



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA E DE ALIMENTOS

ROSANGELA LÚCIO COSTA

**ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DA
BIOMASSA NOS PROCESSOS DE PIRÓLISE E
GASEIFICAÇÃO**

Florianópolis
2019

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

Costa, Rosângela Lúcio
ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DA
BIOMASSA NOS PROCESSOS DE PIRÓLISE E GASEIFICAÇÃO /
Rosângela Lúcio Costa ; orientador, Humberto Jorge
José, coorientador, Regina de F.P.M. Moreira,
coorientador, Elaine Virmond, 2019.
120 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Celulose. 3.
Hemicelulose. 4. Lignina. 5. Pirólise e Gaseificação
com vapor de água. I. José, Humberto Jorge . II.
Moreira, Regina de F.P.M. . III. Virmond, Elaine
IV. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V.
Título.

Rosangela Lúcio Costa

**ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DA
BIOMASSA NOS PROCESSOS DE PIRÓLISE E
GASEIFICAÇÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção de Grau de Doutor em Engenharia Química.

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

Coorientador: Prof^ª. Dr^ª. Regina de F.P.M. Moreira

Prof^ª. Dr^ª. Elaine Virmond

Florianópolis
2019

Rosangela Lúcio Costa

**ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DA
BIOMASSA NOS PROCESSOS DE PIRÓLISE E
GASEIFICAÇÃO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de
“Doutora”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-graduação
em Engenharia Química

Florianópolis, 28 de maio de 2019.

Prof. Cíntia Soares, Dr.
Coordenador do Curso
Banca Examinadora:

Prof. Humberto Jorge José, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Regina de F.P.M. Moreira, Dr.^a
Coorientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Elaine Virmond, Dr.^a
Coorientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Patrícia Poletto, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Diniara Soares, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marcelo Godinho, Dr.
Universidade de Caxias do Sul

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais, Agostinho (*in memoriam*) e Madalena que me deram o bem maior, a vida.

AGRADECIMENTOS

Gratidão eterna à Deus pela a oportunidade viver esta existência, por ser única no universo, ter a chance de evoluir todos os dias e aprender com as adversidades e desafios.

Gratidão infinita aos meus pais Agostinho (*in memoriam*) e Madalena pelo dom da vida, por ter me concebido com amor e me ensinado os valores importantes da vida e pensar com a consciência, ambos fizeram o melhor trabalho que poderiam.

Ao meu orientador Prof. Humberto Jorge José pelas orientações, conversas, apoio e pela oportunidade de realizar um grande trabalho.

As professoras Regina e Elaine, pela coorientação.

À minha querida amiga Thamayne Valadares de Oliveira pela amizade, pelo incentivo, sem suas palavras no momento certo o futuro de hoje poderia ter sido diferente, minha gratidão eterna.

Ao meu amigo Jean Constatino, pelas conversas, apoio e ajuda necessária durante este trabalho. Não tenho palavras para agradecer o seu incentivo nos momentos de dificuldade.

À minha amiga Camilla Nickel pelas palavras, orações e apoio durante esta nossa jornada.

Gratidão aos meus amigos de Laboratório LEMA, que são como uma família para mim Diniara Soares, Tatiane Pacioni, Alex Basso, Camila Tachinsck, Paulo Correia, Jessica Ortiz, José Vitor, Taise e tantos outros cuja passagem foi breve mais que estiveram em todos os momentos deste trabalho incentivando e apoiando a sua realização. Além é claro, das divertidas festinhas, risadas em meio à turbulência de maus dias, das festas surpresas, das comidas e principalmente das organizações das festas, realmente me diverti muito com tudo isso.

A todos os funcionários da UFSC que fizeram parte do meu dia a dia, todos foram importantes de alguma forma.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação pelo espaço e recursos físicos necessários para a realização deste trabalho.

À Capes e ao CPNQ pelo auxílio financeiro durante o doutorado, pois sem ele não seria possível a realização deste trabalho.

“Todas as oportunidades de que você precisa na vida, estão esperando em sua imaginação. Imaginação é a oficina da mente, capaz de transformar energia mental em realização.”

(Napoleon Hill, 1937)

RESUMO

A biomassa lignocelulósica é uma alternativa promissora para a produção limpa de energia. Estes materiais estão sendo estudados nos dias de hoje para serem usados em várias aplicações devido suas características, na geração de energia por meio dos processos de combustão, pirólise e gaseificação, ou na obtenção de produtos derivados (etanol, metano, bio-óleo e carvão). Para aumentar a eficiência desses processos é necessário conhecer o comportamento da biomassa lignocelulósica, em especial dos componentes celulose, hemicelulose e lignina. Desta forma, este trabalho teve como objetivo estudar a decomposição lignocelulósica da biomassa por meio dos processos de pirólise e gaseificação, considerando a influência das propriedades físico-químicas e da composição lignocelulósica na reatividade e na distribuição dos produtos da reação, particularmente a razão H_2/CO . Para tal, se fez necessário o estudo da estrutura físico-química das amostras de celulose, hemicelulose lignina puros e das biomassas: serragem de pinus, serragem de eucalipto e casca de banana. As amostras foram caracterizadas e submetidas à pirólise, seguida da gaseificação com vapor de água, utilizando-se uma termobalança *Dyntherm-HP-ST/Rubortherm* a pressão atmosférica. Os métodos utilizados foram: não isotérmico para a pirólise (30-825 °C) e isotérmico para a gaseificação (825 °C). Na gaseificação, um fluxo de vapor de água, $90 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, correspondente a uma pressão parcial (p_{H_2O}) de 0,3 bar, foi utilizado. Os produtos gerados foram identificados e quantificados em um cromatógrafo gasoso CG-TCD/FID/MTN. A influência da composição lignocelulósica em ambos os processos foi estudada por meio da combinação de frações entre os três componentes. O processo de pirólise demonstrou que o comportamento de degradação e produtos gerados possuíram relação com a concentração de celulose, hemicelulose e lignina. A quantidade de resíduos carbonosos ao final da pirólise foi influenciada pelo teor de lignina, variando entre 8,31-39,52 % de peso. Um modelo matemático para obtenção das concentrações de xilose, celulose e lignina nas biomassas vegetais foi elaborado com erro abaixo de 11 %. A distribuição gasosa durante a pirólise foi analisada. A concentração de CO e CO₂ ocorreram a partir de 150 °C e H₂ em temperaturas superiores a 400 °C. No processo de gaseificação com vapor de água, as reatividade das amostras seguiu a ordem xilose > lignina > celulose. Os resíduos carbonosos de composições ternárias em relação a reatividade foram 50H25C25L > 25H25C50L > 25H50C25L. As amostras de resíduo carbonoso das biomassas vegetais demonstraram que

serragem de eucalipto foi mais reativa que a serragem de pinus e a casca de banana. A produção gasosa total de CO, CO₂ e H₂ para as amostras, na gaseificação, foi entre 0,40-1,91 mmol·L⁻¹, 0,65-1,33 mmol·L⁻¹, 0,69-6,25 mmol·L⁻¹, respectivamente. Para a relação H₂/CO foram observados valores acima de 2, superior à requerida pela reação de Fischer-Tropsch.

Palavras-chave: Celulose. Hemicelulose. Lignina. Pirólise. Gaseificação com vapor de água.

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass is a promising alternative for clean energy production. These materials are being studied today to be used in several applications due to their *characteristics*, in the generation of energy through the combustion, pyrolysis and gasification processes, or in the derivation of derived products (ethanol, methane, bio-oil and coal). In order to increase the efficiency of these processes it is necessary to know the behavior of the lignocellulosic biomass, especially the cellulose, hemicellulose and lignin components. The objective of this work was to study the lignocellulosic decomposition of the biomass through the pyrolysis and gasification processes, considering the influence of the physicochemical properties and the lignocellulosic composition on the reactivity and the distribution of the reaction products, in particular the H_2 / CO . For this, it was necessary to study the physico-chemical structure of pure cellulose, hemicellulose lignin and biomass samples: pine sawdust, eucalyptus sawdust and banana peel. The samples were *characterized* and submitted to pyrolysis, followed by steam gasification, using a Dyntherm-HP-ST / Rubotherm thermobalance at atmospheric pressure. The methods used were non-isothermal for pyrolysis (30-825 °C) and isothermal for gasification (825 °C). In gasification, the water vapor flow, $0.072 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, corresponding to a partial pressure (p_{H_2O}) of 0.3 bar was used. The generated products were identified and quantified in a GC-TCD / FID / MTN gas chromatograph. The influence of the lignocellulosic composition in both processes was studied by combining fractions among the three components. The pyrolysis process showed that the degradation behavior and the products generated were related to the concentration of cellulose, hemicellulose and lignin. The number of carbonaceous residues at the end of the pyrolysis was influenced by the lignin content, ranging from 8.31-39.52 % by weight. A mathematical model to obtain the concentrations of xylose, cellulose and lignin in the vegetable biomass was elaborated with an error below 11 %. The gas distribution during pyrolysis was analyzed. The production of CO, CO₂ occurred from 150 °C and H₂ at temperatures above 400 °C. In the process of steam gasification, the reactivities of the samples followed the order xylose > lignin > cellulose. The carbonaceous residues of ternary compositions relative to reactivity were 50H25C25L > 25H25C50L > 25H50C25L. The sample of carbonaceous residue of the vegetal biomasses demonstrated that eucalyptus sawdust was more reactive than pine sawdust and banana peel. The total gaseous CO, CO₂ and H₂

production for the samples in the gasification was between 0.40-1.91 mmol·L⁻¹, 0.65-1.33 mmol·L⁻¹, 0.69-6.25 mmol·L⁻¹, respectively. For the H₂ / CO ratio, values higher than 2 were observed, higher than required by the Fischer-Tropsch reaction.

Keywords: Cellulose. Hemicellulose. Lignin. Pyrolysis. Steam Gasification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de fonte de biomassas, juntamente com os processos de conversão e produtos energéticos obtidos.	34
Figura 2 - Composição química de célula vegetal.	35
Figura 3 - Estrutura representativa da celulose.	36
Figura 4 - Estrutura química dos carboidratos que constituem a hemicelulose.	37
Figura 5 - Estrutura representativa da lignina.	38
Figura 6 - Faixa de intervalos típicos da composição elementar da biomassa lignocelulósica.	39
Figura 7 - Esquema geral da pirólise da celulose em duas etapas.	45
Figura 8 - Rotas de decomposição do LVG: a) Possíveis desfragmentações da LVG por meio de uma reação de Grob cíclica através de um intermediário de éter de vinilo com uma ligação CO fraca; b) degradação esperada de um radical 2-C, que incluem intermediários reativos 1-4. Os valores em vermelho representam as energias de ativação (kJ·mol ⁻¹) obtidas das energias mínimas dos estados de transição; c) desfragmentação do intermediário 3 e d) desfragmentação do intermediário 4.	46
Figura 9 - Esquema do mecanismo de reação da conversão pirolítica de compostos modelo de hemicelulose à base de pentose. Caixas azuis contêm novas espécies que não são incluídas no modelo por Ranzi et al. (2014).	48
Figura 10 – Esquema geral da decomposição da lignina.	50
Figura 11 - Mecanismo de decomposição da lignina durante a pirólise.	52
Figura 12 - Proporções de celulose, xilose e lignina nas misturas feitas em laboratório.	54
Figura 13 - Esquema do analisador termogravimétrico com dosagem de gás e vapor e sistema de controle de pressão da termobalança.	57
Figura 14 - Princípio de Medição da balança de suspensão magnética da Rubotherm.	58
Figura 15 – Comparação dos resultados das análises de FT-IR dos componentes lignocelulósicos (celulose, xilose e lignina) e das biomassas (serragem de eucalipto e pinus, casca de banana).	67
Figura 16 - Perfil de perda de massa dos componentes da biomassa, perda de massa (TG) em % do peso, e dm/dT em %·C ⁻¹ (DTG).	73
Figura 17 - Perfil de perda de massa e DTG das biomassas comparadas aos componentes da biomassa, perda de massa (TG) em % do peso e dm/dT em %·C ⁻¹ (DTG); (a) Serragem de pinus; (b) Serragem de Eucalipto; (c) Casca de banana.	75
Figura 18 – Análise termogravimétrica das combinações binárias entre celulose (C) e lignina (L), 75C25L, 50C50L, 25C75L, perda de massa (TG) em % do peso, e dm/dT em %·°C ⁻¹ (DTG).	77
Figura 19 – Análise termogravimétrica das composições binárias entre de xilose (X) e lignina (L), 75X25L, 50X50L, 25X75L, perda de massa (TG) em % do peso, e dm/dT em %·°C ⁻¹ (DTG).	78

Figura 20 - Perfil de perda de massa de combinações de xilose (X) com celulose (C), 75X25C, 50X50C, 25X75C, perda de massa (TG) em % do peso, e dm/dT em $\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (DTG).....	79
Figura 21 - Perfil de perda de massa de combinações de xilose (X), celulose (C) e lignina (L), 25X50C25L, 50X25C25L, 25X25C50L, perda de massa (TG) em % do peso, e dm/dT em $\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (DTG).	80
Figura 22 - Curva padrão utilizando as frações dos componentes em função da área do pico DTG em unidade de área (u.a). (a) xilose, (b) celulose e (c) lignina.	82
Figura 23 – Gráfico de contorno ternário da produção de resíduo carbonoso (em % do peso) das amostras ao final do processo de pirólise em relações das proporções dos componentes celulose, hemicelulose (xilose) e lignina.	84
Figura 24 - Perfil da evolução dos gases na pirólise da (a) xilose, (b) celulose e (c) lignina, DTG, dm/dT , $\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ e produção gasosa em $\text{mmol}_\text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ versus temperatura em $^\circ\text{C}$	86
Figura 25 - Perfil da evolução dos gases na pirólise da (a) serragem de pinus, (b) serragem de eucalipto e (c) casca de banana, DTG, dm/dT , $\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ e Produção gasosa em $\text{mmol}_\text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ versus temperatura em $^\circ\text{C}$	88
Figura 26 – Conversão e reatividade dos resíduos carbonosos de xilose, celulose e lignina; (a) Perfil de conversão na gaseificação, (b) Reatividade.	92
Figura 27 – Resultados da conversão e da reatividade dos resíduos carbonosos da SP, SE e CB; (a) Perfil de conversão (X); (b) Reatividade.	93
Figura 28 - Conversão e reatividade dos resíduos carbonosos de 75X25L, 50X50L e 25X75L; (a) Perfil de conversão (X); (b) Reatividade.	94
Figura 29 – Resultados da conversão e da reatividade dos resíduos carbonosos de 75C25L, 50C50L e 25C75L (a) Perfil de conversão; (b) Reatividade.	95
Figura 30 - Conversão e reatividade dos resíduos carbonosos das amostras 75X25C, 50X50C e 25X75C; (a) Perfil de conversão (X); (b) Reatividade.	96
Figura 31 - Comparação entre conversão e reatividade dos resíduos carbonosos das biomassas sintéticas ternárias (50X25C25L, 25X50C25L e 25X25C50L); (a) Perfil de conversão (X). (b) Reatividade em função da conversão.	97
Figura 32 – Comparação entre a reatividade dos resíduos carbonosos sintéticos e os vegetais.....	98
Figura 33 - Perfil da evolução dos gases na gaseificação com vapor de água do Resíduo Carbonoso de (a) xilose, (b) celulose e (c) lignina, Conversão (X) versus produção gasosa em $\text{mmol}_\text{N} \cdot \text{L}^{-1}$	99
Figura 34 - Perfil da evolução dos gases na gaseificação com vapor de água do resíduo carbonoso de (a) serragem de pinus, (b) serragem de eucalipto e (c) casca de banana, Conversão (X) versus produção gasosa em $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	100
Figura 35 – Produtos da gaseificação com vapor de água em relação aos componentes lignocelulósicos. (a) CO , (b) H_2 e (c) CO_2	102
Figura 36 - Relação H_2/CO da produção gasosa da gaseificação com vapor de água em relação aos componentes lignocelulósicos e todas as biomassas.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição aproximada dos constituintes de madeira.....	33
Tabela 2 - Típicas reações da gaseificação	44
Tabela 3 - Identificação das amostras sintéticas em unitárias, binárias e ternárias que perfizeram as áreas da Figura 12.....	55
Tabela 4 - Programação do analisador termogravimétrico nas análises imediata.....	55
Tabela 5 - Características da termobalança Rubotherm.....	57
Tabela 6 - Programação dos ensaios na termobalança.....	59
Tabela 7 - Principais especificações do CG-2014 <i>Shimadzu</i>	60
Tabela 8 - Resultados das análises de caracterização das amostras dos componentes lignocelulósicos, biomassas vegetais e sintéticas ternárias.....	64
Tabela 9 – Análise elementar de trabalhos da literatura de biomassas similares a estudadas neste trabalho.....	65
Tabela 10 – Principais atribuições das bandas para espectro de FT-IR das amostras estudadas.....	68
Tabela 11 - Frações dos componentes das biomassas sintéticas calculadas por meio da equação da reta baseados nos valores de área referente as frações 25, 50, 75, 100% de cada componente.....	83
Tabela 12 - Frações dos componentes lignocelulósicos das biomassas sintéticas e vegetais calculados a partir das Equações (4.1), (4.2) e (4.3).....	83
Tabela 13 - Compilação da concentração total dos gases produzidos e resíduos carbonosos no processo de pirólise para as combinações sintéticas estudadas, em $\text{mmol}_N \cdot \text{L}^{-1}$	89
Tabela 14 – Resumo da concentração total de gases no processo de gaseificação com vapor de água para as combinações sintéticas estudadas.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
Al	Alumínio
Ar	Argônio
Ar _s	Ar sintético
As	Arsênio
b.s.	Base seca
BSM	Balança de suspensão magnética
C	Carbono
Ca	Cálcio
CB	Biomassa de Casca de banana
Cd	Cádmio
CH ₂	Metileno
CH ₃	Metil
CH ₄	Metano
Cl	Cloreto
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
Cr	Cromo
Cu	Cobre
EDS	<i>Electronic Data Systems</i>
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
Fe	Ferro
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
FT-IR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
H	Hidrogênio (Símbolo)

H ₂	Hidrogênio (Fórmula química)
HAA	Hidroxi acetaldeído
He	Hélio
Hg	Mercúrio
HMFU	5-hidroximetil-furfural
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
IBA	Instituto Brasileiro de Atuária
K	Potássio
KBr	Brometo de potássio
L	Lignina
La	Lantânio
LVG	Levuglocosano
MC	Até massa constante
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MPR	Modelo de poros randômicos
N ₂	Nitrogênio
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
ND	Não Detectados
Ni	Níquel
O ₂	Oxigênio (Fórmula química)
P	Fósforo
Pb	Chumbo
PID	Proportional integral devivative
S	Enxofre
SDG	Sistema de dosagem dos gases
SE	Biomassa de Serragem de Eucalipto

Seg.	Segmento
Si	Silício
SP	Biomassa de Serragem de Pinus
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i>
TG	Termogravimétrica
TGA	Thermal gravimetric analysis
u.a.	Unidade de área
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
USP	Universidade de São Paulo
W	Tungstênio
X	Xilose

LISTA DE SÍMBOLOS

R^2	Coeficiente de determinação ajustado	adimensional
X	Conversão	%
$\left(\frac{dm}{dt}\right)$	Derivada da massa em função do tempo	$\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$
m	Massa em um determinado tempo	mg
m_0	Massa Inicial	mg
TG	Perda de massa	% em massa
P_{H_2O}	Pressão parcial de vapor de água	bar
r	Reatividade ou taxa da reação	min^{-1}
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
T_{Aq}	Temperatura de aquecimento	$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
t	Tempo	min

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	JUSTIFICATIVA	29
1.2	OBJETIVOS	31
1.2.1	Objetivo Geral	31
1.2.2	Objetivos Específicos	31
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1	BIOMASSA.....	33
2.1.1	Celulose	35
2.1.2	Hemicelulose	36
2.1.3	Lignina	38
2.1.4	Madeira.....	40
2.1.5	Casca da Banana	41
2.2	PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA	41
2.2.1	Pirólise.....	42
2.2.2	Gaseificação	43
2.3	RESÍDUOS CARBONOSOS	44
3	MATERIAL E MÉTODOS	53
3.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	53
3.1.1	Preparação das Biomassas Sintéticas	53
3.1.2	Análises Termogravimétricas	55
3.1.3	Análise de Espectroscopia de Infravermelho (IR) com Transformadas de Fourier (FT)	56
3.2	PIRÓLISE E GASEIFICAÇÃO	56
3.2.1	Analizador Termogravimétrico	56
3.2.1.1	Metodologia do processo de pirólise e gaseificação	58
3.2.1.2	Cromatografia Gasosa.....	60
3.2.1.3	Reatividade dos resíduos carbonosos.....	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	63
4.1.1	Análise Imediata, Elementar e Poder Calorífico.....	63
4.1.2	Análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	66
4.1.3	Análise Termogravimétrica.....	72

4.1.3.1	Componentes Lignocelulósicos	72
4.1.3.2	Biomassas	74
4.1.3.3	Biomassas Sintéticas	77
4.2	PROCESSOS TERMOQUÍMICOS	85
	4.2.1 Pirólise e Distribuição dos Produtos Gasosos na Reação	85
4.2.1.1	Celulose, Xilose e Lignina	85
4.2.1.2	Biomassas Vegetais	87
4.2.1.3	Biomassas Sintéticas	89
	4.2.2 Gaseificação com Vapor de Água	91
4.2.2.1	Conversão e Reatividade.....	91
4.2.2.2	Produção gasosa da gaseificação com vapor de água ...	99
4.2.2.3	Relação H ₂ /CO na gaseificação	102
5	CONCLUSÃO	105
6	REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

O crescente aumento populacional e a escassez das fontes de combustíveis fósseis têm diversificado o campo de pesquisa desde a área energética à área alimentícia, levando à busca por métodos sustentáveis para suprir as necessidades da sociedade atual e reduzindo o impacto ao meio ambiente. No campo energético, a utilização de resíduos que são descartados no ecossistema é um nicho a ser explorado. Pesquisas visando o reaproveitamento de uma grande variedade de resíduos vêm sendo realizadas e a biomassa se destaca entre os demais pela grande quantidade e variedade no meio ambiente. Devido às suas grandes reservas, a biomassa é considerada uma fonte potencial de energia sustentável (YU et al., 2014).

A biomassa é toda e qualquer matéria produzida pelos seres vivos (animais, vegetais, fungos e protistas) em diferentes processos. Em geral, a biomassa vegetal é composta de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos (YANG et al., 2006). As quantidades destes componentes variam substancialmente com a origem da biomassa (YU et al., 2014; SOOMRO et al., 2018). A celulose é um carboidrato de função estrutural responsável pela sustentação dos vegetais, fornecendo resistência e rigidez (QUAN et al., 2016; WANG et al., 2016). É considerado ainda, um polímero linear composto tipicamente de milhares de unidades de d-glicose ligadas por ligações glicosídicas β 1-4 (YU et al., 2014, 2019). Enquanto que, a hemicelulose é formada por diferentes unidades básicas de açúcares, em várias frações, compondo uma estrutura ramificada composta por um polímero curto e de unidades polissacarídicas de cinco e seis carbonos, tais como xilano, manana, β -glucanas e xiloglucanos (PENG & SHE, 2014; LUO et al., 2019).

Já a lignina é um biopolímero fenilpropânico complexo que confere resistência mecânica às paredes celulares das plantas (CHEN & WAN, 2017). Grandes quantidades de lignina são obtidas durante a extração de celulose, o rejeito (licor negro) do processo de extração é rico em lignina. Sua utilização ocorre na preparação de biocombustíveis, ligantes, espessantes, resinas fenólicas, carvão ativo, fibras de carbono, eletricidade e vapor (NALI et al., 2016). No entanto, os processos para desenvolvimento de sistemas metabólicos e enzimáticos complexos para a degradação e conversão da lignina contida no licor negro são onerosos e assim grande parte deste resíduo não é aproveitado em sua totalidade (CHEN & WAN, 2017). Diferentes proporções dos componentes

estruturais (celulose, hemicelulose e lignina) da biomassa impactam diretamente na reatividade química (SOOMRO et al., 2018), que por sua vez, afetam as características do processo de gaseificação (DEMIRBAS, 2009).

A gaseificação é um processo térmico no qual um material (no caso, a biomassa), é submetido a um ambiente com baixo teor de oxigênio, passando por duas transformações endotérmicas. Na primeira etapa, a biomassa decompõe-se durante a conversão em voláteis e carvão, a cerca de 600 °C. O produto gasoso resultante contém hidrocarbonetos, metano (CH₄), hidrogênio (H₂), monóxido (CO) e dióxido de carbono (CO₂), alcatrão, vapor de água e nitrogênio (N₂) (HOFBAUER et al., 2007). Esta etapa pode também ocorrer de forma separada do sistema de gaseificação e a qual dá-se o nome de pirólise. Os combustíveis derivados de biomassa tendem a possuir maiores concentrações de matéria volátil (cerca de 70-86% em base seca do que os carvões minerais) (HOFBAUER et al., 2007). Desta maneira, a pirólise desenvolve um papel importante na gaseificação, pois somente o carvão e as cinzas que não são vaporizados, decorrentes do processo, são utilizados na gaseificação. Na segunda etapa, o agente gaseificante é selecionado de acordo com a composição química desejada da síntese de gás e da eficiência. A conversão do carvão ocorre em temperaturas mais altas acima de 600 °C até 1400 °C (BRACHI et al., 2018). As reações de gaseificação podem ser geradas com os agentes: O₂, CO₂ e vapor de água ou misturas destes. O calor necessário para as reações endotérmicas é gerado em parte pela combustão de uma parcela do combustível (carvão ou gases) e pela tecnologia utilizada pelo reator (HOFBAUER et al., 2007).

Dados divulgados pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) apresentou o panorama de 2017 demonstrando que 78,4 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) foram recolhidos no país. Sendo que somente 59,1% do coletado foi disposto em aterros sanitários adequados (ABRELPE, 2018). A região sul é a terceira maior produtora de RSU contribuindo com 23.327 toneladas por dia, atrás das regiões sudeste e nordeste, com produção diária de 103.741 e 43.871 toneladas, respectivamente. Estima-se que 1,035 kg de resíduos são gerados por pessoa durante o dia e como a coleta seletiva vem aumentando, subentende-se que a composição majoritária dos resíduos domiciliares é de compostos orgânicos e biomassa. No setor de papel e celulose, em 2017, calcularam que 18,2 milhões toneladas de árvores foram cultivadas para fins industriais e

energéticos (IBÁ, 2017). Uma das indústrias que mais utiliza este produto é a indústria de celulose que gera subprodutos como a fibra curta, fibra longa, pasta de alto rendimento e celulose solúvel. Os rejeitos desta indústria são o bagaço e o licor negro, ambos utilizados na geração de energia interna. No setor sucroalcooleiro, a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), reportou que em 2018 foram produzidos 615,84 milhões de toneladas de cana-de-açúcar em todo o país (CONAB, 2018). Sendo os maiores produtores as regiões centro-sul e sudeste com 566.906,3 e 396.239,7 mil toneladas, respectivamente. O bagaço é um dos maiores resíduos gerado, sendo reaproveitado pelas próprias indústrias em caldeiras na produção de energia e calor. Como pode ser observado nos dados acima, o Brasil é um dos maiores produtores de resíduos ricos em biomassa. No entanto, esta matéria-prima representa somente 9% na cadeia energética do país (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2018) evidenciando a necessidade de pesquisas que valorizem a produção de energia por meio da biomassa.

1.1 JUSTIFICATIVA

Para suprir o problema da destinação dos resíduos agroindustriais, que poluem o meio ambiente e é um obstáculo ao crescimento industrial, tem-se a aplicação do processo de gaseificação, transformando esses rejeitos em uma mistura de gases combustíveis (gás de síntese). Entre as vantagens da gaseificação estão a elevada eficiência, a capacidade de processamento dos resíduos sólidos, a economia de combustível fóssil aplicado à geração de eletricidade, a geração de energia alternativa e a redução de poluentes. O aproveitamento energético de resíduos sólidos, utilizando rotas tecnológicas apropriadas e devidamente analisadas quanto aos riscos de implementação, é uma alternativa ambientalmente correta de tratamento desses resíduos.

No Brasil, a prática usual para tratamento dos resíduos ainda tem sido a disposição no solo, havendo poucos aterros sanitários com aproveitamento energético. Atualmente, as principais tecnologias de tratamento térmico de resíduos, com aproveitamento energético, são a incineração/combustão, a pirólise e a gaseificação. Na pirólise, embora as linhas gerais de seu conceito estejam consolidadas, os detalhes do processo como um todo ainda são alvo de inúmeros estudos e divergências. Este processo é usualmente empregado na produção de carvão vegetal a partir da madeira.

A gaseificação também ainda está em fase de estudos, havendo algumas plantas instaladas, geralmente de pequeno porte, que utilizam madeira, casca de arroz, palha, outros resíduos agrícolas e urbanos. O gás produzido a partir da gaseificação de biomassa tem muitas aplicações práticas, tais como a geração de energia mecânica e elétrica, a geração direta de calor, ou como matéria-prima na obtenção de combustíveis líquidos - como hidrocarbonetos combustíveis sintéticos (diesel e gasolina), metanol, etanol e outros produtos químicos, através de processos de síntese química catalítica.

Diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas, no Laboratório de Energia e Meio Ambiente – LEMA, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo Grupo de Pesquisa CNPq: Redução do Impacto Ambiental em Processos Químicos na área de aproveitamento energético de biomassas. Na área de combustão, os trabalhos de Batistella (2015), Bork (2011), Filho (2014), Floriani et al. (2010), Susin((2015), Virmond et al. (2007), Virmond et al. (2010), e Virmond (2011) avaliaram o uso potencial de diferentes biomassas (lodos frigorífico e sanitário e resíduos agroindustriais) na geração de energia por meio dos processos de pirólise e/ou combustão, tanto em termos de eficiência quanto em controle de emissão de poluentes. Parte desses resultados foram desenvolvidos em parceria com a iniciativa privada com aplicação dos resultados em escala industrial. Languer (2015) e Neto (2012) estudaram a pirólise de lodos sanitários como opção de pré-tratamento térmico e para produção de bio-óleo e como etapa primária do processo de gaseificação. Os voláteis do processo de pirólise podem ser utilizados na produção de óleos e também como fonte de energia para as reações endotérmicas das reações de gaseificação. No campo da gaseificação, três trabalhos de biomassa gaseificadas com CO₂ foram realizados (ALTAMAR-CONSUEGRA, 2013; ALVES, 2016; PACIONI, 2013). Collazzo (2013) e Domenico (2013) estudaram profundamente a gaseificação de carvões minerais brasileiros utilizando vapor de água em diferentes temperaturas e pressão, avaliando o efeito dos produtos gasosos sobre a taxa de reação. Por fim, no âmbito dos projetos em desenvolvimento pelo LEMA, com biomassa, dois artigos foram publicados em 2016 (PACIONI et al., 2016; SOARES et al., 2016), sobre gaseificação de biomassa com vapor de água (bagaço de maçã, serragem e borra de café) com vapor de água visando a produção de gás de síntese. Resultados interessantes foram obtidos, mostrando um

efeito catalítico do potássio na biomassa e obtendo-se uma alta razão H_2/CO .

Dentro deste contexto, o estudo da pirólise / gaseificação de resíduos agroindustriais com vapor de água, observando a influência de suas propriedades físico-químicas e composição lignocelulósica na distribuição dos produtos da reação, em especial a razão H_2/CO , vem contribuir com os avanços tecnológicos na escolha da biomassa adequada ao processo termoquímico a ser utilizado.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste projeto foi estudar a decomposição lignocelulósica da biomassa por meio dos processos de pirólise e gaseificação, considerando a influência das propriedades físico-químicas e da composição lignocelulósica na reatividade e na distribuição dos produtos da reação, particularmente a razão H_2/CO .

1.2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Determinar as características físico-químicas por meio de análise imediata, elementar e FT-IR das amostras de celulose, xilose, lignina, serragem de pinus, serragem de eucalipto e casca de banana;
- ✓ Avaliar o comportamento dos componentes lignocelulósicos por meio de misturas entre dois componentes e misturas ternárias (biomassas sintéticas) por meio de análise termogravimétrica;
- ✓ Avaliar os efeitos dos componentes lignocelulósicos no processo de pirólise e gaseificação nas amostras de celulose, xilose, lignina, biomassas vegetais e biomassas sintéticas;
- ✓ Estudar a relação dos componentes celulose, xilose e lignina na decomposição de massa e formação de resíduos carbonosos da pirólise comparando com resultados obtidos das biomassas de casca de banana, serragem de pinus e eucalipto;

- ✓ Avaliar o efeito da reatividade dos resíduos carbonosos obtidos das biomassas sintéticas, estabelecendo uma relação com os componentes lignocelulósicos da biomassa;
- ✓ Estudar o desenvolvimento dos produtos gasosos tanto na pirólise quanto na gaseificação para os componentes lignocelulósicos, biomassas sintéticas e vegetais;
- ✓ Determinar a relação entre os componentes e a razão H_2/CO oriundos da gaseificação com vapor de água comparando com as biomassas vegetais estudadas neste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA

Em 1970, com a crise do petróleo, ficou evidente a necessidade de pesquisas por fontes alternativas que possam atender às necessidades de combustível da população moderna e sem gerar impactos ambientais (COSTA et al., 2015). Assim a biomassa se tornou uma opção atrativa devido à grande quantidade disponível.

Por definição, biomassa é toda e qualquer matéria produzida pelos seres vivos em diferentes processos. A estrutura básica de toda biomassa lenhosa consiste em três polímeros orgânicos: celulose ($\text{CH}_{1,67}\text{O}_{0,83}$), hemicelulose ($\text{CH}_{1,64}\text{O}_{0,78}$) e lignina ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_{3,5}$). A esta composição ainda são incluídos os extrativos, minerais e cinzas. As proporções destes constituintes variam entre as espécies, existindo diferenças entre madeiras nobres e madeiras macias de acordo com Dermibas (2009). As madeiras de folhosas possuem maior proporção de celulose e hemicelulose do que as outras espécies. Já a madeira macia (coníferas) tem proporções maiores de lignina em relação às demais, conforme a Tabela 1.

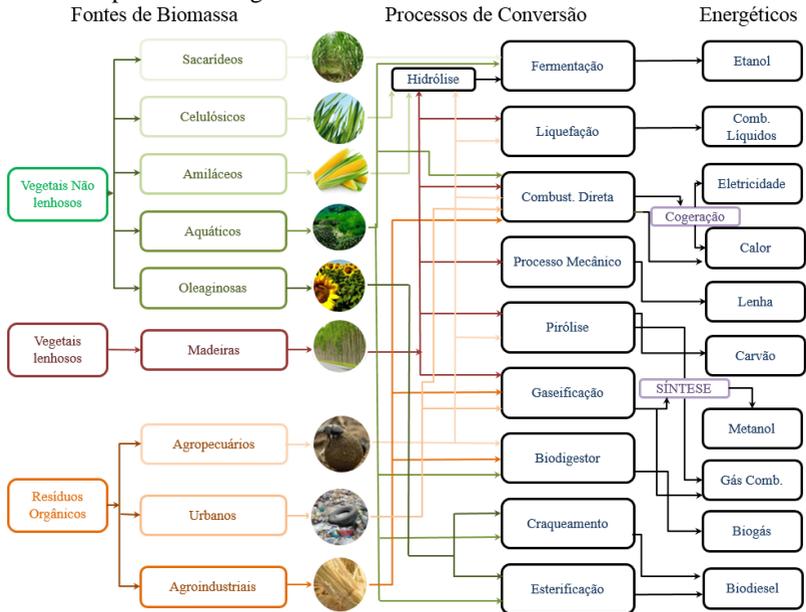
Tabela 1- Composição aproximada dos constituintes de madeira.

<i>Componentes Químicos</i>	<i>Biomassa</i>		
	<i>Coníferas</i>	<i>Folhosas</i>	<i>Gramíneas</i>
Celulose	42	45	36
Hemicelulose	24	30	27
Lignina	30	20	11
Extrativos	3	3	26

Fonte: Pollex, Ortwein e Kaltschmitt (2012).

As biomassas lignocelulósicas são abundantes e sustentáveis, além de serem uma fonte neutra de carbono (DU et al., 2016). As biomassas podem ser convertidas em biocombustíveis como uma promissora alternativa de energia renovável em relação aos combustíveis fósseis. Existem inúmeros tipos de biomassas que são aplicados a diversos processos de conversão como visto na Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma de fonte de biomassas, juntamente com os processos de conversão e produtos energéticos obtidos.



Fonte: Modificado de Abreu, Oliveira, Guerra (2010)

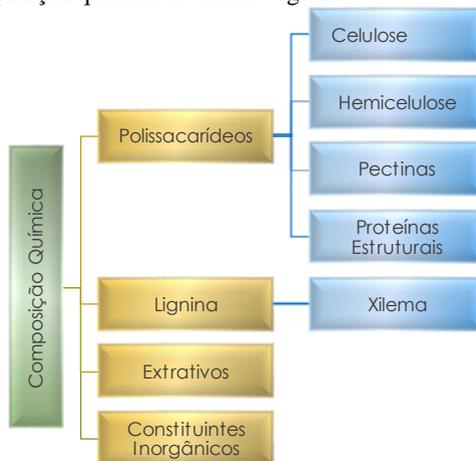
A Figura 1 apresenta os tipos de classificação e subdivisão das biomassas, os processos de conversão adequados a cada subdivisão e os produtos energéticos obtidos de cada processo. Algumas dessas conversões podem ocorrer através de processos termoquímicos que serão vistos nos tópicos seguintes.

Os tecidos vegetais apresentam uma matriz extracelular que forma uma estrutura espessa, rígida e forte envolvendo as paredes celulares. A parede celular retira a mobilidade das células dos vegetais, sendo responsável por características especiais como crescimento, nutrição, reprodução e defesa. Essa parede é constituída por fibrilas de celulose embebidas em polissacarídeos, pectinas e proteínas estruturais (JUNQUEIRA & CARNEIRO, 2012). Enquanto a lignina é um produto do metabolismo (lignificação) da célula. O depósito de lignina está localizado na lamela média da célula.

Após o processo de lignificação ocorre a morte da célula. As paredes deixadas formam elementos chamados xilemas que constituem o sistema

vascular das plantas. Desta forma, a composição química geral da célula vegetal pode ser ilustrada conforme a Figura 2.

Figura 2 - Composição química de célula vegetal.

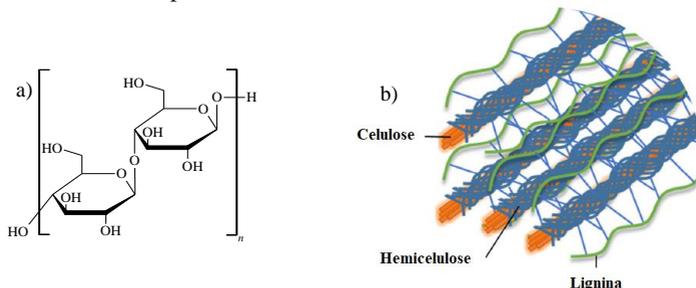


Fonte: Autora

2.1.1 Celulose

A celulose pode ser encontrada no ecossistema terrestre em maior quantidade, correspondendo aproximadamente a 40 % de toda a reserva de carbono disponível no vegetal (RABELO et al., 2011; MAZUMDER & DE LASA, 2014). Considerado um produto importante em diversas reações celulares e intracelulares. Nos organismos vegetais, a celulose é um polissacarídeo estrutural das plantas, sendo o componente mais abundante da parede celular e é constituído de monômeros de glicose (Figura 3a). Uma estrutura retilínea decorrente do tipo de ligação existente entre as moléculas de glicose (D-glicose), denominada ligação β -1,4-glicosídica é característico deste componente.

Figura 3 - Estrutura representativa da celulose.



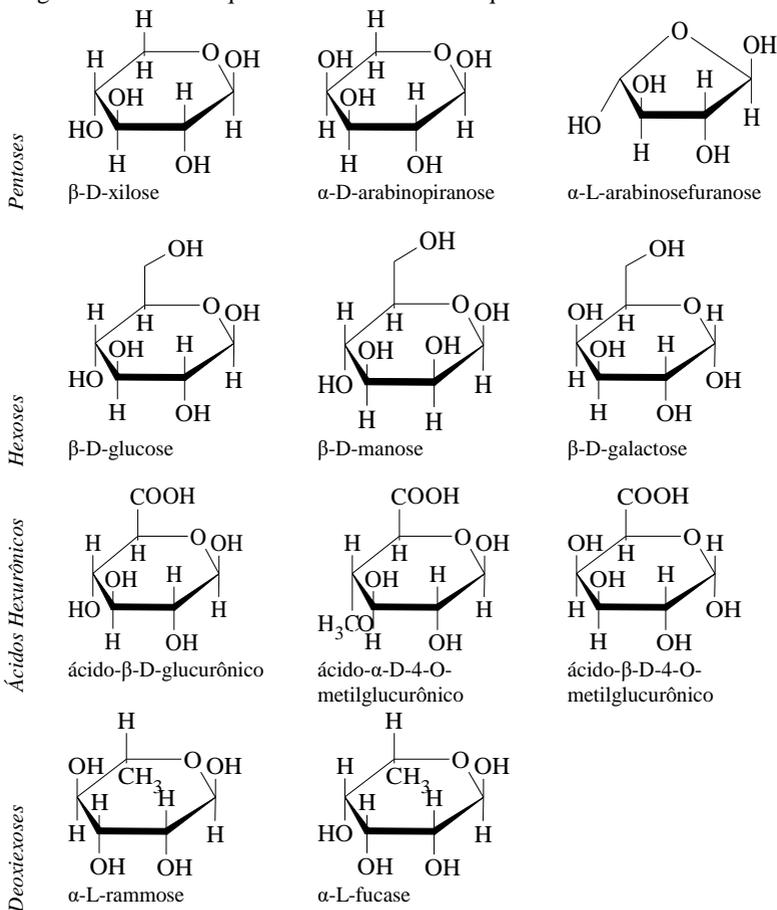
Fonte: Autora

A estrutura da celulose é linear (Figura 3b), fibrosa e úmida, estabelecendo ligações múltiplas de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das distintas cadeias justas postas de glicose. Este arranjo molecular lhe confere hidrofobicidade e grande resistência à tração (RABELO et al., 2011; JUNQUEIRA & CARNEIRO, 2012). As regiões amorfas apresentam alto grau de cristalinidade e baixo grau de ordenação, sendo representadas pelas fibrilas (VASQUEZ et al., 2007; OGATA, 2013). A celulose amorfa possui maior área superficial (OGATA, 2013).

2.1.2 Hemicelulose

A hemicelulose, é considerada um polímero da celulose que contém cadeias laterais compostas por outros hidrocarbonetos, em maior parte, resíduos de glicose, principalmente, a xilose. As moléculas de hemicelulose ligam-se fortemente às fibrilas de celulose constituindo uma rede estrutural complexa (JUNQUEIRA & CARNEIRO, 2012). Este componente é considerado um polissacarídeo heterogêneo de massa molecular baixa composta por pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e deoxihexoses conforme a Figura 4. Em estrutura, esses componentes são semelhantes à celulose porém são depositados nas paredes celulares na etapa anterior a lignificação (OGATA, 2013).

Figura 4 - Estrutura química dos carboidratos que constituem a hemicelulose.



Fonte: Autora

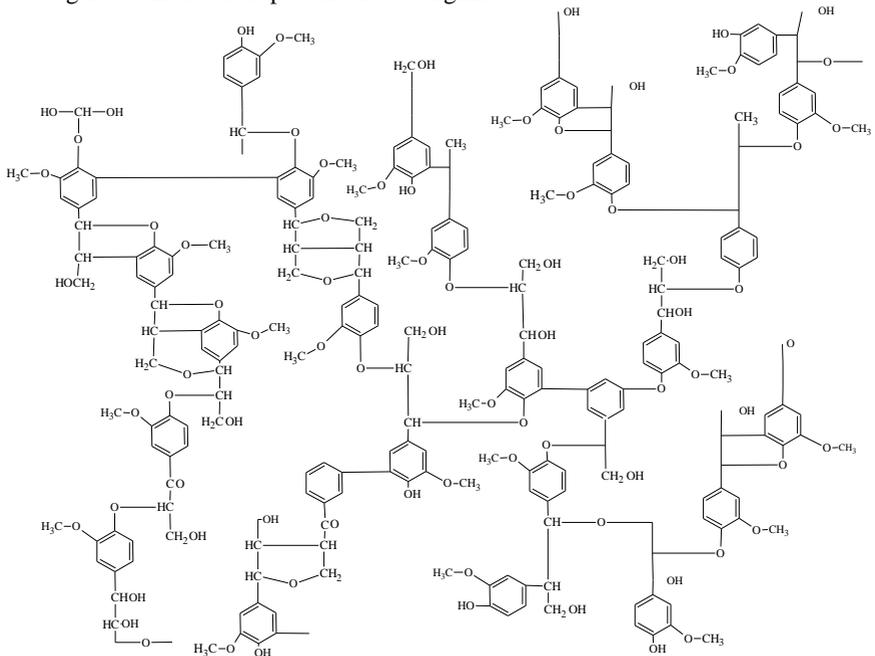
A hemicelulose é classificada de acordo com os tipos de resíduo de açúcar principal, como os xilanas, mananas e glucanas. Dependendo da espécie vegetal, do desenvolvimento e do tipo de tecido, existe a possibilidade de ocorrer subclasses diferentes da hemicelulose. Podendo citar: *(a)* glucuronoxilanas; *(b)* arabinoxilanas; *(c)* mananas lineares; *(d)* glicomananas; *(e)* galactomanas; e *(f)* β-glucanas exiluglucanas.

Neste trabalho a hemicelulose foi substituída pela xilose ($C_5H_{10}O_5$). A xilose é um açúcar derivado da hemicelulose, mais especificamente do grupo das xilanas. Classificada como um monossacarídeo do tipo aldopentose, contendo cinco átomos de carbono e um grupo funcional formilo.

2.1.3 Lignina

Outro principal componente da biomassa é a lignina que representa de 15 a 35% da massa seca, podendo chegar até 40% do conteúdo energético da biomassa lignocelulósica (LIU, JIANG e WU, 2015; OJHA, VIJU e VINU, 2017). A lignina (Figura 5) é um polifenol constituído de unidades de fenil-propanas (C_6-C_3), não possui estrutura cristalina como a celulose, podendo ser considerado um polímero amorfo.

Figura 5 - Estrutura representativa da lignina.

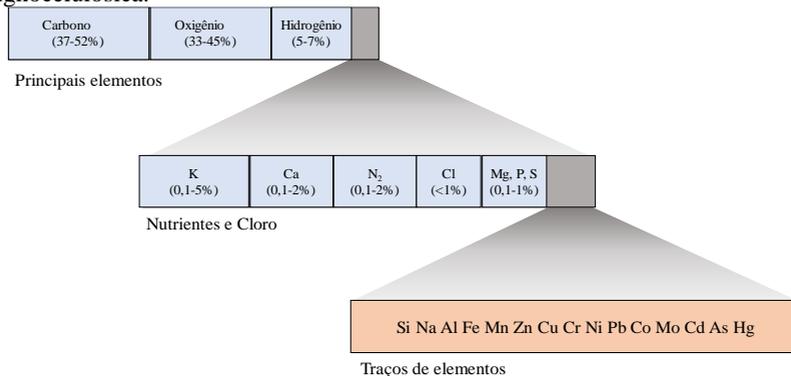


Fonte: Autora

A estrutura principal da lignina provê da polimerização iniciada por meio de enzimas (polimerização de hidrogenativa¹) (STEWART, 2008). A lignina é classificada como um polímero fenólico ramificado e reticulado contendo blocos de construção de coniferol, p-coumarilo e siringila ligados entre si por ligações éster (β -O-4), fenilcumariano (β -5), pinosresinol (β - β') ligações de éter difenílico (4-O-5'), bifenilo (5-5) e difenil metano (β -1').

A lignina colabora predominantemente para a recalcitrância da biomassa lignocelulósica nas conversões bioquímicas e termoquímicas (OJHA et al., 2017). A composição elementar e a estrutura da lignina dependem fortemente da espécie da planta em questão. Algumas técnicas de extração da lignina, como por exemplo os tratamentos de fabricação de celulose, papel kraft, sulfito, soda entre outros mudam a composição e a estrutura nativa da lignina. Apesar disso, um percentual baixo da lignina extraída é valorizado na aplicação de materiais como resinas fenólicas, epóxis, adesivos e misturas de poliolefina, sendo a maior parte utilizada como combustível de baixo valor para caldeiras (STEWART, 2008; OJHA et al., 2017). Os demais componentes da biomassa lignocelulósica estão apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Faixa de intervalos típicos da composição elementar da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Pollex, Ortwein e kaltschmitt (2012).

¹ A polimerização de hidrogenativa da lignina consiste na ligação dos seguintes álcoois: álcool trans-coniferílico; álcool trans-sinapílico e álcool trans-paracumárico.

Fisicamente, as microfibras da celulose são revestidas com hemicelulose, cujo espaços vazios são preenchidos com a lignina. O principal papel da lignina é a ligação entre a celulose e a hemicelulose dentro da parede celular (LI, 2014; YU et al., 2017). Tem sido sugerido que a hemicelulose é ligada por hidrogênio a celulose, enquanto a lignina e a hemicelulose são ligadas covalentemente, mais especificamente, por meio de ligações de éster (LEE et al., 2014). Estas ligações influenciam o comportamento pirolítico da biomassa e podem causar diferenças no desempenho em relação aos das misturas sintéticas (IBACH, 2012; LEE et al., 2014; YU et al., 2017).

2.1.4 Madeira

Todo material produzido por meio do tecido vegetal das plantas, com a função de sustentação mecânica, é considerado madeira. A madeira é um material resistente e relativamente leve, geralmente utilizado para fins estruturais e de sustentação. A quantidade de cada um dos polímeros na madeira vegetal varia com a espécie e idade da planta. Normalmente, as madeiras macias têm um teor maior de lignina do que as madeiras mais resistentes, como dito anteriormente.

As composições químicas de hemicelulose e lignina em espécies de madeiras moles e de madeira dura são diferentes dependendo do grupo taxonômico². A hemicelulose de madeira macia inclui O-acetil-galactoglucomanano como componente principal (10-15 %) juntamente com concentrações menores de arabino-4-O-metilglucuronoxilano (5-10 %) (TIMELL & SYRACUSE, 1967; ASMADI et al., 2017). Enquanto nas espécies de madeira dura, as frações de hemicelulose são constituídas principalmente de O-acetil-4-O-metilglucuronoxilano (10-35 %) com alguns (3-5 %) glucomananos.

Além do tipo de hemicelulose, o conteúdo do grupo O-acetil e da porção do ácido 4-O-metilglucurônico é maior em hemicelulose de madeira de folhosas do que em madeiras macias. A concentração da lignina na madeira mole (25-35 %) tende a ser maior do que o das espécies de madeira dura (18-25 %) (TIMELL & SYRACUSE, 1967; SJOSTROM & WESTERMARK, 1999; DAHLMAN et al., 2000; RANZI et al., 2008; WANG et al., 2015; ASMADI et al., 2017).

Além disso, suas estruturas químicas são diferentes, a lignina de madeira mole consiste quase exclusivamente de unidades guaiacil (4-

² Grupo taxonômico referem se as ordem e famílias botânicas dos vegetais.

hidroxi-3-metoxifenil) como núcleos aromáticos, enquanto que a lignina de madeira dura é constituída por unidades de guaiacil e siringil (3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil), o que resulta em diferentes conteúdo do grupo metoxil e ligações tipo éster e condensado entre unidades de fenilpropano em ligninas (TIMELL & SYRACUSE, 1967; SJOSTROM & WESTERMARK, 1999; DAHLMAN et al., 2000; RANZI et al., 2008; ASMADI et al., 2017).

2.1.5 Casca da Banana

Atualmente, a produção mundial da banana chega a 123 milhões de toneladas de acordo com o site FAOSTAT – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, sendo umas das culturas mais comercializadas no mundo. No Brasil, em 2017, a produção de banana chegou a 6.675.100 toneladas que foram exportadas para cerca de 28 países. O restante foi consumido nas indústrias alimentícias e pela população geral. O consumo da banana produz grande quantidade de resíduos, como a casca da banana.

Este resíduo é rico em diversos componentes orgânicos: celulose, hemicelulose, lignina, pectinas, amido e proteínas. De acordo com Branca e Di Blasi (2015), o material inorgânico da casca da banana é composto de potássio, fósforo, magnésio e cálcio em concentrações maiores, enquanto que ferro, zinco, manganês e cobre apresentam baixas quantidades. O potássio é o mais abundante seguido pelo fósforo, cálcio e magnésio. O teor de fibras é cerca de 50 %, podendo conter de 10-13 % de pectina (BRANCA & DI BLASI, 2015; TAHIR et al., 2019). É importante salientar que as concentrações dos componentes variam com o grau de maturação da casca. Os açúcares (glicose, frutose e sacarose) sofrem maior influência com o aumento do grau de maturação, as custas da diminuição da porcentagem de amido (BRANCA & DI BLASI, 2015).

Os componentes lignocelulósicos da casca da banana variam de acordo com a espécie da banana e grau de maturação. Logo, não é possível afirmar com certeza os teores de celulose, hemicelulose e lignina.

2.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

Os processos de conversão termoquímica da biomassa são responsáveis pela geração de calor, eletricidade ou energia secundária, podendo esses serem gasosos (CO, CO₂, CH₄ e H₂), líquidos (óleo da pirólise e metanol) ou sólidos (biomassa torrefada, carvão (*char*) e

biocombustíveis (POLLEX et al., 2012; BASU, 2013). Esta geração ocorre por intermédio da transformação da energia química acumulada no interior da biomassa sólida nos produtos citados previamente. São três os mais importantes processos de conversão termoquímica envolvendo reações gasosas: **(a)** pirólise; **(b)** combustão; e **(c)** gaseificação. Neste estudo serão abordados mais profundamente os processos de pirólise e gaseificação.

2.2.1 Pirólise

O processo de pirólise é uma transformação química induzida pelo calor da matéria orgânica no estado sólido. A pirólise ocorre na ausência de um agente oxidante (O_2 , CO_2 , ou vapor de água), sob uma atmosfera inerte e controlada (BASU, 2013). No decorrer da conversão, são verificadas várias mudanças influenciadas pelo calor da composição e da estrutura química da biomassa (CORTEZ et al., 2008; POLLEX et al., 2012).

A princípio o fornecimento de energia térmica à biomassa sólida conduz a um aumento de temperatura na faixa de 150-200 °C, provocando a perda da umidade. À medida que a temperatura aumenta, acima de 200 °C, tem-se início a decomposição pirolítica que termina em uma faixa de 500-900 °C. Nesta etapa, ocorre a mudança na estrutura química da biomassa (redução nas ligações e as fragmentações de macromoléculas). Quanto maior a temperatura, maior é o grau de despolimerização e as fragmentações das macromoléculas da biomassa.

De acordo com diversos autores, a pirólise primária da biomassa acontece entre 200-400 °C, resultando na volatilização do material volátil e na formação do carbono sólido (SHAFIZADEH, 1968; MOK & ANTAL, 1983; ANTAL & VARHEGYI, 1995; FISHER et al., 2002; TAHIR et al., 2019). Acima de 400 °C, os produtos continuam a evoluir à medida que o resíduo carbonoso (*char*) sofre alterações físico-químicas (TAHIR et al., 2019). Este processo ocorre de forma lenta em relação à pirólise primária e influencia na composição química do resíduo carbonoso. Outro fato é o desbloqueamento dos mecanismos de formação de certos hidrocarbonetos distintos em temperaturas elevadas devido à separação dos produtos gasosos do produto sólido (FISHER et al., 2012; TAHIR et al., 2019).

O resultado destas reações são os produtos gasosos (CO , CO_2 , CH_4 e H_2), assim como o resíduo sólido com alto teor de carbono. Dentre os compostos químicos produzidos, parte é formado de voláteis. Os voláteis

são gasosos em alta temperatura e podem condensar quando resfriados (POLLEX et al., 2012). De acordo com Basu (2013), existem três tipos de pirólise: **(a)** torrefação; **(b)** pirólise lenta; e **(c)** pirólise rápida.

Torrefação: Neste processo a biomassa é aquecida a uma temperatura de 230-300 °C em atmosfera inerte. Nesta temperatura a estrutura da biomassa é alterada produzindo monóxido e dióxido de carbono, água, ácido acético e metanol. Uma vantagem deste processo é o aumento da densidade energética da biomassa (BASU, 2013).

Pirólise Lenta: O aquecimento da biomassa ocorre por meio de lentas taxas de aquecimento e por um prolongado tempo de residência com o objetivo de maximizar o produto sólido ao final da reação (YANG et al., 2018).

Pirólise Rápida: O aquecimento da biomassa acontece com taxas de aquecimento elevadas e por um tempo de residência curto. Durante este processo pode ocorrer carbonização (LAJILI et al., 2018). Porém, a maior parte dos produtos líquidos são obtidos utilizando a pirólise rápida, além disso, uma taxa de aquecimento alta em altas temperatura, produz maiores quantidades de gases do que a pirólise lenta (POLLEX et al., 2012).

2.2.2 Gaseificação

As principais reações envolvidas no processo de gaseificação estão apresentadas na Tabela 2. A gaseificação engloba as reações químicas de produtos de decomposição pirolítica fazendo uso de um agente gaseificante que pode ser o O₂ (em determinadas concentrações para haver combustão), CO₂ e vapor de água. Ao longo do processo de gaseificação os produtos da pirólise são transformados em uma mistura de produtos gasosos parcialmente oxidáveis.

Tabela 2 - Típicas reações da gaseificação

Tipo	Reações	Entalpia (kJ·mol⁻¹)
R1 ^a	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	172
R2 ^b	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	131
R3 ^c	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-74,8
R4	$C + 0,5O_2 \rightleftharpoons CO$	-111
<i>Reações de Oxidação</i>		
R5	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-394
R6	$CO + 0,5O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-284
R7	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$	-803
Tipo	Reações	Entalpia (kJ·mol⁻¹)
R8	$H_2 + 0,5O_2 \rightleftharpoons H_2O$	-242
<i>Reação de Shift</i>		
R9	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41,2
<i>Reações de Metanação</i>		
R10	$2CO + 2H_2O \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$	-247
R11	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-206
R14	$CO + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-165
<i>Reações de Reforma a Vapor</i>		
R12	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	206
R13	$CH_4 + 0,5O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	-36

(a) reação de Boudouard, (b) reação de vapor de água, (c) reação de hidrogenação.
Fonte: Adaptado de Basu (2013).

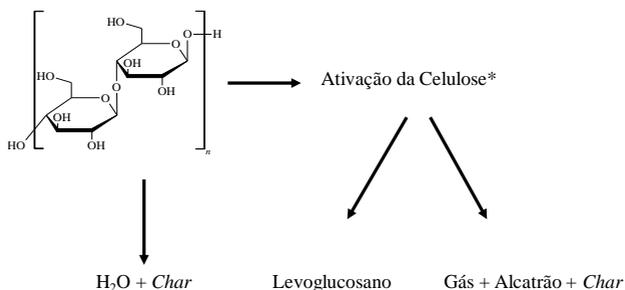
2.3 RESÍDUOS CARBONOSOS

Durante o processo de conversão termoquímica, a biomassa sofre uma mudança na estrutura. Os mecanismos de decomposição dos componentes lignocelulósicos são estudados na literatura, mas ainda não estão totalmente consolidados. Desta forma, nesta seção serão discutidos alguns possíveis mecanismos de degradação para a celulose e lignina ao longo desse processo.

A decomposição da celulose detalhada de modo geral transcorre de acordo como a Figura 7 no decorrer da pirólise rápida. Nessa etapa, existe a liberação de voláteis por meio de produtos gasosos e a produção de alcatrão. Sendo CO e H₂ os produtos desejados no processo de

gaseificação que são favorecidos por reações secundárias de espécies voláteis (RANZI et al., 2008).

Figura 7 - Esquema geral da pirólise da celulose em duas etapas.



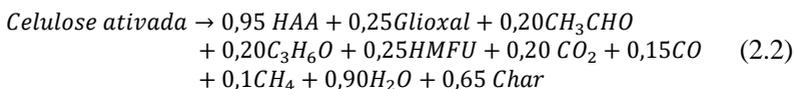
*A ativação da celulose ou celulose ativada ($C_6H_{10}O_5$) consiste na eliminação de algumas espécies ativas ou compostos intermediários. Fonte: Adaptado de Nunes (2015)

A produção de levoglucosano³ (LVG) acontece pela mudança de estrutura da celulose ao sofrer um aquecimento. Ranzi et al. (2008) identificaram que temperaturas mais baixas favoreceram a formação do LVG. Esta estrutura é formada a partir de uma reação de despolimerização na extremidade da cadeia da celulose. Durante o processo, as reações de cisão de ligações- β dentro das cadeias poliméricas são observadas, ao mesmo tempo, acontecem sucessivas reações moleculares e de radicais, as quais são responsáveis pela a formação de hidróxi acetaldeído (HAA: $C_2H_4O_2$), glioxal ($C_2H_2O_2$), metanol (CH_3OH), CH_2O , CO e CO_2 (RANZI et al., 2008; ANCA-COUCÉ et al., 2014b). Outras estruturas como 5-hidroxi metil-furfural (HMFU) juntamente com acetaldeído e propanol foram observados em pequenas quantidades (BANYASZ et al., 2001b; RANZI et al., 2008).

Banyasz et al. (2001a) e (2001b) observaram que a evolução desses produtos foi pertinente à decomposição da celulose e não do LVG. Temperaturas baixas (na faixa de $260\text{ }^\circ\text{C}$ podendo chegar até $360\text{ }^\circ\text{C}$) favorecem a produção do LVG, quando a temperatura aumenta, a relação

³ Levoglucosano é um componente que possui uma estrutura (1,2-anidro-R-D-glucopiranos, $C_6H_{10}O_5$) de seis anéis de carbono formados a partir da pirólise de carboidratos como o amido / celulose (ZHANG et al., 2013). O mesmo ainda é considerado um açúcar produzido na pirólise podendo ter rendimentos de 20-60 % em peso de celulose (NUNES, 2015).

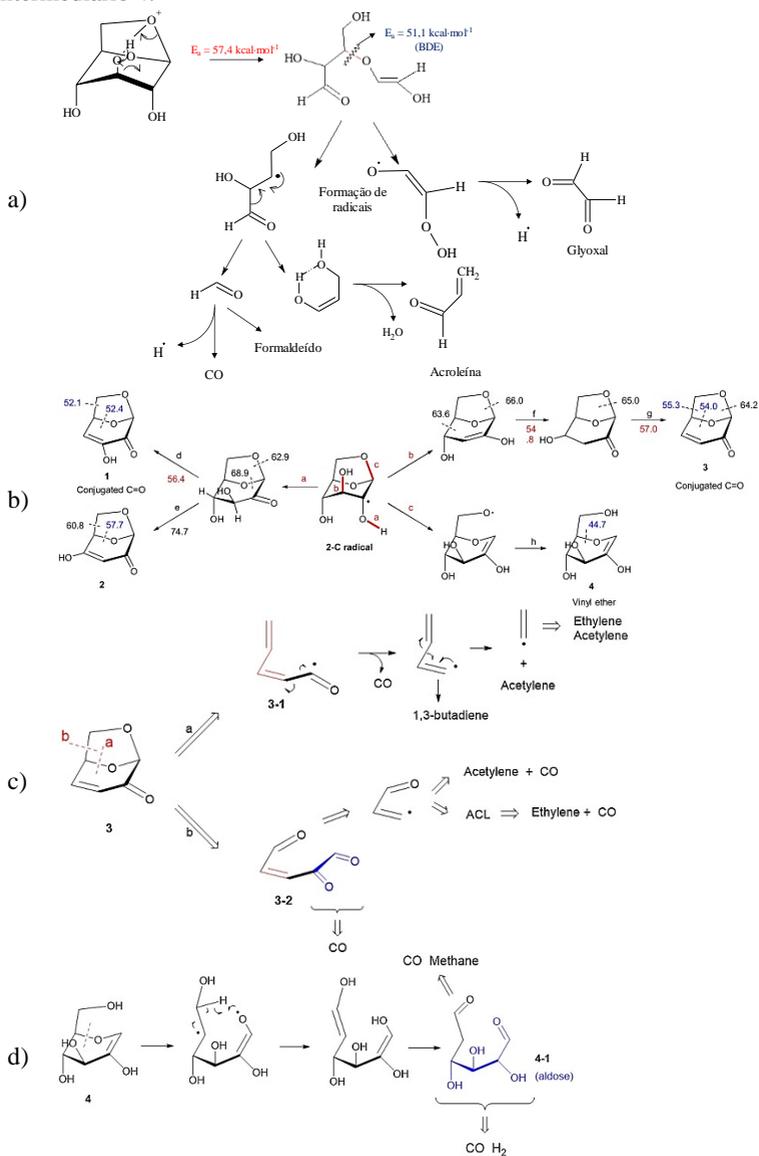
de importância e da formação do restante dos produtos da degradação também aumenta. A formação de HAA torna-se significativa em temperaturas superiores a 450-500 °C, nessa etapa há um aumento da resistência de transporte de massa na matriz sólida e na fase de líquida (RANZI et al., 2008). Os esquemas de múltiplas etapas da pirólise da celulose foram propostos por Ranzi et al. (2008) e estão apresentadas abaixo.



De acordo com Fukutome, Kawamoto e Saka (2017), o LVG é considerado o principal intermediário volátil da celulose, sua reatividade difere tanto na fase gás quanto na fase líquida. O LVG cristalino funde tornando-se o LVG líquido, esse último está sujeito a dois processos competitivos, a volatilização e a polimerização térmica. O vapor criado de LVG decompõe-se seletivamente no gás não condensável (CO e CO₂). Os autores ainda verificaram que a temperatura assim como o tempo de permanência pode influenciar no mecanismo de cadeia de radicais, pois quando a pirólise foi realizada à temperatura de 500 °C, acroleína e o glioxal foram produzidos mais seletivamente (38,8 % no total) diferentemente de temperaturas acima de 600 °C (18,0 % no total). Esses produtos são formados por meio da reação de Grob cíclica, como mostrado na Figura 8, através do intermediário reativo de éter vinílico (ligação fraca de O). A homólise subsequente da reação de Grob, forma duas espécies de radicais, que podem iniciar reações em cadeia. A formação de acroleína e o glioxal são explicadas a partir desses radicais de ruptura de reações β.

Figura 8 - Rotas de decomposição do LVG: a) Possíveis desfragmentações da LVG por meio de uma reação de Grob cíclica através de um intermediário de éter de vinilo com uma ligação CO fraca; b) degradação esperada de um radical 2-C, que incluem intermediários reativos 1-4. Os valores em vermelho representam as energias de ativação (kJ·mol⁻¹) obtidas das energias mínimas dos estados de

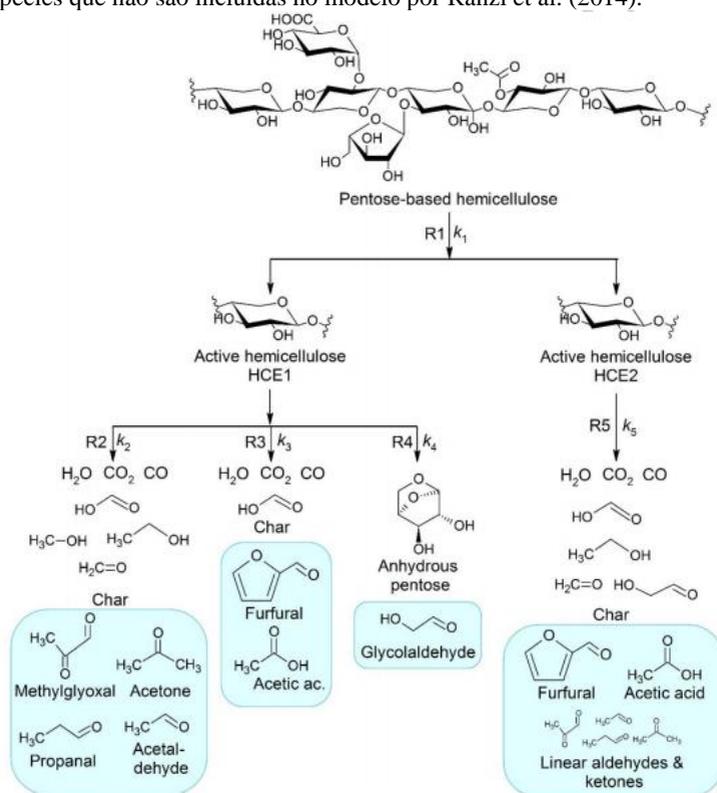
transição; c) desfragmentação do intermediário 3 e d) desfragmentação do intermediário 4.



Fonte: Fukutome, Kawamoto e Saka (2017).

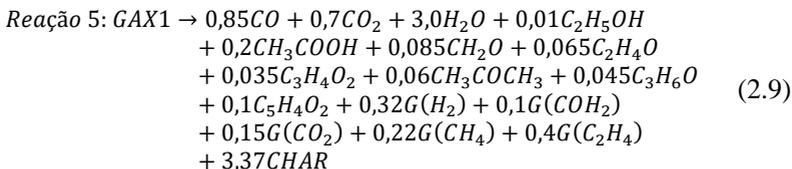
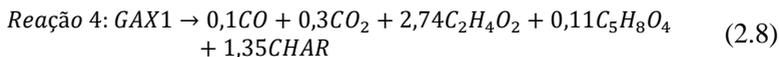
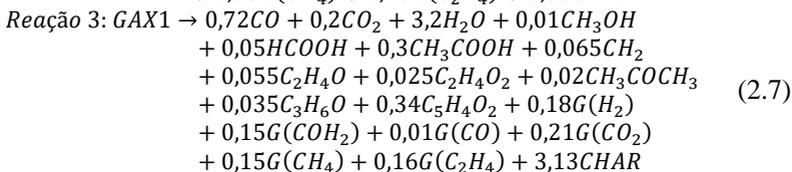
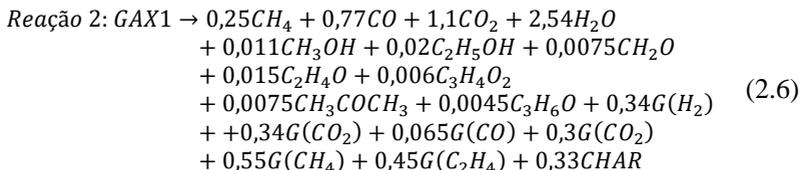
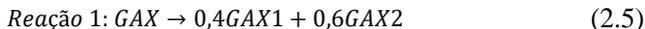
De acordo com Ranzi et al. (2014) o substrato forma um intermediário ativo de polissacarídeo, cuja as relações levam a uma degradação pirolítica de estágio único. A Figura 9 apresenta uma representação geral do mecanismo reacional concentrando os seguintes compostos: xilana, glucamanano e arabinoxilano.

Figura 9 - Esquema do mecanismo de reação da conversão pirolítica de compostos modelo de hemicelulose à base de pentose. Caixas azuis contêm novas espécies que não são incluídas no modelo por Ranzi et al. (2014).



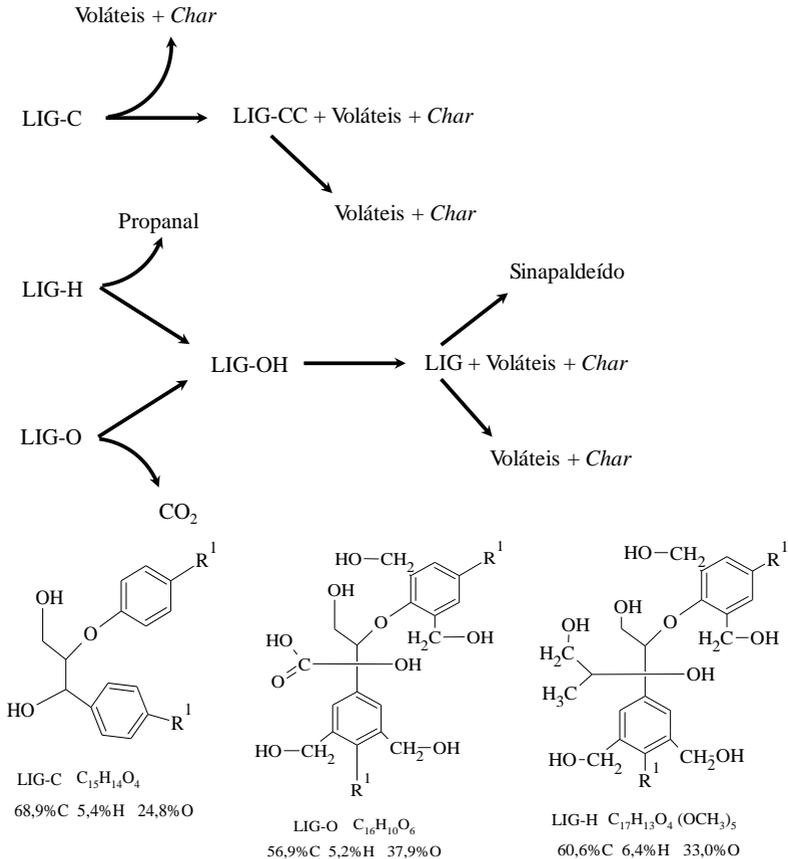
Fonte: Dussan et al. (2017)

O mecanismo de decomposição durante a pirólise em coeficientes estequiométricos é apresentado a seguir para a xilana.



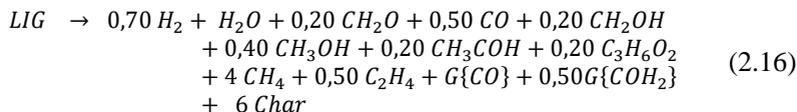
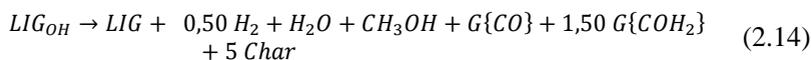
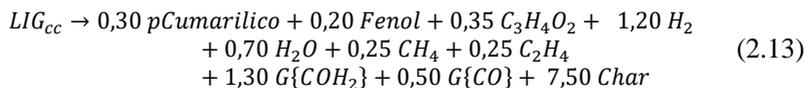
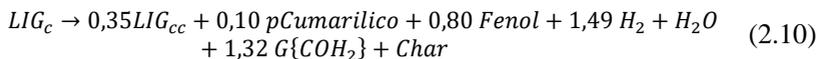
Assim como a celulose, a lignina possui características durante a decomposição pirolítica de acordo com os seus monômeros constituintes denominados de *LIG-C*, *LIG-H* e *LIG-O* (monômeros de lignina ricos em carbono, hidrogênio e oxigênio). Logo, um esquema de reação mais complexo que envolve três espécies intermediárias *LIG-OH*, *LIG-CC* e *LIG* está representado na Figura 10 (RANZI et al., 2008).

Figura 10 – Esquema geral da decomposição da lignina



Fonte: Adaptado de Ranzi et. al. (2008).

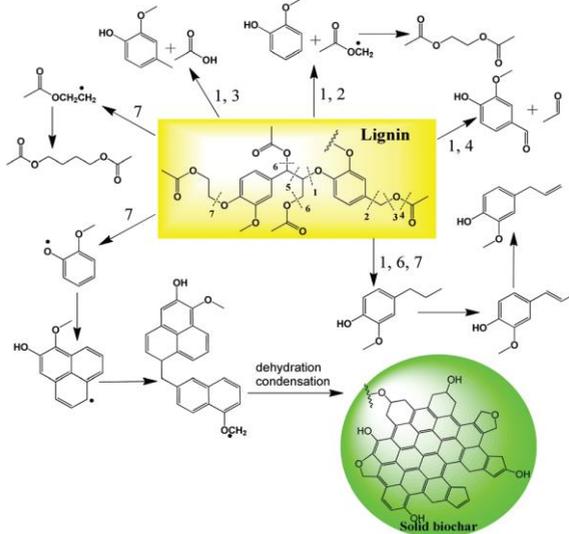
O esquema geral da lignina mostra a existência de uma estrutura complexa (polímeros racêmicos), derivada de monômeros de álcool hidroxicinâmílico com diferentes graus de metoxilação. Durante a degradação da lignina, há a liberação de produtos gasosos e a formação de componentes intermediários envolvidos em adições substitutivas e reações de reticulação de acordo com as relações a seguir propostas por Ranzi et al. (2008).



Em estudos mais recentes apresentados por Liu, Jiang e Yu (2015), fica claro que o comportamento da lignina é influenciado por diversos fatores como: **(1)** tipo de lignina (alcalina, sulfite ou kraft); **(2)** taxa de aquecimento da reação; e **(3)** catalisador. Em comparação aos demais componentes da biomassa, a pirólise da lignina é a mais complexa, ocorrendo em uma ampla gama de temperaturas. A degradação da lignina é iniciada com a quebra de ligações mais fracas (ex.: H₂, C-OH) em temperaturas baixas, prosseguindo com a clivagem de ligações mais fortes (ex.: β-O-4) com o avanço da temperatura (LIU et al., 2015). Liu, Jiang e Yu (2015) apud Kosa et al. (2011) verificaram que os produtos liberados na primeira fase da pirólise são aldeídos, toluóis, estirenos e hidroxilos de gaiacil, enquanto na segunda fase aparecem os p-hidroxifenóis, catecóis e crescóis, que são produtos de posterior decomposição. Os radicais livres formados pela quebra da ligação β-O-4 (etapa de despolimerização da cadeia de lignina), podem capturar os prótons para formar produtos como vanilina e 2-metoxi-4-metilfenol. Essas novas espécies formadas reagem com outros radicais que estão presentes no decorrer da reação, levando a uma cadeia de propagação. O término dessa

reação somente acontece quando, após as colisões entre os radicais, são formados compostos estáveis e *biochars* poliaromáticos através da repolimerização aleatória dos radicais em temperaturas superiores a 350 °C (Figura 11) (LIU et al., 2015).

Figura 11 - Mecanismo de decomposição da lignina durante a pirólise.



Fonte: Liu, Jiang e Yu (2015)

Ainda de acordo com Liu, Jiang e Yu (2015), baseado no comportamento de pirólise da lignina, observa-se que além do *biochar*, muitos produtos químicos a granel ou finos também podem ser obtidos a partir dos produtos da pirólise da lignina. Os compostos fenólicos e o gás H_2 são as principais espécies que podem ser produzidas de forma sustentável devido à natureza abundante dos monômeros fenólicos e do elemento hidrogênio presentes nas moléculas de lignina.

Yang et al. (2006) durante estudos sobre a pirólise da celulose e lignina encontraram temperaturas dos picos máximos de 260 °C para hemicelulose (xilana), 315 °C para a celulose e 350 °C para a lignina, revelando que lignina é a maior fonte produtora de carbono na formação do resíduo carbonoso e quando submetida a temperaturas superiores a 700 °C a taxa de perda de massa por tempo é maior.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho foram utilizados padrões de celulose (C6288), xilose (X2753) (considerada como hemicelulose) e de lignina (370959), todos adquiridos da empresa *Sigma-Aldrich*, com tamanho de partícula de 50 µm. Biomassas vegetais de serragem de pinus (SP) (*Pinus elliotti*), serragem de eucalipto (SE) (*Eucalyptus sp.*) e casca de banana (CB) foram gaseificadas para comparação com os resultados dos componentes lignocelulósicos. As serragens de eucalipto e pinus foram adquiridas das empresas Stark Engenharia Ltda. (São Bonifácio/SC) e do Vale do Tigabi Serviços Florestais Ltda. (Borba/PR), respectivamente. A casca de banana usada foi a caturra (*Musa acuminata Cavendish Subgroup*), a casca foi lavada e seca na estufa à 70 °C até massa constante. As biomassas de madeira foram fornecidas já secas. Todas as amostras foram trituradas em um moinho de lâmina A11-Basic IKA e peneirada em peneira de 106 µm, obtendo um pó com tamanho de partícula abaixo de 106 µm. O tamanho de partícula das amostras entre 50-150 µm não influenciam no regime cinético de acordo com Kwon et al. (1989), Yu et al. (2017) e Akhtar et al. (2018).

As análises elementares das amostras foram realizadas na central de Análise da Universidade de São Paulo (USP), em um aparelho Analisador elementar - *Perkin Elmer* 2400 series II de acordo com a norma ASTM D-5373 (2012). O poder calorífico das amostras foi calculado por meio da Equação (3.1) proposta por Channiwala e Parikh (2002):

$$HHV = \left(\frac{MJ}{kg}\right) = 0.328 * C + 1.419 * H + 0.0928 * S \quad (3.1)$$

onde carbono, hidrogênio e o enxofre são as porcentagens (livre de umidade e cinzas) de carbono, hidrogênio e enxofre, respectivamente.

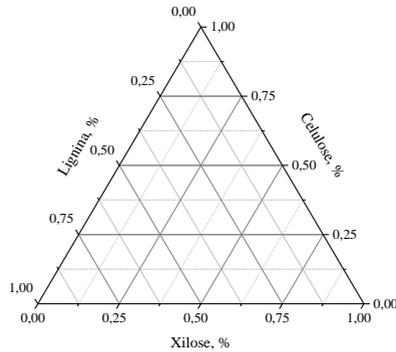
3.1.1 Preparação das Biomassas Sintéticas

Para compreender o comportamento dos componentes na decomposição da biomassa foram formuladas diferentes composições com celulose e xilose, celulose e lignina, xilose e lignina e três composições ternárias. As frações estudadas foram definidas utilizando o método assumido por Yang et al. (2006) em seu trabalho, onde as proporções das misturas satisfazem as seguintes condições:

$$x_i \geq, x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n = 1.0 \quad (3.2)$$

onde x_i é a proporção do componente, que pode variar de 0 a 1, de maneira que todas as misturas entre os componentes são possíveis. Para escolher uma quantidade representativa e reprodutível dos componentes foi utilizado um arranjo ordenado e espaçado conhecido como rede ou gráfico ternário (Figura 12).

Figura 12 - Proporções de celulose, xilose e lignina nas misturas feitas em laboratório.



Fonte : Adaptado de Yang et al. (2006)

A rede tem uma correspondência polinomial de grau m , em q componentes sobre o gráfico ternário apresentado. Ou seja, $\{m, q\}$ são as coordenadas que definem a combinação de frações de componentes a serem assumidas por cada um de maneira que o componente leva $m + 1$ valores igualmente espaçados, ou seja,

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, \Lambda, 1 \quad (3.3)$$

e $\{m, q\}$ são todas as possibilidades possíveis de misturas entre os componentes. A quantidade de experimentos realizados tendo como base satisfazer $\{m, q\}$ é:

$$(q + m + 1) \cdot m = \frac{(q + m - 1)!}{[m! (q - 1)!]} \quad (3.4)$$

onde $q = 3$ (celulose, xilose e lignina), para garantir uma maior precisão foi estipulado m igual a 4 resultando em um total de 15 experimentos conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Identificação das amostras sintéticas em unitárias, binárias e ternárias que perfizeram as áreas da Figura 12.

<i>Biomassas Sintéticas</i>		
<i>Unitária</i>	<i>Binária</i>	<i>Ternária</i>
100X ⁽¹⁾	75x25C	50X25C25L
100C ⁽²⁾	50X50C	25X50C25L
100L ⁽³⁾	25X75C	25X25C50L
	75X25L	
	50X50L	
	25X75L	
	75C25L	
	50C50L	
	25C75L	

⁽¹⁾ - xilose, ⁽²⁾ - celulose, ⁽³⁾ - lignina. Fonte: Autora

A partir das composições sintéticas citadas acima, foi construído um modelo e utilizado para caracterizar as biomassas naturais.

3.1.2 Análises Termogravimétricas

As amostras foram submetidas à análise imediata em um analisador termogravimétrico (TGA) DTG-60 da *Shimadzu*, instalado no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC) de acordo com a norma ASTM E-1131 (2015). Para a análise de perda de massa, uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de $35\text{-}950\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi utilizada, o peso da amostra foi de $10 \pm 0,5\text{ mg}$ (base seca). A programação usada nesse equipamento está descrita na Tabela 4.

Tabela 4 - Programação do analisador termogravimétrico nas análises imediata.

<i>Seg</i> ⁽¹⁾	<i>T_{Aq}</i> ⁽²⁾ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	<i>T</i> ⁽³⁾ ($^{\circ}\text{C}$)	<i>t</i> ⁽⁴⁾ (min)	<i>Gás de Arraste</i>
1	10	35	60	N ₂
2	10	950	MC ⁽⁵⁾	Ar _S ⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Segmento, ⁽²⁾ Taxa de aquecimento, ⁽³⁾ Temperatura, ⁽⁴⁾ tempo, ⁽⁵⁾ até massa constante, ⁽⁶⁾ ar sintético. Fonte: Autora

Nitrogênio puro (99,99 % de pureza) foi empregado como atmosfera inerte durante o ensaio, com vazão de $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, por 60 min em temperatura ambiente ($35\text{ }^{\circ}\text{C}$). Após esta etapa, o aquecimento da câmara ocorreu a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesta temperatura, a mudança de atmosfera para ar sintético

(80 % de N₂ e 20 % de O₂) foi realizada, mantendo a vazão anterior. A reação foi mantida até massa constante. Uma corrida em branco foi realizada para correção de linha de base após cada análise, usando um cadinho vazio sob as mesmas condições descritas anteriormente.

3.1.3 Análise de Espectroscopia de Infravermelho (IR) com Transformadas de Fourier (FT)

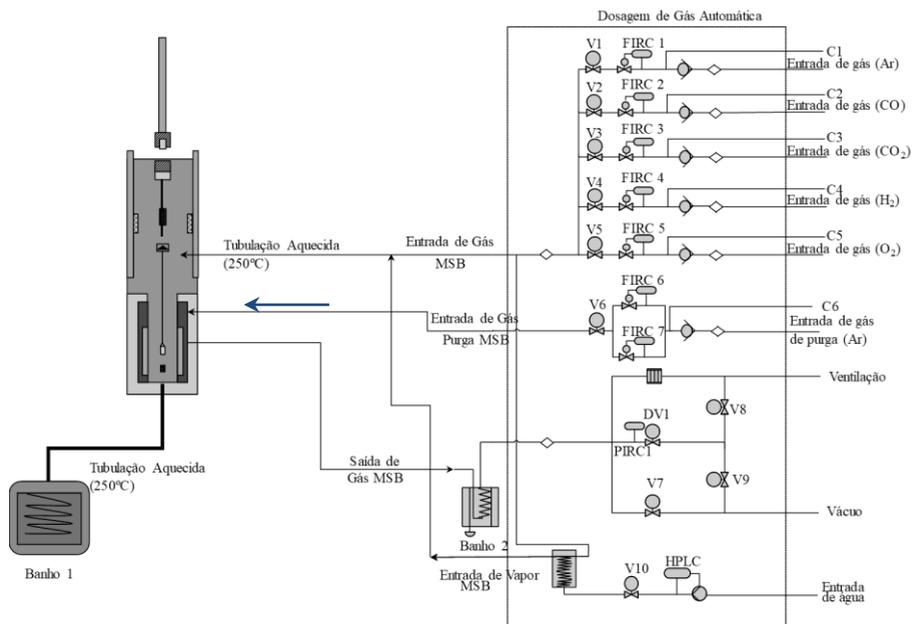
As análises de FT-IR foram realizadas em um equipamento *Shimadzu IR-Prestige 21*, acoplado à reflectância atenuada total (*ATR-Attenuated Total Reflectance*), com cristal de seleneto de zinco (SeZn) localizado na Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP/UFSC) utilizando a metodologia da norma ASTM D-2702 (2012). Os espectros das amostras foram obtidos na região de 4000-670 cm⁻¹ e as amostras foram preparadas em forma de pastilhas por prensagem com brometo de potássio (KBr) de grau analítico sob vácuo.

3.2 PIRÓLISE E GASEIFICAÇÃO

3.2.1 Analisador Termogravimétrico

Neste estudo foi utilizada uma termobalança de alta pressão *Dyntherm-HP-ST*, da marca *Rubotherm*, que conta com dois módulos (Tabela 5): (1) Balança de Suspensão Magnética (BSM); e (2) Sistema de Dosagem dos Gases (SDG) para CO₂, O₂, H₂, CO, Ar/N₂ e vapor de água conforme Figura 13. Sendo Argônio (Ar), o gás de arraste utilizado. O resfriamento do forno e do gás proveniente da reação ocorrem por meio dos banhos termostáticos *Julabo FL1701* e *F25*, respectivamente. Ambos usam fluido térmico *Julabo thermal G*, com temperatura de trabalho -30 a 80 °C, viscosidade cinemática de 4,07 mm²·s⁻¹ a 20 °C e densidade de 1,08 g·cm⁻³ a 20 °C.

Figura 13 - Esquema do analisador termogravimétrico com dosagem de gás e vapor e sistema de controle de pressão da termobalança.



Fonte: Adaptado de Rubotherm, 2017.

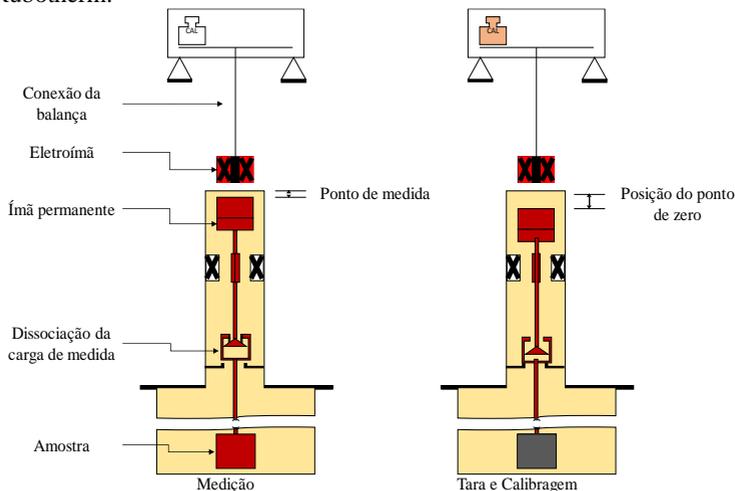
Tabela 5 - Características da termobalança Rubotherm

Módulo BSM	
Resolução de medida	10 µg
Capacidade	até 20 g
Pressão	até 40 bar
Temperatura	até 1100 °C
Taxa de aquecimento	até 50 °C·min ⁻¹
Módulo SDG	
Vazão de gás	0,01-500 mL·min ⁻¹ de gases reagentes até 5000 mL·min ⁻¹ de gás de purga
Capacidade da Bomba HPLC	0,001-10 mL·min ⁻¹
Evaporador (bloco de Al)	200 °C
Banho termostático Julabo F25	-30 a 80 °C

Fonte: Rubotherm, 2017.

A BSM é composta por uma unidade de medição (marca *Sartorius AG*, Modelo BP211) capaz de fornecer uma precisão de medida de 0,01 mg, permitindo que a massa seja monitorada em função do tempo com alta precisão. A Figura 14 mostra o princípio de medição da balança e a posição do cadinho na mesma.

Figura 14 - Princípio de Medição da balança de suspensão magnética da Rubotherm.



Fonte: Adaptado de Rubotherm, 2017.

O cadinho de alumina utilizado nas análises possui dimensões de 15x10 mm, sendo acoplado a uma haste, conectada a balança por efeito magnético, através de um ímã permanente em conjunto com um eletroímã fixo na termobalança. Quando o ímã permanente se aproxima do eletroímã, a balança está adequada para efetuar medições (sinal transmitido para a balança) e quando os ímãs se afastam, significa que está no ponto zero (correlação em relação ao ambiente e calibração). O software usado para efetuar o controle da termobalança é o *Messpro*. Nesse software é possível programar os segmentos ou etapas da reação e acompanhar o desenvolvimento da reação em tempo real.

3.2.1.1 Metodologia do processo de pirólise e gaseificação

Os ensaios das amostras foram realizados em pressão atmosférica e seguindo os métodos não isotérmico para a pirólise e isotérmico para a

gaseificação. A princípio, foi feita a calibração do aparelho, seguida da pesagem inicial do cadinho e da amostra (300 mg). Seguidamente, ocorreu o fechamento da câmara da BSM e inicialização do sistema e software, a programação adequada foi inserida conforme Tabela 6. O processo de pirólise lenta ocorreu até 825 °C. Após a mudança de atmosfera para vapor de água a temperatura constante (825 °C), ocorreu a gaseificação, que termina com a conversão total dos resíduos carbonosos existentes.

Tabela 6 - Programação dos ensaios na termobalança.

<i>Seg^l</i>	<i>Gás</i>	<i>Fluxo (mL·min⁻¹)</i>	<i>T_{aq}² (*C·min⁻¹)</i>	<i>T (*C)</i>	<i>P (bar)</i>	<i>t (min)</i>
1	Ar ³	300	-	30	1	30
2	Ar ³	200	10	825	1	100
3	Ar ³ e H ₂ O _(v) ⁴	210 / 90	-	825	1	MC ⁵
4	Ar ³ O ₂	100 100	-	825	1	30

(¹) Segmento, (²) Taxa de aquecimento, (³) Argônio, (⁴) Fluxo de vapor de água a 200 °C, (⁵) até massa constante. Fonte: Autora

Ambos os processos foram efetuados de forma sequencial no equipamento e monitorados pelo software *Messpro*, sendo a variação de massa registrada a cada 10 segundos. Estudos sobre a reprodutibilidade do sistema e as condições operacionais para eliminar os efeitos difusionais foram realizados em trabalhos anteriores por Collazzo (2013) e Domenico (2013). Esse sistema foi operado em regime de reator diferencial e os dados obtidos do software *Messpro* foram registrados em: tempo, temperatura, pressão, fluxo de gases, fluxo de água e massa. Conforme a Tabela 6, o segmento 1 foi aplicado para a purga do sistema, promovendo uma atmosfera inerte. Em seguida, a pirólise lenta (segmento 2) com aquecimento do equipamento até a temperatura de 825 °C (regime não isotérmico), a uma taxa de 10 °C·min⁻¹. Nesta etapa, o tempo de espera (*holding time*) foi ajustado para 100 min, a fim de estabilizar o equipamento na temperatura desejada antes de iniciar a gaseificação. A reação química de gaseificação aconteceu no segmento 3 à temperatura constante de 825 °C (regime isotérmico). O fluxo de

Argônio foi de $210 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e o fluxo de vapor de água, $90 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, o que corresponde a uma pressão parcial (p_{H_2O}) de 0,3 bar. O vapor de água foi gerado a uma temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma bomba de alta pressão HPLC sendo conduzido para o forno por meio de tubulações aquecidas à mesma temperatura para evitar a condensação. No segmento 4 foi realizada a limpeza do sistema com Argônio e O_2 durante 30 min para eliminação do alcatrão e fuligem gerados nas reações.

3.2.1.2 Cromatografia Gasosa

Os produtos gasosos proveniente das reações foram analisados em um cromatógrafo gasoso CG-TCD/FID modelo GC-2014ATFSPL com coluna empacotada *Carbonex 1000 60/80 mesh*, $15' \times 1/8''$ SS (d.i. 2,1 mm), com um metanador acoplado (MTN-1) ambos da *Shimadzu* utilizando como gás de arraste o Ar (Tabela 7).

Tabela 7 - Principais especificações do CG-2014 *Shimadzu*.

<i>Parâmetros</i>	<i>Especificações</i>
Temperatura	10-400 $^\circ\text{C}$
Taxa de aquecimento	7-30 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
Pressão	0-970 kPa
Unidade de injeção da amostra	Injetor duplo e capilar (<i>Split/splitless</i>)
Coluna	<i>Packed analysis e Capillary analysis</i> – MDQ
Detector	TCD e FID
Controlador de $f_{\text{gás}}$ de arraste	AFC
Fluxo	0-1200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Temperatura do metanador	100-450 $^\circ\text{C}$
Catalisador do metanador	<i>Schumalite-Ni</i>

Fonte: Shimadzu (2012)

O metanador está acoplado entre a linha de saída do detector TCD (*Thermal Conductivity Detector* - detector de condutividade térmica) e a entrada do detector FID (*Flame Ionization Detector* - detector por ionização da chama), possibilitando a conversão do CO e do CO_2 para CH_4 , proporcionando a quantificação destes gases mesmo em baixas concentrações (até 100 ppm). A identificação do H_2 ocorre no detector TCD. A injeção do gás no cromatógrafo foi feita de forma automática, com volume ajustado para um valor de 1 mL, com tempo de análise de aproximadamente 7 min.

3.2.1.3 Reatividade dos resíduos carbonosos

A reatividade foi definida como reatividade obtida a 50% de conversão, $r_{0,5}$, pela Equação (3.5) (ÇAKAL et al., 2007):

$$r_{0,5} = -\frac{1}{m_0} \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (3.5)$$

onde:

$r_{0,5}$ é a reatividade a 50% de conversão ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

m_0 é a massa inicial na amostra (mg);

m é a massa no tempo t (mg).

O grau de conversão (X) em relação à massa inicial na amostra é dado pela Equação (3.6)

$$X = \left(\frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \right) \quad (3.6)$$

onde:

m_0 é a massa inicial na amostra (mg);

m é a massa no instante t (mg);

m_f é a massa final da amostra após a gaseificação (mg).

A reatividade depende da temperatura e da composição do agente gaseificante e varia com o grau de conversão (LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2014). Desta forma, a energia de ativação pode ser determinada pela equação de Arrhenius usando a reatividade máxima:

$$r_{m\acute{a}x} = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T} \right)} \quad (3.7)$$

onde:

$r_{m\acute{a}x}$ é a reatividade máxima ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

E_a é a energia de ativação ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$);

k_0 é o fator pré-exponencial (min^{-1}).

R é a constante dos gases ($\text{J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T é a temperatura absoluta (k)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização das amostras foi realizada com o objetivo de entender as propriedades físico-químicas dos componentes lignocelulósicos (celulose, xilose e lignina), das biomassas vegetais (SP, SE e CB) e biomassas sintéticas ternárias (50X25C25L, 25X50C25L, 25X25C50L) utilizadas neste trabalho.

Os resultados foram empregados para investigar a influência dessas propriedades na decomposição da massa durante os processos de pirólise e gaseificação, assim como na produtividade de gás de síntese (CO e H₂).

4.1.1 Análise Imediata, Elementar e Poder Calorífico

Além das amostras citadas anteriormente, a análise elementar e o poder calorífico de biomassas sintéticas de composições ternária foram realizadas com intuito de esclarecer a relação com o comportamento das amostras de biomassa vegetal, como será visto. Na Tabela 8, uma média dos resultados das análises imediata, elementar e poder calorífico foram apresentados.

Tabela 8 - Resultados das análises de caracterização das amostras dos componentes lignocelulósicos, biomassas vegetais e sintéticas ternárias.

	<i>Amostras</i>								
	<i>Celulose</i>	<i>Xilose</i>	<i>Lignina</i>	<i>SE</i>	<i>SP</i>	<i>CB</i>	<i>50H25C25L</i>	<i>25H50C25L</i>	<i>25H25C50L</i>
<i>Análise imediata (% b.s.)¹</i>									
Umidade	1,16	8,03	1,80	1,85	2,34	6,69	-	-	-
Voláteis	63,63	55,76	63,04	60,71	59,36	63,15	-	-	-
Carbono Fixo	34,14	35,53	32,26	36,43	34,73	33,76	-	-	-
<i>Análise elementar (% b.s.)¹</i>									
Carbono	43,31	40,47	61,58	45,31	47,70	42,83	45,35	45,64	50,44
Hidrogênio	6,40	6,74	5,68	6,31	6,34	5,72	6,18	6,19	5,72
Nitrogênio	0,12	1,75	0,83	0,29	0,07	4,38	1,24	0,83	1,01
Enxofre	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oxigênio	49,10	50,36	29,01	47,08	42,32	43,47	47,23	47,34	42,83
Cinzas	1,07	0,68	2,90	1,01	3,57	3,60	-	-	-
<i>Poder calorífico (MJ·kg⁻¹)¹</i>									
	21,51	20,97	26,68	23,81	24,64	18,35	23,65	23,75	24,61

⁽¹⁾ base seca.

Fonte: Autora

Para as amostras lignocelulósicas e biomassas vegetais, a análise imediata das amostras (Tabela 8) apresentou uma faixa de matéria volátil entre 55,76-63,63 %. A faixa de carbono fixo esteve entre 32,26-35,53 %. Na análise elementar, os valores de carbono encontrado nas amostras corroboraram com as quantidades de carbono fixo encontradas na análise anterior (42,83-61,58%). A faixa de hidrogênio foi de 5,72-6,74%, sendo a CB possuidora do menor teor de hidrogênio (5,72%) e maior de nitrogênio (4,38%). Já os teores de nitrogênio mantiveram-se baixos nas demais amostras (0,07-1,75%).

Os valores de carbono obtido pelas amostras sintéticas na análise elementar foram entre 40,87-50,44%. Os teores de hidrogênio encontraram-se próximos aos observados anteriormente (5,78-6,16%). Os valores de nitrogênio estiveram entre 0,83-1,24%. Nas análises não foram detectados teores de enxofre significativos por peso de amostra. A parcela referente ao oxigênio foi praticamente metade da composição total (29,01-50,36%) na maioria dos casos. As cinzas resultantes foram entre 0,68-3,60 %. O valores obtidos por Pimenta et al. (2018) foram de 1,23-1,89%. A Tabela 9 apresenta um resumo dos resultados das análises elementar das biomassas de casca de eucalipto e pinus. Para a casca de banana os valores são variáveis pois os resultados dependem de outros fatores importantes como o grau de maturação, armazenamento e outros.

Tabela 9 – Análise elementar de trabalhos da literatura de biomassas similares a estudadas neste trabalho.

<i>Referência</i>	<i>Espécie</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>CZ</i>
Vassilev et al. (2010)	Casca de Eucalipto	48,70	5,70	0,30	45,30	-
Wang et al. (2017b)	Eucalipto híbrido	49,86	5,63	0,26	43,96	0,24
	<i>Eucalyptus dunnii</i>	45,67	6,50	0,14	46,74	0,31
Da Silva et al. (2017)	<i>Pinus Elliottii</i>	46,22	6,52	0,19	46,09	1,66
	<i>Pinus ponderosa</i>	50,30	6,00	0,69	42,99	2,07

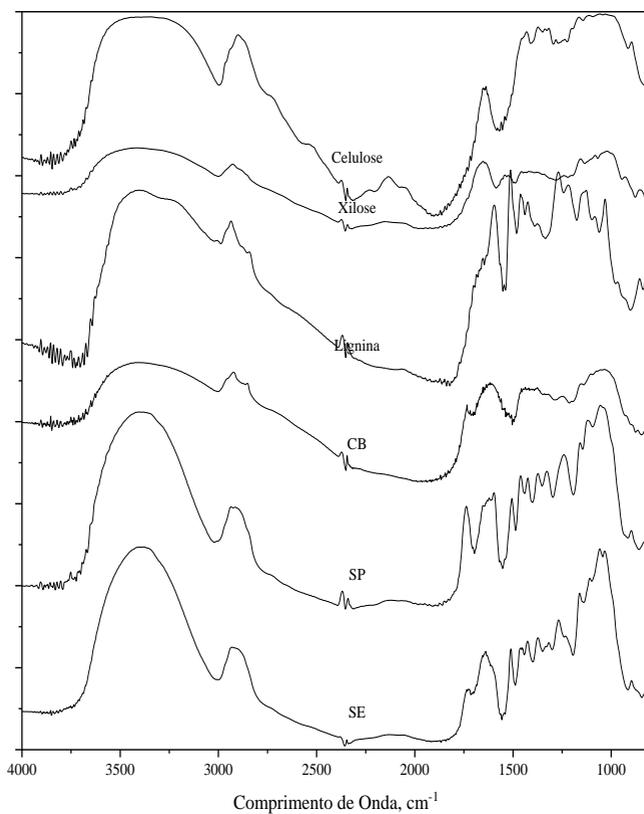
Onde: C (carbono); H (hidrogênio, N(nitrogênio); O (oxigênio) e CZ (cinzas).

Observando os valores de poder calorífico, verificou-se que a lignina deteve o maior valor entre as demais. Investigações realizadas por Thomaz et al. (2007) correlacionaram o poder calorífico da madeira e carvão vegetal com os teores de lignina e carbono fixo. Os autores determinaram que o teor de lignina se relaciona positivamente com o poder calorífico nas amostras de madeira, ou seja, quando a amostra de madeira contiver maior teor de lignina em sua composição, o poder calorífico liberado durante algum processo de oxidação será maior. No carvão, o carbono fixo apresentou esta relação, se o carvão possuir quantidades elevadas de carbono fixo, o poder calorífico liberado durante o processo também será maior.

4.1.2 Análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As amostras foram submetidas a análise de FT-IR com o objetivo de verificar os grupos constituintes na cadeia polimérica dos materiais estudados. A Figura 15 exibe os perfis da celulose, xilose e lignina juntamente com as biomassas pesquisadas. Os principais grupos funcionais obtidos das amostras estão compilados na Tabela 10.

Figura 15 – Comparação dos resultados das análises de FT-IR dos componentes lignocelulósicos (celulose, xilose e lignina) e das biomassas (serragem de eucalipto e pinus, casca de banana).



Fonte: Autora

Tabela 10 – Principais atribuições das bandas para espectro de FT-IR das amostras estudadas.

<i>Faixa</i>	<i>Grupo</i>	<i>Ligação</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Modo</i>	<i>Observações</i>
<i>Celulose</i>					
1640-1540	C-(C=O)-C=OH	C=O	Forte	Estiramento	β -cetonas (enólicas)
1377-1300	-	H-C-C	Médio	Dobramento angular	
1336-1317	-	C-O-H	Forte	Dobramento angular	
1061-980	COOH	C-O	Forte	Estiramento	a,b insaturado, β -glicosídicas
<i>Xilose</i>					
3400-3200	COOH	O-H	Médio	Estiramento	Em -OH
1080-980	COO	C-O-C	Forte	Estiramento	
1061-980	COOH	C-O	Forte	Estiramento	a,b insaturado, β -glicosídicas
<i>Lignina</i>					
3600-3100	COOH	O-H	Varável	Estiramento	Muito acentuado em 3425 cm^{-1} , em -OH
3000-2900	Ciclohexil	CH ₂	Médio	Estiramento assimétrico	Banda 2918 cm^{-1} cadeias laterais
3000-2900	Ciclohexil	CH ₂	Variável	Estiramento simétrico	Banda 2850 cm^{-1} cadeias laterais
1718-1650	COOH	C=O	Forte	Estiramento	Ligação interna de hidrogênio, ácido férlico
1690-1640	C=C Cíclico	C=C	Médio	Estiramento	Grupos C=C mostram os efeitos de absorção aditiva e combinada
1600-1425	C=C Cíclico	C=C	Médio	Estiramento	Grupos C=C mostram os efeitos de absorção aditiva e combinada
1500-1200	-	C-H	Médio	Estiramento	Anel de guaiacila

<i>Faixa</i>	<i>Grupo</i>	<i>Ligação</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Modo</i>	<i>Observações</i>
<i>SE</i>					
3600-3300	-	OH	Médio	Estiramento	Com deformação axial em OH e ligação Hidrogênio
1740-1640	COOH	C=O	Forte	Deformação axial	
1640-1540	Anéis aromáticos	C=O	Forte	Estiramento	Anéis aromáticos de lignina
1595-1510	Anéis Aromáticos	Anéis	Forte	Vibrações	Aromáticos de lignina
1465-1430	COOH	C-H	Média	Deformação	Em ligninas e carboidratos
1330-1300	-	C-H	Médio	Estiramento	Vibrações C-H em celulose
1330-1300	-	C-O	Médio	Estiramento	Vibrações C-O em lignina
899-880	-	C-H	Médio	Deformação	Em celulose
1450-1435	(R) ₃ P=O	P-Ph	Médio	Estiramento	R=-CH ₃ , R'=-CH ₂ , R''=-Ph
1440-1405	(R) ₃ P=O	P-CH ₂	Médio	Deformação	
1200-1150	(R) ₃ P=O	P=O	Forte	Estiramento	
940-860	(R) ₃ P=O	P-CH ₃	Forte	Flexão	
<i>SP</i>					
3600-3300	-	OH	Médio	Estiramento	Com deformação axial em OH e ligação Hidrogênio
1165-1100	C=C=COOR	C-O	Forte	Deformação assimétrica	axial Ésteres em lignina
1740-1640	COOH	C=O	Forte	Deformação axial	
1640-1540	Anéis aromáticos	C=O	Forte	Estiramento	Anéis aromáticos de lignina
1640-1540	C-(C=O)-C=C-NH ₂	C=H	Fraca	Estiramento	-CH ₃
1595-1510	Anéis Aromáticos	Anéis	Forte	Vibrações	Aromáticos de lignina
1465-1430	COOH	C-H	Média	Deformação	Em ligninas e carboidratos
1330-1300	-	C-H	Médio	Estiramento	Vibrações C-H em celulose

<i>Faixa</i>	<i>Grupo</i>	<i>Ligação</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Modo</i>	<i>Observações</i>
1330-1300	-	C-O	Médio	Estiramento	Vibrações C-O em lignina
899-880	-	C-H	Médio	Deformação	Em celulose
1450-1435	(R) ₃ P=O	P-Ph	Médio	Estiramento	R=-CH ₃ , R'=-CH ₂ , R''=-Ph
1440-1405	(R) ₃ P=O	P-CH ₂	Médio	Deformação	
1200-1150	(R) ₃ P=O	P=O	Forte	Estiramento	
940-860	(R) ₃ P=O	P-CH ₃	Forte	Flexão	
CB					
3600-3300	-	OH	Médio	Estiramento	Carboxilas/ fenóis/ álcoois
2920-2951	-	C-H	Forte	Estiramento	Alcanos alifáticos
1076-1053	-	C-O	Fracó	Estiramento	
1770-1720	COO	C=O	Forte	Estiramento	Lactona/ aldeídos / cetonas
1320-1211	C-C-COOH	C-O	Forte	Estiramento	Èsters saturados e insaturados e aromáticos/ álcoois

Fonte: Autora

Na celulose, a absorção máxima ocorreu em 1650 cm^{-1} , correspondendo a um pico característico ao estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ de forte intensidade. Existiu um dubleto em $1336\text{-}1317\text{ cm}^{-1}$ e na banda em 1377 cm^{-1} equivalentes ao dobramento angular das ligações COH e HCC , respectivamente. Outro dubleto foi identificado em $1640\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ compatível às ligações $\text{C}-(\text{C}=\text{O})-\text{C}=\text{OH}$ com estiramento $\text{C}=\text{O}$. Dois picos característicos, tanto à celulose quanto à hemicelulose, são relativos ao estiramento $\text{C}-\text{O}$ em 1061 cm^{-1} e às ligações β -glicosídicas em 890 cm^{-1} . Para a amostra de xilose utilizada, um pico suave nas bandas anteriormente citadas foi observado, o que é consideravelmente aceitável tendo em vista que a xilose é uma das frações da hemicelulose.

A absorção em 3362 cm^{-1} , representando um alongamento de vibração de $-\text{OH}$, também foi encontrada no espectro da xilose. Assim como a banda de 1092 cm^{-1} , originadas dos alongamentos vibracionais de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Para a lignina, a absorção em 3425 cm^{-1} correspondeu ao estiramento OH nos agrupamentos ligados a anéis aromáticos e cadeias alifáticas. Absorções em 2918 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} são relacionados com às vibrações assimétricas e simétricas, respectivamente, de CH_2 nas cadeias laterais. Existiram ainda absorção em 1718 cm^{-1} equivalente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ dos grupos carboxílicos e ácido férlico.

Na lignina as vibrações dos anéis aromáticos apareceram em 1647 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} e 1425 cm^{-1} . As deformações $\text{C}-\text{H}$ e as vibrações de anéis aromáticos em 1463 cm^{-1} e a absorção em 1220 cm^{-1} foram similares ao anel de guaiacila. As bandas de 1115 cm^{-1} , 889 cm^{-1} e 1196 cm^{-1} foram compatíveis com a estrutura típica da lignina do tipo *p*-hidroxil-fenilpropano, guaiacil e siringil.

A SE apresentou algumas combinações das bandas dos componentes apresentados. A banda em $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ correspondeu à deformação axial do OH , em ligação com hidrogênio nos grupos de carboidratos. Na banda de $1800\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ foram encontrados os componentes celulose, hemicelulose, lignina e carboidratos característicos da madeira. Ligações $\text{C}=\text{O}$, não conjugadas das hemiceluloses apareceram na banda em 1740 cm^{-1} , enquanto os anéis aromáticos da lignina surgiram na banda de $1595\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$. As bandas posicionadas em $1465\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ indicaram deformações nas ligações $\text{C}-\text{H}$, em lignina e carboidratos. As vibrações de anéis de lignina $\text{C}-\text{O}$ ocorreram na banda em $1330\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ e a deformação axial de $\text{C}-\text{O}$ em carboidratos esteve localizada na banda $1245\text{-}1211\text{ cm}^{-1}$. Por fim, o estiramento $\text{C}-\text{O}$ de grupo de ésteres conjugados (comum na lignina) e as deformações $\text{C}-\text{H}$ em celulose foram

caracterizados pelas bandas em $1165-1100\text{ cm}^{-1}$ e $899-880\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Além dos componentes lignocelulósicos da biomassa foram identificados grupos de cadeia de fósforo na banda em $1450-890\text{ cm}^{-1}$.

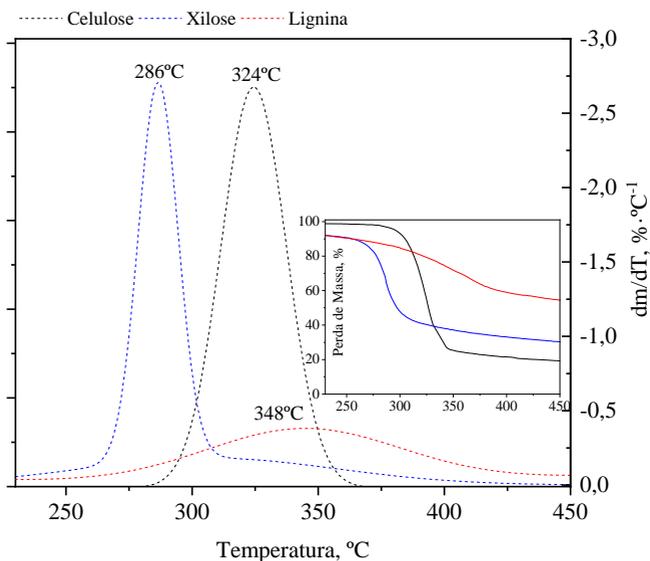
As análises para a SP demonstraram uma similaridade nos resultados obtidos com a SE, no entanto, a banda $1165-1100\text{ cm}^{-1}$ referente ao grupo de carboidratos $\text{C}=\text{C}=\text{COOR}$ de ligação C-O de ésteres de lignina não estiveram presentes na SE. Para CB o espectro de infravermelho revelou a presença de bandas na região de $3600-3300\text{ cm}^{-1}$ impostas aos estiramentos de grupos O-H, na região de $2920-2951\text{ cm}^{-1}$ conferida a estiramento de C-H e em $1770-1720\text{ cm}^{-1}$ atribuída à ligação C=O de ácidos carboxílicos, como pode ser observado na Tabela 8.

4.1.3 Análise Termogravimétrica

4.1.3.1 Componentes Lignocelulósicos

A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança, sob atmosfera inerte, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de temperatura ambiente até $825\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 100 min. Por meio dessa análise foi possível o estudo da decomposição da massa em função do tempo e a termogravimetria derivada (DTG) das amostras. Os resultados das análises da celulose, xilose, lignina e a temperatura máxima referentes aos picos de cada componente foram apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Perfil de perda de massa dos componentes da biomassa, perda de massa (TG) em % do peso, e $\frac{dm}{dT}$ em $\% \cdot C^{-1}$ (DTG).



Fonte: Autora

As curvas DTG (em função do tempo) mostraram a degradação dos componentes ocorrendo em diferentes temperaturas. A perda de massa em função da temperatura aconteceu na seguinte ordem: xilose > celulose > lignina. O perfil da curva DTG apontou que a perda de massa significativa da xilose (52 %) ocorreu entre as temperaturas de $\cong 195-315$ °C. A hemicelulose nas biomassas vegetais possui maior atividade durante a decomposição, devido sua estrutura química amorfa fraca e altamente hidrolisada por ácidos e/ou base diluídos (YANG et al., 2006), ocasionando a perda de massa em temperatura mais brandas como observado. A degradação da celulose deu-se entre $\cong 281-368$ °C, com perda de massa de 74 %. Como o grau de polimerização da celulose é superior ao da hemicelulose, a degradação ocorreu em uma faixa de temperatura superior ao da hemicelulose (YU et al., 2019). A lignina teve a menor taxa de decomposição por tempo, a perda de massa total de acordo com o perfil de DTG foi de 38 % entre $\cong 245-450$ °C. Por possuir

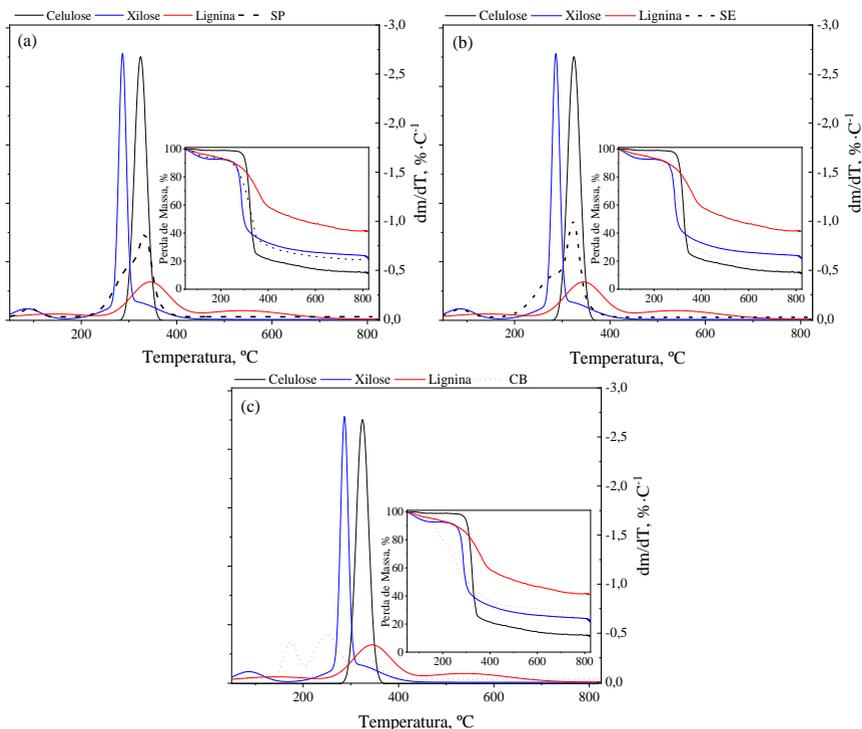
uma estrutura totalmente diferente das demais, compostos de polissacarídeos, três tipos de benzeno-propano e fortemente reticulada, a lignina apresenta uma estabilidade térmica maior, dificultando a sua decomposição (YANG et al., 2006).

Yang et al. (2006), em estudos de pirólise com componentes lignocelulósicos encontraram resultados próximos aos deste trabalho. As temperaturas dos picos máximos identificados pelos autores foram de 260 °C para hemicelulose (xilana), 315 °C para a celulose e 350 °C para a lignina. Os autores ainda relataram que lignina foi a maior fonte produtora de carbono na formação do resíduo carbonoso (YANG et al., 2006; QUAN et al., 2016). Quando submetida a temperaturas superiores a 700 °C, a taxa de perda de massa por tempo foi maior. Outros trabalhos também observaram rendimentos dos resíduos carbonosos da hemicelulose (xilana) e lignina superiores ao da celulose, sendo 21,7%, 41,1% e 10,7% respectivamente em relação à amostra original à 900 °C (WU et al., 2016; ONSREE et al., 2018; YU et al., 2019), ocasionados pela diferença da estrutura química de cada componente.

4.1.3.2 Biomassas

A análise termogravimétrica das biomassas vegetais foi realizada e comparada com as amostras de celulose, xilose e lignina obtidas anteriormente, conforme a Figura 17.

Figura 17 - Perfil de perda de massa e DTG das biomassas comparadas aos componentes da biomassa, perda de massa (TG) em % do peso e $\frac{dm}{dT}$ em $\% \cdot C^{-1}$ (DTG); (a) Serragem de pinus; (b) Serragem de Eucalipto; (c) Casca de banana



Fonte: Autora

Todas as amostras apresentaram uma degradação inicial devido à perda da umidade. Na amostra de SP, a perda de massa total de 65,48% ocorreu na faixa de 218-407°C. Observando os picos DTG individuais dos componentes lignocelulósicos, foi possível identificar no DTG_{SP} os perfis referentes à xilose e celulose, entre 258 e 348°C. A desvolatilização de algumas espécies de madeira de pinus acontece na faixa de temperatura entre 206-500°C (ANTAL et al., 1998; MISHRA & MOHANTY, 2018)

e os resíduos sólidos estimados ao final do processo são de 13% aproximadamente.

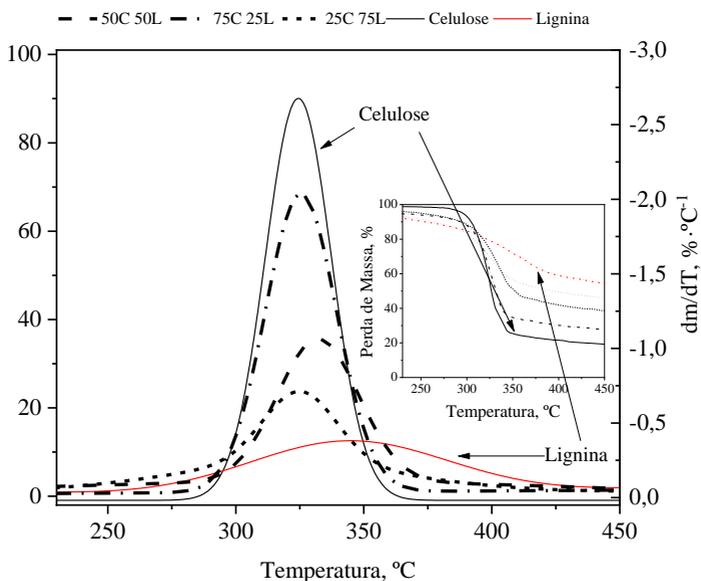
A perda de massa da SE, no valor de 63,94%, de acordo com a curva DTG_{SE}, ocorreu entre 234-393 °C. Em comparação aos componentes da biomassa isoladamente, observou-se que entre 234 a 300 °C, a parcela degradada referiu-se à xilose, e entre 300 e 393 °C à celulose e lignina, as quais foram decompostas juntamente. Onsree et al. (2018) observaram que o ponto máximo do pico DTG do cavaco de eucalipto (*Eucalyptus sp.*) ocorreu em 349 °C, e a perda de massa foi entre 241 e 392 °C, com 19% de resíduos carbonosos ao final à 800 °C, à uma taxa de 10 °C·min⁻¹. Outros trabalhos demonstraram que o pico DTG para amostras de eucalipto se encontra entre 250-400 °C, com um 19% de resíduo carbonoso ao final à 850 °C, à mesma taxa de aquecimento (WANG et al., 2017b) corroborando com os valores encontrado neste trabalho. A perda de massa excessiva, neste caso, envolve a quantidade e o tipo de extrativos e minerais encontrados na espécie de eucalipto. Os extrativos podem aumentar os níveis de ácido acético inibindo a formação de levoglucosano durante a pirólise, aumentando assim a matéria volátil e consequentemente, diminuindo a quantidade resíduo carbonoso (MCKENDRY, 2002; DAMARTZIS et al., 2011; WANG et al., 2017b)

Na amostra de CB, a decomposição começou em 133 °C. Um primeiro pico DTG_{CB} foi observado entre 133-202 °C, esta perda de massa pode estar correlacionada aos açúcares, pectinas, amidos e outras substâncias presentes na amostra de CB. Na faixa entre 202-269 °C outro pico DTG_{CB} foi identificado, podendo ter ocorrido pelas grandes quantidades de potássio e fósforo contidas nesta biomassa e que reagiram durante o processo (BRANCA & DI BLASI, 2015). Em 237 °C teve início a degradação da xilose, seguida da celulose (257 °C) e terminando com a lignina (400 °C). Branca e Di Blasi (2015) realizaram estudos termogravimétricos com a casca da banana e obtiveram perfis de perda de massa e DTG_{CB} próximos ao deste trabalho. Os autores argumentaram que nas temperaturas abaixo de 400 °C, os substratos são decompostos porque a xilana e a pectina possuem temperaturas de degradação inferiores a 300 °C. O carvão formado nesta etapa, aquecido acima de 400 °C, continua a degradar e os componentes lignocelulósicos são liberados. A perda de massa de CB foi de 62,71 %.

4.1.3.3 Biomassas Sintéticas

Com o objetivo de entender o comportamento das frações de celulose, xilose e lignina nas biomassas, foram realizadas composições sintéticas comparando com os resultados das amostras de celulose, xilose e lignina, para identificar as interações na reação. As decomposições das massas das biomassas sintéticas com as combinações binárias entre celulose e lignina durante o processo estão ilustradas na Figura 18.

Figura 18 – Análise termogravimétrica das combinações binárias entre celulose (C) e lignina (L), 75C25L, 50C50L, 25C75L, perda de massa (TG) em % do peso, e $\frac{dm}{dt}$ em $\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (DTG).



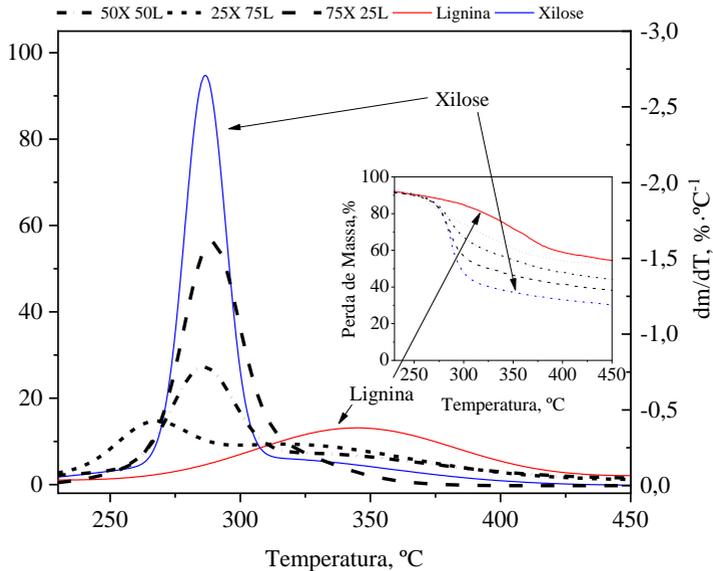
Onde: celulose (C), e lignina (L). Fonte: Autora

Os perfis de perda de massa das composições binárias assemelharam-se aos da celulose e lignina puras, ficando entre ambos (Figura 18). Os resultados indicaram que quanto maior a fração de lignina na composição, maior é a massa do resíduo carbonoso. Para biomassas sintéticas de celulose e lignina, a curva DTG mostrou um intervalo de perda de massa para cada componente. Para a combinação de 75C25L, a decomposição

ocorreu entre 291 e 373 °C em um único pico e a perda de massa foi de 58,69 %. Na amostra de 50C50L, a perda de massa (59,29 %) observada esteve entre 286 e 385 °C. Por último, na composição de 25C75L, a perda de massa (43 %) aconteceu no intervalo de 251-397 °C. Conforme o teor de lignina aumenta, observou-se uma abertura na base do perfil DTG e uma redução na altura do pico conforme ilustrado na Figura 18.

As composições binárias entre xilose e lignina foram submetidas a análise termogravimétrica e os resultados demonstraram que para a amostra composta de 75X25L a perda de massa (53,40 %) pelo pico DTG_{75X25L} foi entre 244-367 °C, conforme a Figura 19.

Figura 19 – Análise termogravimétrica das composições binárias entre de xilose (X) e lignina (L), 75X25L, 50X50L, 25X75L, perda de massa (TG) em % do peso, e $\frac{dm}{dT}$ em %·°C⁻¹ (DTG).

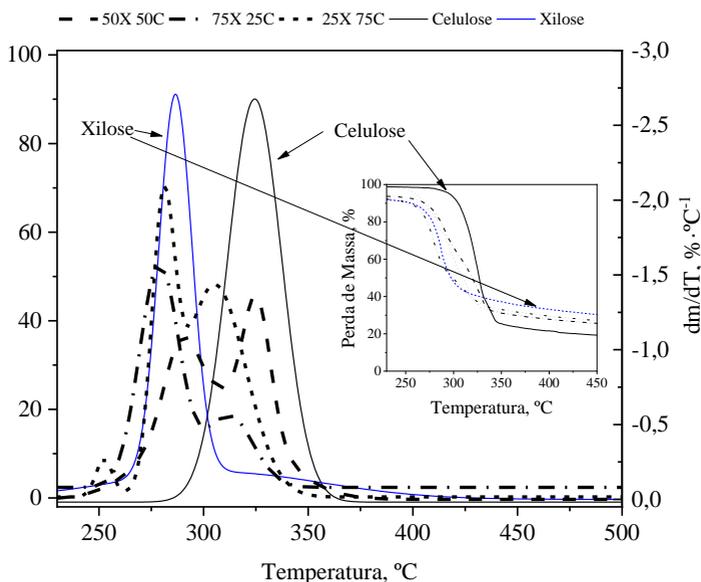


Onde: xilose (x) e lignina (L). Fonte: Autora

A curva DTG indicou a perda de massa de 50X50L entre 249-406 °C no valor de 49,63 %. Para última composição, entre xilose e lignina (25X75L), verificou-se uma perda de massa entre 234-408 °C de 42,15 %.

Para as combinações (75X25C, 50X50C, 25X75C) entre xilose e celulose, os resultados foram apresentados na Figura 20. O perfil de perda de massa na Figura 20 repetiu o comportamento anteriormente descrito pelas demais composições binárias analisadas.

Figura 20 - Perfil de perda de massa de combinações de xilose (X) com celulose (C), 75X25C, 50X50C, 25X75C, perda de massa (TG) em % do peso, e $\frac{dm}{dT}$ em $\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (DTG).

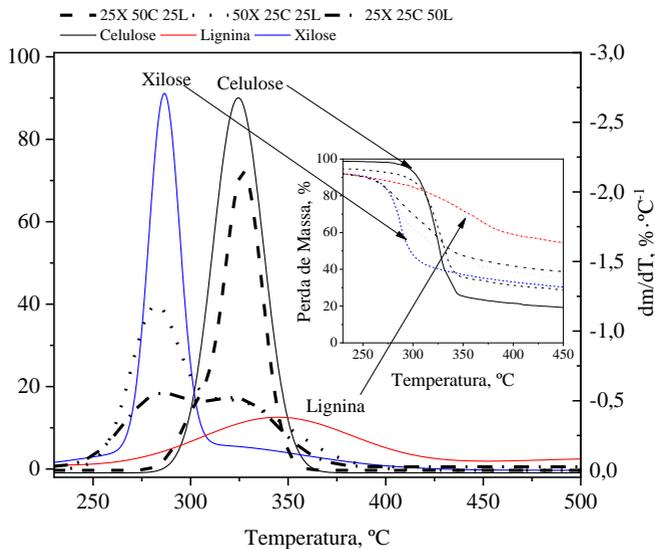


Onde: xilose (x), celulose (C). Fonte: Autora

De acordo com a Figura 20, a perda de massa de $\cong 58\%$ na amostra de 75X25C ocorreu entre 249-343 $^\circ\text{C}$. A degradação da fração de xilose aconteceu entre 249-300 $^\circ\text{C}$ e da celulose entre 292-343 $^\circ\text{C}$. A curva DTG de 50X50C demonstrou uma perda de massa de 63%, entre as temperaturas de 242-366 $^\circ\text{C}$. Para este caso, a xilose e celulose decompuseram entre 242-309 $^\circ\text{C}$ e 296-366 $^\circ\text{C}$, respectivamente. A fração de xilose referente à 25X75C decompôs entre 260-300 $^\circ\text{C}$ e a celulose na faixa de 292-350 $^\circ\text{C}$ com perda de massa total de 67 %.

Em relação ao comportamento da curva DTG_{75X25L} , o pico referente à xilose foi similar ao de DTG_{50X50C} , diferindo em maior intensidade pela fração da celulose, que foi maior no segundo caso (50X50C). Em 75X25C, uma diminuição na temperatura de degradação da xilose e celulose foram observados. Para a composição mediana (50X50C), o pico demonstrou que as duas reações aconteceram em taxa de conversão próximas. O deslocamento das curvas das amostras que contiveram xilose pôde ter ocorrido devido à combinação dos açúcares presentes (MOHAN et al., 2006) com alguma substância secundária produzida pela xilose ou celulose durante o processo. Em 25X75C constatou-se a diminuição da temperatura de degradação da xilose e celulose, possivelmente pela interação dos açúcares das amostras nesta determinada proporção. Na Figura 21 foram estudadas as biomassas sintéticas ternárias: 25X50C25L, 50X25C25L, 25X25C50L.

Figura 21 - Perfil de perda de massa de combinações de xilose (X), celulose (C) e lignina (L), 25X50C25L, 50X25C25L, 25X25C50L, perda de massa (TG) em % do peso, e $\frac{dm}{dT}$ em $\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (DTG).

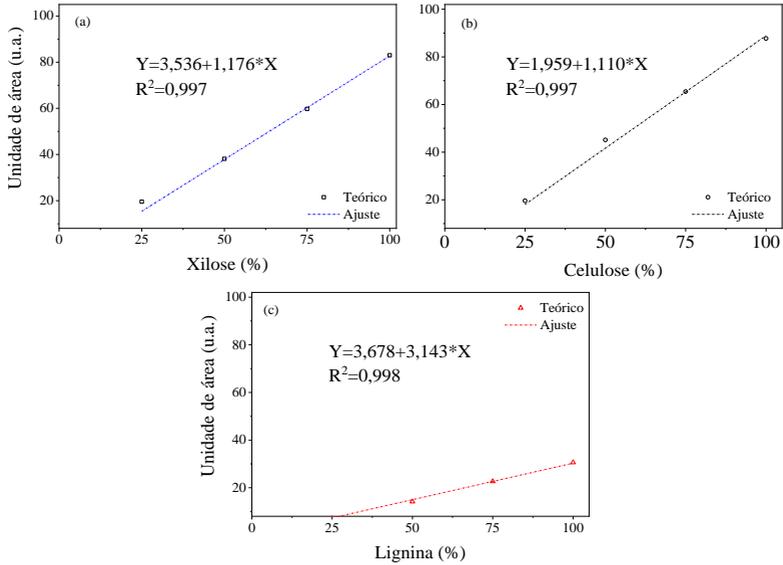


Onde: xilose (x), celulose (C), e lignina (L). Fonte: Autora

Os picos de DTG (Figura 21) demonstraram que para amostra com maior fração de celulose, a perda de massa teve início em 278 °C, a degradação da xilose aconteceu entre 278-314 °C. Tanto a celulose quanto a lignina decompueram juntamente com a fração de xilose, terminando no tempo em 360 °C. A perda total de massa referente à curva DTG_{25X50C25L} foi de 59 %. Para a composição com maior concentração de xilose, a curva DTG_{50X25C25L} referente a esta região esteve na faixa de 250-311 °C e a fração de celulose em 280-350 °C. A lignina foi decomposta durante este processo terminando 395 °C. Por fim, a amostra com maior concentração de lignina demonstrou um comportamento da curva DTG_{25H25C50L} diferente das demais. Na curva observou-se que tanto a concentração de xilose quanto a de celulose possuíram valores similares. A perda de massa referente a curva DTG_{25X25C50L} foi de 49 %. As decomposições da xilose, celulose e lignina ocorreram nas faixas de 253-315 °C, 280-350 °C e 253-385 °C, respectivamente. Conforme analisado nos casos anteriores, uma diminuição da temperatura de degradação da amostra foi constatada quando a porcentagem de xilose foi maior que a celulose e menor que a lignina.

A fim de correlacionar a quantidade dos componentes lignocelulósicos na biomassa, foi realizado o estudo das frações que compuseram as biomassas sintéticas binárias e ternárias. A partir da curva DTG das biomassas sintéticas foi calculado a curva padrão para cada componente lignocelulósico. A curva DTG das biomassas sintéticas foi integrada com base nas curvas dos padrões (celulose, xilose e lignina). As áreas respectivas aos componentes (celulose, xilose e lignina) foram identificadas nas curvas DTG das amostras. A área encontrada para cada componente foi relacionada à quantidade teórica usada para elaborar as amostras sintéticas. Uma associação entre o valor teórico e as áreas encontradas foi estabelecida, gerando um gráfico linear. Através da linearização deste gráfico, encontrou-se a equação da reta. Posteriormente, para validar o modelo obtido, os valores das áreas encontradas para cada concentração teórica, foram aplicados na equação para calcular os valores reais do componente. Este processo foi realizado para cada componente lignocelulósico como mostra a Figura 22.

Figura 22 - Curva padrão utilizando as frações dos componentes em função da área do pico DTG em unidade de área (u.a.). (a) xilose, (b) celulose e (c) lignina.



Fonte: Autora

As Equações (4.1), (4.2) e (4.3) encontradas correspondem ao padrão de xilose, celulose e lignina pura, respectivamente. Os coeficientes de correlação das retas foram de $\cong 0,99$.

$$y = 3,536 + 1,176 \cdot x \quad (4.1)$$

$$y = 1,959 + 1,110 \cdot x \quad (4.2)$$

$$y = 3,678 + 3,143 \cdot x \quad (4.3)$$

O valor real calculado utilizando as áreas encontradas foram na Tabela 11 com os respectivos erros.

Tabela 11 - Frações dos componentes das biomassas sintéticas calculadas por meio da equação da reta baseados nos valores de área referente as frações 25, 50, 75, 100% de cada componente.

Fração Teórica	Frações calculadas (%)		
	Xilose	Celulose	Lignina
25	23,57±6%	22,31±11%	23,15±7%
50	47,14±6%	51,65±3%	46,27±7%
75	72,01±4%	74,60±1%	75,36±0%
100	100,00±0%	100,00±0%	100,00±0%

De acordo com os valores da Tabela 11, a relação entre a fração teórica e a real possuiu valores aproximados. O gráfico com o valor teórico e real foi apresentado na Figura 22. Os valores dos erros foram em grande parte abaixo de $\pm 11\%$. O modelo foi utilizado para obter os valores reais de biomassa sintética e vegetais conforme Tabela 12

Tabela 12 - Frações dos componentes lignocelulósicos das biomassas sintéticas e vegetais calculados a partir das Equações (4.1), (4.2) e (4.3)

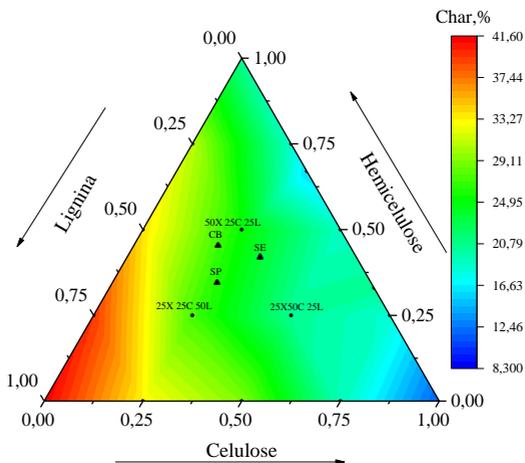
Biomassas	Frações calculadas (%)		
	Xilose	Celulose	Lignina
SP	33,10	24,98	37,31
SE	37,93	30,41	22,38
CB	15,61	7,01	11,60

Na Tabela 12, os valores reais para as biomassas sintéticas ficaram com valores abaixo do teórico, porém próximos, com uma margem de erro satisfatória. A porcentagem dos componentes lignocelulósicos da biomassa encontrados na madeira em geral variam de acordo com a espécie, solo, idade, entre outros fatores. De modo geral, a madeira de pinus possui uma quantidade média de celulose, hemicelulose e lignina de 55,92, 15,35 e 10,55%, respectivamente (MISHRA & MOHANTY, 2018). Pimenta et al. (2018) investigaram a composição de híbrida de eucalipto, formada pelas espécies *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*, com idade de 7 anos. Os resultados apresentaram uma faixa em base seca de 63,86-67,35% de carboidratos totais, 27,54-30,46% de lignina, 3,79-3,88% de extrativos e 1,23-1,89% de cinzas. Wang et al.

(2017b) verificaram que a composição lignocelulósica do eucalipto (*Eucalyptus sp.*) em base seca foi de 43,32% de celulose, 29,82% de hemicelulose, 21,17% de lignina e de 0,15% cinzas. A CB possui quantidades baixas destes componentes, em torno de 10,19 de hemicelulose, 12,17% de celulose e 2,88% de lignina de acordo com Oberoi et al. (2012) para a espécie *Musa acuminata*. Emaga et al. (2008), verificaram que a casca da banana contém cerca de 8,4-0,6% de hemicelulose, 9,6-6,5% de celulose e 16,8-6,0% de lignina.

O estudo termogravimétrico ainda possibilitou a análise quantitativa do resíduo carbonoso ao final da reação para as composições individuais, binárias e ternárias. Estes resultados possibilitaram a geração de um gráfico de contorno ternário e os resultados foram registrados na Figura 23.

Figura 23 – Gráfico de contorno ternário da produção de resíduo carbonoso (em % do peso) das amostras ao final do processo de pirólise em relações das proporções dos componentes celulose, hemicelulose (xilose) e lignina.



Onde: xilose (x), celulose (C), e lignina (L). Fonte: Autora

As biomassas vegetais foram inseridas no gráfico da Figura 23 de acordo com sua composição lignocelulósica obtida anteriormente. O programa. A amostra de SP está entre as composições 25X25C50L e 50X25C25L, o resíduo carbonoso encontrado foi 20,82% para SP, 27,26% para 50X25C25L e 25,41% para 25X25C50L. O menor valor de

resíduo carbonoso encontrado (8,32%) foi da amostra de SE. Esta amostra demonstrou a presença de fósforo em sua composição de acordo com a análise de FT-IR (ver Tabela 10), o fósforo em determinadas quantidades age como um catalisador acelerando o processo (ONSREE et al., 2018) e reduzindo o resíduo final. Por fim, a amostra de CB situou-se próxima à biomassa sintética rica em xilose (50X25C25L). Os resíduos carbonosos para CB foram de 28,15%, e 25,41% para 50X25C25L. O gráfico para previsão de valores de resíduos carbonosos ao final de análises termogravimétricas em ambiente inerte demonstrou coerência para as amostras de SP e CB. A amostra de SE manteve distância da área referente ao valor relativo aos 8%. A amostra pode conter outras substâncias não investigadas que interferiram na composição final de resíduo sólido carbonoso.

4.2 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

Com o objetivo de avaliar o comportamento dos componentes lignocelulósicos em biomassas sintéticas e biomassas vegetais, foi realizada a pirólise seguida da gaseificação com vapor de água das amostras em uma termobalança com atmosfera inerte e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a temperatura de $825\text{ }^{\circ}\text{C}$. A evolução dos gases foi coletada e analisada em um cromatógrafo a gás, com tempo médio entre as análises de $\cong 7\text{ min}$. Os resultados do processo de pirólise e gaseificação foram descritos nos tópicos seguintes.

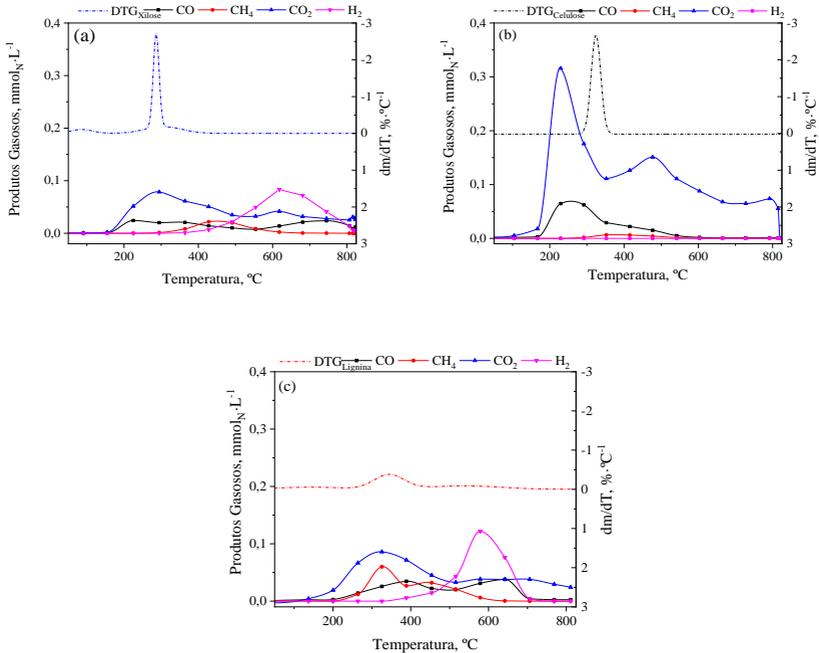
4.2.1 Pirólise e Distribuição dos Produtos Gasosos na Reação

4.2.1.1 Celulose, Xilose e Lignina

A pirólise da amostra de xilose teve início a $261\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 24a). Com o aumento da temperatura, um aumento na perda de massa de forma rápida foi identificado, a temperatura de $286\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quando a temperatura atingiu níveis superiores a $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ a perda de massa diminuiu resultando em grandes quantidades de resíduo carbonoso (21,74 %). Durante este processo, uma concentração variada de gases foi observada. A hemicelulose vegetal possui uma maior atividade durante a decomposição, devido sua estrutura química amorfa aleatória fraca e altamente hidrolisada por ácidos e/ou base diluídos conforme foi

verificado por Yang et al. (2006). De acordo com a Figura 24, esta alta atividade reflete na produção gasosa durante o processo.

Figura 24 - Perfil da evolução dos gases na pirólise da (a) xilose, (b) celulose e (c) lignina, $DTG, \frac{dm}{dT}, \% \cdot ^\circ C^{-1}$ e produção gasosa em $mmol_N \cdot L^{-1}$ versus temperatura em $^\circ C$.



Fonte: Autora

A concentração de CO₂ foi crescente entre as temperaturas 150-300 $^\circ C$, após esta temperatura constatou-se o decaimento na concentração mantendo-se entre 0,05-0,02 $mmol_N \cdot L^{-1}$. A concentração de CO ocorreu em temperaturas acima de 150 $^\circ C$ com valores entre 0,08-0,24 $mmol_N \cdot L^{-1}$. Em 427 $^\circ C$ teores de H₂ foram observados. Os valores ficaram entre 0,006-0,083 $mmol_N \cdot L^{-1}$, sendo o valor máximo em 618 $^\circ C$. A Figura 24b mostra a distribuição gasosa dos produtos da celulose durante o processo de pirólise.

A pirólise da celulose aconteceu entre 280-365 $^\circ C$, onde a máxima perda de massa aconteceu em 324 $^\circ C$. Acima de 365 $^\circ C$, a perda de massa

decaiu lentamente, restando apenas 11,59% de resíduos carbonosos. A celulose possui moléculas de polímeros de cadeias longas, cristalinas, fortes e resistentes à hidrólise, por este motivo sua decomposição ocorre em temperaturas superiores à da hemicelulose (WANG et al., 2017a). A evolução dos gases, CO, CH₄, CO₂ e H₂, sucedeu-se com o aumento da temperatura. Em 230 °C, o pico mais acentuado de CO₂ (0,31 mmol_N·L⁻¹), seguido pelo de CO (0,06 mmol_N·L⁻¹) foram observados. A concentração de gás CH₄ na mistura foi próxima de zero. Durante o processo de pirólise não foi identificado teor de H₂.

A Figura 24c apresenta a produção gasosa da lignina durante o processo. A taxa de perda de massa por tempo da lignina foi baixa, teve início em temperatura ambiente e terminou próximo de 450 °C e alta quantidade resíduo carbonoso foi observada (41,52%). Este fato aconteceu por que a lignina detém maior teor de carbono (ver Tabela 8) e sua carbonização ocorre de forma lenta. Além disso, a lignina possui uma estrutura totalmente diferente das demais, compostas de polissacarídeos, três tipos de estrutura de benzeno-propano e fortemente reticulada (YANG et al., 2006; QIAN et al., 2015). Isto confere maior estabilidade térmica à lignina, dificultando a decomposição e aumentando o resíduo carbonoso final.

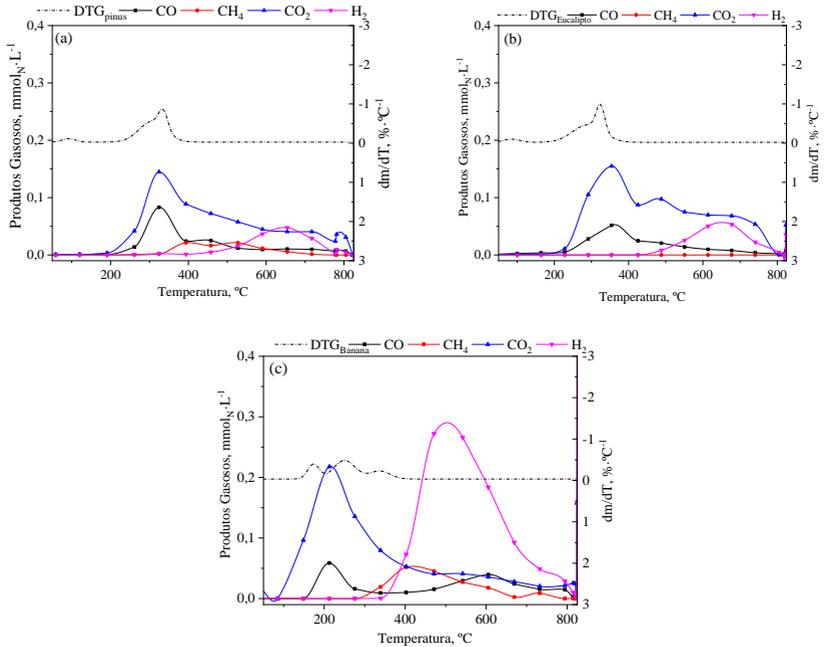
A concentração de CO₂ foi maior após a temperatura de 200 °C. A lignina também liberou concentrações maiores de metano durante este processo em relação aos demais componentes da biomassa. A concentração de H₂ foi entre 388-705 °C com valores entre 0,004-0,12 mmol_N·L⁻¹. Durante este processo a lignina gera produtos iniciais por meio de homólise⁴, que interagem com outros radicais gerando outros compostos em um segundo estágio, ocasionando uma maior produtividade gasosa nesta etapa verificado também por outros autores (AL ARNI, 2018; HE et al., 2018).

4.2.1.2 Biomassas Vegetais

A perda da massa da SP começou a partir de 245 °C, e a máxima perda de massa foi em 287 °C, relativa à fração de hemicelulose. Na mesma temperatura, a perda de massa referente à fração de celulose teve início com a máxima perda de massa (celulose) que ocorreu em 332 °C. A fração de lignina perdeu massa desde o início da pirólise (Figura 25a). O resíduo carbonoso resultante da SP foi de 20,82%.

⁴ Homólise é a quebra de uma ligação covalente, na qual ocorre uma ruptura do par de elétrons que a constitui originando os radicais livres.

Figura 25 - Perfil da evolução dos gases na pirólise da (a) serragem de pinus, (b) serragem de eucalipto e (c) casca de banana, DTG, $\frac{dm}{dT}$, %·°C⁻¹ e Produção gasosa em mmol_N·L⁻¹ versus temperatura em °C.



Fonte: Autora

Para a amostra de SP (Figura 25a) a concentração de CO e CO₂ ocorreram acima de 200 °C. O H₂ foi liberado entre 527-777 °C em baixas concentrações. O perfil de evolução dos gases da amostra de serragem de eucalipto estão na Figura 25b. A perda de massa da SE foi em baixa temperatura (207 °C), onde a maior perda está relacionada à fração de hemicelulose, em 280 °C. A temperatura correspondente à máxima perda da fração de celulose foi 324 °C. A degradação máxima referente à fração da lignina foi acima de 345 °C, com baixa produção de resíduo carbonoso (8,32 %).

Para CB (Figura 25c) a perda de massa em relação à hemicelulose aconteceu entre 260-294 °C, em 294 °C a celulose iniciou a decomposição, até 350 °C. A decomposição da lignina teve início juntamente com a celulose, porém, terminando em 400 °C. O resíduo

carbonoso ao final da pirólise foi de 28,15 %. A produtividade de CO₂ teve início acima de 100 °C, e as máximas concentrações de CO (0,06 mmol_N·L⁻¹) e CO₂ (0,22 mmol_N·L⁻¹) ocorreram em 212 °C. O teor de H₂ foi entre 340-800 °C, com valores entre 0,002-0,27 mmol_N·L⁻¹.

4.2.1.3 Biomassas Sintéticas

A concentração dos gases produzidos pelas combinações binárias e biomassas sintéticas estudadas na pirólise, foi compilada na Tabela 13. A tabela também apresenta a % de resíduo carbonoso referente à cada amostra ao final da pirólise.

Tabela 13 - Compilação da concentração total dos gases produzidos e resíduos carbonosos no processo de pirólise para as combinações sintéticas estudadas, em mmol_N·L⁻¹.

<i>Combinações</i>	<i>CO</i>	<i>CH₄</i>	<i>CO₂</i>	<i>H₂</i>	<i>Resíduos</i>
	<i>Pirólise (mmol_N·L⁻¹)</i>				<i>%</i>
75C25L	0,51	0,16	0,57	1,35	19,32
50C50L	0,29	0,11	0,46	0,42	29,03
25C75L	0,32	0,20	0,62	0,76	33,15
75X25L	0,20	0,09	0,42	0,03	30,84
50X50L	0,25	0,13	0,47	0,25	33,87
25X75L	0,28	0,18	0,52	0,56	39,53
75X25C	0,25	0,06	0,52	0,31	18,42
50X50C	0,25	0,13	0,46	0,25	18,88
25X75C	0,22	0,02	1,05	0,18	18,65
50X25C25L	0,74	0,33	0,63	0,33	25,41
25X50C25L	0,64	0,27	0,51	0,35	20,62
25H25C50L	0,54	0,22	0,58	0,41	27,27

Onde: xilose (x), celulose (C), e lignina (L). ND¹ – valores abaixo de 0,05 mmol_N·L⁻¹.

A composição binária de 72C25L apresentou uma concentração maior de H₂. Em temperaturas entre 200 e 400 °C a celulose libera H₂O. Entre 300-380 °C, ocorre a liberação de LVG, 5-hidroxi metilfurfural, furfural na primeira reação de despolimerização. Já na segunda reação

(fragmentação ou reação secundária) são observadas os seguintes componentes: CO, CO₂, hidroxí acetaldéido, hidroxí acetona e acetaldéido, nesta ordem. Já para a lignina entre 200-300 °C, existe a liberação de H₂O, e entre 180-270 °C, há a ruptura das ligações C_β-C_γ (HCHO, CO₂, CO). A ruptura das ligações alcalinas de α-O-4 e β-O-4, gerando H₂O, CO e CO₂ acontecem na faixa de 200 a 310 °C. Entre 300-420 °C ocorre a conversão do *char* alcalino (CO, CO₂, CH₄, CH₃COOH, CH₃CHO) (VAN DER STELT et al., 2011; COLLARD & BLIN, 2014). Acima de 500 °C, para a celulose acontece o rearranjo em uma estrutura policíclica (H₂) conjuntamente com a conversão de substituintes curtos dos anéis aromáticos (-CH₃, -OH) gerando CH₄, CO e H₂. Enquanto a lignina, nesta temperatura, o rearranjo da estrutura policíclica (H₂) também acontece, no entanto, a conversão de substituintes curtos ocorre com os anéis de benzeno, que entre 380-480 °C existe a quebra de -OCH₃, liberando CH₃OH e CH₄. De 480 °C à 800 °C, a ruptura de -CH₃ e -OH gerando CH₄, CO e H₂ (COLLARD & BLIN, 2014). Devido às quantidades de substâncias sendo liberadas simultaneamente durante o processo de pirólise, neste caso, pode ter ocorrido uma sinergia entre os produtos da celulose e da lignina, nesta proporção (75C25L), ocasionando uma maior concentração de H₂ ao final do processo.

Para a xilose, entre 200 °C e 250 °C ocorre a desfragmentação -OCH₃, -COOH, acetil tendo como produtos: CH₃OH, CO, fórmico e ácido acético. Entre 220-320 °C, acontece a despolimerização (primeira reação) das cadeias laterais e das extremidades, tendo como produto o furfural. Nesta mesma temperatura, uma reação secundária é observada tendo como subproduto CO, CO₂, hidroxí acetaldéido, hidroxí acetona e ácido acético. Acima de 500 °C o rearranjo da estrutura policíclica também acontece para a xilose, ocasionando H₂. No entanto, como uma reação conjunta, acontece a conversão dos substituintes curtos dos anéis aromáticos da xilose (-CH₃ e -OH) produzindo CH₄, CO e H₂ (COLLARD & BLIN, 2014).

A produção total dos gases apresentados na Tabela 13 demonstraram que dependendo da concentração dos componentes da amostra ocorreu uma interação entre os produtos gerados na reação. Apesar das amostras binárias com teor maior de lignina apresentarem maior concentração de H₂. Para combinação entre a xilose e lignina, neste caso, observou-se que a xilose em maior quantidade induziu maior liberação de H₂ no processo de pirólise. Já as combinações sintéticas da biomassa demonstraram que a influência na concentração de H₂ está ligada à quantidade de lignina.

Em relação ao resíduo carbonoso, os dados coletados demonstraram que as composições com maior teor de lignina produziram maior fração de resíduo carbonoso (pirólise), como visto anteriormente.

4.2.2 Gaseificação com Vapor de Água

Com o objetivo de estudar a influência dos componentes lignocelulósicos nos resíduos carbonosos resultantes, foi realizada a gaseificação com vapor de água a temperatura de 825 °C (método isotérmico). A reação química de gaseificação aconteceu à uma temperatura constante com o fluxo de Ar (argônio) de 210 mL·min⁻¹ e o fluxo de vapor de água de 90 mL·min⁻¹ ($p_{H_2O} = 0,3$ bar).

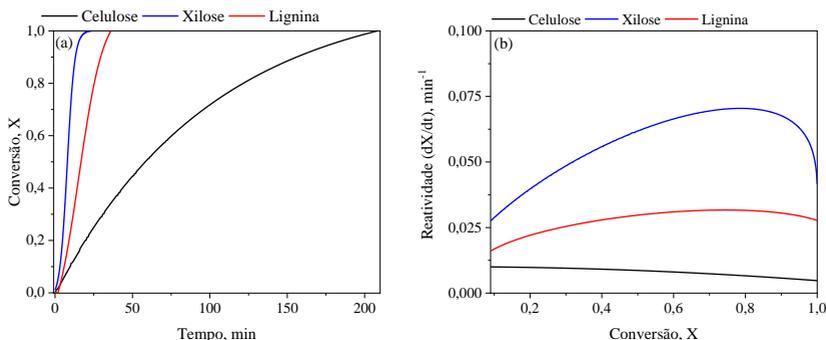
4.2.2.1 Reatividade

Para avaliar a influência dos componentes lignocelulósicos nos resíduos carbonosos foram coletados dados durante a gaseificação com vapor de água que permitiram estabelecer uma relação entre a conversão e a reatividade para todos os casos estudados. Os resultados foram ordenados por resíduos carbonosos de componentes lignocelulósicos, biomassas vegetais, das composições binárias e ternárias de biomassa sintética.

Resíduos Carbonosos dos Componentes Lignocelulósicos

Os gráficos de conversão dos resíduos carbonosos de celulose, xilose e lignina são apresentados na Figura 26a.

Figura 26 – Conversão e reatividade dos resíduos carbonosos de xilose, celulose e lignina; (a) Perfil de conversão na gaseificação, (b) Reatividade.



Fonte: Autora

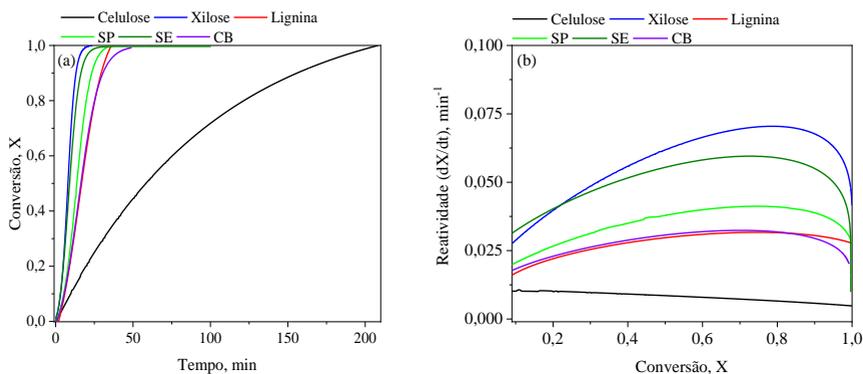
O resíduo carbonoso da celulose reagiu em 210 min. A conversão dos resíduos da xilose e lignina ocorreram após 22 e 35 min (Figura 26a), respectivamente. O tempo de conversão da celulose foi o maior devido ao aumento do carbono fixo no resíduo carbonoso resultante da pirólise. Existe também a formação de subprodutos durante a pirólise, como por exemplo, as moléculas de levoglucosano (LVG), podendo afetar o tempo de conversão na gaseificação nesta temperatura (825 °C). As moléculas LVG necessitam de temperaturas altas para se decompor (FUKUTOME et al., 2017). Apesar do maior teor de carbono (ver Tabela 8) nos resíduos carbonosos da xilose e lignina, ambos reagiram rapidamente, confirmando que o tempo de conversão do resíduo carbonoso lignocelulósico pode estar ligado às estruturas químicas formadas durante a pirólise.

Em termos de reatividade (Figura 26b), o resíduo carbonoso da xilose possui maior reatividade que os demais componentes lignocelulósicos, $r_{0,5} \cong 0,070 \text{ min}^{-1}$. O segundo mais reativo foi o resíduo carbonoso da amostra de lignina, com $0,031 \text{ min}^{-1}$. Por último, a reatividade máxima do resíduo carbonoso da celulose foi de $0,010 \text{ min}^{-1}$ em baixa conversão.

Resíduos Carbonosos das Biomassas Vegetais

Os resíduos carbonosos das amostras de SP, SE e CB (Figura 27a) atingiram a conversão total em 33, 29 e 47 min, respectivamente.

Figura 27 – Resultados da conversão e da reatividade dos resíduos carbonosos da SP, SE e CB; (a) Perfil de conversão (X); (b) Reatividade.



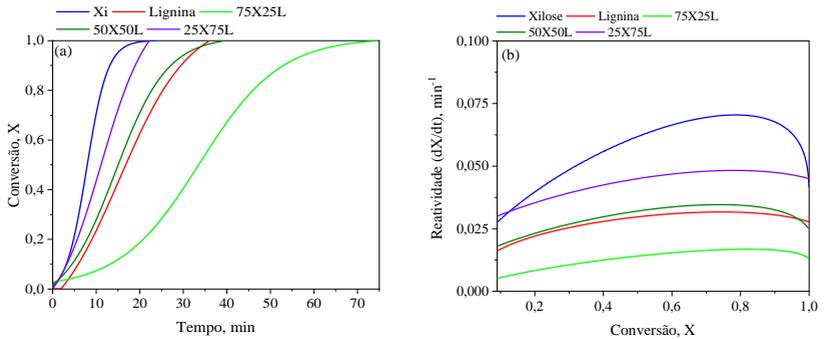
Fonte: Autora

O resíduo carbonoso da amostra de SE apresentou maior reatividade ($0,060 \text{ min}^{-1}$). Os resíduos carbonosos das amostras de SP e CB apresentaram reatividade menor, $0,041$ e $0,032 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. A partir dos resultados da gaseificação dos *chars* das biomassas SP, SE e CB foi possível observar que o tempo de reação na gaseificação foi menor comparado ao trabalho de Pacioni et al. (2016), no qual a gaseificação foi realizada a partir dos *chars ex-situ*s sob as mesmas condições e o tempo médio de conversão foi de 200 min. A utilização dos *chars ex-situ*s exigem um tempo maior na conversão total dos *chars*. A estrutura molecular do *char* em altas temperaturas modifica-se, o mesmo acontece quando o *char* retorna à temperatura ambiente. Quando novamente aquecido para o processo de gaseificação, a estrutura não será mais a mesma, haja visto, que este *char* ainda sofrerá uma desvolatilização durante o aquecimento até a temperatura desejada para a gaseificação.

Resíduos Carbonosos das Composições binárias

A mesma análise foi realizada para os resíduos carbonosos das combinações binárias entre a xilose e lignina, os resultados foram apresentados na Figura 28. Durante o processo de gaseificação dos resíduos carbonosos das amostras, 75X25L, 50X50L e 25X75L, a conversão total ocorreu em 73, 38 e 21 min, respectivamente de acordo com a Figura 28a.

Figura 28 - Conversão e reatividade dos resíduos carbonosos de 75X25L, 50X50L e 25X75L; (a) Perfil de conversão (X); (b) Reatividade.



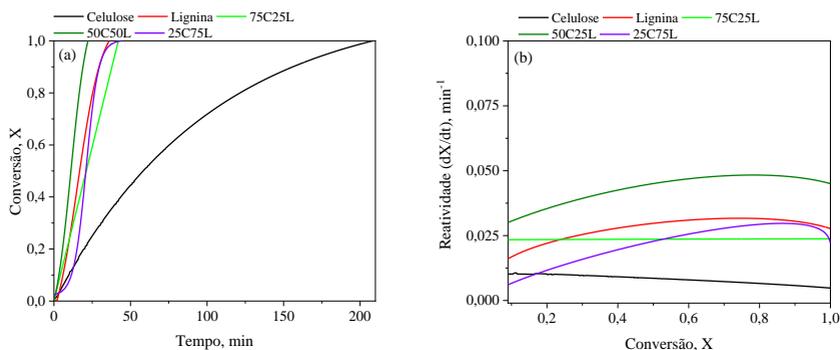
Onde: xilose (x) e lignina (L). Fonte: Autora

Na Figura 28b, o resíduo carbonoso da amostra 75X25L apresentou a reatividade ($0,016 \text{ min}^{-1}$) mais baixa entre as três composições analisadas. Para o resíduo carbonoso composto de 50X50L, a reatividade foi próxima à reatividade do resíduo carbonoso de lignina pura. A máxima reatividade ($0,034 \text{ min}^{-1}$) ocorreu em conversões superiores a 50 %. A reatividade do resíduo carbonoso com a proporção de 25X75L obteve sua reatividade máxima ($0,048 \text{ min}^{-1}$) acima de 50 % de conversão e foi a amostra com maior reatividade. Outra característica observada foi que o perfil de reatividade do resíduo carbonoso da amostra de 75X25L assemelhou-se ao da composição de 50X50L em conversões inferiores a 50 %. E o perfil da reatividade para 50X50L ajustou ao perfil exibido pela lignina nas conversões acima de 50 %, demonstrando que a estrutura do resíduo carbonoso obtido sofreu influências dos componentes (xilose e lignina).

As amostras de resíduo carbonoso das biomassas vegetais de composições binárias, dá mais reativa para a menor, foram $25X75L > 50X50L > 75X25L$.

A Figura 29 apresenta os resultados da conversão e reatividade para os resíduos carbonosos resultantes das combinações entre celulose e lignina. Os resultados foram bastante diferentes em termos de reatividade conforme pode se constatar.

Figura 29 – Resultados da conversão e da reatividade dos resíduos carbonosos de 75C25L, 50C50L e 25C75L (a) Perfil de conversão; (b) Reatividade.



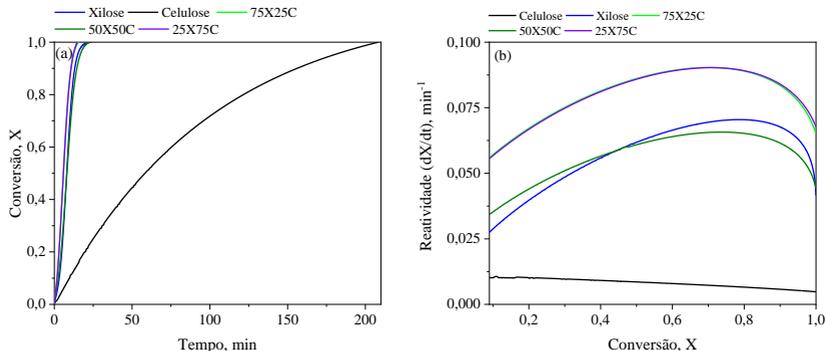
Onde: celulose (C), e lignina (L). Fonte: Autora

Durante o processo de gaseificação dos resíduos carbonosos de 75C25L, 50C50L e 25C75L a conversão total ocorreu em 42, 21 e 41 min, respectivamente. Comparado à combinação anterior (xilose e lignina), os resíduos carbonosos com frações máxima e mínima de celulose reagiram em intervalos de tempos aproximados. O resíduo carbonoso da composição mediana teve a conversão total em menor tempo. Na reatividade, o resíduo carbonoso da biomassa sintética binária de composição 50C50L, atingiu o valor máximo em $0,048 \text{ min}^{-1}$. Para o resíduo carbonoso composto de 75C25L, a reatividade permaneceu constante ao longo da reação ($0,023 \text{ min}^{-1}$). Já a amostra de resíduo carbonoso nas frações de 25C75L obteve a reatividade máxima em conversão acima de 50% ($0,029 \text{ min}^{-1}$).

Em relação ao comportamento de acordo com os componentes lignocelulósicos, observou-se que o resíduo carbonoso com maior teor de celulose (75C25L) apresentou uma curva característica ao resíduo carbonoso de celulose pura, com maior reatividade no início da reação. A lignina demonstrou maior reatividade acima de 50% de conversão, deixando a curva da reatividade de 75C25L aproximadamente constante ao longo da reação. A amostra de resíduo carbonoso de 25C75L apresentou maior reatividade, próxima à reatividade do resíduo carbonoso da amostra de lignina. As amostras de resíduo carbonoso das biomassas vegetais de composições binárias entre celulose e lignina, dá mais reativa para a menos, foram $50C50L > 25C25L > 75C25L$.

As combinações binárias entre a xilose e a celulose reagiram em menos tempo e apresentaram maior reatividade que as demais conforme pode ser observado na Figura 30.

Figura 30 - Conversão e reatividade dos resíduos carbonosos das amostras 75X25C, 50X50C e 25X75C; (a) Perfil de conversão (X); (b) Reatividade.



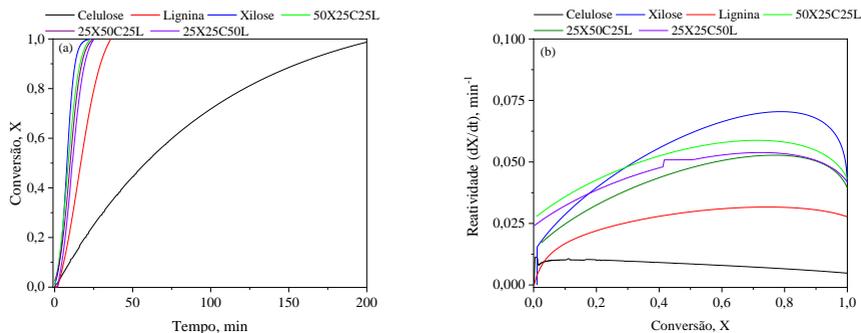
Onde: Xilose (X), e lignina (L). Fonte: Autora

Durante o processo de gaseificação dos resíduos carbonosos das composições de 75X25C, 50X50C e 25X75C a conversão total ocorreu em 14, 21 e 14 min, respectivamente. Novamente, observou-se à similaridade ocorrida no caso anterior (celulose e lignina) no qual as combinações com maior teor de um dos componentes reagiram rapidamente e em tempos simultâneos. Assim como o tempo de reação dos resíduos carbonosos das amostras de 75X25C e 25X75C foram iguais, a reatividade ($0,090 \text{ min}^{-1}$) em função da conversão também permaneceu igual. O resíduo carbonoso do composto 50X50C apresentou menor reatividade ($0,066 \text{ min}^{-1}$) em conversão acima de 50%. As amostras de resíduo carbonoso das biomassas vegetais de composições binárias entre xilose e a celulose, dá mais reativa para a menor, foram $25X75C = 75X25C > 50X50C$.

Resíduos Carbonosos das Composições Ternárias

Os resíduos carbonosos das combinações ternárias também foram estudados em termos de conversão e reatividade comparados aos resíduos obtidos dos componentes lignocelulósicos de acordo com Figura 31.

Figura 31 - Comparação entre conversão e reatividade dos resíduos carbonosos das biomassas sintéticas ternárias (50X25C25L, 25X50C25L e 25X25C50L); (a) Perfil de conversão (X). (b) Reatividade em função da conversão.



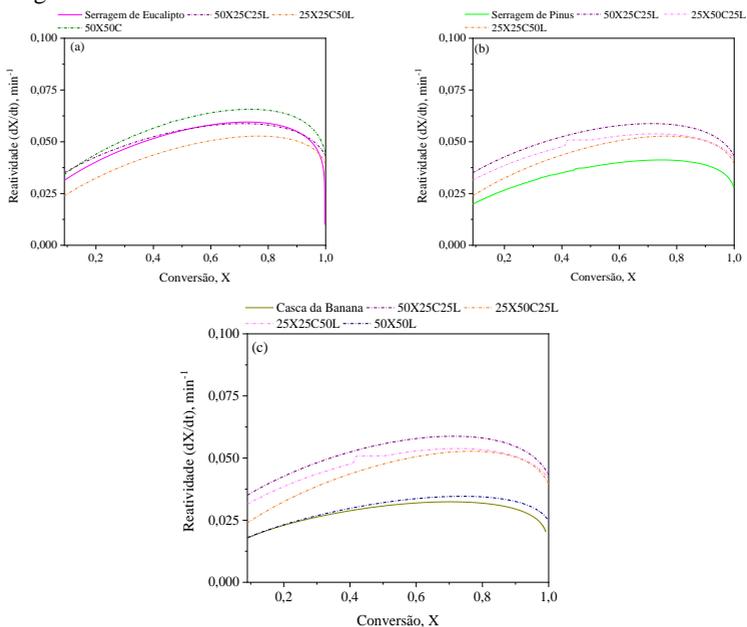
Fonte: Autora

Para os resíduos carbonosos das amostras de 50X25C25L, 25X50C25L e 25X25C50L, a conversão total ocorreu em 22, 23 e 24 min, nesta ordem. O resíduo carbonoso da composição 50X25C25L possuiu reatividade de 0,058 min⁻¹ para conversão acima de 50%. A reatividade (0,053 min⁻¹) mediana em relação às demais composições, foi observada para o resíduo carbonosos da amostra de 25X25C50L. Por fim, para a 25X50C25L obteve a reatividade máxima (0,052 min⁻¹) acima de 50 % de conversão. As amostras de resíduo carbonoso das biomassas vegetais de composições ternárias, dá mais reativa para a menos, foram 50X25C25L > 25X25C50L > 25X50C25L.

Comparação entre os Resultados dos Resíduos Carbonosos Sintéticos e Vegetais

A comparação da reatividade entre os resíduos carbonosos obtidos das combinações sintéticas binárias e ternárias com os resíduos carbonosos das amostras vegetais, os resultados foram apresentados na Figura 32.

Figura 32 – Comparação entre a reatividade dos resíduos carbonosos sintéticos e os vegetais.



Fonte: Autora

Em relação aos resíduos carbonosos sintéticos, (Figura 32a), a SE apresentou a reatividade próxima da composição ternária de 50X25C25L. O perfil de reatividade do resíduo carbonoso de biomassa sintética que melhor se identificou com a amostra de SE foi o da composição binária de 50X50C. Observando a Tabela 12, os valores das frações de xilose e celulose calculados para amostra de SE estiveram aproximados, demonstrando uma correlação entre os dados encontrados. Maiores concentrações de hemicelulose influenciam no aumento da reatividade.

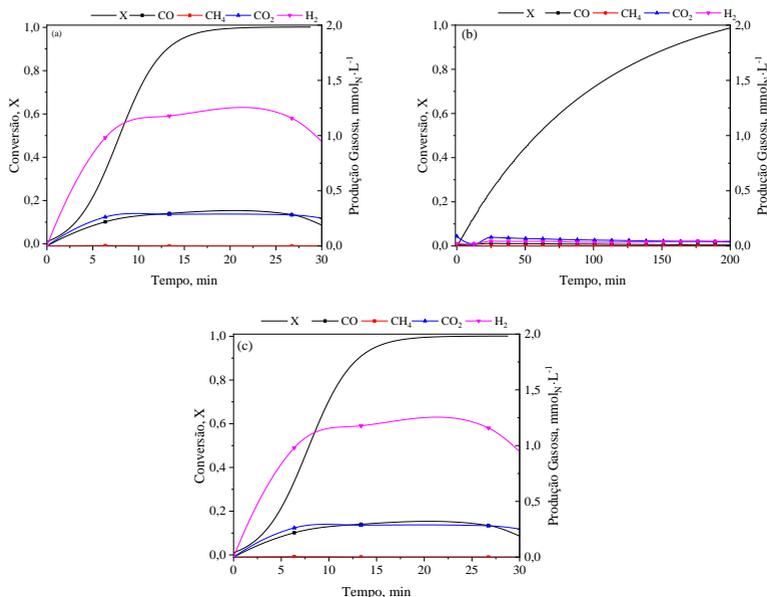
O resíduo carbonoso da amostra de SP (Figura 32b) em comparação com os resíduos sintéticos, apresentou similaridade com o resíduo da amostra de 25X50C25L, diferindo na intensidade da reatividade e sendo o resíduo carbonoso da amostra sintética o mais reativo. Para as demais composições binárias não houve correlação em relação ao perfil de reatividade. A comparação entre os resíduos carbonosos sintéticos e da amostra de CB (Figura 32c) demonstrou similaridades com o resíduo carbonoso da composição de 50H50L devido à quantidade de açúcares

presente nesta biomassa. A composição lignocelulósica calculada para CB apresentou valores de concentrações de xilose aproximados conforme a Tabela 12, indicando uma compatibilidade nas proporções destes valores.

4.2.2.2 Produção gasosa da gaseificação com vapor de água

Na gaseificação com vapor de água dos resíduos carbonosos da celulose verificou-se uma baixa produção de gás, porém, praticamente contínua conforme Figura 33a. Isso foi percebido para a concentração de CO e CO₂, entretanto, o CO₂ apresentou um pico bastante acentuado (0,09 mmol_N·L⁻¹) no início da reação. A xilose (Figura 33b) na gaseificação, o maior pico foi verificado após 7 min de reação com valor de 1,77 mmol_N·L⁻¹. Para os demais gases, os teores neste mesmo ponto foi 0,45 mmol_N·L⁻¹ e 0,31 mmol_N·L⁻¹ para CO₂ e CO, nessa ordem. Durante a gaseificação da lignina as concentrações de metano foram baixas, não sendo possível quantificar.

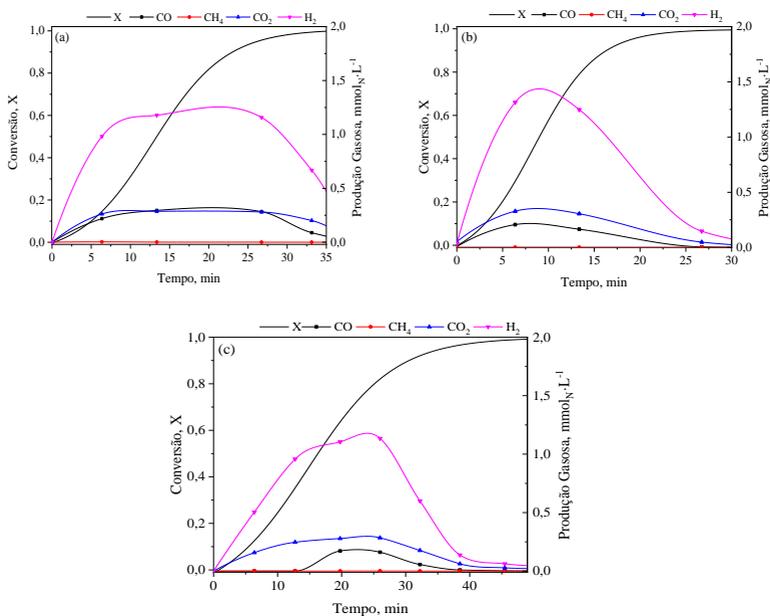
Figura 33 - Perfil da evolução dos gases na gaseificação com vapor de água do Resíduo Carbonoso de (a) xilose, (b) celulose e (c) lignina, Conversão (X) versus produção gasosa em mmol_N·L⁻¹.



Fonte: Autora

Para o resíduo carbonoso da amostra de SP (Figura 34a) a liberação do H_2 sofreu um aumento ($0,008-6,36 \text{ mmol}_N \cdot L^{-1}$). As concentrações de CO e CO_2 foram praticamente as mesmas na maior parte do tempo da reação ($0,008-0,28 \text{ mmol}_N \cdot L^{-1}$). Os perfis da distribuição gasosa da gaseificação com vapor de água dos resíduos carbonosos da SE foram próximos ao da amostra de SP. O resíduo carbonoso da amostra de SE na Figura 34b, teve concentração de H_2 máxima após 7 min de reação, $1,31 \text{ mmol}_N \cdot L^{-1}$. As concentrações de CO e CO_2 foram maiores em relação à amostra anterior, entre $0,004-0,20 \text{ mmol}_N \cdot L^{-1}$ e $0,004-0,32 \text{ mmol}_N \cdot L^{-1}$, na devida ordem.

Figura 34 - Perfil da evolução dos gases na gaseificação com vapor de água do resíduo carbonoso de (a) serragem de pinus, (b) serragem de eucalipto e (c) casca de banana, Conversão (X) versus produção gasosa em $\text{mmol}_N \cdot L^{-1}$.



Fonte: Autora

O início da reação de gaseificação do resíduo carbonoso da amostra de CB foi marcado por concentração alta de H_2 ($0,52 \text{ mmol}_N \cdot L^{-1}$). A máxima concentração de H_2 ($1,13 \text{ mmol}_N \cdot L^{-1}$) ocorreu após aproximadamente 64% de conversão. A partir desta conversão observou-se redução nos valores H_2 produzidos ($0,06 \text{ mmol}_N \cdot L^{-1}$). Os valores de CO_2 foram

próximos ao longo da reação, na faixa de 0,02-0,28 $\text{mmol}_N\cdot\text{L}^{-1}$. A produção de CO foi observada após 10 min de reação e os valores estiveram entre 0,009-0,17 $\text{mmol}_N\cdot\text{L}^{-1}$. O CH_4 foi produzido em baixas concentrações sendo não quantificável.

A análise da produção gasosa das combinações estudadas foi compilada na Tabela 14.

Tabela 14 – Resumo da concentração total de gases no processo de gaseificação com vapor de água para as combinações sintéticas estudadas.

<i>Tipos Resíduos Carbonosos</i>	<i>CO</i>	<i>CH₄</i>	<i>CO₂</i>	<i>H₂</i>
	<i>Gaseificação (mmol_N·L⁻¹)</i>			
75C25L	0,60	ND ¹	0,84	2,42
50C50L	1,49	ND ¹	1,13	5,15
25C75L	1,91	ND ¹	1,33	6,25
75H25L	1,31	ND ¹	1,02	4,46
50H50L	1,71	ND ¹	1,24	5,49
25H75L	1,89	ND ¹	1,33	5,99
75H25C	0,54	ND ¹	0,65	1,45
50H50C	1,69	ND ¹	1,23	5,43
25H75C	0,30	0,05	1,06	0,89
50H25C25L	1,26	ND ¹	1,30	4,02
25H50C25L	1,12	ND ¹	1,18	5,10
25H25C50L	0,99	0,005	1,28	5,75

ND¹ – valores abaixo de 0,05 $\text{mmol}_N\cdot\text{L}^{-1}$.

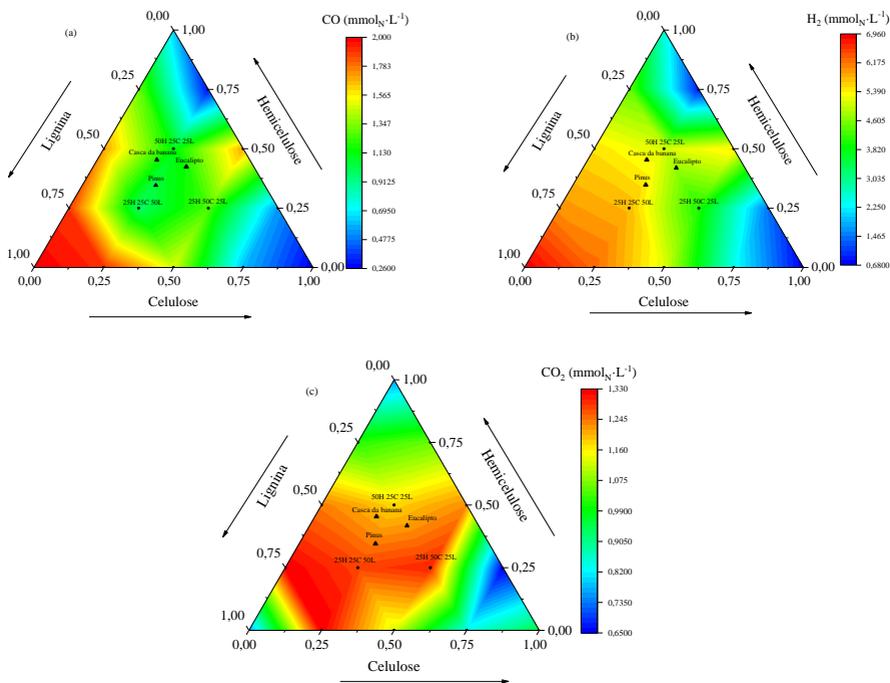
As concentrações de H_2 foram maiores nos resíduos carbonosos das composições binárias com lignina, entre estes resíduos destacam-se: 25C75L, 25X75L, 50X50L, 50X50C e 50C50L em ordem de concentração de H_2 . As composições medianas mantiveram uma similaridade entre as concentrações de H_2 . O mesmo aconteceu com os valores de CO. Para o resíduo carbonoso resultante das biomassas sintéticas de composições ternárias, a amostra com maior concentração

de lignina produziu maiores concentrações de H_2 e menor de CO . Maiores concentrações de xilose interferiram para o aumento de CO e redução de H_2 . A celulose em maior concentração também interfere na concentração de CO , no entanto esta combinação (25X50C25L) favorece a produção de H_2 assim como a amostra de 25X25C50L.

4.2.2.3 Relação H_2/CO na gaseificação

Com o objetivo compreender a produção gasosa dos resíduos carbonosos das biomassas em termos de componentes lignocelulósicos, as concentrações totais dos gases dos resíduos carbonosos sintéticos (individuais, binários e ternários) gaseificados, foram calculados e utilizados na geração do gráfico ternário apresentado na Figura 35 para CO , CO_2 e H_2 , sendo possível observar as composições lignocelulósica que geram maior produtividade.

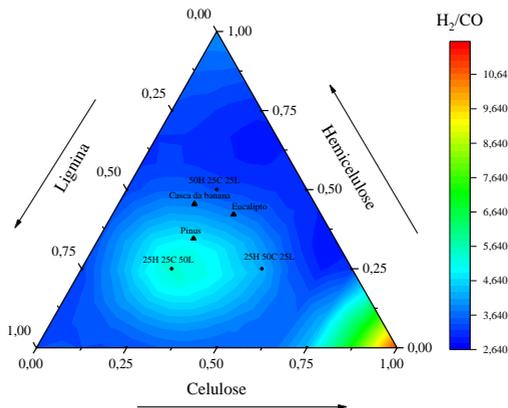
Figura 35 – Produtos da gaseificação com vapor de água em relação aos componentes lignocelulósicos. (a) CO , (b) H_2 e (c) CO_2 .



Fonte: Autora

É importante salientar que a análise decorre dos valores obtidos referentes aos resíduos carbonosos das biomassas vegetais de SP, SE e CB. Os pontos referentes as biomassas de SP, SE e foram adicionadas aos gráficos baseados nos valores calculados na análise termogravimétrica. O valor total de CO para a SP foi de $0,88 \text{ mmol}_N \cdot \text{L}^{-1}$, de $0,38 \text{ mmol}_N \cdot \text{L}^{-1}$ para a SE e $0,40 \text{ mmol}_N \cdot \text{L}^{-1}$ para a CB, de acordo Figura 35a, a área onde as biomassas se encontram, demonstrou uma estimativa superior para a produção de CO. As concentrações de H_2 foram em sua totalidade de 3,99, 2,79 e $4,54 \text{ mmol}_N \cdot \text{L}^{-1}$ para as amostras SP, SE e CB, respectivamente. A área da Figura 35b corroborou com os valores obtidos experimentalmente para as biomassas vegetais em relação ao H_2 . A concentração de CO_2 da reação manteve-se na faixa entre $0,75\text{-}1,25 \text{ mmol}_N \cdot \text{L}^{-1}$. A amostra de SP foi a maior responsável por esta concentração. A amostra de SE produziu menores concentrações de CO_2 ($0,75 \text{ mmol}_N \cdot \text{L}^{-1}$). A amostra de CB gerou $1,05 \text{ mmol}_N \cdot \text{L}^{-1}$ de CO_2 . A relação H_2/CO entre todos resíduos carbonosos das amostras foram analisadas e apresentadas na Figura 36.

Figura 36 - Relação H_2/CO da produção gasosa da gaseificação com vapor de água em relação aos componentes lignocelulósicos e todas as biomassas



Fonte: Autora

Nas amostras de celulose, hemicelulose e lignina as razões obtidas estão entre 11,59-3,48, sendo relativamente altas para satisfazer a reação Fischer-Tropsch. Para as combinações de celulose e hemicelulose a razão de H_2/CO mantiveram valores baixos, entre 2,68-3,22. As amostras que contiveram hemicelulose e lignina obtiveram razões maiores que as anteriores, 3,16-3,40. A razão H_2/CO para as amostras de celulose e lignina foram de 3,27-4,03. As biomassas sintéticas demonstraram que quantidades excessivas de celulose ocasionam maior valor de razão H_2/CO (4,55). Enquanto maiores quantidades de lignina aumentam ainda mais o valor desta relação (5,80).

Apesar da SP e SE pertencerem à mesma família (em termos botânicos) e a quantidade de resíduo carbonoso ao final da pirólise ser diferente, ambas mantiveram um perfil de produção de gases parecidos com valores quantitativos diferentes (ver Figura 34). A razão H_2/CO foi menor na amostra de SP (4,53) em relação à amostra de SE (7,53). Para a biomassa da CB, a relação H_2/CO (11,35) foi relativamente alta em relação as biomassas de madeira.

5 CONCLUSÃO

- A análise imediata revelou que as amostras de celulose e lignina possuem maior teor de matéria volátil em relação à xilose. Já as biomassas mantiveram valores próximos de carbono. O poder calorífico apresentou uma média de $19,66 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. O comportamento das amostras na análise termogravimétrica demonstrou que a lignina agiu como um potencializador na produção de resíduos carbonosos ao final do processo de pirólise. A análise termogravimétrica ainda demonstrou que a casca da banana possuiu maior resíduo carbonoso que as amostras derivadas da madeira.
- As análises termogravimétricas das amostras lignocelulósicas demonstraram que cada componente possuiu um determinado tempo e temperatura de degradação, a decomposição segue a ordem: xilose, celulose, lignina. A perda de massa e as curvas DTG das biomassas vegetais assemelharam-se à união das curvas dos componentes em diferentes proporções.
- Nas composições entre xilose e celulose, observou-se que os perfis para 25X75C sofreram redução na temperatura do início da degradação ocorrido em ambos os componentes, devido à combinação dos açúcares presentes com alguma substância secundária produzida pela xilose ou celulose durante o processo. A perda de massa das amostras reforçou que os resíduos carbonosos estão ligados ao teor de lignina presentes na biomassa.
- A partir dos resultados da curva DTG para as biomassas sintéticas (individual, binária e ternária) obteve-se uma curva de calibração para xilose, celulose e lignina, permitindo calcular a concentrações destes componentes por meio da área encontrada na curva DTG referente a cada componente. O erro foi abaixo de 11%.
- O gráfico ternário para a análise dos resíduos carbonosos demonstrou que os demais constituintes das biomassas (extratos e matéria mineral) devem ser estudados pois estes interferem na quantidade final de resíduo carbonoso.
- O estudo da reatividade demonstrou que a xilose foi o componente mais reativo da biomassa seguido da lignina e posteriormente da celulose. Para os resíduos carbonosos de amostras binárias, os mais reativos foram $75X25C = 25X75C > 50X50C > 25X75L > 50X50L > 25C75L > 75C25L > 75X25L$., nesta ordem.

- Entre as amostras sintéticas ternárias esta ordem se manteve, os resíduos carbonosos das amostras com maior teor de xilose possuíram maior reatividade, seguida dos resíduos carbonosos das composições com maiores concentrações de lignina e por último os de celulose. A amostra de resíduo carbonoso de SE foi mais reativa que a SP e CB.
- Os gases CO e CO₂ são os primeiros a serem liberados (a partir de 150 °C) devido as ligações serem mais facilmente quebradas (ligações C_β-C_γ, ligações alcalinas de α-O-4 e β-O-4, desfragmentação -OCH₃, -COOH, acetil). O H₂ aparece em quase todas as amostras, em temperaturas maiores devido as cadeias de formação da lignina serem mais complexas.
- A produção gasosa na gaseificação foi superior ao da pirólise, haja visto que o agente gaseificante utilizado foi o vapor de água. As concentrações de CO, CO₂, e H₂ aumentaram logo no início das reações, atingindo valores máximos de 1,91 mmol_N·L⁻¹; 1,33 mmol_N·L⁻¹; e 6,25 mmol_N·L⁻¹.
- O gráfico ternário para a produtividade de CO não apresentou correlação com os valores encontrados nas biomassas vegetais. Já a produtividade de H₂ e CO₂ foram próximas dos valores obtidos experimentalmente.
- Para as combinações de celulose e hemicelulose a razão de H₂/CO foi baixa, entre 2,68-3,22. Nas amostras com hemicelulose e lignina a razão de H₂/CO foi na faixa de 3,16-3,40. E para as amostras de celulose e lignina entre 3,27-4,03. A razão H₂/CO foi menor na amostra de SP (4,53) em relação à amostra de SE (7,53). Para a biomassa da CB, a relação H₂/CO (11,35) foi relativamente alta em relação às biomassas de madeira.
- Em relação à reatividade e à distribuição gasosa durante a gaseificação com vapor de água, não foi possível estabelecer uma relação, pois a reação aconteceu rapidamente devido ao fluxo de vapor de água ser 90 mL_N·min⁻¹ (p_{H₂O} = 0,3 bar).

6 REFERÊNCIAS

ABRELPE. **Panorama 2017 15ed.** [s.n.].

ABREU, Y. V. De. **Energia Sociedade e Meio Ambiente.** [s.l.], [s.n.] 2010. 175 p. ISBN 9788469337745

AKHTAR, M. A.; ZHANG, S.; SHAO, X.; DANG, H.; LIU, Y.; LI, T.; ZHANG, L.; LI, C. Z. Kinetic compensation effects in the chemical reaction-controlled regime and mass transfer-controlled regime during the gasification of biochar in O₂. **Fuel Processing Technology**, v. 181, n. June, p. 25–32, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.009>.

AL ARNI, S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. **Renewable Energy**, v. 124, p. 197–201, 2018. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.060>.

ANCA-COUCÉ, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 53, p. 41–79, 2016. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2015.10.002>.

ANCA-COUCÉ, A.; BERGER, A.; ZOBEL, N. How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. **Fuel**, v. 123, p. 230–240, 2014a. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.014>.

ANCA-COUCÉ, A.; MEHRABIAN, R.; SCHARLER, R.; OBERNBERGER, I. Kinetic scheme of biomass pyrolysis considering secondary charring reactions. **Energy Conversion and Management**, v. 87, p. 687–696, 2014b. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.061>.

ANTAL, M. J.; VARHEGYI, G. Cellulose Pyrolysis Kinetic: The Current State of Knowledge. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 3, p. 703–717, 1995. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1021/ie00042a001>.

ANTAL, M. J.; VÁRHEGYI, G.; JAKAB, E. Cellulose Pyrolysis Kinetics: Revisited. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 4, p. 1267–1275, 1998. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1021/ie970144v>.

ASMADI, M.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Characteristics of softwood

and hardwood pyrolysis in an ampoule reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 523–535, 2017. Elsevier B.V.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.029>.

ASTM D 5373. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon , Hydrogen , and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal. **Annual Book of ASTM Standards**, v. 05, n. October 2002, p. 1–9, 2012. [s.n.].
<http://dx.doi.org/10.1520/D5373-08.2>.

BANYASZ, J. .; LI, S.; LYONS-HART, J.; SHAFER, K. . Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis. **Fuel**, v. 80, n. 12, p. 1757–1763, 2001a. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00060-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00060-6).

BANYASZ, J. L.; LI, S.; LYONS-HART, J. L.; SHAFER, K. H. Cellulose pyrolysis: The kinetics of hydroxyacetaldehyde evolution. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 57, n. 2, p. 223–248, 2001b. [s.n.].
[http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00135-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00135-2).

BASU, P. **Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: Practical design and theory**. [s.l.], . 2. ed. Academic Press. 2013. 548 p. ISBN 9780123965431

BATISTELLA, L. Avaliação das emissões gasosas geradas na combustão de lodo de esgoto sanitário em combustor de leito móvel. p. 168, 2015. [s.n.].

BRACHI, P.; CHIRONE, R.; MICCIO, F.; MICCIO, M.; RUOPPOLO, G. Entrained-flow gasification of torrefied tomato peels: Combining torrefaction experiments with chemical equilibrium modeling for gasification. **Fuel**, v. 220, p. 744–753, 2018. Elsevier.
<http://dx.doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.02.027>. Acesso em: 5 fev. 2019.

BRANCA, C.; DI BLASI, C. A lumped kinetic model for banana peel combustion. **Thermochemica Acta**, v. 614, p. 68–75, 2015. Elsevier B.V.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.06.022>.

ÇAKAL, G. Ö.; YÜCEL, H.; GÜRÜZ, A. G. Physical and chemical properties of selected Turkish lignites and their pyrolysis and gasification rates determined by thermogravimetric analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, n. 1, p. 262–268, 2007. Elsevier.
<http://dx.doi.org/10.1016/J.JAAP.2007.03.005>. Acesso em: 20 maio. 2019.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051–1063, 2002. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4). Acesso em: 9 dez. 2018.

CHEN, Z.; WAN, C. Biological valorization strategies for converting lignin into fuels and chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 610–621, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.166>. Acesso em: 4 abr. 2017.

COLLARD, F. X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594–608, 2014. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de- açúcar**. [s.n.].

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para Energia**. Campinas. Unicamp ed. Editora Unicamp. 2008. 733 p.

COSTA, R. L.; OLIVEIRA, T. V.; FERREIRA, J. D. S.; CARDOSO, V. L.; BATISTA, F. R. X. Prospective technology on bioethanol production from photofermentation. **Bioresource Technology**, v. 181, 2015. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.090>.

DA SILVA, J. C. G.; ALVES, J. L. F.; GALDINO, W. V. de A.; ANDERSEN, S. L. F.; DE SENA, R. F. Pyrolysis kinetic evaluation by single-step for waste wood from reforestation. **Waste Management**, v. 72, p. 265–273, 2017. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.034>.

DAHLMAN, O.; JACOBS, A.; LILJENBERG, A.; OLSSON, A. I. Analysis of carbohydrates in wood and pulps employing enzymatic hydrolysis and subsequent capillary zone electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 891, n. 1, p. 157–174, 2000. [s.n.]. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00619-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00619-1).

DAMARTZIS, T.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; ZABANIOTOU,

- A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6230–6238, 2011. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.060>.
- DEMIRBAS, M. F. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. **Applied Energy**, v. 86, p. S151–S161, 2009. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/J.APENERGY.2009.04.043>. Acesso em: 8 fev. 2019.
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, 2017. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>.
- DOMENICO, M. Di. Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio. p. 198, 2013. [s.n.].
- DU, Z. Y.; WANG, X.; ZHANG, Z. H.; FENG, J.; QIN, Y. H.; ZHANG, B. Bin; LI, W. Y. Evolution properties of cellulose- and lignin-derived pyrolysis tars after interacting with coal chars. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 122, p. 332–341, 2016. Elsevier B.V. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.09.008>.
- DUSSAN, K.; DOOLEY, S.; MONAGHAN, R. Integrating compositional features in model compounds for a kinetic mechanism of hemicellulose pyrolysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, p. 943–961, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.07.089>. Acesso em: 19 jan. 2019.
- ERI, Q.; PENG, J.; ZHAO, X. CFD simulation of biomass steam gasification in a fluidized bed based on a multi-composition multi-step kinetic model. **Applied Thermal Engineering**, v. 129, p. 1358–1368, 2018. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.10.122>.
- FISHER, E. M.; DUPONT, C.; DARVELL, L. I.; COMMANDRÉ, J.-M.; SADDAWI, A.; JONES, J. M.; GRATEAU, M.; NOCQUET, T.; SALVADOR, S. Combustion and gasification characteristics of chars from raw and torrefied biomass. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 157–165, 2012. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.05.109>. Acesso em: 5 fev. 2019.

FISHER, T.; HAJALIGOL, M.; WAYMACK, B.; KELLOGG, D. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 62, n. 2, p. 331–349, 2002. Elsevier.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00129-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00129-2).

FUKUTOME, A.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Kinetics and molecular mechanisms for the gas-phase degradation of levoglucosan as a cellulose gasification intermediate. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 666–676, 2017. Elsevier B.V.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.010>.

HAPPI EMAGA, T.; ROBERT, C.; RONKART, S. N.; WATHELET, B.; PAQUOT, M. Dietary fibre components and pectin chemical features of peels during ripening in banana and plantain varieties. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4346–4354, 2008. [s.n.].
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.030>.

HE, C.; TANG, C.; LI, C.; YUAN, J.; TRAN, K.-Q.; BACH, Q.-V.; QIU, R.; YANG, Y. Wet torrefaction of biomass for high quality solid fuel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, n. May 2017, p. 259–271, 2018. Elsevier Ltd.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.097>.

HOFBAUER, H.; RAUCH, R.; RIFTEL-NITSCHKE, K. **Report on Gas Cleaning for Synthesis Applications : Gas treatment**. [s.n.].

IBÁ. Relatório Anual. **Indústria Brasileira de Árvores**, p. 80, 2017. [s.n.].
<http://dx.doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

IBACH, R. E. **Biological properties of wood**. [s.l.], . [s.n.] 2012. 1–126 p. ISBN 9781439853818

JUNQUEIRA, luiz carlos; CARNEIRO, J. **Biologia Celular e Molecular**. Rio de Janeiro. 9. ed. Editora Guanabara Koogan Ltda. 2012.

KWON, T. W.; KIM, J. R.; KIM, S. D.; PARK, W. H. Catalytic steam gasification of lignite char. **Fuel**, v. 68, n. 4, p. 416–421, 1989. [s.n.].
[http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90261-5](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(89)90261-5).

LAJILI, M.; GUIZANI, C.; ESCUDERO SANZ, F. J.; JEGUIRIM, M. Fast

pyrolysis and steam gasification of pellets prepared from olive oil mill residues. **Energy**, v. 150, p. 61–68, 2018. Pergamon.
<http://dx.doi.org/10.1016/J.ENERGY.2018.02.135>.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. k. Preparation and properties of principal TL products. **Applied Thermoluminescence Dosimetry**, v. 2014, p. 20, 2014. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/631013>.

LI, Y. **Studies on the cellulose hydrolysis and hemicellulose monosaccharide degradation in concentrated hydrochloric acid**. 2014. 7–8f.. In, 2014.

LIU, W. J.; JIANG, H.; YU, H. Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. **Green Chemistry**, v. 17, n. 11, p. 4888–4907, 2015. Royal Society of Chemistry.
<http://dx.doi.org/10.1039/c5gc01054c>.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; FERNANDEZ-LOPEZ, M.; VALVERDE, J. L.; SANCHEZ-SILVA, L. Comparison of the steam gasification performance of three species of microalgae by thermogravimetric-mass spectrometric analysis. **Fuel**, v. 134, p. 1–10, 2014. [s.n.].
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.051>.

LUO, Y.; LI, Z.; LI, X.; LIU, X.; FAN, J.; CLARK, J. H.; HU, C. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. **Catalysis Today**, v. 319, p. 14–24, 2019. Elsevier.
<http://dx.doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.06.042>. Acesso em: 19 jan. 2019.

MAZUMDER, J.; DE LASA, H. I. Ni catalysts for steam gasification of biomass: Effect of La₂O₃ loading. **Catalysis Today**, v. 237, p. 100–110, 2014. Elsevier B.V. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.015>.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (Part 1): Overview of biomass. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 37–46, 2002. [s.n.].

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha Energética Brasileira - Oferta e Demanda de Energia Instalações Energéticas Energia no Mundo**. [s.n.].

MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Pyrolysis kinetics and thermal behavior

of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 251, n. October 2017, p. 63–74, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029>.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1021/ef0502397>.

MOK, W. S.-L.; ANTAL, M. J. Effects of pressure on biomass pyrolysis. I. Cellulose pyrolysis products. **Thermochimica Acta**, v. 68, n. 2–3, p. 155–164, 1983. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(83\)80221-4](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(83)80221-4).

NALI, E. C.; RIBEIRO, L. B. N. M.; HORA, A. B. Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade? **BNDES Setorial**, v. 43, p. 257–294, 2016. [s.n.].

NUNES, Â. D. S. N. **Thermochemical conversion of lignocellulosic biomass into biofuels with Aspen Plus simulation**. 2015. 145f. Universidade de Coimbra, 2015.

[https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/40258/1/Transformacao de material lenhocelulosico em combustivel.pdf](https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/40258/1/Transformacao%20de%20material%20lenhocelulosico%20em%20combustivel.pdf)

OBEROI, H. S.; SANDHU, S. K.; VADLANI, P. V. Statistical optimization of hydrolysis process for banana peels using cellulolytic and pectinolytic enzymes. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 2, p. 257–265, 2012. Institution of Chemical Engineers. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2011.05.002>.

OGATA, B. H. **Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias**. 2013. 108f. Universidade de São Paulo, 2013. www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/111141/tde...143039/.../Bruna_Harumi_Ogata.pdf

OJHA, D. K.; VIJU, D.; VINU, R. Fast pyrolysis kinetics of alkali lignin: Evaluation of apparent rate parameters and product time evolution. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 142–151, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.05.084>. Acesso em: 24 maio. 2018.

ONSREE, T.; TIPPAYAWONG, N.; ZHENG, A.; LI, H. Pyrolysis

behavior and kinetics of corn residue pellets and eucalyptus wood chips in a macro thermogravimetric analyzer. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 12, n. June, p. 546–556, 2018. Elsevier Ltd.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.csite.2018.07.011>.

PACIONI, T. R.; SOARES, D.; DOMENICO, M. Di; ROSA, M. F.; MOREIRA, R. de F. P. M.; JOSÉ, H. J. Bio-syngas production from agro-industrial biomass residues by steam gasification. **Waste Management**, v. 58, p. 221–229, 2016. Elsevier Ltd.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.021>.

PENG, P.; SHE, D. Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 701–720, 2014. Elsevier Ltd.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.068>.

PERFORMANCE, M.; SPECTROPHOTOMETERS, V. ASTM D-2702. v. 05, n. Reapproved 2011, p. 10–13, 2012. [s.n].
<http://dx.doi.org/10.1520/D2702-05R11.2>.

PIMENTA, A. S.; MONTEIRO, T. V. da C.; FASCIOTTI, M.; BRAGA, R. M.; SOUZA, E. C. de; LIMA, K. M. G. de. Fast pyrolysis of trunk wood and stump wood from a Brazilian eucalyptus clone. **Industrial Crops and Products**, v. 125, p. 630–638, 2018. Elsevier.
<http://dx.doi.org/10.1016/J.INDCROP.2018.08.083>. Acesso em: 20 abr. 2019.

POLLEX, A.; ORTWEIN, A.; KALTSCHMITT, M. Thermo-chemical conversion of solid biofuels: Conversion technologies and their classification. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 2, n. 1, p. 21–39, 2012. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-011-0025-z>.

QIAN, L.; WANG, S.; XU, D.; GUO, Y.; TANG, X.; WANG, L. Treatment of sewage sludge in supercritical water and evaluation of the combined process of supercritical water gasification and oxidation. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 218–224, 2015. Elsevier Ltd.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.125>.

QUAN, C.; GAO, N.; SONG, Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.

121, p. 84–92, 2016. Elsevier.
<http://dx.doi.org/10.1016/J.JAAP.2016.07.005>.

RABELO, S. C.; CARRERE, H.; MACIEL FILHO, R.; COSTA, A. C. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 7887–7895, 2011. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.05.081>.
Acesso em: 11 fev. 2019.

RANZI, E.; CORBETTA, M.; MANENTI, F.; PIERUCCI, S. Kinetic modeling of the thermal degradation and combustion of biomass. **Chemical Engineering Science**, v. 110, p. 2–12, 2014. Elsevier.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2013.08.014>.

RANZI, E.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A.; MIGLIAVACCA, G.; PIERUCCI, S.; SOMMARIVA, S. Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 6, p. 4292–4300, 2008. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1021/ef800551t>.

SANSANIWAL, S. K.; ROSEN, M. A.; TYAGI, S. K. Global challenges in the sustainable development of biomass gasification: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, n. March, p. 23–43, 2017. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.215>.

SCHUTYSER, W.; RENDERS, T.; VAN DEN BOSCH, S.; KOELEWIJN, S.-F.; BECKHAM, G. T.; SELS, B. F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. **Chemical Society Reviews**, v. 47, p. 852–908, 2018. Royal Society of Chemistry.
<http://dx.doi.org/10.1039/C7CS00566K>.

SHAFIZADEH, F. Pyrolysis and Combustion of Cellulosic Materials. **Advances in Carbohydrate Chemistry**, v. 23, p. 419–474, 1968. Academic Press. [http://dx.doi.org/10.1016/S0096-5332\(08\)60173-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0096-5332(08)60173-3).

SJOSTROM, E.; WESTERMARK, U. 1 Chemical Composition of Wood and Pulps : p. 1–2, 1999. [s.n.]. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-03898-7_1.

SOARES, D.; RAMOS PACIONI, T.; DI DOMENICO, M.; FERNANDA PESSATTI ROSA, M.; JORGE JOSÉ, H. Gaseificação de serragem de madeira com vapor de água: estudo cinético. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 119–124, 2016. [s.n.].

<http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v4iss2p119>.

SOOMRO, A.; CHEN, S.; MA, S.; XU, C.; SUN, Z.; XIANG, W. Elucidation of syngas composition from catalytic steam gasification of lignin, cellulose, actual and simulated biomasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 210–222, 2018. Pergamon. <http://dx.doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2018.05.002>. Acesso em: 16 jan. 2019.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. **Industrial Crops and Products**, v. 27, n. 2, p. 202–207, 2008. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/J.INDCROP.2007.07.008>. Acesso em: 11 fev. 2019.

SUHAS; GUPTA, V. K.; CARROTT, P. J. M.; SINGH, R.; CHAUDHARY, M.; KUSHWAHA, S. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066–1076, 2016. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.106>.

SUSIN, R. C. Universidade Federal De Santa Catarina - Ufsc Departamento De Engenharia Química E Engenharia De Alimentos -Eqa Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química. 2015. [s.n.].

TAHIR, M. H.; ZHAO, Z.; REN, J.; RASOOL, T.; NAQVI, S. R. Thermo-kinetics and gaseous product analysis of banana peel pyrolysis for its bioenergy potential. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, p. 193–201, 2019. Pergamon. <http://dx.doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2019.01.009>.

THOMAZ, D. T.; MAGALHÃES, W. L. E.; LIMA, E. A. DE; SILVA, H. D. Poder Calorífico Da Madeira E Do Carvão Vegetal: Lignina E Carbono Fixo Como Determinantes. In: VI Evento de Iniciação Científica da Embrapa Florestas, Paraná. **Anais...** Paraná: EMBRAPA, 2007.

TIAN, T.; LI, Q.; HE, R.; TAN, Z.; ZHANG, Y. Effects of biochemical composition on hydrogen production by biomass gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 31, p. 19723–19732, 2017. Pergamon. <http://dx.doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.06.174>. Acesso em: 20 nov. 2018.

TIMELL, T. E.; SYRACUSE, N. Y. Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. **Wood Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 45–70, 1967. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00592255>.

VAN DER STELT, M. J. C.; GERHAUSER, H.; KIEL, J. H. A.; PTASINSKI, K. J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3748–3762, 2011. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.023>. Acesso em: 8 abr. 2016.

VASQUEZ, M. P. V.; DA, S. N. da C.; JUNIOR, M. B. de souza;; JUNIOR, N. P. to Ethanol Production by Simultaneous Saccharification and Fermentation. v. 136, p. 141–153, 2007. [s.n.].

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913–933, 2010. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/J.FUEL.2009.10.022>. Acesso em: 18 abr. 2019.

VIRMOND, E. **UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA**. 2011. 261f. 2011.

VIRMOND, E.; SCHACKER, R. L.; ALBRECHT, W.; ALTHOFF, C. A.; DE SOUZA, M.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Combustion of Apple Juice Wastes in a Cyclone Combustor for Thermal Energy Generation (ES2009-90152). **Journal of Energy Resources Technology**, v. 132, n. 4, p. 041401, 2010. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1115/1.4002690>.

WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 2017a. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>.

WANG, S.; RU, B.; LIN, H.; SUN, W. Pyrolysis behaviors of four O-acetyl-preserved hemicelluloses isolated from hardwoods and softwoods. **Fuel**, v. 150, p. 243–251, 2015. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.045>.

WANG, X.; HU, M.; HU, W.; CHEN, Z.; LIU, S.; HU, Z.; XIAO, B. Thermogravimetric kinetic study of agricultural residue biomass pyrolysis based on combined kinetics. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 510–520,

2016. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.136>.

WANG, Z.; HE, Z.; ZHAO, Z.; YI, S.; MU, J. Influence of ultrasound-assisted extraction on the pyrolysis characteristics and kinetic parameters of eucalyptus. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 47–5, 2017b. Elsevier B.V. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.12.028>.

WU, S.; SHEN, D.; HU, J.; ZHANG, H.; XIAO, R. Cellulose-hemicellulose interactions during fast pyrolysis with different temperatures and mixing methods. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 55–63, 2016. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.09.015>.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; ZHENG, C.; LEE, D. H.; UNI, V.; V, N. D.; MARCH, R. V; RE, V.; RECEI, M.; SEPTEMBER, V. In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components : Hemicellulose , Cellulose and Lignin. n. 17, p. 388–393, 2006. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1021/ef0580117>.

YANG, Y.; HEAVEN, S.; VENETSANEAS, N.; BANKS, C. J.; BRIDGWATER, A. V. Slow pyrolysis of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): Characterisation of products and screening of the aqueous liquid product for anaerobic digestion. **Applied Energy**, v. 213, n. January, p. 158–168, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.018>.

YEO, J. Y.; CHIN, B. L. F.; TAN, J. K.; LOH, Y. S. Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics. **Journal of the Energy Institute**, p. 1–11, 2017. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.joei.2017.12.003>.

YU, H.; WU, Z.; CHEN, G. Catalytic gasification characteristics of cellulose, hemicellulose and lignin. **Renewable Energy**, v. 121, p. 559–567, 2018. Pergamon. <http://dx.doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.01.047>. Acesso em: 29 jun. 2018.

YU, H.; ZHANG, Z.; LI, Z.; CHEN, D. Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification. **Fuel**, v. 118, p. 250–256, 2014. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.080>.

YU, J.; PATERSON, N.; BLAMEY, J.; MILLAN, M. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Fuel**, v. 191,

p. 140–149, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/J.FUEL.2016.11.057>. Acesso em: 29 jun. 2018.

YU, J.; PATERSON, N.; MILLAN, M. The primary products of cellulose pyrolysis in the absence of extraparticle reactions. **Fuel**, v. 237, p. 911–915, 2019. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.10.059>. Acesso em: 19 jan. 2019.

ZHANG, X.; YANG, W.; DONG, C. Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 19–27, 2013. Elsevier B.V. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.015>.

ZHAO, C.; JIANG, E.; CHEN, A. Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 6, p. 902–913, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/J.JOEI.2016.08.004>. Acesso em: 19 jan. 2019.