



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
Câmpus Experimental de Itapeva

**SAMUEL FARIA VIEIRA**

**PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA PIRÓLISE  
LENTA DO BAGAÇO DE CANA-DE-ÁÇÚCAR**

Itapeva - SP  
2018

**SAMUEL FARIA VIEIRA**

**PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA PIRÓLISE  
LENTA DO BAGAÇO DE CANA-DE-ÁÇÚCAR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Câmpus Experimental de Itapeva, como requisito para a conclusão do curso de Engenharia de Produção.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Manuel Romero Luna

Itapeva - SP  
2018

V658p

Vieira, Samuel Faria

Produção de biocombustíveis a partir da pirólise lenta do bagaço de cana-de-açúcar / Samuel Faria Vieira. -- Itapeva, 2018

64 f. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia de Produção) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Câmpus Experimental de Itapeva, Itapeva

Orientador: Carlos Manuel Romero Luna

1. Pirólise lenta. 2. Bio-óleo. 3. Biochar. 4. Biocombustíveis. 5. Bagaço de cana-de-açúcar. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Câmpus Experimental de Itapeva. Dados fornecidos pelo autor(a).

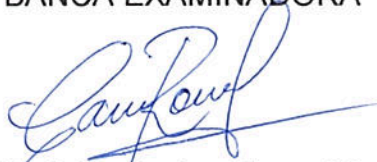
Essa ficha não pode ser modificada.

**SAMUEL FARIA VIEIRA**

**PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA PIRÓLISE  
LENTA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Produção, da Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

**BANCA EXAMINADORA**



Orientador: Prof. Dr. Carlos Manuel Romero Luna  
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.



2º Examinador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim  
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.



3º Examinador: Prof. Dr. Eli Wilfredo Zavaleta Aguilar  
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Experimental de Itapeva.

Itapeva, 30 de novembro de 2018.

A todos os professores do curso, que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento desta monografia.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo de minha vida, e não somente nestes anos de graduação.

A Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, pela oportunidade de fazer o curso.

Agradeço a todos os professores, em especial ao professor Augusto Batagin Neto e ao Carlos Manuel Romero Luna, por compartilharem comigo um pouco de suas experiências, aprendizados e, principalmente, doarem seu tempo e sua atenção.

Meus agradecimentos aos técnicos de laboratório Francisco de Almeida Filho, Tiago Matos Andrés e Anderson Machado dos Santos companheiros de trabalhos que fizeram parte da minha formação e me auxiliaram durante a graduação com dúvidas técnicas. Ao Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC3) da FEG/UNESP pelas análises térmicas.

Meus agradecimentos aos amigos da Iniciação Científica, A.A.A. Unesp Itapeva, PROMAD Jr. e ao Produshow. Também, gostaria de agradecer ao Leonardo Gois, Victor Melles, Bruno Dueñas, Pedro Callejas, Rafael Clips, Matheus Geovanni, Guilherme Gonçalves, João Galhardo e Mario Nishiyama, companheiros nas horas boas e ruins, irmãos na amizade que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida com toda certeza.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Construí amigos, enfrentei derrotas, venci obstáculos, bati na porta da vida e disse-lhe: Não tenha medo de vive-la.

Augusto Cury

## RESUMO

Este trabalho visa a obtenção de biocombustíveis, biochar e bio-óleo através do processo de pirólise lenta do bagaço de cana-de-açúcar. Neste trabalho foi avaliado o efeito de diferentes temperaturas (300, 400 e 500 °C) sobre o rendimento de biochar e bio-óleo, assim como em algumas propriedades. Para os ensaios experimentais foram mantidos constantes a razão de aquecimento, tamanho da partícula (250 – 500  $\mu\text{m}$ ) e uma vazão constante de gás de arraste. A caracterização físico-química e energética dos produtos da pirólise lenta foram realizados por diferentes métodos, tais como análise imediata, composicional, pH e poder calorífico superior (PCS). Os resultados mostraram que o máximo rendimento do bio-óleo (52%), foi obtido a 300°C, pH 3,5 e um PCS de 10,45 MJ/kg. Para o biochar obteve-se um rendimento de 34% a 300°C, pH 8,1 e PCS de 28,23 MJ/kg. Os resultados mostram que quanto maior a temperatura, menor a quantidade da fração sólida (biochar), a temperatura não influenciou significativamente no PCS dos biocombustíveis e que a reatividade do biochar é maior em temperaturas inferiores. Acredita-se que as propriedades físico-químicas, assim como a origem da matéria e o seu processo, influenciam diretamente na qualidade dos biocombustíveis. Diversas aplicações podem ser abordadas para estes produtos, todavia, muito é discutido referente ao bio-óleo como um complemento para os combustíveis e o biochar na geração de energia, incrementando a parcela de energia renováveis na matriz energética brasileira.

**Palavras-chave:** Pirólise lenta, Bio-óleo, Biochar, Bagaço de cana-de-açúcar, Biocombustível, Energia renovável.

## ABSTRACT

This work aims to obtain biofuels, biochar and bio-oil through the process of slow pyrolysis of sugarcane bagasse. In this work the effect of different temperatures (300, 400 and 500 ° C) on the biochar and bio-oil yield, as well as some properties, was evaluated. For the experimental tests the heating rate, particle size (250-500 µm) and a constant flow of entrainment gas were kept constant. The physico-chemical and energetic characterization of the products of the slow pyrolysis were carried out by different methods, such as immediate, compositional, pH and high calorific value (PCS) analysis. The results showed that the maximum yield of the bio-oil (52%) was obtained at 300°C, pH 3.5 and a PCS of 10.45 MJ / kg. Biochar yielded a yield of 34% at 300°C, pH 8.1 and PCS of 28.23 MJ / kg. The results show that the higher the temperature, the lower the amount of the solid fraction (biochar), the temperature did not influence significantly the PCS of the biofuels and that the reactivity of the biochar is higher in lower temperatures. It is believed that the physico-chemical properties, as well as the origin of matter and its process, directly influence the quality of biofuels. Several applications can be approached for these products, however, much is discussed regarding bio-oil as a complement to fuels and biochar in the generation of energy, increasing the share of renewable energy in the Brazilian energy matrix.

**Keywords:** Slow pyrolysis, Bio-oil, Biochar, Sugarcane bagasse, Biofuel, Sustainable energy.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Consumo final de energia na matriz energética brasileira nos últimos 18 anos.....                         | 18 |
| Figura 2 - Distribuição dos recursos na matriz energética brasileira.....  | 19 |
| Figura 3 – Ciclo do Carbono (C).....   | 21 |
| Figura 4 – Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico..... | 23 |
| Figura 5 - Mapa das lavouras de cana-de-açúcar no Brasil .....   | 26 |
| Figura 6 – Principais produtos formados durante o processo de conversão termoquímica da biomassa .....               | 27 |
| Figura 7 – Bio-óleo obtido através da pirólise lenta.....  | 32 |
| Figura 8 - Organograma dos testes analisados.....  | 35 |
| Figura 9 – Bagaço de cana-de-açúcar bruta (50% de umidade). .....  | 36 |
| Figura 10 – Preparo das amostras de BCA: (a) moinho e (b) agitador de peneiras..                                     | 37 |
| Figura 11 – Esquema da bancada para os ensaios de pirólise lenta do BCA.....   | 39 |
| Figura 12 - pHmêtro HANNA.....   | 40 |
| Figura 13 - Espectrofotômetro UV utilizado para a leitura da lignina insolúvel no BCA .....                          | 41 |
| Figura 14 - Calorímetro IKA C5003.....   | 42 |
| Figura 15 - Componentes para a análise de PCS: (a) cadinhos de aço inox e (b) vaso pressurizado .....                | 43 |
| Figura 16 - Analisador termogravimétrico SDT Q600TA <i>instruments</i> . .....                                       | 44 |
| Figura 17 – BCA (a) moído e (b) peneirado. ....  | 45 |
| Figura 18 - Biochar e bio-óleo.....  | 49 |
| Figura 19 - Curvas TG/DTG do bagaço de cana-de-açúcar .....  | 53 |
| Figura 20 - Curvas TG do biochar.....  | 55 |
| Figura 21 - Curvas DTG do biochar.....   | 56 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1– Rendimentos (base seca) obtidos por meio da pirólise lenta, rápida e gaseificação (flash). ..... | 29 |
| Tabela 2 – Composição química representativa do bio-óleo. ....   | 33 |
| Tabela 3 – Propriedades do bio-óleo da madeira. ....   | 34 |
| Tabela 4 - Análises imediata, poder calorífico e composição lignocelulósica do BCA. ....                   | 46 |
| Tabela 5: Estudos recentes do bagaço de cana-de-açúcar encontrados na literatura. ....                     | 47 |
| Tabela 6: Rendimentos dos produtos obtidos por meio da pirólise lenta. ....                                | 48 |
| Tabela 7 – características qualitativas dos produtos da pirólise .....                                     | 49 |
| Tabela 8 – pH dos biocombustíveis. ....  | 50 |
| Tabela 9 - Poder calorífico superior do biochar proveniente da pirólise lenta .....                        | 51 |
| Tabela 10- PCS do bio-óleo .....   | 52 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|         |   |
|---------|---|
| ABNT    | Associação Brasileira de Norma Técnicas                 |
| ANEEL   | Agência Nacional de Energia Elétrica                    |
| ASTM    | American Society for Testing and Materials              |
| BCA     | Bagaço de cana-de-açúcar                                |
| CONAB   | Companhia Nacional de Abastecimento                     |
| DIN     | Deutsches Institut für Normung                          |
| EPE     | Empresa de Pesquisa Energética                          |
| ET      | Extrativos totais                                       |
| FTIR    | Espectroscopia de Infravermelho                         |
| GEE     | Gases de Efeito Estufa                                  |
| GF      | Governo Federal   |
| IBGE    | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística         |
| MME     | Ministério de Minas e Energia                           |
| NBR     | Normas Brasileiras                                      |
| PCS     | Poder Calorífico Superior                               |
| PROINFA | Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia |
| SIN     | Sistema Interligo Nacional                              |
| UNICA   | União da Indústria de Cana-de-Açúcar                    |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO .....                                  | 14        |
| 1.1. JUSTIFICATIVAS.....                             | 15        |
| 1.2. HIPÓTESES E VARIÁVEIS .....                     | 16        |
| 1.3. OBJETIVOS.....                                  | 16        |
| <b>1.3.1. Objetivo geral.....</b>                    | <b>16</b> |
| <b>1.3.2. Objetivos específicos.....</b>             | <b>17</b> |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                       | 18        |
| 2.1. MERCADO BRASILEIRO DE BIOCOMBUSTÍVEIS.....      | 18        |
| 2.2. BIOMASSA .....                                  | 20        |
| <b>2.2.1. Constituintes da Biomassa .....</b>        | <b>22</b> |
| 2.2. CANA-DE-AÇÚCAR.....                             | 24        |
| 2.3. PIRÓLISE .....                                  | 27        |
| <b>2.3.1. Pirólise lenta .....</b>                   | <b>30</b> |
| 2.4. Biochar.....                                    | 31        |
| 2.5. Bio-óleo.....                                   | 32        |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS .....                         | 35        |
| 3.1. BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....                   | 35        |
| 3.2. PREPARO DAS AMOSTRAS .....                      | 36        |
| 3.3. BANCADA EXPERIMENTAL .....                      | 37        |
| 3.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....                  | 39        |
| 3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA ..... | 39        |
| <b>3.5.1. Análise imediata .....</b>                 | <b>39</b> |
| <b>3.5.2. Determinação do pH.....</b>                | <b>40</b> |

|        |   |           |
|--------|---|-----------|
| 3.5.3. | Análise composicional .....                                       | 41        |
| 3.5.4. | Poder calorífico superior (PCS).....                              | 42        |
| 3.5.5. | Análise térmica (TG/DTG) .....                                    | 43        |
| 4.     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                               | <b>45</b> |
| 4.1.   | CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....                   | 45        |
| 4.1.1. | Granulometria .....   | 45        |
| 4.1.2. | Composição, análise elementar, imediata e o poder calorífico..... | 46        |
| 4.2.   | RENDIMENTOS DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE LENTA .....                  | 48        |
| 4.3.   | PODER CALORÍFICO SUPERIOR DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE LENTA<br>50    |           |
| 4.3.1. | Poder calorífico superior do biochar .....                        | 50        |
| 4.3.2. | Poder calorífico superior do bio-óleo .....                       | 52        |
| 4.4.   | ANÁLISE TÉRMICA.....  | 53        |
| 5.     | <b>CONCLUSÃO</b> .....  | <b>57</b> |
| 5.1.   | SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....                              | 58        |
| 6.     | <b>REFERÊNCIAS</b> .....  | <b>59</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Sabe-se que cerca de 80-85% da demanda energética mundial é suprida pela combustão de combustíveis fósseis tais como o carvão mineral, petróleo e gás natural. A queima dessas fontes energéticas libera grande quantidade de Gases Efeito Estufa (GEE), sendo o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) o gás de maior importância no aquecimento global (ABBASI e YOZGATLILGI 2014; SAIDUR *et al.*, 2011).

Debates que envolvem o equilíbrio entre necessidades humanas relacionadas ao uso sustentável e eficiente dos recursos naturais estão em alta. Acredita-se que uma das alternativas de impacto relevante a curto prazo seja a biomassa, devido ao grande potencial energético, abundância e baixo custo.

A biomassa é uma fonte de energia renovável, sustentável e não poluente ao meio ambiente (DERMIBAS, 2001). Durante o processo de queima da biomassa gera-se gás carbônico que é absorvido pelas plantas, no processo de fotossíntese, tornando este ciclo sustentável (ANEEL, 2002). Desta forma, entende-se que esta energia é uma alternativa que implica na redução de GEE.

A agroindústria brasileira iniciou, primeiramente, suas atividades voltadas na exploração da cana-de-açúcar para a produção de açúcar (sacarose). Todavia, este foco foi se transformando ao longo do tempo, e hoje, o etanol é o principal produto extraído (SANTOS *et al.*, 2012). O Brasil se tornou um dos maiores produtores de etanol do mundo devido a disponibilidade de alguns fatores, tais como clima favorável (energia solar) e, principalmente, terra agricultáveis e água em abundância, criando uma oportunidade ímpar para se tornar uma matriz energética de referência (SILVA, 2014).

Todo o potencial que envolve as indústrias sucroalcooleiras implica também em uma grande responsabilidade com relação ao destino sustentável dos subprodutos da cana-de-açúcar. Dentre os subprodutos, o bagaço de cana-de-açúcar é o de maior relevância.

O aproveitamento da biomassa pode ser realizado através de diversas rotas: combustão, liquefação, fermentação, biodigestão, gaseificação e pirólise.

Resumindo, tem-se métodos de conversão bioquímica e termoquímica, todavia, hoje o mercado competitivo exige das empresas rapidez e eficiência, e devido a estes quesitos a conversão termoquímica possui vantagem.

Entre os processos de conversão termoquímica, a pirólise é o mais versátil devido aos produtos obtidos.

A pirólise pode ser definida como a decomposição térmica do material orgânico em meio inerte capaz de inibir a gaseificação intensiva do material. Existem, basicamente, três produtos deste processo, são eles: um sólido (biochar), um líquido (bio-óleo) e um gasoso (gás pirolítico) (DEMIRAL e SENSOZ, 2006). O tipo de produto vai depender dos parâmetros do processo (BRIDGWATER, 2012).

Dentre os tipos de pirólise mais abordados estão a pirólise lenta e rápida. A pirólise lenta é usada principalmente para produção de biochar enquanto a rápida para produção de bio-óleo. No entanto, o bio-óleo obtido apresenta algumas deficiências tais como acidez, corrosão e compostos oxigenados que diminuem o seu poder calorífico e, por conseguinte, a sua aplicação (BRIDGWATER, 2012).

Além disso, a pirólise lenta produz uma considerável fração de bio-óleo, no entanto a literatura apresenta pouca informação sobre o bio-óleo obtido por pirólise lenta.

Neste estudo será aplicada a pirólise lenta com o objetivo de produzir biochar e bio-óleo com densidade energética elevada, fácil transporte, armazenamento e aplicação. Atualmente, muitos estudos ainda estão sendo realizados sobre estes biocombustíveis como complemento na composição de combustíveis fósseis em veículos de transporte.

## 1.1. JUSTIFICATIVAS

A partir de abril de 2002 o Governo Federal instituiu o Programa de Incentivo às fontes Alternativas de Energia (PROINFA), para aumentar a participação das fontes de energia renovável no Sistema Interligo Nacional – SIN (PROINFA,

2014). Devido a este incentivo, o Brasil encontra-se em uma posição confortável e de referência no setor sucroenergético mundial (FAO, 2015). Segundo a CONAB (2010) mais de 50% da produção desta colheita concentra-se no estado de São Paulo – SP.

Desta maneira, a necessidade deste estudo surgiu a partir de uma demanda das usinas sucroenergéticas para a utilização do excedente de bagaço de cana-de-açúcar (BCA) que estão estocados em céu aberto e muitas das vezes acabam se perdendo devido a sua própria degradação (LIMA, 2018).

No Brasil, milhões de toneladas de bagaço e palha de cana-de-açúcar são produzidos. Atualmente, partes significantes desses resíduos são queimadas. Leis severas foram criadas para evitar a queima desses resíduos depois 2031 (MESA-PÉREZ *et al.*, 2013)

A literatura apresenta escassos estudos que abordam a pirólise lenta do bagaço de cana-de-açúcar com foco na obtenção de biocombustíveis que possam complementar e diversificar a matriz energética.

## 1.2. HIPÓTESES E VARIÁVEIS

A principal hipótese norteadora do estudo trata sobre a obtenção de biocombustíveis através da pirólise lenta do bagaço de cana-de-açúcar. Dentre as diferentes variáveis presentes no processo, acredita-se que a temperatura de operação seja a variável de maior relevância, pois será através dela que confirmaremos por meio de análises complementares se a mesma influenciou na qualidade e produtividade desta conversão.

## 1.3. OBJETIVOS

### 1.3.1. Objetivo geral

Estudar experimentalmente a obtenção de biocombustíveis (bio-óleo e biochar) a partir do processo de pirólise lenta do bagaço de cana-de-açúcar (BCA).

### **1.3.2. Objetivos específicos**

- Realizar a caracterização físico-química do bagaço de cana-de-açúcar;
- Efetuar a montagem da bancada experimental;
- Realizar os ensaios de pirólise lenta;
- Executar a caracterização físico-química do biochar e do bio-óleo obtido nos ensaios.

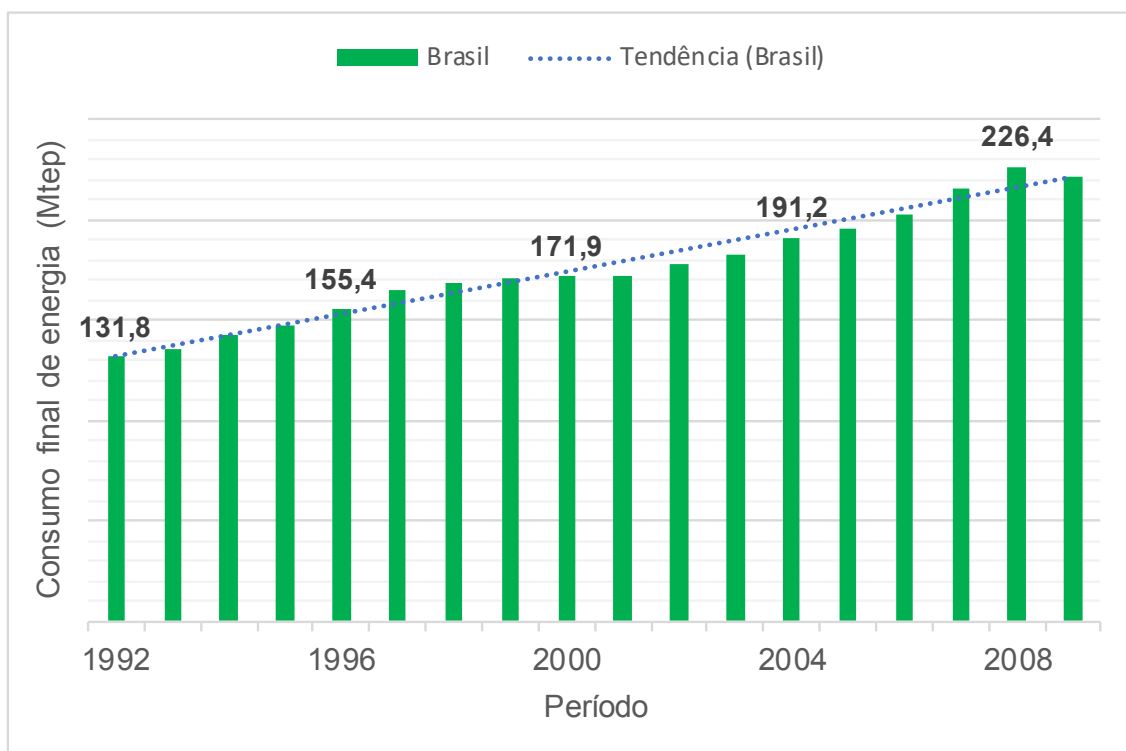
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção apresenta uma revisão bibliográfica sobre o bagaço de cana-de-açúcar (BCA), biomassa e a caracterização físico-química do BCA para o estudo da aplicação do processo de pirólise lenta na obtenção de biocombustíveis.

### 2.1. MERCADO BRASILEIRO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Sabe-se que a demanda por energia se intensificou a partir de meados do século XVIII, com a revolução industrial e acarretou em mudanças tecnológicas que influenciaram o mundo em níveis econômicos e sociais (GOLDEMBERG *et al.*, 1998). Hoje, ao passo que as atividades humanas, agregam maior qualidade aos produtos, também exigem maior gasto energético. Com os dados do IBGE (2010) foi criada a Figura 1, a qual apresenta o consumo crescente (linha de tendência) de energia na matriz energética brasileira.

Figura 1 - Consumo final de energia na matriz energética brasileira nos últimos 18 anos.

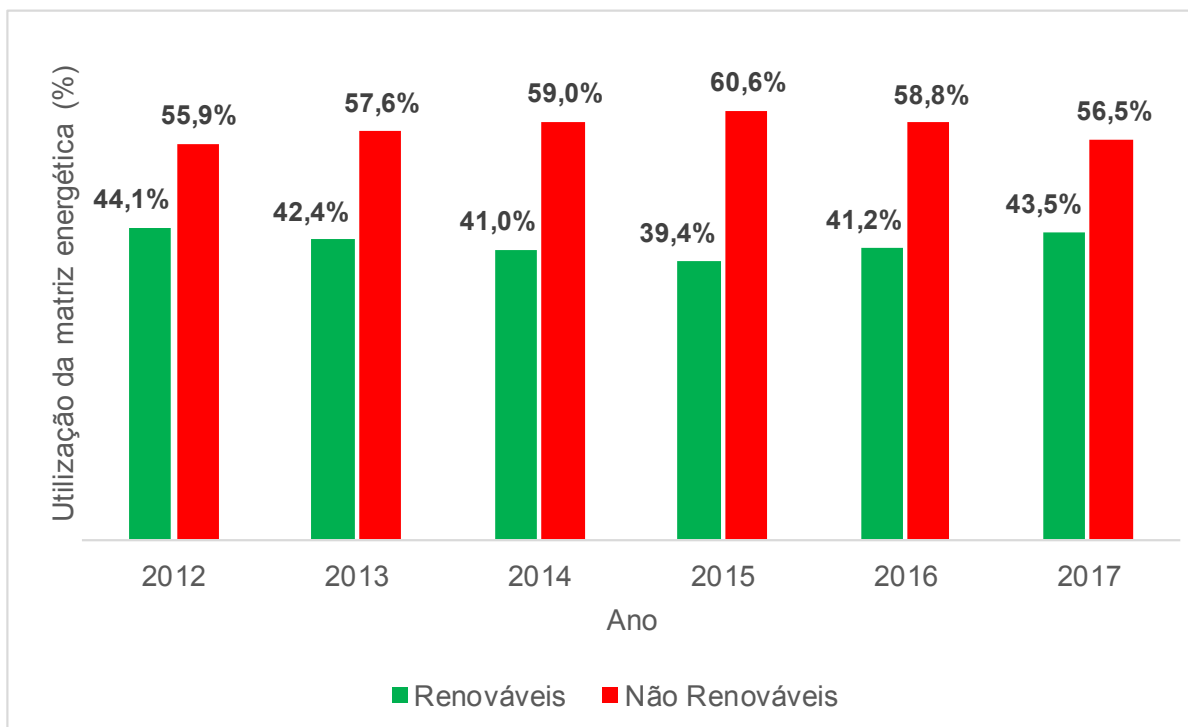


Fonte: Adaptado do IBGE (2010).

A crescente demanda por combustíveis implica no surgimento de novos e fortes incentivos para o desenvolvimento de tecnologias de produção de biocombustíveis, etanol e biodiesel. O Brasil se transformou nos últimos anos em um dos maiores produtores de biocombustíveis no mundo, com um potencial de crescimento ímpar e significativo (BIOCOMBUSTÍVEIS..., 2007).

Biocombustíveis são combustíveis advindos da biomassa, ou seja, de fontes renováveis, sendo a cana-de-açúcar, soja e milho os mais relevantes. Segundo o IBGE (2013) essas *commodities* cultivadas em solo nacional representam 69,74%, 8,36% e 7,74% da produção agrícola, respectivamente. De acordo com os dados levantados pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) - órgão ligado ao Ministério de Minas e Energia (MME) - é possível ver a participação dos recursos renováveis na composição da matriz energética brasileira, que apesar de ser inferior a 50%, possui grande potencial para se tornar maioria (Figura 2).

Figura 2 - Distribuição dos recursos na matriz energética brasileira.



Fonte: Autoria própria

Nota-se que a produção de cana-de-açúcar demanda maior parte da produção agrícola, seja para a produção de açúcar ou de etanol. A UNICA em parceria com o IBGE mostrou que o Brasil, em 2016, possuía cerca de 10.245 mil hectares de terras destinada ao cultivo da cana, sendo que o estado de São Paulo é detentor de 5.591 mil hectares, representando 54,6% da fatia do território.

Este resultado do aumento da produção e da expansão dos canaviais sofreram intervenção do Governo Federal por meio de programas de incentivo tais quais o Pró-Álcool, em 1970 e, recentemente, o PROINFA, no ano de 2002, estimulando a produção de biocombustíveis para atender a demanda interna e externa.

O Brasil é um grande produtor de biocombustíveis, provenientes da cana-de-açúcar, que por sua vez geram uma enorme – e contínua – quantidade de biomassa (bagaço de cana-de-açúcar). Logo, estudos no desenvolvimento de técnicas que envolvem uma melhor utilização desta biomassa possuem grande relevância, uma vez que o BCA não contribui para o acúmulo de GEE na atmosfera, pois os gases gerados na sua queima são reabsorvidos no crescimento da safra seguinte, existindo um equilíbrio entre a emissão e a absorção de poluentes (BIOCOMBUSTÍVEIS..., 2007).

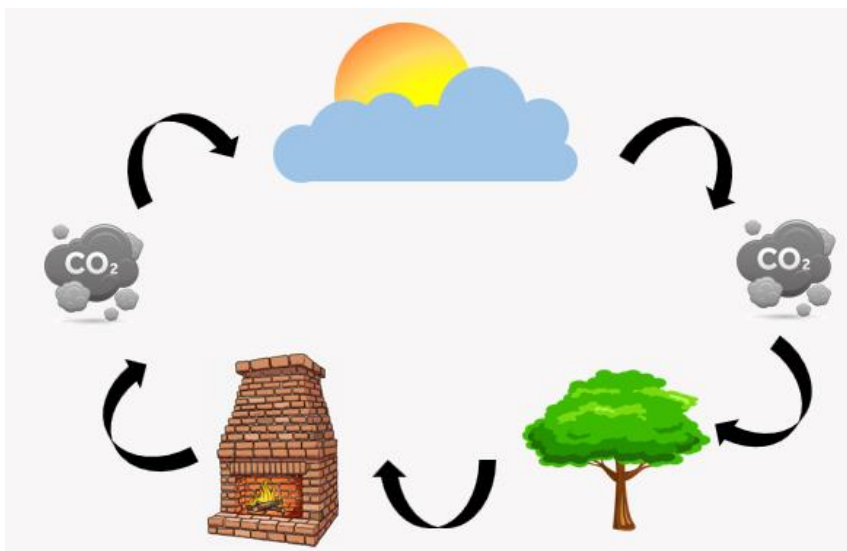
## 2.2. BIOMASSA

Atualmente, o mundo necessita tomar atitudes responsáveis e de extrema relevância para as gerações futuras. O atual cenário de energia exige a utilização de recursos energéticos sustentáveis alternativos em consequência de causas expressivas, como questões ambientais e redução das reservas de petróleo fóssil, juntamente com o aumento da população e suas necessidades energéticas. Dentre os diversos tipos de produção sustentável de energia renovável, a biomassa tem um grande potencial como fonte de energia alternativa para suprir o aumento da demanda energética (GONÇALVES, 2006).

Biomassa pode ser definido como toda matéria orgânica não fossilizada e biodegradável proveniente de animais, plantas e microrganismos. As fontes de biomassa abrangem produtos, subprodutos e resíduos de madeira e agricultura, bem como as frações não fossilizadas e biodegradáveis dos resíduos sólidos industriais e municipais, como animais, processamento de alimentos, plantas aquáticas e algas. Além destes resíduos, os gases e líquidos recuperados a partir da decomposição da matéria orgânica podem ser considerados outro tipo de biomassa (DEMIRBAS, 2009).

Todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) pode ser utilizado na geração de energia (ANEEL, 2002). Tal como a energia eólica e outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma indireta de energia solar. O gás carbônico e água presente no ambiente são absorvidos pelas plantas e, posteriormente, convertidos em carboidratos e oxigênio, todo esse potencial energético (energia química) armazenado durante a vida da planta pode ser liberado por meio de combustão direta ou indireta, pirólise ou conversões bioquímicas para a geração de etanol, hidrogênio, metano e isopropanol (KLASS, 1998; DEMIRBAS, 2009). A Figura 3 mostra resumidamente o ciclo do carbono, o qual através da fotossíntese transforma o dióxido de carbono do ar em outras moléculas contendo carbono (SAIDUR *et al.*, 2011).

Figura 3 – Ciclo do Carbono (C)



Fonte: Adaptado de Saidur *et al.*, (2011)

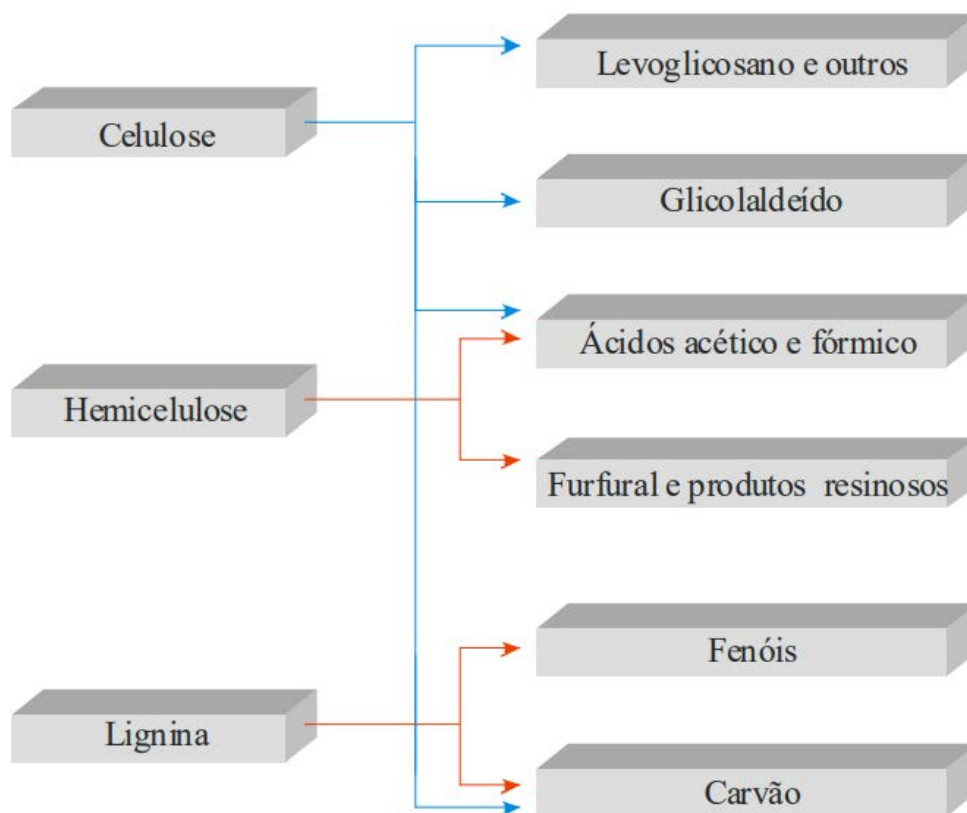
Dentre os diversos meios de se produzir energia sustentavelmente, a biomassa se destaca como uma fonte de alta volatilidade, reatividade, produtividade e destaca-se por ser renovável. Todavia, nota-se uma inferioridade no conteúdo energético da biomassa quando comparado com combustíveis fósseis sólidos, devido a menor quantidade de carbono e elevada quantidade de oxigênio, implicando em um baixo poder calorífico (DEMIRBAS, 2009).

A biomassa tem um papel fundamental no futuro devido ao grande potencial energético, viável economicamente e integrar questões ambientais e sociais (DEMIRBAS, 2008). Assim sendo, um número considerável de tecnologias termo e bioquímicas têm sido reportados na literatura (BRIDGWATER, 2012), tais como a combustão, gaseificação, pirólise, fermentação e digestão anaeróbica, contudo os métodos bioquímicos não possuem tanta ênfase devido ao longo tempo de obtenção de resultados, focando-se em estudos termoquímicos.

### **2.1.1. Constituintes da Biomassa**

A biomassa é composta principalmente por três constituintes: celulose, holocelulose e lignina (Figura 4), que englobam, de modo geral, mais de 75% da biomassa vegetal. Outros componentes complementam esse material orgânico, como: extrativos, lipídios, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos e cinzas (KLASS, 1998; DEMIRBAS, 2005).

Figura 4 – Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico.



Fonte: ROCHA, PÉREZ e CORTEZ (2004 *apud* DINIZ, 2005).

Dentre os principais componentes que compreendem o material vegetal a celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e compostos orgânicos (Cortez *et al*, 2008).

É composta de moléculas de glicose ligadas através de interações intermoleculares, nos quais convertem-se em uma estrutura cristalina, cuja dimensão dos cristalitos são as propriedades de maior relevância relacionadas a sua estabilidade e reatividade.

Devido a estas características, a celulose, possui elevada insolubilidade e resistência à ação de produtos químicos (Soares 2012; Klemm *et al.*, 2005; DEMIRBAS, 2009).

Ao contrário da celulose, a hemicelulose consiste em diferentes unidades de monossacarídeos, os quais destacam-se hexoses, pentoses e ácido úrico (DEMIRBAS 2008; SAIDUR *et al.*, 2011). Apresenta em sua estrutura uma variedade de ligações e ramificações, é um material amorfo e apresenta peso molecular relativamente baixo ao qual infere em uma maior complexidade e menor estabilidade térmica do que quando comparado a celulose. Segundo Liu (2014), o xilano é a estrutura da hemicelulose mais abundante e tem despertado grande interesse como um substituto na produção de etanol. Dentre os produtos resultantes da pirólise da hemicelulose destacam-se compostos fenólicos, cetonas cíclicas, ácido acético, propanoico e derivados do furano, este último em menores quantidades (STEFANIDIS *et al.*, 2014).

As ligninas são polímeros de compostos aromáticos, isto é, apresentam anéis em sua estrutura que ficam associadas à celulose na parede celular. Tem como principal função propiciar resistência estrutural, estimular a vedação do sistema de transporte de água que conecta as raízes com as folhas e a proteção da mesma contra a degradação externa (DEMIRBAS, 2008). A resistência mecânica proveniente da estrutura da lignina dificulta a utilização do BCA para a obtenção do álcool. Estudos mostram que a ação do calor, temperatura no processo de pirólise, sobre a lignina acarreta em sua fragmentação e na formação de compostos aromáticos tais quais coniferil álcool, siringil álcool e o p-coumaril álcool (CORTEZ *et al.*, 2008).

## 2.2. CANA-DE-AÇÚCAR

A matéria-prima que possibilitou ao homem a fabricação do açúcar foi uma planta contendo suco adocicado, que cresce em locais úmidos da região da Nova Guiné e que mais tarde se denominou “cana-de-açúcar”, posteriormente classificada botanicamente como espécie *Saccharum officinarum* (STEVENSON, 1965).

A cana-de-açúcar é uma gramínea alta, cujo resíduo proveniente da produção de açúcar e etanol é o bagaço, também conhecido como BCA (EMBRAPA, 2012).

A cana é uma cultura semi-perene, e possui ciclo médio de 4 anos desde o plantio até a renovação das áreas plantadas. A cana é normalmente cultivada nas regiões subtropicais e tropicais, devido a necessidade de épocas quentes e chuvosas, alternadas de períodos frios e secos que implicam, respectivamente, no desenvolvimento vegetativo e no enriquecimento de açúcares (PAOLIELLO, 2006).

Estruturalmente a cana pode ser considerada um compósito de fibrilas de celulose (32-44%), mantidas coesas por uma matriz formada de hemicelulose (27-32%) e ligninas (19-24%) (SILVA *et al.* 2009; SAIDUR, *et al.* 2011). Ela possui um sistema radicular (raízes), colmos, folhas (palhas) e eflorescência, sendo o colmo a parte de onde se extrai o caldo e o bagaço (FERNANDES, 1984).

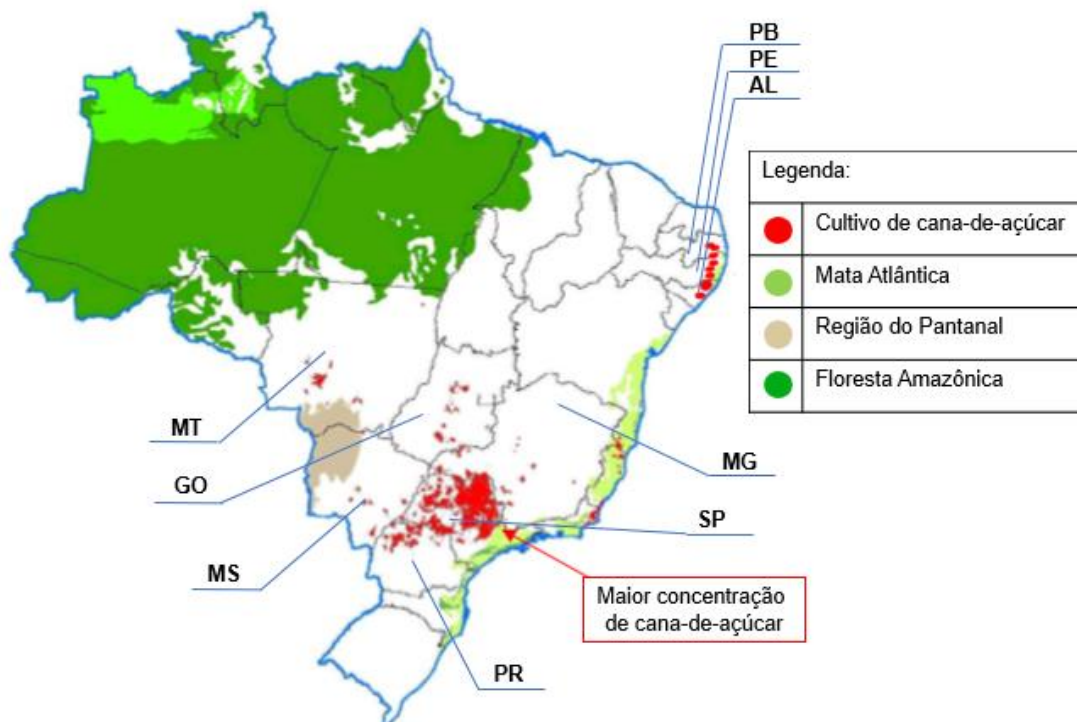
Segundo Cordeiro (2008) e Brasil (2007) a adaptação da cana-de-açúcar no Brasil se deu pelas condições naturais e geográficas favoráveis, tais quais temperatura adequada, elevada disponibilidade de energia solar e de água, forneceram vantagens comparativas expressivas para assumir uma posição de destaque no cenário mundial. Essa cultura tem um papel importante na economia brasileira desde o século XVI, quando se tornou o principal produtor e fornecedor mundial de açúcar.

De acordo com UNICA (2012) cerca de 2% de toda terra agricultável encontra-se com o plantio de cana-de-açúcar, sendo o Brasil o maior produtor mundial, seguido pela Índia, Tailândia e Austrália.

Segundo Varma (2017) no ano de 2011-2012 foram produzidas aproximadamente 342.20 milhões de toneladas de cana-de-açúcar distribuídos em 5.03 milhões de hectares de terras, apresentando um rendimento médio de 70 ton/ha. Geralmente, uma tonelada de cana-de-açúcar bruta produz aproximadamente 100 kg de açúcar, 270-300 kg de bagaço e 35 kg de melaço (GARCIÀ-PÈREZ *et al.*, 2002).

A Figura 5 mostra o mapa da distribuição das lavouras de cana-de-açúcar no território brasileiro, abrangendo a região Nordeste (PB, PE e AL), Centro Oeste (GO, MT e MS), Sul (PR) e Sudeste (SP e MG). Nota-se um grande potencial de crescimento no estado de SP que contém 51,82% de produção nacional paralelo a 4.419,46 mil hectares de terras cultiváveis (CONAB, 2012).

Figura 5 - Mapa das lavouras de cana-de-açúcar no Brasil



Fonte: Adaptado de Goldemberg 2008.

Com elevado investimento do governo em tecnologia para a produção de etanol e uma maior disposição de terras para o plantio de cana observa-se cada vez maiores quantidades de BCA (SILVA *et al.* 2007). O BCA se tornou o resíduo agroindustrial em maior quantidade no Brasil, implicando-se em uma relação de cerca de 0,3 ton. de bagaço a cada 1 ton. de cana-de-açúcar processado (Rodrigues *et al.*, 2011).

Segundo Corrêa *et al.* (2002), aproximadamente cerca de 60 a 90% de BCA seja destinado as usinas para a geração de energia. Portanto, nota-se uma porcentagem de BCA (10-40%) com potencial uso na produção de derivados celulósicos, construção civil e, principalmente, biocombustíveis.

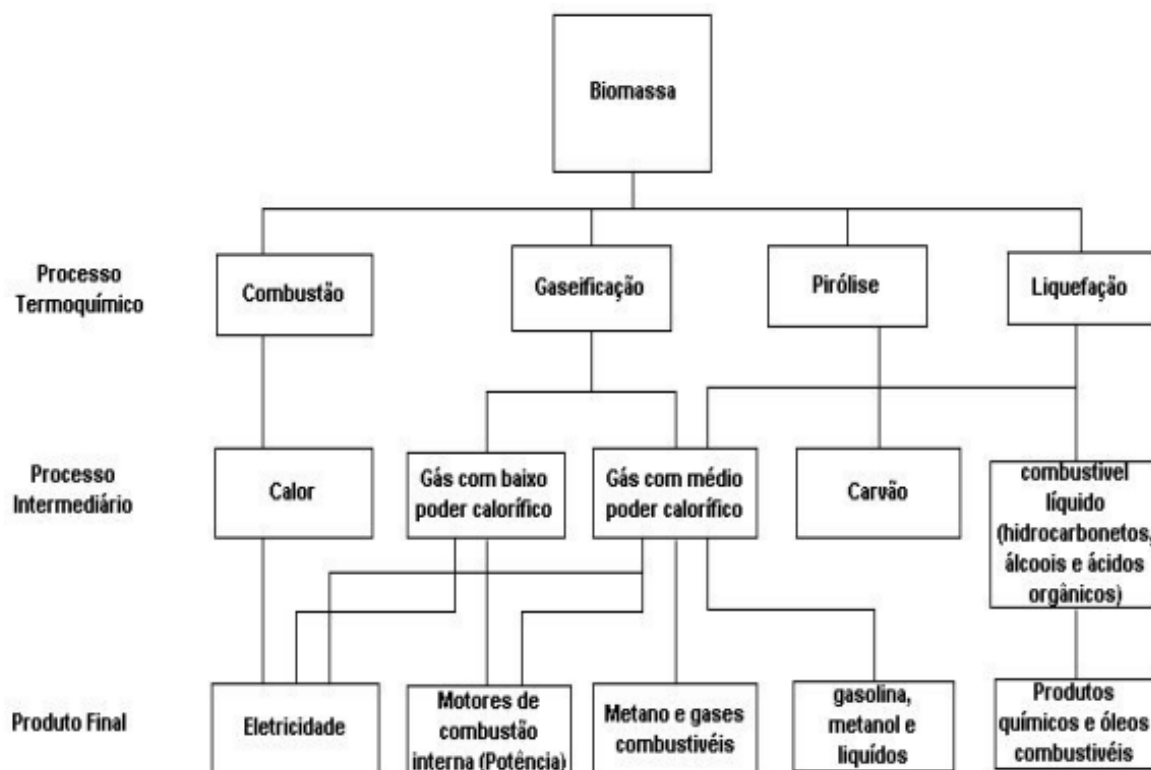
Como apontado por Santos *et al* (2011) o bagaço possui inúmeras vantagens como combustível tais como recurso renovável, menor poluição que os combustíveis fósseis e produção geograficamente distribuída próximo aos centros de consumo, isto é, o bagaço gerado nas usinas são reaproveitados no mesmo local como fonte de calor para as caldeiras.

### 2.3. PIRÓLISE

O esgotamento dos combustíveis fósseis e a preservação do meio ambiente são questões mundiais que levaram o homem a utilizar outros recursos energéticos tal qual a biomassa. Yang *et al.*, (2007) acreditam que a conversão termoquímica da biomassa possui um grande potencial na produção de biocombustíveis.

A Figura 6 destaca quatro processos térmicos para conversão da biomassa em produtos úteis tais quais liquefação, pirólise, gaseificação e combustão.

Figura 6 – Principais produtos formados durante o processo de conversão termoquímica da biomassa



Fonte: Adaptado de MCKENDRY (2002).

A combustão é o processo termoquímico que envolve diversas reações de radicais livres onde o carbono e o hidrogênio presente na biomassa reagem com o oxigênio formando principalmente gás carbônico, água e calor (energia) (MCKENDRY, 2002).

A gaseificação é a conversão de um material (sólido ou líquido) em uma mistura de gases combustíveis por meio da oxidação parcial a elevada temperatura (MESA *et al.*, 2003).

A liquefação é a transformação da biomassa em produtos líquidos por meio de elevadas pressões e temperaturas moderadas. A reação ocorre em atmosfera redutoras de hidrogênio ou monóxido de carbono (HUBER *et al.*, 2006).

Por último a pirólise é o processo de decomposição termoquímica que ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio, resultando em produtos com alto poder calorífico. Existem três produtos formados durante a pirólise tais quais a fração sólida, rica em carbono (biochar), a fração líquida (bio-óleo) e a fração gasosa (gás pirolítico) (CORTEZ *et al.*, 2008).

Acredita-se que esses produtos possam ser usados como combustíveis, diretamente ou pré-tratado, para a geração de energia, calor, biocombustíveis e produtos químicos. Diversas tecnologias estão sendo desenvolvidas para oferecer uma maior contribuição energética, em curto prazo, em termos de versatilidade, eficiência e viável ambientalmente (BRIDGWATER, 2012; MESA *et al.*, 2003).

Existem diferentes tipos de pirólise o qual implica na proporção de sólidos, líquidos e gases produzidos, influenciados pelas condições operacionais. A Tabela 1 mostra os rendimentos obtidos por diferentes tipos de processos termoquímicos.

O processo de pirólise consiste em um conjunto de reações químicas que são acompanhadas por processos de transferência de calor e massa que forma produtos em diferentes proporções influenciados diretamente por diversos parâmetros, tais como temperatura, tempo de residência, composição da matéria prima, taxa de aquecimento, pressão e tipo de atmosfera (CORTEZ *et al.*, 2008).

A pirólise de biomassa ocorre principalmente em uma faixa de temperatura que varia de 300 a 700 °C. O aumento da temperatura implica em uma redução de grupos orgânicos funcionais e geração de sólidos, em contrapartida a produção de gás é favorecida (XIAO *et al.*, 2013).

Tabela 1– Rendimentos (base seca) obtidos por meio da pirólise lenta, rápida e gaseificação (*flash*).

| Conversão                             | Condições operacionais  | Sólido (%) | Líquido (%) | Gasoso (%) |
|---------------------------------------|---|------------|-------------|------------|
| Pirólise Lenta                        | Temperatura baixa (400 – 450 °C);                                       | 35         | 30          | 35         |
|                                       | Curto tempo de residência dos vapores;<br>Granulometria grande          |            |             |            |
| Pirólise Rápida                       | Temperatura moderada (450 – 550 °C);                                    | 12         | 75          | 13         |
|                                       | Curto tempo de residência dos vapores;<br>Granulometria baixa           |            |             |            |
| Gaseificação (pirólise <i>flash</i> ) | Temperatura elevada (900 °C);<br>Longo tempo de residência dos vapores; | 10         | 5           | 85         |

Fonte: Adaptado de BRIDGWATER 2003.

Xiao *et al.* (2013) notaram que o tempo de residência e a temperatura determinam expressivamente os rendimentos dos produtos obtidos através da pirólise.

A taxa de aquecimento influencia o processo de pirólise da seguinte maneira: se o aumento da temperatura for muito rápido a reação favorecerá a formação de frações voláteis (gás e bio-óleo), caso contrário, isto é, o aumento seja gradual, haverá a formação de sólidos (biochar) (CORTEZ *et al.*, 2008).

Outro fator que atua no processo de pirólise é a composição química da matéria prima (bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, madeira, entre outros). A concentração de celulose e hemicelulose podem favorecer a formação de gases e vapores condensáveis. A matéria prima que contém maior quantidade de lignina, implica em uma maior fração de biochar, visto que ela é responsável por 50% do carbono fixo na composição do carvão vegetal (CORTEZ *et al.*, 2008).

Por fim, a granulometria é outro parâmetro que interfere nos rendimentos. De acordo com Cortez e outros (2008) quanto maior o diâmetro da partícula ( $dp$ ) maior será o tempo de residência dos voláteis dentro da zona de calor, isto posto, levará a reações secundária e, logo, a carbonização do material, gerando maiores proporções de biochar.

### 2.3.1. Pirólise lenta

A pirólise é um processo complexo quando comparado aos demais tratamentos térmicos. Na literatura há escassos trabalhos envolvendo a aplicação do bagaço de cana-de-açúcar no processo de pirólise lenta.

Recentemente, estudos realizados por Varma e Mondal (2017) avaliaram os efeitos dos parâmetros do processo no rendimento e caracterização dos produtos através da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Esse estudo apresentou um rendimento de bio-óleo no valor de 45,23% referente a uma temperatura de 500 °C. O poder calorífico obtido foi de 27,75 MJ/kg.

Doumer *et al.* (2015) estudaram a viabilidade da produção de energia e condicionadores de solo para a agricultura através dos produtos gerados, biochar e bio-óleo, por meio da pirólise lenta de diferentes tipos de biomassas, tais como resíduo de eucalipto, rícino, coco, bagaço de cana-de-açúcar e jacinto de água. Acredita-se que alguns desses resíduos são potenciais poluentes ambientais. Neste estudo, os autores obtiveram um bio-óleo com 70% do poder calorífico apresentado pelo óleo combustível. Além disso, o biochar obtido apresentou baixo teor de cinzas e elevado poder calorífico.

Lee *et al.* (2013) avaliaram a aplicação do biochar no solo a partir da pirólise da biomassa em um reator de leito fixo. Acredita-se que isto pode melhorar a qualidade do solo, reduzir o consumo de fertilizantes e auxiliar no sequestro de carbono. Neste estudo os autores fizeram uma comparação entre características do biochar produzido pela pirólise lenta a 500 °C para resíduos agrícolas, tais como bagaço de cana-de-açúcar, resíduo do coco e da palmeira e palha de arroz. Através deste estudo eles obtiveram um biochar com um rendimento de 24-28% da fração orgânica.

De maneira geral, nota-se que dentre os estudos realizados a pirólise lenta apresenta resultados significativos e que merecem ter estudos mais aprofundados. Assim, este estudo irá abordar a pirólise lenta do bagaço de cana-de-açúcar com foco na obtenção do bio-óleo.

## 2.4. Biochar

Segundo Sun *et al.* (2016) biochar ou bio carvão, como também é conhecido, pode ser caracterizado como a fração sólida resultante do processo de pirólise. Essa fração sólida é composto de um material organofuncionalizado que vem sendo estudado, entre outras aplicações, para a incorporação na degradação da matéria orgânica ou no balanceamento da carga de nitrogênio.

Existem outras aplicações ao qual o biochar pode estar agregado, tais como o tratamento de água, fertilizante de solo e em alguns casos como potencial uso na geração de energia (LIU, 2013; PETRUS, 2015). Portanto, a inserção do biochar na geração de energia a partir da biomassa poderia aumentar o desempenho da combustão devido à sua maior densidade energética.

São diversas as fontes de biomassa disponíveis. Todavia, devido as diferentes composições químicas (teores de lignina, celulose, hemicelulose e extrativos) e morfologia desses materiais o produto obtido pode apresentar características físico-químicas diferentes, tais como porosidade, superfície específica, pH, poder calorífico e reatividade (MAIA, 2011).

Outros fatores que influenciam significativamente nas características do biochar referem-se as condições da pirólise (BRUNN, 2010), tais como: temperatura, tempo de retenção, taxa de aquecimento e granulometria. Segundo Al-Wabel (2013) o biochar gerado a baixa temperatura apresenta valores inferiores de pH e pode ser utilizado para melhorar a fertilidade de solos com pH elevado. De acordo com Onay (2013) quanto maior a temperatura menor o rendimento do biochar.

A porosidade do biochar é resultante das estruturas de células e poros do material original. Assim, é interessante também se conhecer as condições da matéria-prima e sua produção, pois implicará diretamente em sua composição química.

Segundo Demirbas (2004) a obtenção de elevadas frações de biochar ocorrem a baixas temperaturas e baixas taxas de aquecimento, já a alta reatividade esta ligada a granulometria, isto é, quanto menor a granulometria, maior sua reatividade.

## 2.5. Bio-óleo

Dentre os principais produtos da pirólise, o bio-óleo (Figura 7) possui um grande destaque. Zhang *et al.*, (2013) conceituam o bio-óleo como um produto líquido primário da pirólise da biomassa obtido por reações simultâneas e sequenciais dos vapores condensáveis produzidos durante o processo. O líquido, marrom escuro, instável e imiscível é composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos oxigenados contendo vários grupos químicos funcionais, tais como carbonilas, carboxilas e fenólicos. Além de uma quantidade considerável de água, proveniente da umidade do material orgânico, podendo conter cinzas e partículas de carvão dissolvido (MESA *et al.*, 2003; ALMEIDA, 2008).

Figura 7 – Bio-óleo obtido através da pirólise lenta.



Fonte: VARMA e MONDAL (2017).

Os principais componentes presentes na estrutura desses líquidos podem ser divididos em três grupos. A Tabela 2 exhibe a composição química representativa de líquidos de pirólise.

- Compostos carbonílicos de baixo peso molecular e cadeia carbônica pequena, como ácido acético, acetaldeído, acetona, hidroxialdeídos, hidroxicetonas e ácidos carboxílicos;
- Compostos derivados de açúcares como o furfural, levoglucosano, anidroaçúcares, heterocompostos contendo oxigênio como furanos/piranos;
- Compostos derivados da lignina, os quais contêm, principalmente, compostos fenólicos (guaiacóis, seringóis, entre outros).

Tabela 2 – Composição química representativa do bio-óleo.

| <b>Componentes</b>    | <b>Massa (%)</b> |
|-----------------------|------------------|
| Água                  | 20-30            |
| Fragmentos de lignina | 15-30            |
| Aldeídos              | 10-20            |
| Ácidos carboxílicos   | 10-15            |
| Carboidratos          | 5-10             |
| Fenóis                | 2-5              |
| Furfuróis             | 1-4              |
| Álcoois               | 2-5              |
| Cetonas               | 1-5              |

Fonte: Adaptada de MESA *et al.*, 2003.

O bio-óleo apresenta características significativas diferentes dos óleos derivados do petróleo, como mostra a Tabela 3. O bio-óleo apresenta elevado teor de água (15-30%) e acidez (2,5) e menor poder calorífico superior (16-19 MJ/Kg) quando comparado ao óleo combustível.

A escolha da biomassa e o tipo de pirólise irá determinar a qualidade do bio-óleo e a formação de possíveis fases (densa – bio-óleo - e aquosa). O teor de água é muito importante para o bio-óleo pois implica em uma diminuição na viscosidade, facilitando transporte, armazenamento, bombeamento e atomização; melhora sua estabilidade; reduz a temperatura de ignição e, assim, pode causar uma redução na emissão de NO<sub>x</sub>, gases prejudiciais ao meio ambiente (BRIDGWATER, 2012).

Tabela 3 – Propriedades do bio-óleo da madeira.

| Propriedade              | Bio-óleo de madeira | Óleo combustível |
|--------------------------|---------------------|------------------|
| Umidade (%p/p)           | 15-35               | 0,1              |
| pH                       | 2,5                 | -                |
| Densidade relativa       | 1,2                 | 0,94             |
| Viscosidade a 50 °C (cP) | 40-100              | 180              |
| Cinzas (%p/p)            | 0-0,2               | 0,1              |
| Poder calorífico (MJ/Kg) | 16-19               | 40               |

Fonte: Adaptado de SAIDUR *et al.*, (2011); BRIDGWATER (2003).

Uma vantagem do bio-óleo é seu uso como combustível líquido ou fonte de produtos químicos de alto valor agregado. Diversas aplicações podem ser apontadas a partir da pirólise tais como o uso do furfural (solvente na refinaria petroquímica); uso de fenóis e cetonas (produção de resinas); do eugenol (antisséptico, analgésico e medicamentos contra asma e bronquite) (FACCINI *et al.*, 2012).

Outro exemplo de aplicação do bio-óleo, em conformidade com o conceito de biorrefinarias e sua atuação no mercado energético, foi o projeto realizado pela Bioware, empresa de base tecnológica da UNICAMP especializada no fornecimento de tecnologias inovadoras de alto impacto para geração de biocombustíveis. O processo consiste na separação de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular contidos no bio-óleo para obtenção de um combustível líquido similar ao etanol. Infelizmente, a utilização direta do bio-óleo como combustível ainda demonstra problemas como a sua baixa volatilidade, alta viscosidade e corrosividade, tornando-o tecnicamente inviável no funcionamento de motores a combustão interna (GUEDES, 2007).

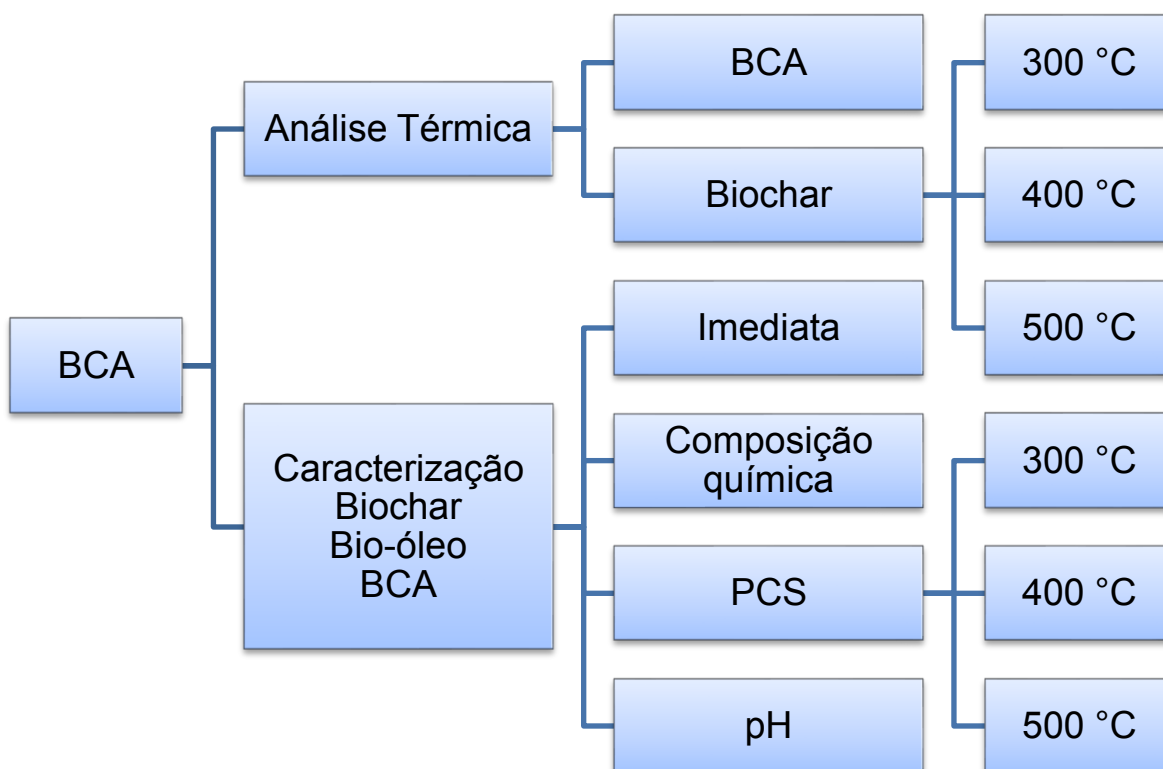
Desta maneira, é essencial estudos aprofundado do bio-óleo, visando sua melhoria para que possa vir a se tornar um combustível complementar a gasolina ou até mesmo um possível substituto para o diesel. Através de conhecimento em química e de engenharia nos dias atuais, os avanços tecnológicos irão ocorrer mais rapidamente e será possível gerar um biocombustível de qualidade e que seja economicamente viável (GUEDES, 2007; MOHAN *et al.*, 2006).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentado o material utilizado bem como a metodologia aplicada aos ensaios de caracterização do bagaço de cana-de-açúcar (BCA), biochar e bio-óleo, por fim as análises termogravimétricas referentes ao processo de pirólise lenta.

A Figura 8 apresenta o organograma dos testes realizados neste trabalho. Em seguida os subitens abaixo caracterizam os materiais e métodos utilizados na realização do experimento.

Figura 8 - Organograma dos testes analisados



Fonte: Autoria própria.

#### 3.1. BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O bagaço de cana-de-açúcar foi fornecido pela empresa sucroalcooleira Destilaria Iracema, localizada na cidade de Itaí, interior do estado de São Paulo.

A amostra recebida apresentava aproximadamente 50% de umidade (Figura 8). Armazenou-se a mesma em um local seco e com sombra (Laboratório/Unesp). Parte dessa amostra foi levada até a estufa para ser devidamente secadas. A temperatura utilizada foi de 105° C, por um período de 24 horas. Posteriormente, a amostra passou por um processo de trituração e peneiramento para se determinar a granulometria desejada.

Figura 9 – Bagaço de cana-de-açúcar bruta (50% de umidade).



Fonte: Aatoria própria.

### 3.2. PREPARO DAS AMOSTRAS

Para as análises de pirólise lenta separou-se uma quantidade significativa de bagaço onde o mesmo passou por uma operação de moagem e peneiramento, representados pelas Figuras 10a e 10b, respectivamente. Para a moagem, utilizou-se um moinho Marconi e para o peneiramento utilizou-se um agitador de peneiras Bertel, segundo a norma NBR NM248 (ABNT 2003) para se obter amostras com a granulometria desejada.

Figura 10 – Preparo das amostras de BCA: (a) moinho e (b) agitador de peneiras.



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria.

### 3.3. BANCADA EXPERIMENTAL

Para o estudo da pirólise lenta da biomassa foi utilizado um balão de fundo redondo de 2 bocas em borossilicato com capacidade de 1000 mL. A primeira boca foi destinada para a injeção do gás de arraste ( $\text{CO}_2$ ) e a segunda para a saída do material volátil (bio-óleo e gás pirolítico). Termopares do tipo “K” mediram as temperaturas da biomassa e das frações voláteis liberadas.

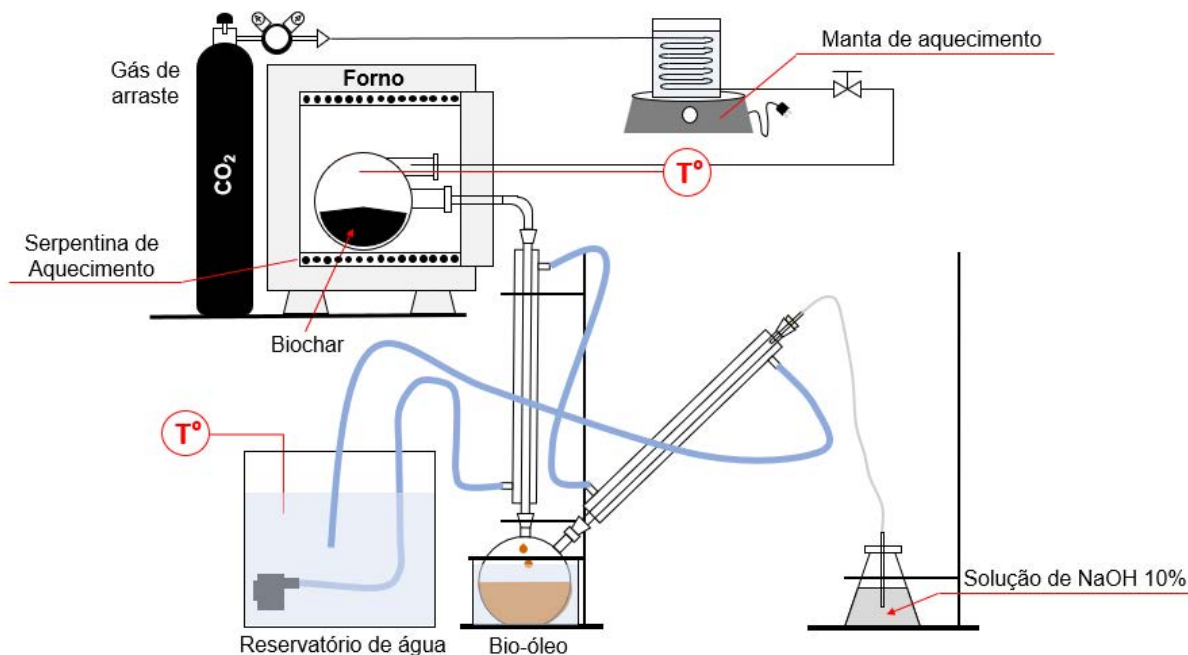
O sistema de aquecimento é formado por um Forno Mufla Quimis adaptado para inserção de um reator. O Forno mufla conta com controle de temperatura e opera a uma temperatura máxima de 1200 °C. Além disso, um sistema de isolamento térmico constituído de fibra cerâmica (lã de vidro) foi disposto com a finalidade de reduzir trocas térmicas e possíveis perda de calor. Resistências elétricas são acopladas na parte superior e inferior para fins de aquecimento.

O processo de conversão da biomassa necessita ser em ambiente inerte. Uma corrente de gás carbônico foi utilizada para inertizar e, também, promover o arraste dos voláteis. A vazão de saída do gás de arraste foi previamente determinada, 100 mL/min. Além disso, um sistema de aquecimento constituído de uma chapa aquecedora foi acoplado na saída do gás carbônico de modo a deixar sua temperatura mais próxima possível ao ambiente do forno, evitando gradiente de temperatura ao entrar em contato com a fração gasosa. O Erlenmeyer foi preenchido com uma solução básica de NaOH 10% com o intuito de limpar os gases e degradar qualquer emissão de vapor orgânico.

O sistema de condensação foi composto de um reservatório, o qual conta com uma solução de refrigeração preparada previamente de água e sal (salmoura) a uma temperatura de 4 °C. Por meio de uma bomba a solução preparada foi conduzida até o condensador Liebig. Dois condensadores foram utilizados para separar a fração condensável (bio-óleo) e a fração gasosa, que será descartada.

Ao final do processo, o biochar (fração sólida), formado dentro do reator foi retirado e esfriado para evitar a autoignição. O bio-óleo foi coletado, refrigerado e armazenado em frascos escuros para minimizar a sua degradação. E, posteriormente, realizou-se análises referente a sua composição química. A Figura 11 apresenta um esquema da bancada experimental para o estudo da pirólise lenta do BCA.

Figura 11 – Esquema da bancada para os ensaios de pirólise lenta do BCA.



Fonte: Autoria própria.

### 3.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios do processo de pirólise térmica lenta do bagaço de cana-de-açúcar foram realizados com diferentes temperaturas de processo (300, 400 e 500 °C), tamanho de partículas (250 – 500  $\mu\text{m}$ ) e taxa de aquecimento constante. Padronizou-se uma massa de 15 g para cada ensaio a fim de comparar os rendimentos. O material foi transferido para o reator, de modo a distribuí-lo uniformemente por toda a parede do reator. O tempo de operação foi de 30 min após o atingimento da temperatura do processo.

### 3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

#### 3.5.1. Análise imediata

Para a análise imediata (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo), foram utilizados métodos descritos pelas normas ABNT NBR 14660 e NBR 14929, NBR 8290, TAPPI T 211 om-16 e ASTM D3172.

A análise de umidade foi determinada pelo cálculo da perda de massa em uma estufa ( $103 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) por aproximadamente 4 h. Esse procedimento foi baseado na norma ABNT NBR 14660 e NBR 14929. Para o teor de material volátil utilizou-se o procedimento encontrado na ABNT NBR 8290, onde o material foi submetido a uma temperatura de  $950^\circ\text{C}$  sobre a porta da mufla durante 3 minutos e, posteriormente, levada para dentro da mufla por 7 minutos com a porta fechada. O teor de cinzas foi determinado por meio da metodologia TAPPI T 211 om-16 onde a amostra ficou 4 horas no interior de uma mufla exposta a uma temperatura de  $600^\circ\text{C}$ . Por fim, a análise de carbono fixo foi determinada por diferença utilizando as análises anteriores de acordo com o método ASTM D3172.

### 3.5.2. Determinação do pH

A Figura 12 apresenta o pHmêtro HANNA utilizado para a determinação do pH do bio-óleo através da submersão do eletrodo na amostra de bio-óleo, indicando a acidez para as diferentes temperaturas de trabalho ( $300, 400$  e  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Figura 12 - pHmêtro HANNA



Fonte: Autoria própria.

A determinação do pH foi realizada seguindo a metodologia proposta por Dooley 2015. Consistiu na diluição de 1g em 40mL de água deionizada e agitado por 30 minutos. Em seguida, filtrou-se a mistura e realizou-se a medição do pH no filtrado.

### 3.5.3. Análise composicional

A análise de extrativos totais (ET) seguiu o procedimento baseado na Norma TAPPI T264 (1997) onde passou por três extrações sucessivas, utilizando como solventes uma mistura de etanol anidro e tolueno (2:1), álcool etílico anidro e água quente, respectivamente.

Utilizou-se o Espectrofotômetro UV SPECORD 50 (Figura 13) para determinar a lignina solúvel presente na amostra, que somado a insolúvel representam a lignina total. Para a determinação deste constituinte baseou-se no procedimento padrão TAPPI T 222 om-98. Já os teores de hemicelulose e celulose foram determinados pelo método descrito pelo por Browning (1967 *apud* Lima 2007).

Figura 13 - Espectrofotômetro UV utilizado para a leitura da lignina insolúvel no BCA



Fonte: Autoria própria.

### 3.5.4. Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico é a propriedade físico-química mais importante a considerar para a seleção de um processo termoquímico mais adequado para o aproveitamento da biomassa. Através do poder calorífico superior (PCS) é possível avaliar o ganho energético, ou seja, a quantidade de energia liberada na queima completa da amostra de combustível.

Para determinar o poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, biochar e do bio-óleo utilizou-se um calorímetro IKA C5003 (Figura 14), que mede o PCS de amostras líquidas e sólidas. A validação está de acordo com as normas DIN 51900, ASTM 240 D, ISO 1928, BSI etc. Utilizou-se o procedimento descrito no manual do equipamento para a execução das análises de PCS. Os ensaios foram realizados em duplicatas.

Figura 14 - Calorímetro IKA C5003.



Fonte: Autoria própria.

Determinou-se o PCS utilizando-se uma massa da amostra de no máximo 0,5 g, a qual foi disposta em um cadinho de aço inox (Figura 15a). Em seguida, o cadinho com a amostra foi inserido em um vaso pressurizado, onde o equipamento injetou uma fração de oxigênio puro a 28 bar para realizar a combustão completa do material (Figura 15b).

Figura 15 - Componentes para a análise de PCS: (a) cadinhos de aço inox e (b) vaso pressurizado



(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

### 3.5.5. Análise térmica (TG/DTG)

O método termogravimétrico consiste em submeter a amostra a uma série de aquecimento, com uma taxa única de variação da temperatura, visando analisar seu comportamento mássico e a reatividade durante um determinado período.

O princípio básico da análise térmica é a medição instantânea de mudanças de massa como uma função da temperatura ou tempo em uma atmosfera controlada (Cai *et al.*, 2013). Através da análise térmica TG (Termogravimetria) consegue-se determinar as taxas de reação, conversões e coeficientes de taxa de reação.

As análises de decomposição térmica foram conduzidas primeiramente sobre o bagaço *in natura* e em seguida sobre o biochar com o intuito de encontrar uma relação entre o comportamento da temperatura e a degradação do material. Os testes foram realizados segundo as condições abaixo:

- Razão de aquecimento: 10 °C.min<sup>-1</sup>;
- Atmosfera: oxidante (ar sintético);
- Fluxo de ar sintético: 100 mL/min;
- Massa da amostra: aproximadamente 5 mg; e
- Faixa de temperatura: 100 a 600 °C.

O Analisador termogravimétrico SDT Q600TA encontra-se disponível no Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC3) da UNESP/FEG (Figura 16).

Figura 16 - Analisador termogravimétrico SDT Q600TA *instruments*.



Fonte: Autoria própria.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Neste tópico é apresentado a caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.

#### 4.1.1. Granulometria

Devido a características tais como formato e granulometria irregular, o BCA usado nos ensaios de pirólise lenta passou por uma operação de moagem e peneiramento, representados pelas Figuras 17a e 17b, respectivamente. Esse processo foi realizado a fim de obtermos uma amostra mais homogênea e uniforme possível.

Figura 17 – BCA (a) moído e (b) peneirado.



(a)

(b)

Fonte: Autoria própria.

A granulometria definida para o bagaço de cana-de-açúcar neste trabalho encontra-se em um intervalo entre 250-500  $\mu\text{m}$ , baseado no trabalho de Varma e Mondal (2017). A seleção do diâmetro da partícula do bagaço foi obtida utilizando-se 6 peneiras, sendo Mesh 60, 32, 20, 10 e 5. O material retido na peneira Mesh 60 foi o destinado aos ensaios de pirólise lenta.

#### 4.1.2. Composição, análise elementar, imediata e o poder calorífico

A Tabela 4 exibe a análise imediata, o poder calorífico e a composição lignocelulósica do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 4 - Análises imediata, poder calorífico e composição lignocelulósica do BCA.

| <b>Características</b>                   | <b>BCA</b>   |
|--|--------------|
| <b>Análise Imediata (%)</b>              |              |
| Umidade                                  | 9,81         |
| Material Volátil                         | 83,22        |
| Carbono Fixo                             | 14,70        |
| Cinzas                                   | 2,08         |
| <b>Poder calorífico superior (MJ/kg)</b> | <b>15,80</b> |
| <b>Composição Lignocelulósica (%)</b>    |              |
| Celulose                                 | 51,64        |
| Hemicelulose                             | 29,74        |
| Lignina                                  | 22,86        |
| Extrativos                               | 6,49         |

Fonte: Autoria própria.

A análise imediata é utilizada para explorar as propriedades de combustão e a qualidade do bagaço como biomassa.

Segundo Silva (2009) o bagaço de cana-de-açúcar apresenta em sua composição lignocelulósica três componentes principais: celulose (32-44%), hemicelulose (27-32%) e lignina (19-24%). Analisando a Tabela 5 é possível verificar um elevado teor de celulose (51,64%), todavia, os demais constituintes encontram-se dentro do intervalo proposto pela literatura. Acredita-se que a variação entre estes valores é devido ao local de cultivo e a safra da biomassa.

O teor de lignina encontrado na amostra encontra-se próximo ao obtido na literatura (SILVA, 2013). Elevada concentração de lignina implica em maior formação de teores sólidos (biochar) ao passo que celulose e hemicelulose implicam em maior quantidade da fração líquida (bio-óleo).

Sabe-se que tanto as propriedades físicas quanto químicas do BCA implicam diretamente nas propriedades finais do bio-óleo obtido. A Tabela 5 resume os recentes estudos do bagaço de cana-de-açúcar, assim como o presente estudo.

Tabela 5: Estudos recentes do bagaço de cana-de-açúcar encontrados na literatura.

| Características                       | Literatura   |                             |                   |                                  |              |
|---------------------------------------|--------------|-----------------------------|-------------------|----------------------------------|--------------|
|                                       | Varma (2017) | Y. Lee <i>et al.</i> (2013) | Cleuzilene (2013) | M.E. Doumer <i>et al.</i> (2015) | Nesse estudo |
| <b>Análise Imediata (%)</b>           |              |                             |                   |                                  |              |
| Umidade                               | 5,40         | 13,20                       | 8,00              | 6,30                             | 9,81         |
| Material Volátil                      | 80,20        | 71,00                       | 81,80             | 83,03                            | 83,22        |
| Carbono Fixo                          | 11,30        | 13,70                       | 14,50             | 12,97                            | 14,70        |
| Cinzas                                | 3,10         | 2,10                        | 3,70              | 4,00                             | 2,08         |
| <b>Poder calorífico (MJ/kg)</b>       |              |                             |                   |                                  |              |
| Superior                              | 18,00        | 17,02                       | 15,90             | 17,27                            | 15,8         |
| <b>Composição Lignocelulósica (%)</b> |              |                             |                   |                                  |              |
| Celulose                              | 47,60        | -                           | 50,00             | -                                | 51,64        |
| Hemicelulose                          | 39,00        | -                           | 25,00             | -                                | 29,74        |
| Lignina                               | 11,20        | -                           | 25,80             | -                                | 22,86        |
| Extrativos                            | 2,20         | -                           | -                 | -                                | 6,49         |

Fonte: autoria própria

O teor de umidade encontrado no bagaço de cana-de-açúcar analisado foi de 9,81%, próximo aos valores retratados na literatura. É interessante salientar que um elevado teor de água pode levar à geração de grande quantidade de extrato ácido com redução do PCS do bio-óleo. Além de tornar inacessível e dispendioso o processo pela demanda maior de energia e tempo aplicado na secagem do BCA (SILVA, 2013).

O teor de carbono fixo e o material volátil obtido neste trabalho foram de 14,7% e 83,22%, respectivamente, e apresentaram-se próximos aos encontrados na literatura.

Para o carbono fixo é interessante salientar que essa fração irá compor a parte sólida resultante da pirólise lenta do bagaço, sendo este derivado predominantemente da lignina, que favorece a formação de biochar.

Já o material volátil é importante no processo pirolítico devido sua participação no processo termoquímico na ignição e início da combustão, sendo que os voláteis gerados são provenientes na grande maioria da decomposição da hemicelulose e celulose, o qual compreende a fração de material não condensável e condensável, este último formará o bio-óleo. Desta maneira, um bagaço ou uma biomassa rica em celulose e hemicelulose poderia apresentar maior rendimento de bio-óleo.

O teor de cinzas obtido foi de 2,08%, próximo ao valor obtido na literatura (SILVA, 2013; DOUMER *et al.*, 2015). Para o presente trabalho é interessante que a biomassa apresente baixo teor de cinzas visto que alto teor pode provocar a perda de energia e a redução da taxa de conversão do processo. Além de favorecer a formação de incrustação, escória e corroer o interior do reator pirolítico.

O poder calorífico obtido para o BCA foi de 15,80 MJ/kg. Comparando-se o valor obtido com os apresentados na literatura (Tabela 5) observa-se o menor PCS. Esse resultado pode ser explicado pelo elevado teor de umidade encontrado na amostra em estudo que se apresenta superior aos demais.

#### 4.2. RENDIMENTOS DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE LENTA

A pirólise lenta, convencionalmente é usada para a produção de biochar, em baixa temperatura e curto tempo de residência da amostra. Não obstante, também se gera uma quantidade quase proporcional de bio-óleo e gás pirolítico (SOUZA, 2013). O rendimento obtido para as frações sólida, líquida e gasosa neste estudo são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Rendimentos dos produtos obtidos por meio da pirólise lenta.

| Temperatura<br>(°C) | Rendimento |          |     |
|---------------------|------------|----------|-----|
|                     | Biochar    | Bio-óleo | Gás |
| 300                 | 34%        | 52%      | 14% |
| 400                 | 22%        | 51%      | 27% |
| 500                 | 23%        | 51%      | 26% |

Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados é possível verificar que as frações dos produtos estão significativamente diferentes ao comparar com os valores encontrados por Bridgwater (2003), onde o biochar, bio-óleo e o gás pirolítico apresentam 30, 30 e 40%, respectivamente. É importante ressaltar que as características físico-químicas da biomassa analisada são um reflexo do solo e das condições climáticas ao qual elas estavam expostas.

Nota-se que independentemente da temperatura de operação, a produção de bio-óleo permanece constante, sendo o experimento com uma temperatura de 300 °C o maior rendimento. É interessante salientar que o rendimento necessita ser complementado por uma análise de poder calorífico para se sugerir qual processo seria mais vantajoso tanto econômico quanto energeticamente.

As características qualitativas do biochar (Figura 18a) quanto do bio-óleo (Figura 18b) obtidos após a pirólise lenta do BCA são apresentadas na Tabela 7 abaixo.

Figura 18 - Biochar e bio-óleo.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – características qualitativas dos produtos da pirólise

| Características qualitativas                                |   |
|---|---|
| Biochar   | Bio-óleo  |
| Coloração negra   | O bio-óleo obtido apresenta uma coloração marrom escura |
| Não apresenta cheiro  | Cheiro forte, observa-se a emissão de voláteis          |
| Fácil fragmentação, o qual provoca a formação de um pó fino | Apresenta uma parte densa e outra aquosa                |

Fonte: Autoria própria.

O pH apresenta a acidez ou alcalinidade de uma amostra. A Tabela 8 apresenta o pH do bio-óleo e do biochar obtido para as diferentes temperaturas de trabalho.

Tabela 8 – pH dos biocombustíveis.

| pH       | Temperaturas (°C) |     |     |
|----------|-------------------|-----|-----|
|          | 300               | 400 | 500 |
| Bio-óleo | 3,5               | 4,8 | 4,6 |
| Biochar  | 8,1               | 7,9 | 8,3 |

Fonte: Autoria própria.

. Dentre os ensaios realizados, o bio-óleo obtido apresentou uma natureza ácida devido ao baixo pH de 3,5 referente a temperatura de 300 °C.

A presença de ácidos orgânicos tais como o fórmico, ácidos carboxílicos, aldeídos e fenóis são responsáveis pela natureza ácida do bio-óleo (VARMA, 2017; MESA-PEREZ *et al.*, 2013). Devido ao baixo pH, o bio-óleo se torna altamente instável e corrosivo para aço maciço e alumínio, tornando-se necessário um tratamento do mesmo para diminuir sua acidez e selecionar os materiais mais adequados para seu armazenamento e transporte.

O pH do biochar demonstrou uma natureza básica alcalina devido a degradação e volatilização de grande parte da matéria orgânica durante a pirólise. Desta forma, incrementou-se o teor de cinzas, que apresenta óxidos alcalinos em sua composição.

#### 4.3. PODER CALORÍFICO SUPERIOR DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE LENTA

Neste tópico é apresentado o PCS do BCA e das frações sólidas (biochar) e líquidas (bio-óleo) resultantes do processo de pirólise lenta em diferentes temperaturas de operação (300, 400 e 500 °C).

##### 4.3.1. Poder calorífico superior do biochar

A Tabela 9 apresenta o PCS médio do biochar obtido para as diferentes temperaturas.

Tabela 9 - Poder calorífico superior do biochar proveniente da pirólise lenta

| Temperatura<br>(°C) | PCS (MJ/kg) |
|---------------------|-------------|
|                     | Média       |
| 300                 | 28,23       |
| 400                 | 27,00       |
| 500                 | 29,16       |

Fonte: Autoria própria.

Analisando a Tabela 9 acima é possível verificar que o PCS manteve valores próximos mesmo com a variação da temperatura.

Ao relacionarmos o rendimento obtido na Tabela 6 com o ganho energético, pode-se verificar que processo de pirólise que apresenta temperatura superiores tendem a diminuir a quantidade de fração sólida produzida, no entanto, elevadas temperaturas fornecem um biochar com maior PCS. Portanto, é necessário conhecer a planta e o processo como um todo para se tomar a melhor decisão, de forma a contemplar ambos os quesitos.

Considerando um PCS médio do biochar obtido equivalente a 28 MJ/kg, observa-se um aumento de quase 56% quando comparado com o BCA *in natura* (15,80 MJ/kg).

O PCS do biochar obtido encontra-se inferior do PCS de combustíveis sólidos como lodo (fibra) da ETE (17,90 MJ/kg), casca de pinus (18,38 MJ/kg), coque (22,86 MJ/kg) (FERREIRA *et al.*, 2014), coque verde do petróleo - CVP (35,59 MJ/kg) (CARVALHO; ASSIS, 2007) e madeira paricá (19,48 MJ/kg) (VIDAURRE, 2012).

Em virtude dos valores de PCS, o biochar do BCA obtido por pirólise lenta mostra potencial para ser usado como combustível devido a sua abundância nas usinas sucroenergéticas.

### 4.3.2. Poder calorífico superior do bio-óleo

As análises referentes ao PCS do bio-óleo foram realizadas em triplicatas considerando as diferentes temperaturas de processo (300, 400 e 500 °C).

Ensaio preliminares demonstraram uma falta de ignição do bio-óleo. Pode-se especular que é devido ao elevado teor de água.

Para a determinação do poder calorífico do bio-óleo foram realizadas misturas aproximadamente proporcionais entre o bio-óleo e etanol anidro. A mistura foi realizada com a finalidade de promover a queima de todos os componentes carbonosos do bio-óleo. Foram calculadas as frações mássicas de bio-óleo e etanol na mistura. O calorímetro registrou o PCS da mistura e através da Equação 1 determinou-se o PCS do bio-óleo. O PCS do etanol anidro foi previamente determinado experimentalmente.

$$PCS_{bio-óleo} = \frac{PCS_{mistura} - X_{etanol} PCS_{etanol}}{X_{bio-óleo}} \quad (1)$$

Analisando a Tabela 10 observa-se que o PCS do bio-óleo não muda em função da temperatura. Além disso, já que o rendimento de bio-óleo exibe valores semelhantes em todas as temperaturas, a obtenção de bio-óleo a 300°C mostra-se a mais favorável considerando o consumo de energia no processo.

Tabela 10- PCS do bio-óleo

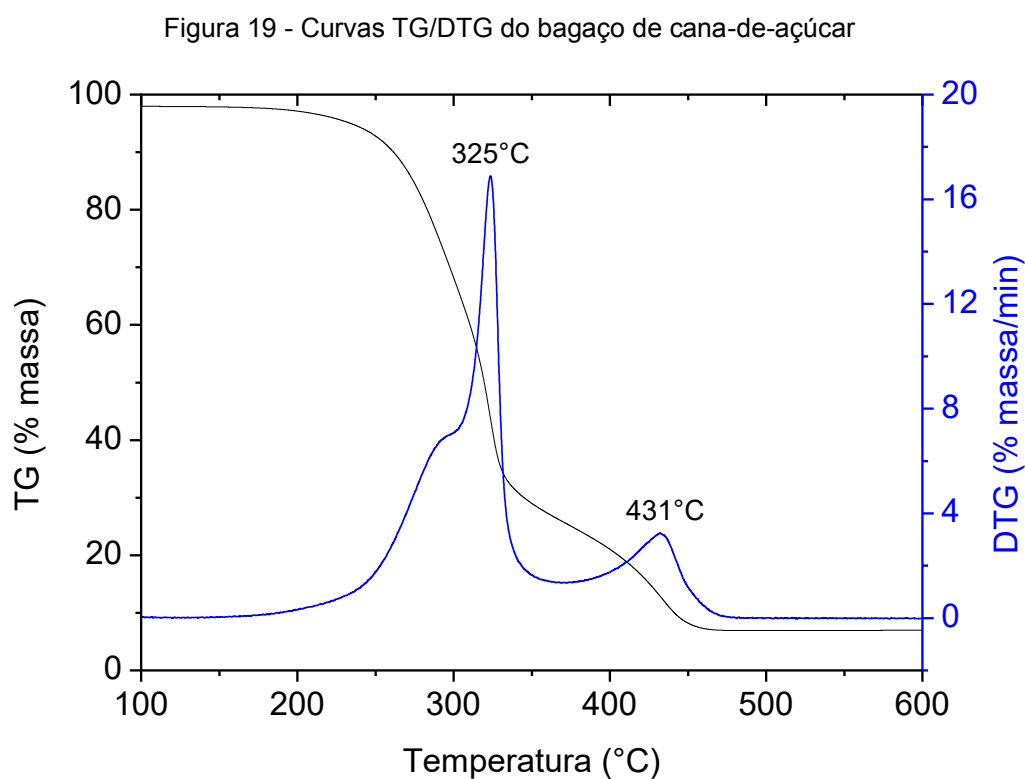
| Temperatura<br>(°C) | PCS (MJ/kg) |
|---------------------|-------------|
|                     | Média       |
| 300                 | 10,45       |
| 400                 | 10,64       |
| 500                 | 10,68       |

Fonte: Autoria própria.

#### 4.4. ANÁLISE TÉRMICA

Para o melhor aproveitamento da biomassa é necessário um estudo preliminar sobre o comportamento mássico e a reatividade durante o processo de decomposição. Isto posto, neste tópico, o comportamento térmico do BCA *in natura* assim como o biochar foram avaliados por meio da análise termogravimétrica (ATG).

O perfil das curvas TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera oxidante (ar sintético) para uma taxa de aquecimento de 10°C/min é apresentada na Figura 18.



Fonte: Autoria própria.

Na curva TG (curva preta), verifica-se uma elevada perda entre a faixa de temperatura de 230 a 460 °C referente à decomposição da matéria orgânica da biomassa, evidenciando 2 eventos significativos. O primeiro evento, em torno de 230 até 325 °C, encontra-se associado principalmente à decomposição da hemicelulose (hemicelulose + celulose), correspondente a aproximadamente 70% de perda mássica. O segundo evento, caracterizado pela decomposição da lignina, ocorre entre 325 e 450 °C.

Nota-se que é impossível afirmar com toda certeza que a degradação desses materiais lignocelulósicos ocorrem somente nestas faixas de temperatura, visto que neste tipo de processo temos a presença de reações complexas. Os parâmetros estabelecidos nos ensaios, a origem da biomassa e os fatores físico-químicos que interagem com a estrutura molecular dos elementos lignocelulósicos podem influenciar na variação das faixas de temperatura de decomposição como é apresentado por Souza (2013).

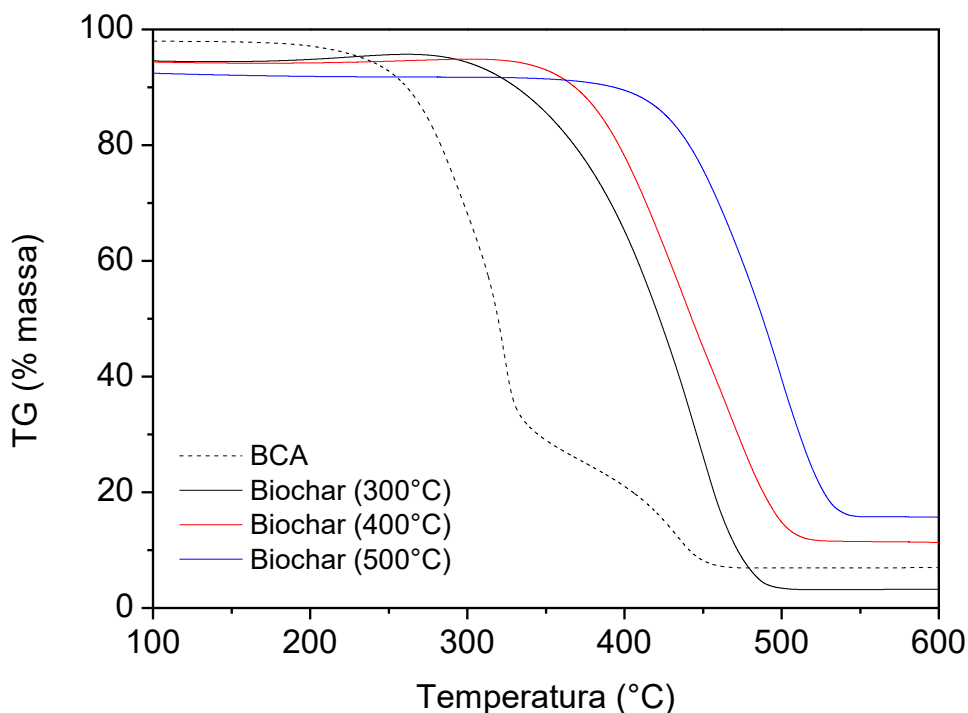
Na curva DTG (curva azul) é apresentado as regiões onde ocorreram reações exotérmicas e endotérmicas. Sabendo que a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina são reações exotérmicas, a curva analisada evidenciada pela presença de picos ascendentes, corresponde a degradação dos materiais orgânicos.

A curva DTG apresenta dois picos bem definidos (325 e 431 °C). O primeiro pico (325 °C), cujo acentuação é maior, refere-se às reações exotérmicas ocorridas devido a decomposição da maior parte do BCA (70%) pertinente a degradação da holocelulose. Verifica-se também a formação de um ombro a aproximadamente 275°C, referente a degradação da hemicelulose. Neste evento também ocorre à quebra de ligações glicosídicas dos polissacarídeos, concedendo espaço para uma grande emissão de voláteis, compostos por vapores orgânicos como CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (ISLAM *et al.*, 2010). Além dos vapores orgânicos, também se supõe que ocorre a formação de vapores condensáveis constituídos de ácido acético, metanol e acetona. Posteriormente, tem-se uma pequena elevação no gráfico (431 °C) correspondendo à quebra das ligações da lignina.

Torna-se evidente que as ligações da lignina, constituinte que fornece rigidez ao BCA e que compõe toda matéria orgânica, necessita de uma maior necessidade de energia para que suas ligações sejam quebradas e novos compostos sejam formados do que quando comparado a hemicelulose e a celulose.

O perfil da curva TG para o biochar em atmosfera oxidante (ar sintético) a uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> é apresentada na Figura 19. Destaca-se o perfil da curva do bagaço, em pontilhado, apenas com o intuito de se comparar os resultados.

Figura 20 - Curvas TG do biochar.



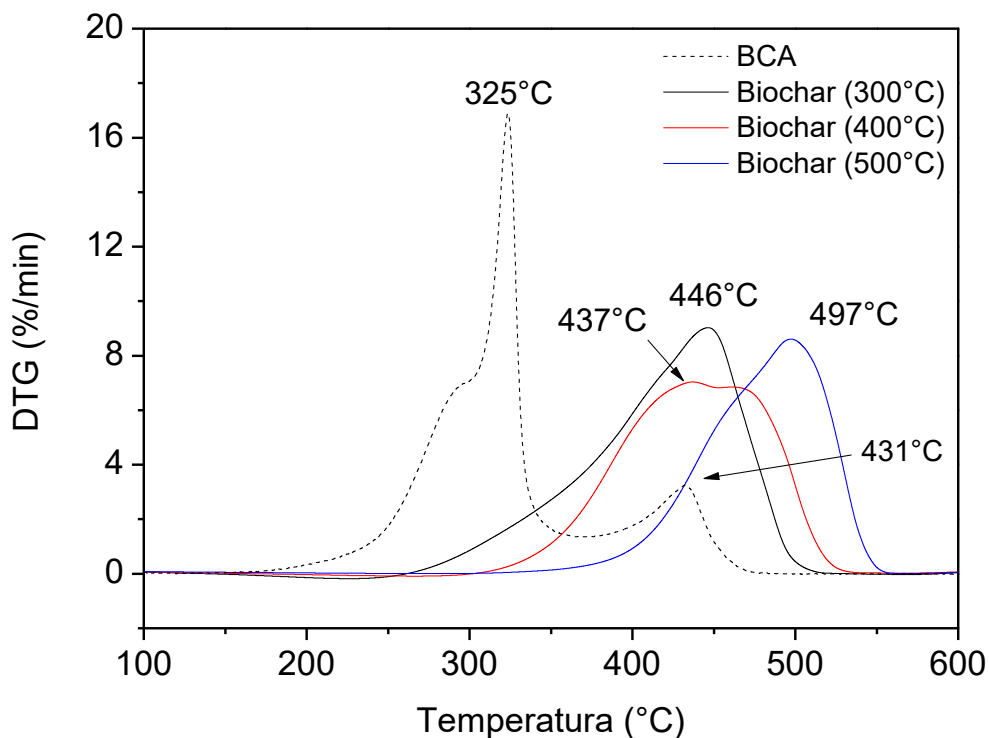
Fonte: Autoria própria.

Analisando a Figura 19 é possível verificar que a degradação do biochar (300, 400 e 500 °C) ocorrem a uma temperatura superior ao BCA. Isso ocorre, pois, a maior fração de hemicelulose já foi convertida em material volátil, restando uma baixa quantidade de celulose e grande parte da lignina, o qual necessita de maior quantidade de energia, refletida em uma maior temperatura, para quebrar as ligações exotérmicas e gerar novos compostos.

Ainda se tratando da curva TG, é possível verificar uma tendência crescente na perda de energia. Esse resultado já era esperado, uma vez que no processo a 300 °C (curva preta) nem todo material volátil – proveniente da hemicelulose e celulose - foi convertido, exceto para o caso do biochar a 500 °C (curva azul).

Através da curva DTG (Figura 20) é possível verificar que o BCA apresenta uma reatividade superior ao biochar, independentemente da temperatura de operação. Isso pode ser visualizado pelo pico elevado (325 °C) e também pelo estreitamento de sua curva, refletindo em um menor tempo de resposta.

Figura 21 - Curvas DTG do biochar.



Fonte: Autoria própria.

Outro fator relevante é que o biochar apresenta apenas um único pico, alargado, ao invés de dois picos bem definidos como é o caso do BCA (curva pontilhada). Acredita-se que após o processo de pirólise o biochar ainda permanece com pequenas frações de hemicelulose e celulose, aos quais somadas a lignina tornam essas curvas mais alargadas e que necessitam de elevada temperatura para liberarem energia. No entanto, temos uma exceção para o biochar (500 °C), visto que sua curva permanece constante até 431 °C, mesma temperatura ao qual ocorre a degradação da lignina para o BCA.

Por meio da análise termogravimétrica é possível verificar que a reatividade para o biochar em temperaturas diferentes são semelhantes. Posto isso, deve-se relacionar os resultados obtidos referente ao rendimento, poder calorífico e reatividade com a finalidade de se propor um processo de pirólise lenta que seja viável tanto econômico quanto qualitativamente.

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, ensaios de pirólise lenta do bagaço de cana-de-açúcar foram realizados em três temperaturas diferentes (300, 400 e 500 °C) para avaliar características energéticas do biochar e do bio-óleo. Os ensaios foram realizados em um reator de escala laboratorial, taxa de aquecimento constante, CO<sub>2</sub> como gás de arraste e partículas na faixa 250-500 µm.

Através dos experimentos é possível obter biocombustíveis com propriedades físico-químicas singulares. O bio-óleo obtido apresenta baixo poder calorífico com relação aos demais biocombustíveis e um pH ácido, necessitando futuros tratamentos antes de ser utilizado. O biochar apresentou um poder calorífico significativo quando comparado ao BCA e um pH elevado, apresentando um potencial uso na correção de solos. Pode-se dizer que a pirólise lenta a 300 °C apresentou resultados do que as demais quando se analisa rendimento, reatividade e poder calorífico dos biocombustíveis.

No Brasil milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar são produzidos. Atualmente, parte significativa deste resíduo são queimados. No país leis estão sendo criadas com o objetivo de evitar a queima deste resíduo após o ano de 2031 por parte das usinas sucroalcooleiras. Desta maneira, processos sustentáveis estão sendo analisados.

A pirólise lenta tem demonstrado um grande potencial como uma alternativa sustentável para o tratamento e gerenciamento deste tipo de resíduo. Acredita-se que o Brasil, como maior produtor mundial de BCA, tem uma grande responsabilidade em minimizar os impactos ambientais e se tornar referência para os demais países.

### 5.1. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de se complementar o estudo realizado neste trabalho, pode-se sugerir outras atividades, tais quais:

- Determinação dos grupos funcionais presentes no bio-óleo por meio de uma análise de espectrometria de absorção na região do vermelho (FTIR);
- Determinação e análise do pH do biochar obtido para as diferentes temperaturas com o intuito de utilizá-lo com neutralizador de solos ácidos, melhorando sua qualidade e, conseqüentemente, a produtividade da colheita;
- Aplicações potenciais do bio-óleo obtido; e
- Analisar a composição do gás pirolítico (fração gasosa).

## 6. REFERÊNCIAS

- ABBASI A. E.; YOZGATLILGIL, A. A study on the effects of catalysts on pyrolysis and combustion characteristics of Turkish lignite in oxy-fuel conditions. **Fuel**, v.115, p. 841-849, 2014.
- ALAGU, R. M.; GANAPATHY S., E.; NATARAJAN, R. Thermal and catalytic slow pyrolysis of Calophyllum inophyllum fruit shell. **Bioresource Technology**, 193 (2015) 463-468.
- ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**. 2008. xviii, 149 f. Dissertação (mestrado)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2008.
- AL-WABEL, M. I.; AL-OMRAN, A.; EL-NAGGAR, A. H.; NADEEM, M.; USMAN, A. R. A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from cocarpus wastes. **Bioresources Technology**, 131 (2013), pp. 374-379.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248**: agregados – determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.
- BIOCOMBUSTÍVEIS: 50 perguntas e respostas sobre este novo mercado. Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro: Petrobrás, 2007.
- Brasil. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil** / Agência Nacional de Energia Elétrica. – Brasília: ANEEL, 2002.153 p.: il.
- Brasil. Ministério de Minas e Energia. **Matriz Energética Nacional 2030** / Ministério de Minas e Energia; colaboração Empresa de Pesquisa Energética. – Brasília: MME: EPE, 2007 p. 257.:il.
- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, Suíça, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis fo biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, n. 3, p. 68-94, 2012.
- BRUNN, E. W.; HAUGGAARD-NIELSEN H.; IBRAHIM, N.; EGSGAARD, H.; AMBUS, P.; JENSEN, P. A. Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. **Biomass and Bioenergy**, 35 (2011), p. 1182-119.
- CAI, J., WU, W., LIU, R., HUBER, G. W. A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Green Chemistry** (2013), v. 15, p.1331-1340.

CARDOZO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Analytical pyrolysis of tobacco residue: Effect of temperature and inorganic additives. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 49-57, 2013.

CARLSON, T. R. *et al.* Aromatic production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass – Derived Feedstock. **Topics in Catalysis**. v. 52, n. 3, p. 241-252, 2009.

CARVALHO, R. L.; ASSIS, P. C. L. **Coque verde de petróleo**: uma visão geral sobre qualidade, produção no Brasil e exterior e suas aplicações. Rio de Janeiro: Petrobrás, 2007.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, segundo levantamento, agosto/2012 - Companhia Nacional de Abastecimento. – Brasília: CONAB 2012.

Companhia Nacional de Abastecimento. Geração Termoelétrica com a Queima do Bagaço de Cana-de-Açúcar no Brasil: análise do Desempenho da Safra 2009-2010. Cia Nac Abast 2011:160.

CORDEIRO A. Etanol para alimentar carros ou comida para alimentar gente? In: PLATAFORMA BNDES. **Impactos da indústria canavieira no Brasil**: poluição atmosférica ameaça a recursos hídricos, riscos para produção de alimentos, relações de trabalho atrasadas e proteção insuficiente à saúde de trabalhadores. [S.l.]: Instituto Brasileiro de Análises Sociais e Econômicas, 2008. Cap. 1, p. 9-22.

CORRÊA, N. V.; RAMON, D. **Análise de opções tecnológicas para projetos de cogeração no setor sucroalcooleiro**. 2002. 116p. Sustainable Energy Technology Assistance Program (Setap). Brasília, Distrito Federal. 2002. Disponível em: <[http://www.ie.ufrj.br/infosucro/biblioteca/bim\\_correaneto\\_opcoescogeraacao.pdf](http://www.ie.ufrj.br/infosucro/biblioteca/bim_correaneto_opcoescogeraacao.pdf)> . Acesso em 20 abr. 2010.

CORTEZ, A. B., *et al.* **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008.

DEMIRAL, L.; SENSOZ S.; Fixed-Bed Pyrolysis of Hazelnut (*Corylus Avellana* L.) Bagasse: Influence of Pyrolysis Parameters on Product Yields. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**. v.28, p. 1149-1158 (2006).

DEMIRBAS A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion & Management**, n. 42, p. 1357-1378, 2001.

DEMIRBAS, A. **Biorefineries: For Biomass Upgrading Facilities**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2009.

DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 2004; 72 (2): 243-8.

DEMIRBAS A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 220-229, 2008.

DEMIRBAS, A. Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 73, n. 1, p. 39-43, 2005.

Fao. FAO statistical pocketbook 2015 2015; 2015, [doi: 978-92-510880291].

FERNANDES, A. J. **Manual da cana-de-açúcar**. Piracicaba: Livrocere, 1984. 196 p.

FACCINI, C. S.; VECCHIA, I.D.; CARAMÃO, E. B.; LIMA, N.; ZINI, C. A. Caracterização de Bio-óleo obtido de Resíduo de Processo Kraft utilizando Cromatografia Gasosa Monodimensional e Bidimensional Abrangente com Detector de Espectrometria de Massa. **O papel** (São Paulo), v. 73, n. 4, p. 65-73, 2012.

FERREIRA, I. T. M.; SCHIRMER, W. N.; MACHADO, G. O.; GUERI, M. V. D. Estimativa do potencial energético de resíduos celulósicos de fabricação de papel através de análise imediata. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, p. 284-297, 2014.

GARCIA-PÉREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C.; 2002. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 65, 111-136.

GOLDEMBERG, J.; VILLANUEVA, L. D. Energia, meio ambiente e desenvolvimento. Edusp, 1998.

GOLDEMBERG, J. (2008). The Brazilian biofuels industry - Review. **Biotechnology for Biofuels**.

GONÇALVES, J. E. Caracterização química e energética de bagaço de cana-de-açúcar produzidos com rejeitos de resíduos sólidos humanos e madeira *Eucalyptus grandis*. Botucatu, 2006.

GUEDES, C. L. B. *et al.* Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HUBER G. W.; IBORRA S. C. A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalyst, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais; Balanço energético nacional 2010. Empresa de Pesquisa Energética - Rio de Janeiro: EPE 2010, Ano-base 2009. Disponível em: <<https://seriesestatisticas.ibge.gov.br/series.aspx?vcodigo=IU66&t=consumo-energia-capita-consumo-final-energia>> Acesso em 28 maio 2018.

IBGE. Levantamento sistemático da produção agrícola. Rio de Janeiro, abr. 2013. Disponível em: [http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa\\_201303.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201303.pdf). Acesso em: 7 de maio de 2013.

Impacto Ambiental da Cana-de-Açúcar. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA**. Disponível em: <<http://www.cana.cnpm.embrapa.br/agroeco.html>> Acesso em jan. 2012.

ISLAM, M. R.; PARVEEN, M.; HANIU, H. Thermochemical conversion of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. **Bioresource Technology**, 101, 4162 – 4168, 2010.

KLASS D. L. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. **Academic Press**, 1998.

KLEE, M.; GELLERSTEDT, G. Influence of inorganic species on the formation of polysaccharide and lignin degradation products in the analytical pyrolysis of pulps. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 35, n. 1, p. 15-41, 1995.

KLEMM D.; SCHMAUDER H. P.; HEIZE T. **Biopolymers Online**, 2005, 275-287.

LIMA, S. R.; OLIVEIRA, G. S.; MORAIS, S. A. L. Estudo dos constituintes macromoleculares, extrativos voláteis e compostos fenólicos da madeira de candeia – *Maquinia polymorpha* (Less.) DC. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 2, p. 145-155, 2007.

LIMA, C. J. M. Análise de propriedades térmicas de briquetes de bagaço de cana-de-açúcar. 2018. 43 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2018.

LIU C.; WANG H.; KARIM A.M.; SUN J.; WANG Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass, **Chemical Society Review**. 43 (2014) ASAP.

MAIA, C. M. B. F. Produção de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa, 2011.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**. Reviews Issue. v. 83, n. 1, p. 47-54, 2002a.

MESA J. M.; ROCHA J. D.; OLIVARES E.; BARBOZA L. A.; BROSSARD L. E.; BROSSARD J. L. E. Pirólise Rápida Em Leito Fluidizado: Uma Opção Para Transformar Biomassa Em Energia Limpa. **Revista Analytica**. n.4, p.32-36, 2003.

MESA, J. M.; ROCHA, J. D.; BARBOZA, L. A.; PENEDO, M.; LUENGO, C. A.; CASCAROSA, E. Fast oxidative pyrolysis of sugar cane straw in a fluidized bed reactor. **Applied Thermal Engineering** 56 (2013) 167-175.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006.

ONAY, O.; KOCKAR, O. M. S. Fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renew Energy*, 28 (2003), pp. 2417-2433.

PAOLIELLO J. M. M. Aspectos Ambientais e potencial Energético no Aproveitamento de Resíduos da Indústria Sucroalcooleira. Bauru, 2006. p. 180. **Dissertação** (Mestre em Engenharia) – Faculdade de Engenharia, Campus de Bauru, Universidade Estadual Paulista.

PATTIYA, A.; TITILLOYE, J. O.; BRIDGWATER, A. V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, n. 1, p. 72-79, 2008.

Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica - PROINFA. Ministério de Minas e Energia – MME. Guia de Habilitação Biomassa. 2014.

ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M.; CORTEZ, L. A. B. Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa. **Curso “Engenharia na Indústria de Açúcar e Alcool”**, UNIFEI, Itajubá, 2004.

SAIDUR R.; ABDELAZIZ E. A.; DEMIRBAS A.; HOSSAIN M. S.; MEKHILEF S. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elseviers**, v. 15, p. 2262-2289, 2011.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; RESENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v.35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, M. L.; LIMA, O. J.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. **Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica**. Química Nova. vol. 34, n. 3. São Paulo, 2011.

SILVA, C. V. **Caracterização do bio-óleo produzido por pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Química – Programa de Pós-Graduação em Química na área de Físico-química de macromoléculas e colóides) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

SILVA, G.; Nakamura N. M.; Iha K. Estudo cinético da decomposição térmica do pentaeretriol-tetranitrado (PENT). **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n.8, p. 2060-2064, 2008.

SILVA, T. T. de A. Qualidade de sementes de sorgo (*Sorghum bicolor L.*) durante a maturação, secagem e armazenamento, 2014.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 2, p. 27-32, 2007.

SMETS, K.; ROUKAERTS, A.; CZECH, J.; REGGERS, G.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Slow catalytic pyrolysis of rapessed cake: Product yield and characterization of the pyrolysis liquid. **Biomass and Bioenergy**, v. 57, p. 180-190.

SOARES, L. C. S. R. **Destoxificação biológica do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar para utilização em processos fermentativos**. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na área de Microbiologia Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

SOUZA, A. F. R. C. **Estudo da viabilidade da produção de bio-óleo a partir do processo de pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia de Energia. Universidade de Brasília.

STEFANIDIS, S. D.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, E. F.; MICHAILOF, C. M.; PILAVACHI, P. A.; LAPPAS, A. A. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin, 105 (2014) 143-150.

STEVENSON, G. C. **Genetics and Breeding of Sugarcane**. Longmans, London. p. 284, 1965.

SUN, D.; YU, L.; XU, G. E.; JUN, M.; WENFU, C. Biochar as a novel niche for culturing microbial communities in composting. *Waste Management*, In Press Corrected Proof. Available online 13 May 2016.

TAARNING, E.; OSMUNDSEN, C. M.; YANG, X; VOSS, B.; ANDERSEN, S. I.; CHRISTENSEN, C. H. Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals, *Energy Environmental Science*. 4 (2011) 793-804.

União da Indústria de cana-de-açúcar – ÚNICA – **Área Plantada com cana-de-açúcar, 2011 - 2016**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>> Acesso em maio 2018.

União da Indústria de cana-de-açúcar – ÚNICA – **Bioeletricidade**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>> Acesso em nov. 2012.

VARMA, A. K.; MONDAL, P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products, *Industrial Crops and Products* 95 (2017) 704-717.

VIDAURRE, G. B.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; SANTOS, R. C.; VALLE, M. L. A. Propriedade energéticas da madeira e do carvão de paricá (*Schizolobium amazonicum*). *Revista Árvore*, Viçosa – MG, v. 36, n. 2, p. 365 – 371, 2012.

XIAO, R.; YANG, W. Renewable and sustainable energy reviews: influence of temperature on organic structure of biomass pyrolysis products. *Renewable Energy*. v. 50, p. 136-141, 2013.

YANG, F. *et al.* Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 3424-3429, 2011.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, G. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, p.1781-1788, 2007.

YILDIZ, G.; PRONK, M.; DJOKIC, M.; VAN GEEM, K. M.; RONSSE, F.; VAN DUREN, R.; *et al.*, Validation of a new set-up for continuous catalytic fast pyrolysis of biomass coupled with vapour phase upgrading. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 103 p. 343-351, 2013.

ZHANG, L.; LIU, R.; MEI, Y. Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review, *Renew. Sustainable. Energy Review*. 24 (2013) 66-72.