentrado 80 mg L<sup>-1</sup>, sem tratamento, e com os carvões CAC e CBL. A Tabela 29 indica a redução da área integrada e a redução porcentual do espectro do corante Amarelo de erionyl 36 para ambos os carvões.

Tabela 29 - Resultados da redução de coloração da solução de Amarelo de erionyl 36 tratada com CAC e CBL, com 0,84 < dp < 0,300 mm em pH 7.

	Amarelo de erionyl 36	CAC*	CBL*
Área integrada	83,0	16,8	53,0
Redução%	-	79,7	36,2

\*n=3

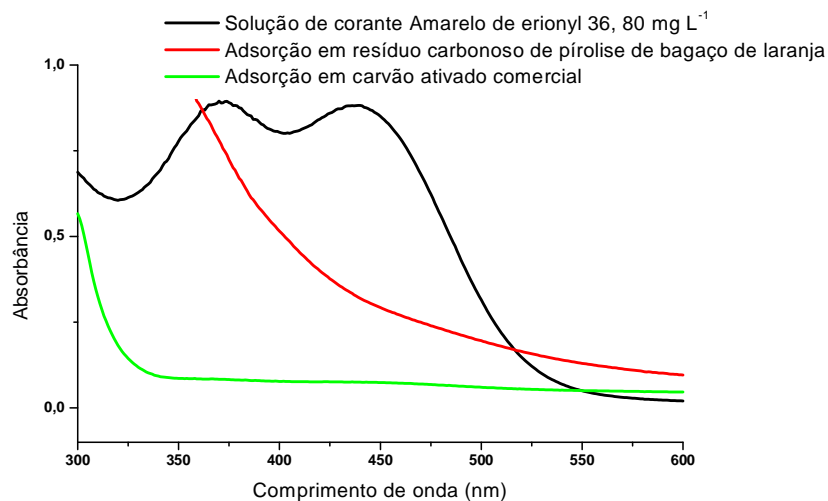


Figura 42 - Espectro UV/Vis comparativo da absorção do corante industrial Amarelo de erionyl puro e em CBL e CAC,  $0,84 < dp < 0,300$  mm, em pH 7.

O corante industrial dispersivo Marinho de tarasil foi o que mostrou ser melhor ser adsorvido pelo CBL. A redução da área integrada do espectro da solução  $80 \text{ mg L}^{-1}$  de Marinho de terasil tratada com CBL foi de 84,2%, sendo 12,0% menor que a redução da área da solução tratada com CAC. Os resultados da redução da coloração da solução de marinho de terasil dispersivo com carvões (CBL e CAC) são mostrados na Tabela 30. A comparação dos espectros UV/Vis, em pH 7, de adsorção do corante Marinho em CAC e CBL com tamanho entre  $0,84 < dp < 0,300$  mm é mostrado na Figura 43.

Tabela 30 - Resultados da redução de coloração da solução de Marinho de terasil dispersivo em CAC e CBL, com  $0,84 < dp < 0,300$  mm em pH 7.

	Marinho de terasil	CAC*	CBL*
Área integrada	207,0	8,0	32,8
Redução%	-	96,1	84,2

\*n=3

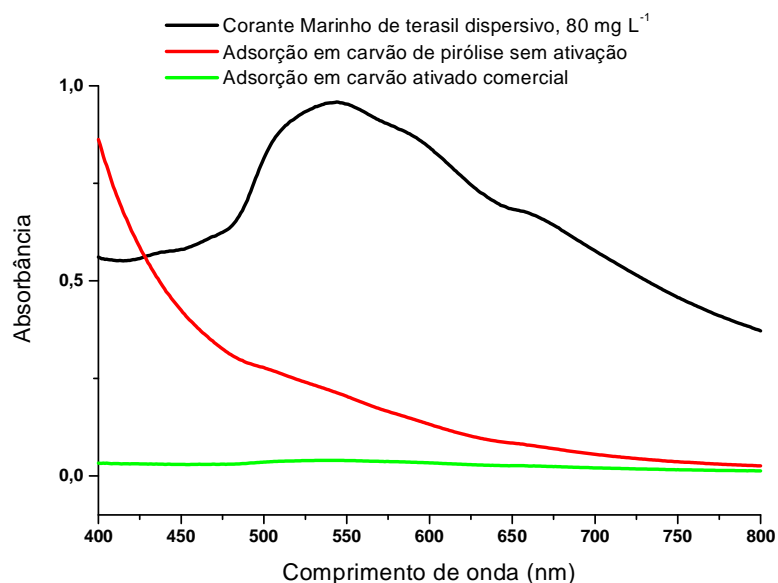


Figura 43 - Comparação de espectro UV/Vis de absorção do corante industrial Marinho de tarasil em CAC e CBL, com  $0,84 < dp < 0,300$  mm em pH 7.

Os resultados dos testes de adsorção do corante Azul de remazol reativo mostram que o CBL reduziu a área integrada em apenas 5,8% sendo esta a mais baixa redução provocada pela adsorção de corantes têxteis. A redução da área integrada pós-tratamento com CAC foi de 98,6%, cerca de 93,0% maior do que com CBL. A Tabela 31 contém os resultados da redução de cor da solução de Azul de remazol reativo pós-tratamento com CAC e CBL com dimensões de partículas  $0,84 < dp < 0,300$  mm, em pH 7. A Figura 44 mostra o espectro de UV/Vis da solução dos corantes Azul de remazol  $80 \text{ mg L}^{-1}$  puro e, pós-tratamento com CAC e CBL tamanho de  $0,84 < dp < 0,300$  mm em pH 7.

Tabela 31 - Resultados da redução de cor da solução de Azul de remazol reativo pós-tratamento com CAC e CBL;  $0,84 < dp < 0,300$  mm, em pH 7.

	Azul de remazol reativo	CAC*	CBL*
Área integrada	109,80	1,64	103,42
Redução%	-	98,50	5,81

\*n=3

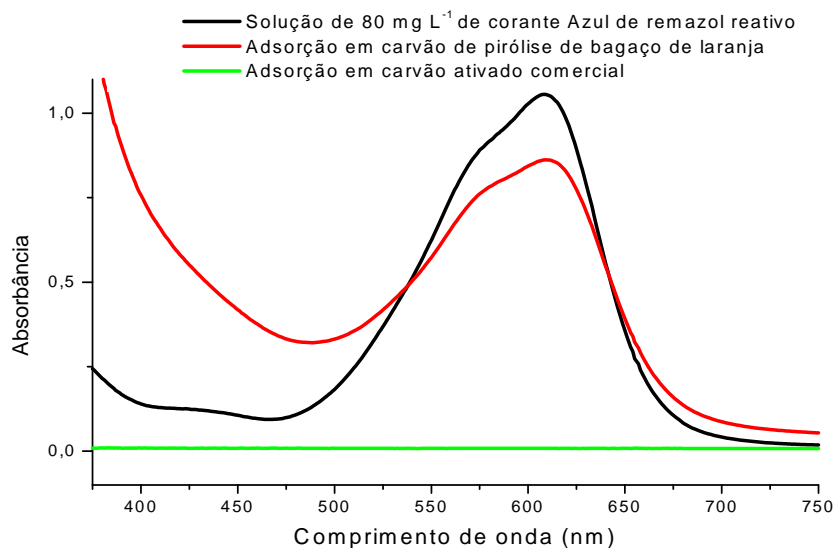


Figura 44 - Comparação de espectro UV/Vis de absorção do corante industrial Azul de remazol reativo CAC e CBL com  $0,84 < dp < 0,300$  mm em pH 7.

Para o corante Azul de remazol reativo, as medidas médias de absorção foram realizadas no comprimento de onda de máxima absorção do corante (610 nm), com solução  $80 \text{ mg L}^{-1}$  do corante tratadas com CAC e CBL (Tabela 31).

Com base nos resultados da adsorção de corantes têxteis ácidos, dispersivos e reativos, pode-se inferir que o CBL é mais eficiente na adsorção de corantes dispersivos, segundo de corantes ácidos e, por último, em corantes reativos (dispersivos < ácidos < reativos).

#### 5.2.4.9 Microscopia eletrônica de varredura do carvão (MEV)

As amostras de carvão do bagaço de laranja foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em aumento de 1000x e 3500x

No carvão do bagaço de laranja pirolisado a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , (Figura 45a; 1000x e Figura 45b; 3500x) observa-se a degradação a estrutura da biomassa e a formação de lamelas e reentrâncias superficiais, originando uma estrutura irregular e de aparência rugosa, em contraste com a superfície relativamente, regular da biomassa original (Figura 26).

Em carvão obtido a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  nota-se a ocorrência de uma maior quantidade de poros, (mostrados na Figura 45c; 1000x e Figura 45d; 3500x), resultado da intensa



degradação da biomassa original e maior taxa de eliminação de voláteis. A formação dos poros está relacionada, também com elevados tempos de permanência e maiores temperaturas.

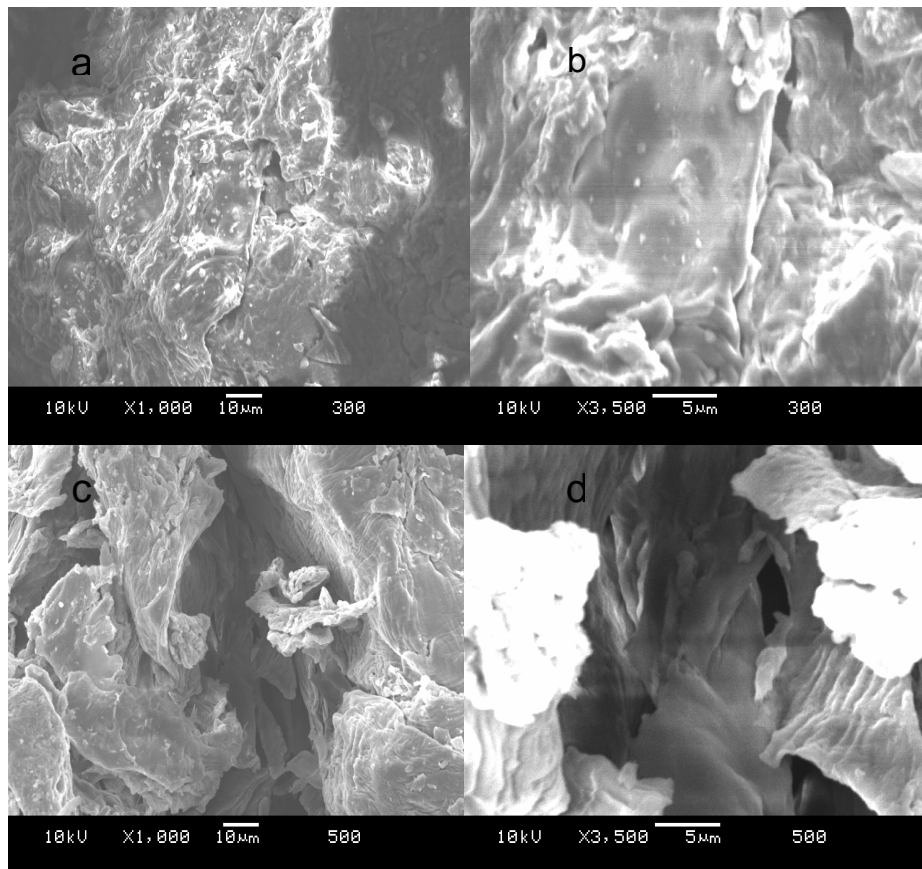


Figura 45 - Microscopia eletrônica de varredura de carvão de pirólise de bagaço de laranja com intervalo de tamanho de  $0,84 < dp < 0,300$  mm.

#### 5.2.4.10 Isoterma BET (Brunauer, Emmet, Teller)

O estudo do fenômeno de adsorção, em múltiplas camadas, é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e estrutura porosa de um sólido. A construção de uma isoterma a relação entre quantidade molar de  $n$  moléculas adsorvidas ou dessorvida por um sólido, em uma temperatura constante, em função da pressão do gás.

A quantidade de gás adsorvida pelo seu volume em condições padrão de temperatura e pressão da técnica ( $0^\circ$ , 101.325 kPa respectivamente)<sup>[133]</sup>

O formato da isoterma depende do tipo de porosidade do sólido. As formas das isotermas conhecidas até hoje são variadas, embora todas sejam

deferenciações de seis tipos principais. Os cinco primeiros modelos foram propostos por Brunauer, em 1938 e o sexto modelo foi proposto posteriormente.

A isoterma I é característica de sólidos com microporosidade; o gás é quimicamente adsorvido e limitado pela monocamada. As isoterma II e IV são típicas de sólidos não porosos e sólidos com poros grandes, respectivamente onde adsorção física ocorre em camadas múltiplas. As isoterma do tipo III e V são características de sistemas moleculares do adsorbato que interagem mais entre si do que com o sólido adsorvente. A isoterma do tipo VI, isoterma escalonada, é obtida pela adsorção de um gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais <sup>[148]</sup>. A Figura 46 mostra os seis diferentes tipos de isotermas conhecidos.

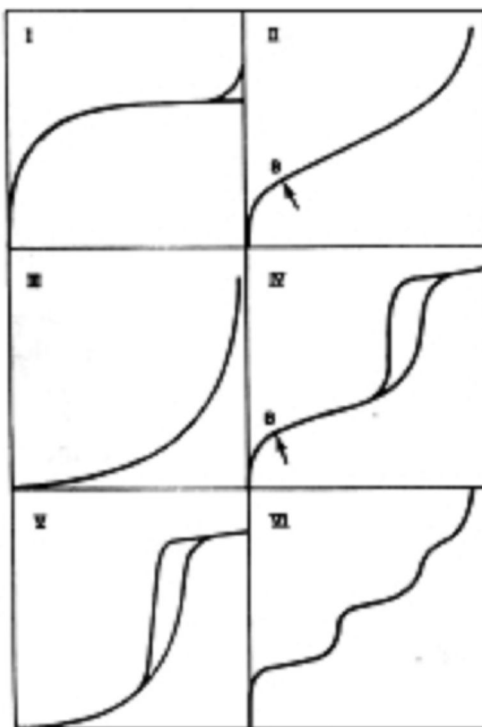


Figura 46 - Isotermas ( $n$  versus  $P/P_0$ ) do tipo I ao VI

A estrutura e as propriedades do carvão são determinadas, principalmente pelo material precursor, além de condições de processamento. Segundo a Figura 46a a curva “Y” expressa variação do volume de gás desorvido com a variação do diâmetro dos poros. Com esta informação tem-se uma idéia da distribuição de poros. A Figura 47 mostra a distribuição dos poros em “a” e a isoterma BET em “b” do CBL.

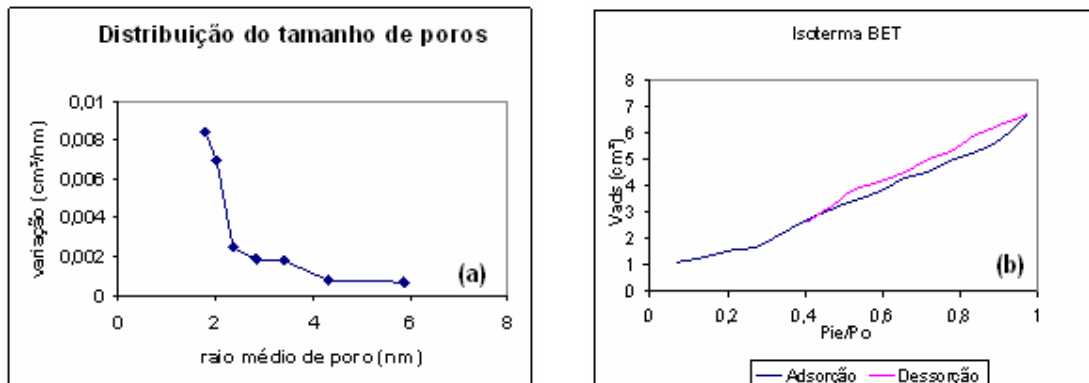


Figura 47 - Mostra a distribuição dos tamanhos dos poros (a) e a isoterma BET (b) do carvão de bagaço de laranja.

Para o carvão ativado a área correspondente a microporos é sempre muito superior à área de mesoporos. O mesmo acontece com CBL como é mostrado na Figura 46a mostrando que há maior quantidade de poros na região abaixo de 2 nm, indicando presença de microporos; mas também há poros com raio em torno de 4 nm, faixa correspondente a mesoporos.

A Figura 47b mostra duas curvas distintas, a curva inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa ( $P_{ie}/P_o$ ), enquanto a curva superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso.

A maior variação na dessorção ocorre nos poros maiores (superiores a 2 nm). À medida que o raio do poro aumenta, a variação da razão  $P_{ei}/P_o$  do volume aumenta, sendo que, a partir de raio igual a 3 nm, não ocorre mais variação de volume; isto segundo a análise feita, sugere existência de macroporos, possui o volume de mesoporos é muito pequeno em consequência da baixa área superficial.

A Tabela 32 mostra os resultados comparativos entre as áreas superficiais e os volumes de mesoporos do carvão de pirólise de bagaço de laranja (CBL) e o carvão ativado comercial (CAC) Sinth ([www.sinth.com](http://www.sinth.com)).

Tabela 32- Resultados comparativos de área superficial e volume de mesoporo de carvões

	CBL	CAC
Área superficial ( $m^2 g^{-1}$ )	39	612
Volume de mesoporo ( $cm^3 g^{-1}$ )	0,06	0,07

A Figura 48a, fornece a distribuição dos poros e a Figura 48b respectiva isoterma BET, para o carvão ativado granular Sinth.

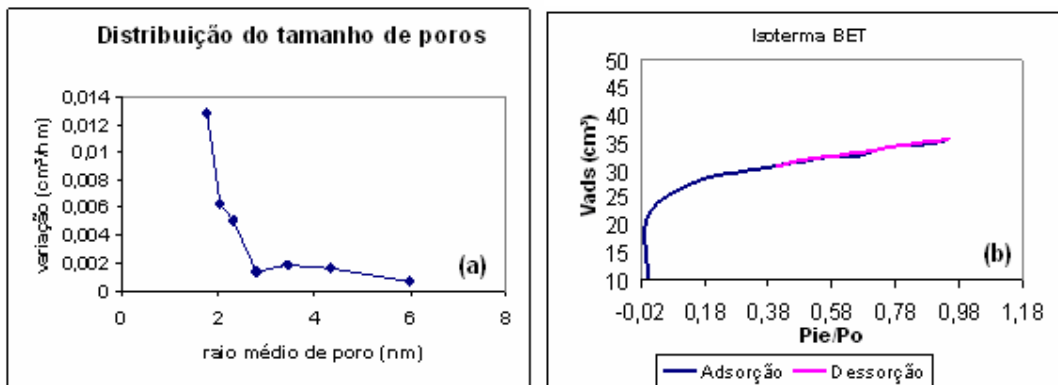


Figura 48- Distribuição dos tamanhos dos poros (a) e a isoterma BET (b) do carvão ativado granular Sinth.

Nota-se uma grande diferença entre os resultados referentes às áreas superficiais das duas espécies de carvões; isso se deve ao fato que o carvão ativado passou por tratamento para aumentar a sua área superficial, ao passo que o carvão de bagaço de laranja não. O volume do mesoporo é praticamente o mesmo. A isoterma que melhor representa a adsorção de  $N_2$  em CBL é do tipo III, onde as moléculas do adsorvato interagem mais entre si que com o adsorvente, enquanto para o CAC o modelo de isoterma BET que representa a adsorção de  $N_2$  é o tipo I o que caracteriza um sólido microporoso (Figura 46).

#### 5.2.4.11 Análise de espectroscopia no infravermelho do CBL

No espectro de FTIR, não foi possível chegar-se a uma interpretação completa, contudo pode-se reconhecer a existência de algumas bandas de transmitância características das vibrações (estiramentos assimétricos e simétricos;  $\sigma_s$ , e  $\sigma_{ass}$  respectivamente) e, deformações angulares ( $\delta$ ) das estruturas envolvidas, que caracterizam alguns grupos funcionais presentes.

O espectro de infravermelho do CBL produzido a 450°C mostra bandas de transmitância características de ligações (C- H, C-O, e C-C). O espectro de FTIR desse carvão está demonstrado na Figura 49, evidenciando a presença de grupos funcionais como a estrutura aromática do carvão.

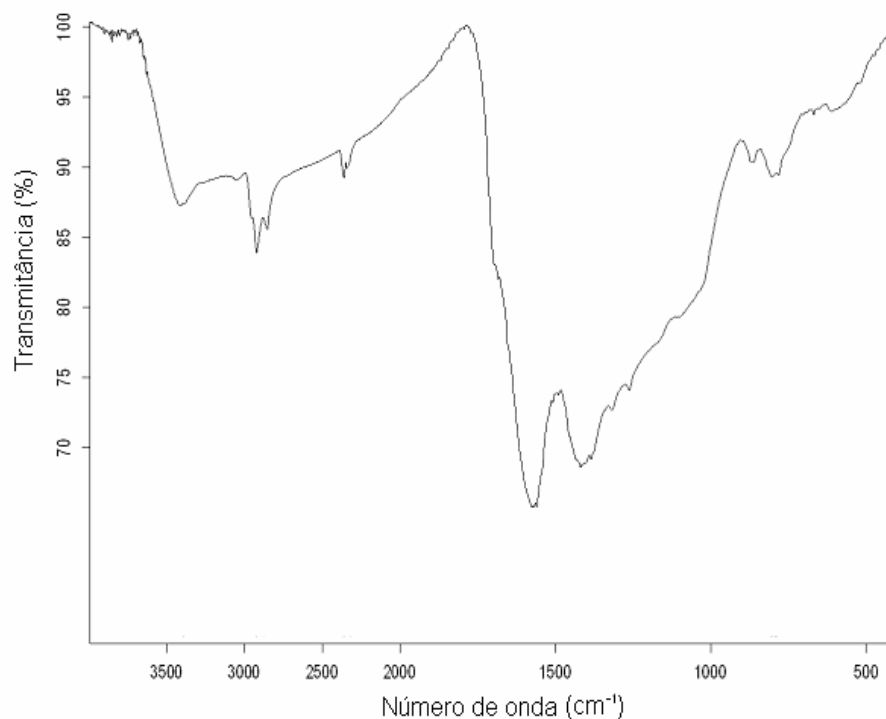


Figura 49- Espectro de infravermelho (FTIR) do CBL.

As principais bandas referentes às vibrações dos grupos funcionais contidas no espectro de FTIR do CBL, produzido a 450°C estão indicados na Tabela 33.

Tabela 33 - Análise de FTIR das bandas, grupos funcionais e justificativas do carvão de pirólise do bagaço de laranja.

Função química	Grupo funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Justificativa
Álcool, fenol	H-O	3600-3200	$\sigma$ H-O
Alcanos	C-H	3000-2800	$\sigma$ C-H
Alcenos/Aromáticos	C=C	1675-1575	$\sigma$ C=C anel
Alcanos	C-H	1475-1350	$\delta$ C-H

#### 5.2.4.12 Análise de difração de raios-X em pó

Submeteu-se o carvão de pirólise à análise de difração de raios-X em pó, a fim de verificar a existência de estruturas cristalinas. O carvão do processo de pirólise de biomassa, geralmente, apresenta regiões mais amorfas do que cristalinas. O difratograma do CBL mostrado na Figura 50 não permite nenhuma

conclusão acerca da cristalinidade devido à interferência provocada pelo óxido de cálcio adicionado à biomassa original, no processo industrial que lhe deu origem.

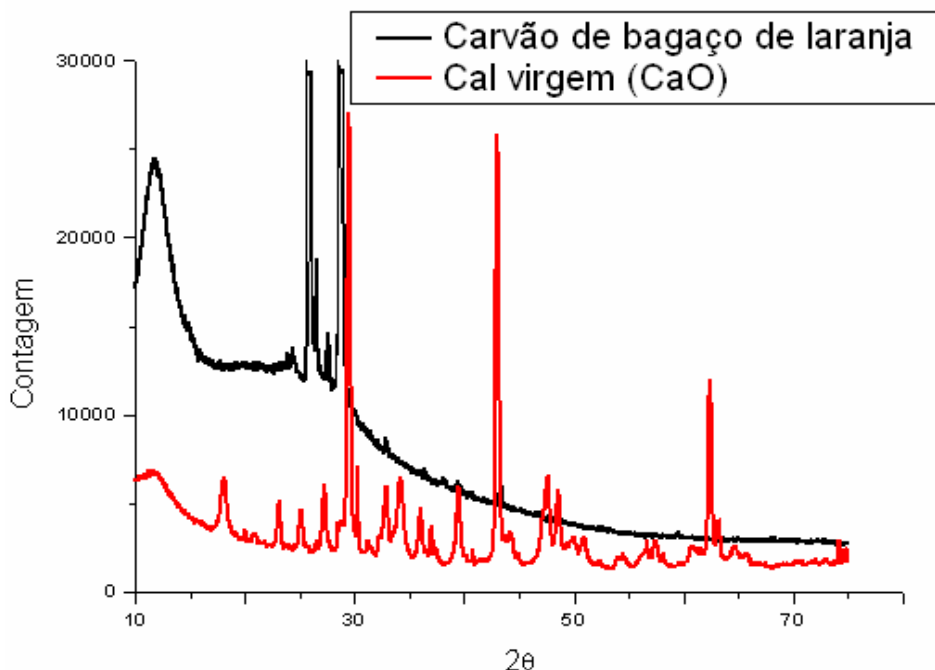


Figura 50- Difratograma de raios-X em pó do CBL,  $0,180 < dp < 0,045$  mm

#### 5.2.4.13 Análise termogravimétrica do carvão de bagaço de laranja

Submeteu-se o carvão de bagaço de laranja peletizado à análise termogravimétrica, a fim de verificar sua estabilidade térmica. A decomposição térmica do carvão bagaço de laranja peletizado que acontece em três estágios entre 25 a 700 °C. O CBL por ser mais estável é menos suscetível a degradação térmica que o de bagaço de laranja, porque se decompõe em menos etapas. A Tabela 34 apresenta as temperaturas, perdas de massas e a respectiva porcentagem.

Tabela 34 - Temperaturas, Perdas de massa e porcentagem do CBL.

	Temperatura (°C)	Massa (mg)	Porcentagem (%)
Carvão de bagaço de laranja	126,2	1,639	6,059
	420,7	2,464	9,106
	701,7	4,697	17,360

A análise termogravimétrica representada, no termograma abaixo, mostra as respectivas perdas de massa do carvão de bagaço de laranja, com o aumento da

temperatura; está representada na Figura 51. Os intervalos de perdas de massas estão relacionados com a Tabela 34.

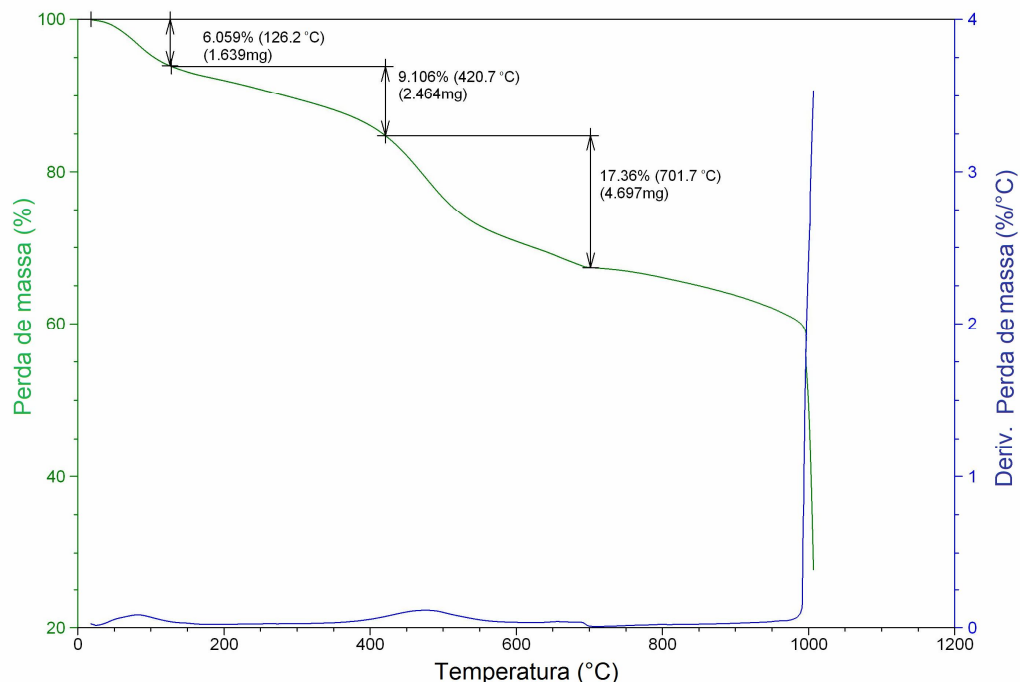


Figura 51 - Termograma do carvão bagaço de laranja peletizado

## 6. CONCLUSÕES

O processo de pirólise em leito fixo do bagaço de laranja peletizado mostrou ser um processo térmico alternativo para o aproveitamento integral e mais nobre deste resíduo da indústria de suco de laranja concentrado e congelado (SLCC), podendo produzir frações de interesse econômico, tanto líquidas; (fração aquosa e bio-óleo), quanto sólida, (carvão) e, gasosa (gás combustível de médio poder calorífico). A biomassa utilizada neste trabalho atualmente é usada como suplemento de alimentação animal. A fração gasosa não foi avaliada, neste trabalho, por falta de instrumentação analítica.

Os parâmetros da pirólise em leito fixo do bagaço de laranja peletizado, temperatura final de permanência, tempo de permanência, taxa de aquecimento e intervalo de tamanho das partículas foram investigados, com relação a sua influência no processo. O parâmetro que demonstrou possuir maior influência foi a temperatura de final de permanência, seguida pelo parâmetro tamanho das partículas da biomassa.

Para a biomassa de trabalho, o maior rendimento de fração oleosa foi obtido a temperatura de 450°C com taxa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>, tempo de permanência total de 20 minutos, intervalo de tamanho das partículas de 0,84<dp<0,300 mm e vazão de gás inerte de 1 L min<sup>-1</sup>.

O parâmetro estudado que menos influenciou os rendimentos das frações foi a taxa de aquecimento.

A biomassa de bagaço de laranja peletizado possui relativo teor de pectina, aproximadamente 10% (m/m), que constitui insumo bastante procurado pela indústria alimentícia e farmacêutica

A fração aquosa produzida (água ácida) é composta por 92% de água e uma variedade de compostos orgânicos sendo que alguns de interesse industrial como: ácidos láctico, levulinico e benzóico, e fenóis como o resorcinol e catecol, além de ésteres e ácidos carboxílicos e compostos multifuncionais.

A fração oleosa (bio-óleo) gerado no referido processo é composto por 10,71% de água; a maior parte desta fração é constituída por compostos orgânicos, sendo que alguns destes também apresentam grande interesse comercial como: furfural e lignóis (fenol, *o*-cresol, *o*-guaiacol e siringol). Além disso, o bio-óleo



apresenta apreciável poder calorífico superior podendo ser empregado como possível combustível limpo ou aditivo de combustíveis líquidos.

Os espectros de UV/Vis e FTIR para ambas as frações líquidas (fase aquosa e bioóleo indicam a presença uma diversidade de compostos aromáticos e uma variedade de grupos funcionais.

O resíduo sólido carbonoso (carvão), apesar de não ter sido ativado – em virtude da grande perda de massa verificada no processo de ativação com vapor d'água (possivelmente pela ação catalítica do óxido de cálcio presente) – demonstrou considerável capacidade adsortiva, não muito inferior à do carvão ativado industrial, em particular, para corantes dispersivos, apesar de sua baixa porosidade em que predominam mesoporos, constatados por meio de teste do azul de metileno e confirmados por BET. Os testes de adsorção com ácido acético sugerem o modelo mais adequado o de Freundlich. O carvão obtido também apresenta apreciável poder calorífico superior (como combustível sólido) quando comparado a outros carvões obtidos por pirólise em leito fixo de biomassa vegetal e combustíveis sólidos de origem fóssil.

A água ácida (fase aquosa) pode ter aplicações como (inseticida natural e na produção de fármacos) O bio-óleo pode ser enobrecido por reforma catalítica (hidrogenação, craqueamento, e posterior extração de produtos semelhantes ao petróleo. O carvão por sua vez, pode ser usado como adsorvente industrial e combustível industrial limpo e renovável. A fração gasosa apresenta características de gás de síntese, que é um importante insumo industrial e de gás combustível, ou pode ser empregado, também em processo tríplice – geração de calor, eletricidade e refrigeração (conceito de biorrefinaria de 2º geração).

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. McKENDRY, P., Energy production from biomass (part 2) conversion technologies, review paper, Bioresource Technology, 83 (2002) 47-54.
2. Food and Agriculture Organization (FAO) Agência da ONU para agricultura e alimentos, disponível em [www.fao.org](http://www.fao.org).
3. AGUIAR, L.; MARQUÊZ-MONTESINOS, F.; GONZALO, A.; SÁNCHEZ, J. L.; ARAUZO, J., Influence of temperature and particle size on the fixed pyrolysis of orange peel residues, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 83, (2008) 124-130.
4. ABECitrus, Associação Brasileira dos Exportadores de Cítrus, disponível em <http://www.abecitrus.com.br>, acessado em 08/01/2008.
5. IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, disponível em, <http://www.ibge.gov.br/home>, acessado em 20/07/2009.
6. Royal Dutch Shell Group, The Petroleum Handbook, Elsevier Science Publishing (1983) New York.
7. CAMPBELL C.J.; LAHERRÉRE J. H., Scientific American 3 (1998) 60
8. EVANS, J.; Chemistry in Britain, 8 (1999), 38.
9. SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L., A indústria química do século passado: como substituir o petróleo como fonte de matéria-prima?, Química. Nova, 24, 2, (2001) 247-251.
10. PETIT, J.R., Climate e atmospheric history of the past 420,000 years in Vostock ice core Antártida, Nature (1999) 429-436.
11. FOLETTTO, E.L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R.S.; PORTUGAL, U. L. JR.; JAHN, S.L.; Aplicabilidade da Cinza de casca de arroz, Química Nova 28, 6, (2005) 1055-1060.

12. BRIDGEWATER A.V.; GRASSI, G, Biomass pyrolysis liquids upgrading utilization, England. Elsevier, Applied Science, 1991.
13. CHUM, H.L.; OVERLAND, R.P.; Biomass and renewable fuels, Fuel Processing Technology 71 (2001) 187-195.
14. MCKENDRY, P., Energy production from biomass (Part 1) overview of biomass, Bioresource Technology, 83, 2002, 37-46.
15. PEREZ, M.G; CHAALA, A.; ROY, C., Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 65 (2002) 111-136
16. DEMIRBAS, A., Biomass resource facilitates and biomass conversion processing for fuels and chemicals, Energy Conversion and Management, 42, (2001) 1357-1378.
17. YAMAN, S, Energy Conversion and Management, 45 (2004) 651-671.
18. SAXENA, R.C.; GOYAL, H.B. DIPTENDU SEAL, Bio-fuels from thermochemicals conversion of renewable resources: A review, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 12 (2008) 504-517.
19. ROSILLO-CALLE F. A brief account of Brazil's biomass energy potential. Biomassa & Energy 2004; 1 (3):225–36 (in English).
20. PUTUN, A. E.; OZBAYN, N.; KOÇKAR, O.M.; PUTUM, E., Fixed bed pyrolysis of cotton cake: products yield and composition, Energy Sources 19 (1996) 905-915.
21. ANTAL, M.J., Biomass pyrolysis a review of the literature part 1 carbohydrate pyrolysis advanced in solar energy, 6 (1983) 1-109.
22. BRIDGEWATER, A. V., Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, Chemical Engineering Journal, 91 (2-3), (2003) 87—102.

23. BOERRIGTER, H.; DEN UIL, H.; CALIS, H.P., Green diesel from biomass via Fischer-Tropsch synthesis: New insights in gas cleaning and process design. Pyrolysis and gasification of biomass and waste. Expert Meeting, Strasborg, France.
24. PASTER, M.; PELLEGRINO, J.L.; CAROLE, T.M., Industrial bio-products: Today and tomorrow. <http://www.bioproducts-bionergy.gov./pdfs/BioProductsOpportunitiesReportsFinal.pdf> (Visited July 15, 2005) (2006).
25. HUBNER, G.W.; CHHEDA, J.N.; BARRETT, C.J.; DUMESIC, J.A., Production of liquids alkanes by aqueous-phases processing of biomass-derived carbohydrates. *Science* 308 (5727), (2005), 1446-1450.
26. BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C., Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable and Sustainable Energy* 4 (1), 9 (2000) 1-73
27. BROWN, R.C.; Biorenewable resource engineering new products from agriculture, 1<sup>st</sup> ed. Iowa State press, Ames. (2003).
28. KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J., *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press Champaign, IL (2005).
29. ONAY, O.; METE KOÇKAR, Fixed-Bed pyrolysis of rapessed (*Brassica napus* L.) *Biomass Bioenergy* 26 (2004) 289-299.
30. BEIS, S.H.; ONAY, O.; KOÇKAR, O.M., Fixed bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on products yields and compositions, *Review Energy*, 26 (2002) 21-32.
31. BROWN JR., R.M.; SAXENA, I.M.; KUDLICKA, K., Celulose biosynthesis in higher plants, *Trends Plants Science*, 1 (1996) 149-156.
32. DELMER, D.P., Celulose biosynthesis: exciting times for a difficult fields of study, *Annual Review Plant Physiology, Plant Molecular Biology*.50 (1999) 245-276.

33. ECKARDT, N.A., Celulose biosynthesis takes the CesA train, *Plant Cell* 15, (2003) 1685-1687.
34. STURCOVA A.; HIS, I.; APPERLEY D.C.; SUGIYAMA, J.; JARVIS M.C. Structural details of crystalline cellulose forms from higher plants, *Biomacromolecules*, 5, (2004) 1333-1339.
35. PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M.L.O.; Tecnologia de fabricação da pasta celulósica, *Celulose e Papel*, São Paulo, IPT (1988) p 964.
36. da SILVA, V.L., Caracterização de lignina de *Eucalyptus* spp pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrofotometria de massas, *Dissertação de mestrado*, 2006.
37. BRIDGEWATER, A.V., Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, (1999) 3-22.
38. ANA RITA, F.D.; IAN, W.D., Pyrolysis of sugarcane bagasse in a wire mesh reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (4) (1996) 1263-1268.
39. ASPINALL, G.O., Pectins plants gums and other plants polysaccharides, in: *The Carbohydrates Chemistry and Biochemistry*. V. Pigman ; D. Horton (ed). New York: Academic Press. (1970) v.2b, p. 515
40. AXELOS, M.A.V.; THIBAUT, J.F.; LEFÈBVRE, J., *International Journal of Biological Macromolecules*, 11, (1989) p.186.
41. HWANG, J.; PYUN, Y.R.; KOKINI, J.L., *Food Hydrocolloids*, 7, (1993) p. 39.
42. PTITCHKINA, N.M.; DANILOVA, I.A.; DOXASTAKIS, G.; KASAPIS, S.; MORRIS, E.R., *Carbohydrate Polymer*, 23, (1994), p 265.
43. POWELL, D.A.; MORRIS, E.R.; GILDLEY, M.J.; REES D.A., *Journal of Molecular Biology* 155, (1982) p.517.
44. HWANG, J.; KOKINI, J.L., *Carbohydrate Polymer* 19, (1992), p.41.

45. GRASDALEN, H.; BAKOY, O.E.; LARSEN, B.; Carbohydrate Research 184, (1988), p. 183
46. LEITÃO, M.C.A.; ALCATRÃO SILVA; M.L.; JANUÁRIO, M.I.N.; AZINHEIRA, H.G.; Carbohydrate Polymers., 26, (1995) p. 165
47. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, Processo de produção de suco de laranja e de seus subprodutos, USP, 2008.
48. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, CETESB, 2008.
49. FAGBEMI, L.; KHEZAMI, L.; Carpart, Pyrolysis products from different biomasses: applications to the thermal cracking of tar, Applied Energy, 69 (2001) 293- 306.
50. KLASS D.L., Biomass for renewable energy, fuels and chemicals. San Diego, USA: Academic Press; 1998.
51. LI, S.; XU, S; LIU, S; YANG, C.; LU, Q., Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, Fuel Process Technology, 85, (2004) 1201-1211.
52. PÜTÜN, A. E.; APAYDIN, E.; PÜTÜM, E., Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: products yield and composition, Energy, 27, (2002) 703-713.
53. PÜTÜN, A. E.; UZUN, B.B.; APAYDIN, E.; Pütün, E., Bio-oil from olive industry waste: Pyrolysis of under different conditions, Fuel Processing Technology, 87, (2005) 25-32.
54. PÜTÜN, A. E.; APAYDIN, E.; PÜTÜN, E., Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products, Fuel Processing Technology, 86, (2005) 1207-1219.
55. PÜTÜN, A. E.; ÖNAL, E.; UZUN, B.B.; ÖZBAY, N., Comparison between the "slow" and fast pyrolysis of tobacco residue, Industrial crops and Products, 26 (2007) 307-314.

56. PÜTÜN, A. E.; APAYDIN-VAROL, E.; UZUN, B.B.; ÖZBAY, N., Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis, *Energy*, 33 (2008) 1233-1280.
57. DINIZ, J., Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bio-óleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente, Tese de Doutorado, UFSM, 2005.
58. MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A de L . Caracterização dos produtos líquidos e do carvão de pirólise de serragem de eucalipto. *Química Nova*, 30, (2007) 873-878.
59. MARTINS, A. F.; CARDOSO, A. DE L.; STAHL, J.A.; DINIZ, J., Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent. *Bioresource Technology*, 98, (2007) 1095-1100.
60. DOMINGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J.A.; INGUANZU. M.; PIS, J.J., Production of bio-fuels by high temperature pyrolysis of sewage sludge using conventional and microwave heating, *Bioresource Technology*, 97, (2006) 1185-1193.
61. KARAYILDIRIM, T.; YANIK, J.; YUKSEL, M.; BOCKHORN H.; Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges, *Fuel*, 85, (2006) 1498 -1508.
62. LOU, Z.; WANG, S.; LIAO, Y.; ZHOU, J.; GU, Y.; CEN, K., Resource on biomass fast pyrolysis for liquid fuels, *Biomass Bioenergy*, 26 (2004) 455-462.
63. GERCEL, H.F., Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflower pressed bagasse, *Bioresource Technology*, 85 (2002) 113-117.
64. FUNINO, J.; YAMAJI, K.; YAMAMETO, H., Biomass - balance table for evaluating bioenergy resource, *Applied Energy*, 63, (1999) 75-99.
65. LEDE, J.; BOUTON, O.; Flash pyrolysis of biomass submitted to a concentrated radiation. Application to the study of the primary step of cellulose thermal decomposition. In: Division of fuel chemistry; reprints of symposia, vol 4 (2), 217<sup>th</sup> ACS meeting, 21-25 March Anaheim, USA, 1999.

66. PAKDEL, H.; ROY, H.; KALKREUTH, W., Oil production by vacuum pyrolysis of Canadian oil shales and fate of biological markers, *Fuel*, 78 (1999) 365-375.
67. HORNE P. A.; WILLIAMS, P. T., Influence of temperatures on the products from the flash pyrolysis of biomass, *Fuel*, 9 (1996) 1051-1059.
68. SAMOLADA, M.C.; PAPAFOUCA, A.; VASALOS, I.A., Catalyst evaluation for catalytic biomass pyrolysis. *Energy Fuels*, 14, (2000) 1161-1167.
69. MEIER, D.; FAIX, O., State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials – a review, *Bioresource Technology* 68 (1999) 71-77.
70. TSAI, W.T.; LEE, M.K.; CHANG, Y.M., Fast pyrolysis of rice husk: Products yields and composition, *Bioresource Technology*, (2005).
71. WILLIAMS P.T.; BESLER, S., The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass, *Renewable Energy*, 7, (1996) 233-250.
72. SENSÖZ, S.; ANGIN, D., Pyrolysis of safflower (*Charthamus tictorius* L.) seed press cake: Part 1. The effect of pyrolysis parameters on the products yields, *Bioresource Technology*, 99, (2008) 5492-5497.
73. WILLIAMS P.T.; BESLER, S., The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass, *Renewable Energy*, 7, (1996) 233-250.
74. BOATENG, A. A.; HICKS, K.B.; FLORES, R.A.; GUTSOL, A., Pyrolysis of hull-enriched byproducts from the scalfication of hulled barley (*Hordeum vulgare* L.) *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, (2007) 95-103.
75. WILLIAMS P.T.; REED, A.R., Pré-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fibre textile waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70, 563-577.
76. ENCINAR J.M.; GONZALEZ J., Fixed-Bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. product yields and composition. *Fuel Processing Technology*, 68, 2000, 209-222.



77. LI, L.; ZHANG, H.; Production and characterization of pyrolysis oil from Herbacious biomass (*Achnatherum Splendens*) *Energy Sources*, 27, (2005) 319-326.
78. SENSÖZ, S., Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia* Ten. and products compositions, *Bioresource Technology*, 89, (2003) 307-311.
79. CHEN, G.; YU, Q.; SJÖSTRÖM, K., Reactive of char from pyrolysis of birch wood, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 40-41 (1997) 491-499.
80. BRIDGWATER, A.V.; GRASSI, G.; GOSSE, G.; DOS SANTOS, G.; Biomass pyrolysis technologies, *Biomass for Energy and Industry*, Elsevier, Applied Science London (1990).
81. ZANOR, C.A.; HUTCHING I.S.; PYLE, D.L.; STILES H.N.; KANDIYOTI, R., Secondary char formation in catalytic pyrolysis of biomass, *Fuel*, 64 (1985) 990-994.
82. BRIDGWATER, A.V.; GRASSI, G.; Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization, England Elsevier Applied Science, 1991.
83. MAGGI, R.; DELMON, B., Comparison between "slow" and "flash" pyrolysis oils from biomass, *Fuel*, (1994) 671-677.
84. UZUN B.B.; PÜTÜN, A.E.; PUTUN, E., Fast pyrolysis of soybean cake: product and composition, *Bioresource Technology*, 97, (2005) 569-576.
85. ENCINAR J.M.; BELTRAN, F.C.; BERNALTE, A., Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse influence of particle size and temperature, *Biomass and Bioenergy*, 11 (1996) 397-409.
86. BEAUMONT, O.; SCHWOB, Y., Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis. *Industrial and Engineering Process Design and Development*,. 23, (1984) 637-641.
87. DERMİBAŞ, A. Mechanism of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass, *Energy Conversion & Management*, 41 (2000) 633-646.

88. FUNOOKA, M; KAKO, T.; ABE, I., Wood Science Technology, 24, (1990) 288.
89. RAMIAH, N.V.; GORING, D.A.I., Cellulose Chemistry & Technology. 1 (1967) 277.
90. FREUDENBERG, K.; NEISH, A.C., Constitution and biosynthesis of lignin, New York, Springer, 1968.
91. BLEAM, R.D.; HARKIN, J.M., Wood Science, 8, 2 (1975) 122.
92. KÜKÜK, M.M.; DERMIBAS, A.; Cellulose Chemistry & Technology, 27, (1993), 679.
93. ELDER, E., Wood Science Technology, 11 (1977) 169.
94. MARCH, J., In: Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structures. New York, McGraw-Hill, 1977, 620.
95. VASILAKOS, N.P.; AUSTGEN, D.M., Industrial and Engineering Process Design and Development 24 (1985) 304.
96. TAYLOR W.I.; BATTERSKY, A.R., In: Oxidative coupling of phenols. New York, NY: Marcel Dekker, (1927) 1.
97. EVANS, R.J.; MILNE, T.A.; Soltys, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. (1986) 199-207
98. BOUCHER M.E.; CHAALA, A.; ROY, C., Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part I: Properties of bio-oil and its blends with metanol and pyrolytic aqueous phase, Biomass and Bioenergy, 19 (2000) 337-350.
99. GANESH, A.; SREELATHA, A.; DAS, P, Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties Biomass and Bioenergy, 27 (2004) 265 – 275.

100. BOUCHER M.E.; CHAALA, A.; ROY, C., Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part II: Properties of bio-oil and its blends with metanol and pyrolytic aqueous phase, *Biomass and Bioenergy*, 19 (2000) 337-350.
101. PAKDEL, H; LU, X; ROY, C.; IN: BRIDGWATER, A.V.; Boocock, D.G.B., (Eds.), Effect of various pyrolysis parameters on the production of phenols from biomass. Proc. Development in thermochemical biomass conversion, Banf 20-24 May 1996, Blackie Academic and Professional Press, New York, 1997, p. 509
102. MILNE, T.A.; ELAM, L.C.; EVANS R.C.; Hydrogen from biomass – state of art research challenches, NREL report no. IEA/H2/TR-02/001, NREL 1997, Golden, USA.
103. DERMIBAS, A.; Determiration of calorific value of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, (2004) 215-219
104. ZANZI, R.; SJÖSTRÖM, K., BJÖRNBOM, E., Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, *Biomass Bioenergy*, 23, (2002) 357-366.
105. SHARMA, R.K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V.; HAJALIGOL, M.R.; Characterization of chars from biomass-derived marerials: pectin chars, *Fuel*, 80, (2001) 1825-1836.
106. SHARMA, R.K.; HAJALIGOL, M.R.; MORTOGLIO SMITH, P.A. WOOTEN, J. B.; BALIGA, V.; Characterization of chars from pyrolysis of chlorogenic acid, *Energy and Fuels*, 14, (2000) 1083-1093.
107. CHEMBUKULAM, S.K.; DANDGE, A.S.; KOVILUR, N.L.; SESHAGIRI, R.; K.; VAIDYESWARAN, R., Smokless fuel from carbonized sowdust, *Industrial and Engeneering Chemistry Production Research and Development*, 20 (1981), 714-719.
108. SHEU, Y.H.E.; ANTHONY, R.G.; SOLTES, E.J., *Fuel Processing Technology.*, 19 (1988) 31.

109. BEKER, E.G.; ELLIOTT, D.C.; IN: BRIDGWATER, A.V; KUESTER, J.L., Research in thermochemical biomass conversion, Elsevier, Applied Science, London, (1988) 883.
110. RADLEIN, D.; Chemicals and materials from biomass, PyNe Pyrolysis Network, 4 (1997) 4.
111. OGATA, N.; BABA, T.; SHIBATA, T.; Demonstration of antidiarrheal and antimobility effects of wood creosote, Pharmacology 46 (1993) 173.
112. GUHA, G.; DAS D.; GROVER, P.D.; GUHA, B.K., Germicidal activity of tar distillate obtained from pyrolysis rice husk, Biological Waste 21 (1987) 93.
113. AZHAR, L.P.; LEVIN E.D.; TASKINA, G.A., Herbicidal effect of oils obtained from lignin sedimentation tar, Izv. VUZ Lesnoi Zh. 17 (1974) 159.
114. AZHAR, L.P.; LEVIN, E.D.; SOKOLOVA, N.A.; Antiseptic properties of oils obtained from lignin sedimentation tar, Izv. VUZ Lesnoi Zh. 15 (1972) 118.
115. RATNER, M. E.; SMETANINA, S.S.; KOVALEV, V.E.; KOROTOVA, O.A.; preparation of syntosans baseds phenolsof soluble resins and wood-resins pyrolysate, Izv. Vissh. Uchebn. Zaved. Lesn Zh. 23 (1979) 72.
116. RIJKURIS, A.; BISENIECE, S; SERGEEVA, V.N., Preparation of azo dyes thermolysis tar, Chemicals Abstracts 90 (1979) 153480.
117. GARALEVICIUS, R.; MEDZEVICIUS, V.; ROSHCHUPKIN, V. I.; FAINTSIMER R.Z.; YAKOLVEV, D.A.; ROMANAUSKAS, A.; Composition preparing a heat-isulating materials, URRS Patent (1978), SU 339173.
118. GUILLEN M.D.; IBARGOITIA M.L., New component with potencial oxidant and organoleptic properties detected for the first time in liquid smoke flavouring preparations, Journal of Agricultural Food Chemistry, 46 (1998) 1276.
119. HELMUT, F.; HEINZ-WERNER, V.; TOSHIKAZU, H.; WILFRRIED, P.; Phenols derivates Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, VHC, Germany, 1985, Vol 19, pp 299-357.

120. IKEGAMI, F.; SEKINE, T.; FUJI, Y.; Anti-dermatophite activity of phenols compounds in Mokusako-Eki, Journal of Pharmaceutical. Society of Japan 118 (1998) 27.
121. SAXENA, R.C.; GOYAL, H.B. DIPTENDU SEAL, Thermochemical conversion of biomass to liquids and gas. Monograph communicated to Howorth Press, USA, 2006.
122. ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. D3172-89, 1997, 3p.
123. WEAST, R.C.; Handbook of Chemistry and physics, Chem. Rubber Publish. Comp, Cleveland, Ohio, USA, D-233, 52<sup>nd</sup>, 1972.
124. ASTM. American Society for Testing and Materials Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration, ASTM D 4377.
125. ACHLADAS, G.E., Analysis of biomass liquids: separation and characterization of phenols, Journal of Chromatography, 542, (1991) 263-275.
126. EATON, A.D.; CLESSERI, L.S. and GREENBERG, A.E.: 1995 in Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, (19th ed), APHA (American Public Health Association) p. 5-2 to p. 5-39 Washington D.C. USA.
127. LANGMUIR, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of American Chemical Society, 1918, 40, 1361.
128. FREUNDLICH, H. M. F., Over the adsorption in solution, Journal of Physical Chemistry. 1906, 57, 385.
129. SOARES, A.G., Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina tese de doutorado, UNICAMP, São Paulo, SP (2002).
130. BARTON, S.S. Adsorption of methylene blue by active carbon, Carbon, 25, 343–350, 1987.

131. FARMACOPÉIA BRASILEIRA, 3<sup>a</sup> ed., São Paulo, Ed. Organização Andrei Editora SA, p.895, 983–984, 985, 1976.
132. MALIK, P.K., Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials B* 113, 2004, 81–88.
133. TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S., Principais métodos para caracterização de da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, *Química Nova*, 24, 6 (2001) 808-818.
134. Relatório parcial, N° 1, Avaliação técnica do processamento de bagaço de laranja na PPR-200, Citrovita Agropecuária, abril de 2007.
135. DELLA, V.P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica, *Química Nova*, 24, 6, 778–782, 2001.
136. PEREIRA, J.C.D.; STURION, J.A.; HIGA, A.R.; Higa, R.V.C.; SHIMIZU, J.Y., Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. Colombo embrapa Florestas, 2000.
137. SENSÖZ, S, ANGIN, D. YORGUN, Y., Influence of particule size on the pyrolysis rapessed (brassica napus L.): fuel properties of bio-oil, *Biomass and Bioenergy*, 19 (2000) 271-279.
138. FERTONANI, H.C.R.; SCABIO, A.; CANTERI, M.H.; CARNEIRO, E. B.B.; NOGUEIRA, A.; WOSIACKI, G., Influência da concentração ácida no processo de extração e na qualidade de pectina de bagaço de maçã, *Ciências Agrárias, Londrina*, 27, 4, (out/dez 2006) 599-612.
139. McCREANDY, R.M.; SWENSON, H.A.; MACLAY, W.D., Determination of uronic acid, *Industrial and Engineering Chemistry*, (5) 18 (1946) 290-291.
140. SINGH, S; SRIVASTAVA V.C.; MALL I.D., Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 332 (2009) 50–56.

141. PIMENTA, A.S.; BAYONA, J.M.; GARCIA, M.T.; SOLANAS, A.M., Evaluation of acute toxicity genotoxicity of liquids products from pyrolysis of Eucalyptus grandis wood, Arch. Environ. Contam. Toxicology. 38, (2000) 169-175.
142. AMEN-CHE,; PAKDEL, H.; ROY, C., Separation of phenols from Eucalyptus wood tar, Biomass and Bioenergy, 13 (1997) 25-37.
143. SCHABRON, J.F.; HURTUBISE, R.J.; SILVER, H.F., Analytical Chemistry, 51,(1979) 1426.
144. VASALOS, I.A., SAMOLADA, M.C.; ACHLADAS, G.E., paper present at the Research in Thermochemical Biomass Conversion Congress, Phoenix, AZ, May 2-6, 1988.
145. WARNE, S. ST. J.; Thermochemica Acta, 1996, 272, 1-9.
146. SUAREZ, J. A.; LUENGO, C. A. Coffee husk briquettes: a new renewable energy source. Energy Sources, 2003, 961-967]
147. VOLHER O., KIENLE H, VOLL M., KLEINSCHMIT P., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VCH – New York, NY, vol A5, 95-163, 1986.
148. WEBB, P.A.; ORR, C., Analytical methods in fine particle technology, Micrometrics Instruments. Corp. ; Norcross, 1997, p 24.

