



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS E
BIOTECNOLOGIA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO CATALISADOR DE Ni/MCM-41 NO PROCESSO
DE PIRÓLISE RÁPIDA ANALÍTICA (Py-GC/MS) DO BAGAÇO DE SISAL**

Tácia Thaisa de Lima Silva

CUITÉ-PB
Julho de 2016



Universidade Federal
de Campina Grande



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS NATURAIS E BIOTECNOLOGIA

MCNBiotec



CAPES



LabTam
LABORATÓRIO DE
Tecnologia Ambiental
UFRN

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO CATALISADOR DE Ni/MCM-41 NO PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA ANALÍTICA (Py-GC/MS) DO BAGAÇO DE SISAL

Tácia Thaisa de Lima Silva

Cuité-PB
julho de 2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

S586a Silva, Tácia Thaisa de Lima.

Análise da influência do catalisador de Ni/MCM – 41 no processo de pirólise rápida analítica (Py-GC/MS) do bagaço de sisal. / Tácia Thaisa de Lima Silva. – Cuité: CES, 2016.

104 fl.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2016.

Orientadora: Joana Maria de Farias Barros.

1. Sisal. 2. MCM - 41. 3. Pirólise. I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 633.526.2

Tácia Thaisa de Lima Silva

Análise da influência do catalisador de Ni/MCM-41 no processo de pirólise rápida analítica (PY-GC/MS) do bagaço de sisal

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de pós-Graduação em Ciências Naturais e Biotecnologia da Universidade Federal de Campina Grande do Centro de Educação e Saúde *campus* Cuité, como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciências Naturais e Biotecnologia.

Professora Orientadora: Dra. Joana Maria de Farias Barros

Cuité-PB
julho de 2016

“ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO CATALISADOR DE Ni/MCM-41 NO PROCESSO
DE PIRÓLISE RÁPIDA ANALÍTICA (Py-GC/MS) DO BAGAÇO DE SISAL”

TÁCIA THAISA DE LIMA SILVA

Dissertação Aprovada em 22/07/2016 pela Banca Examinadora constituída dos
seguintes membros:

Dra. Joana Maria de Farias Barros

Orientador
UABQ/CES/UFCG

Dra. Ana Regina nascimento Campos

Examinador Interno
UABQ/CES/UFCG

Dra. Renata Martins Braga

Examinador Externo
Escola agrícola de Jundiaí/EAJ/UFRN

RESUMO

A pirólise de biomassa utiliza rejeitos orgânicos por conversão termoquímica produzindo compostos oxigenados de menor peso molecular, visando principalmente à produção de energia. O teor dos componentes lignocelulósicos (celulose, hemicelulose, lignina) além da umidade e cinzas é o que confere os produtos finais do processo, sendo eles o bio-óleo, carvão e gás. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do catalisador Ni/MCM-41 no processo de pirólise rápida do bagaço de sisal (*Agave sisalana*). A biomassa foi caracterizada segundo sua composição lignocelulósica, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho e por fim foi realizado o estudo cinético para avaliar a energia de ativação aparente da decomposição térmica dos componentes lignocelulósicos do bagaço do sisal. O catalisador foi sintetizado e caracterizado por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e análise termogravimétrica e por fim foram realizadas as pirólises num micro pirolisador da CDS 5200 HP-R da CDS Analytical, em uma faixa de temperatura 500°C. Foram analisados 31 picos no cromatograma produzido pelo processo pirolítico do bagaço de sisal. Pela análise das influências dos resultados da pirólise rápida, com a catalítica contendo apenas o MCM-41 e outra com Ni/MCM-41. Os resultados da caracterização do bagaço de sisal mostraram que esta biomassa tem um alto teor de celulose, O uso do catalisador de Ni/MCM-41 não favoreceu significativamente a redução dos compostos oxigenados. Além disso, o bagaço de sisal como rejeito orgânico pode ser aproveitado por meio de processos termoquímicos gerando novos produtos e reduzindo os impactos ambientais causados pelo seu acúmulo.

Palavras chave: Biomassa, Sisal, Pirólise, MCM-41, Níquel.

ABSTRACT

The pyrolysis of biomass use organic waste thermochemical conversion of oxygenates to produce lower molecular weight, aiming at the production of energy. The content of the lignocellulosic components (cellulose, hemicellulose, lignin) in addition to the moisture and ash is what gives the end products of the process, namely bio-oil, coal and gas. This study aimed to evaluate the influence of Ni / MCM-41 catalyst in the fast pyrolysis process sisal bagasse (*Agave sisalana*). Biomass was characterized according to their lignocellulosic composition, thermal analysis, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and finally was performed kinetic study to evaluate the apparent activation energy of thermal decomposition of lignocellulosic components sisal bagasse. The catalyst was synthesized and characterized by X-ray diffraction, spectroscopy in the infrared region and thermogravimetric analysis were performed and finally the pyrolysis in a micro pyrolyser CDS HP 5200-R CDS Analytical, in a temperature range of 500 ° C. They analyzed 31 peaks in the chromatogram produced by the pyrolytic process sisal bagasse. The analysis of the influences of the results of fast pyrolysis with the catalyst only containing MCM-41 and another Ni / MCM-41. The results of the characterization of sisal pulp showed that biomass has a high cellulose content, the use of the catalyst Ni / MCM-41 did not significantly favors the reduction of oxygenated compounds. Furthermore, sisal pulp as organic waste can be passed through thermochemical processes generate new products, and reducing the environmental impact caused by its accumulation.

Key words: *Biomass, Sisal, Pyrolysis, MCM-41, Nickel.*

*“Eu sou um universo de átomos, e ainda
assim, um átomo no universo.”*

Richard P.Feynman.

Dedico este trabalho ao meu pai, que com suas mãos calejadas de puxador de agave, criou sua família e me deu a oportunidade de fazer ciência daquilo que foi nosso sustento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus autor da minha vida, pela obtenção do título de mestre que me concedeu através da obediência ao serviço em amor ao seu nome.

A professora Joana Barros, exemplo de humildade, por sua disposição e orientação.

A professora Renata Martins Braga, que me proporcionou os meios de desenvolver esta pesquisa.

A professora Ana Regina, pela contribuição para a melhoria deste trabalho.

A professora Danielly Albuquerque, por sempre dispor do seu laboratório para o uso do moinho de facas.

Ao professor Juliano Rufino, por me auxiliar em processos da pesquisa.

A professora Magnólia campos, coordenadora do Programa, por todo seu apoio e contribuição.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais e biotecnologia pela colaboração na formação da área.

A Taty, Janiel e Paula secretários do Programa, obrigada por toda a ajuda.

A Andrey, pelo seu auxílio e paciência no processo de execução das pirólises.

Aos técnicos dos laboratórios, que fizeram as análises para complemento da pesquisa.

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte, especialmente ao Laboratório de Tecnologia Ambiental.

Aos meus pais, a minha eterna gratidão por todo esforço e dedicação que tiveram por mim.

Ao meu namorado Érick, por seu amor e auxílio.

Aos meus familiares...

Aos meus amigos, Sara, Marília, Maria Lúcia, Danilo, Pablo e todos que fazem parte da minha segunda família em Cristo.

A Ana Paula, se não fosse por nosso esforço não chegaríamos até aqui.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fontes de biomassa.....	7
Figura 2: Principais constituintes da biomassa lignocelulósica.....	8
Figura 3: Macromolécula de celulose: formadas por unidades de D-glicopirranose, unidas por ligações glicosídicas.....	9
Figura 4: Estruturas que compõem as unidades de hemicelulose.....	10
Figura 5: Estrutura da lignina e dos seus principais constituintes.....	11
Figura 6: <i>Agave sisalana Perrine</i>	13
Figura 7: Diagrama esquemático dos processos de conversão da biomassa....	14
Figura 8: Rotas de conversão da biomassa, produtos e aplicações.....	16
Figura 9: pirolisador de microforno equipado com cromatógrafo a gás (CG) acoplado ao espectrômetro de massas.....	17
Figura 10: Processo de pirólise rápida aplicada empregando um reator de leito fluidizado.....	23
Figura 11: Imagens das famílias MCM-41 MCM-48 e MCM-50 respectivamente.....	25
Figura 12: Estrutura do MCM-41.....	26
Figura 13: Mecanismo de formação do MCM-41.....	26
Figura 14: Reações que ocorrem durante a pirólise catalítica de biomassa.....	29
Figura 15: Diagrama esquemático do sistema de calcinação da amostra, onde: 1 e 2- cilindros de N ₂ e ar sintético, 3- válvula de seleção de gases, 4- adsorvente para retenção de umidade, 5- válvula de ajuste de vazão, 6- forno e 7- amostra.....	41
Figura 16: Esquema da síntese da peneira molecular do tipo MCM-41.....	42

Figura 17: (a) pirolisador 5200 HP-R da CDS Analytical e (b) Cromatógrafo GC-MS QP2010 da Shimadzu.....	45
Figura 18: micrografia do bagaço de sisal.....	49
Figura 19: Espectros de infravermelho do bagaço de sisal.....	50
Figura 20: Curvas TG e DTG do bagaço do sisal a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	51
Figura 21: Curva de conversão versus energia aparente de ativação.....	52
Figura 22: Difratoograma de raio-X da amostra MCM-41 calcinada a 500°C	54
Figura 23: Espectros de infravermelho da amostra MCM-41: (a) amostra não calcinada e (b) amostra calcinada.....	55
Figura 24: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) do MCM-41 não calcinado.....	56
Figura 25: Cromatograma dos produtos da pirólise do bagaço de sisal.....	63
Figura 26: Percentual das principais classes de compostos identificados no cromatograma do bagaço de sisal.....	64
Figura 27: Cromatograma da pirólise catalítica com MCM-41 do bagaço de sisal.....	70
Figura 28: Cromatograma da pirólise catalítica com Ni/MCM-41 do bagaço de sisal.....	71
Figura 29: Percentual das principais classes de compostos identificados no cromatograma das pirólises do bagaço de sisal.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Métodos de pirólise, variantes e produtos obtidos.....	18
Tabela 2: Principais produtos químicos a partir da pirólise de biomassa lignocelulósica.....	20
Tabela 3: Faixas de temperaturas da decomposição dos componentes dos materiais lignocelulósicos.....	22
Tabela 4: Classificação dos poros segundo a IUPAC.....	24
Tabela 5: Caracterização das biomassas.....	47
Tabela 6: faixa de decomposição e percentual de perda de massa.....	52
Tabela 7: Composição química das cinzas do bagaço de sisal.....	53
Tabela 8: faixa de decomposição e percentual de perda de massa.....	56
Tabela 9: Principais produtos da pirólise do bagaço de sisal a 500°C.....	57
Tabela 10: Comparação dos produtos obtidos das pirólises catalíticas com o uso do MCM-41 e do Ni/MCM-41.....	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS	4
1.1.1	Objetivo Geral	4
1.1.2	Objetivos Específicos	4
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1	Biomassa	6
2.1.1	Celulose	8
2.1.2	Hemicelulose	9
2.1.3	Lignina	10
2.1.4	Cinzas e Extrativos	11
2.2	Biomassa em estudo	12
2.2.1	Sisal (Agave sisalana Perrine)	12
2.3	Processos de conversão da biomassa	14
2.4	Pirólise	16
2.4.1	Pirólise rápida	21
2.5	Materiais porosos	24
2.5.1	Materiais Mesoporosos	25
2.5.2	Fontes de Sílica	27
2.6	Pirólise Rápida Catalítica	28
2.7	Estudo cinético da pirólise de biomassa	30
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	33
3.1	Preparação da amostra	33
3.2	Caracterização do bagaço de sisal	34
3.2.1	Glanulometria	34
3.2.2	Análise imediata	34
3.2.3	Determinação do teor de umidade	34
3.2.4	Determinação do teor de cinzas	35
3.2.5	Determinação do teor de voláteis	35
3.2.6	Determinação do teor de carbono fixo	35
3.2.7	Teor de extrativos	36
3.3	Determinação da composição lignocelulósica	36
3.3.1	Teor de holocelulose	36
3.3.2	Teor celulose e determinação de hemicelulose	37

3.3.3	Teor de lignina.....	38
3.3.4	Microscopia de varredura eletrônica.....	38
3.3.5	Espectroscopia na região do infravermelho.....	39
3.3.6	Análise termogravimétrica.....	39
3.3.7	Estudo cinético da decomposição do bagaço de sisal.....	39
3.3.8	Teor de metais nas cinzas.....	40
3.4	Síntese da peneira molecular do tipo MCM-41.....	40
3.4.1	Calcinação dos catalisadores.....	41
3.5	Caracterização do catalisador.....	43
3.5.1	Difração de raio-X.....	43
3.5.2	Espectroscopia na região do infravermelho.....	43
3.5.3	Análise termogravimétrica.....	43
3.6	Pirólise da biomassa.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1	Caracterização da biomassa.....	47
4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da biomassa.....	49
4.3	Espectroscopia de infravermelho.....	51
4.4	Análise Térmica da biomassa de sisal.....	52
4.5	Estudo Cinético do bagaço de sisal.....	53
4.6	Análise das Cinzas do Bagaço de Sisal.....	54
4.7	Caracterização do material mesoporoso.....	55
4.7.1	Difração de Raios X.....	55
4.7.2	Espectroscopia na região do infravermelho.....	56
4.7.3	Análise térmica do MCM-41.....	57
4.8	Pirólise rápida do bagaço de sisal.....	58
4.9	Pirólise catalítica do bagaço de sisal.....	66
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	75
	REFERÊNCIAS.....	73

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO

O grande consumo de energia decorrente do crescimento econômico e da melhoria na qualidade de vida da sociedade acarreta um preocupante esgotamento a nível mundial, dos recursos energéticos. Todavia, em consequência desse problema, o uso das fontes de energias renováveis nos dias atuais, vem crescendo consideravelmente em todo o mundo, principalmente nos países desenvolvidos. Dentre as fontes naturais de energia destaca-se a produção e utilização energética da biomassa lignocelulósica, que se tornou objeto de interesse da indústria de combustíveis, após a comercialização do bio-etanol produzido a partir da cana-de-açúcar (FRENCH e CZERNIK 2010, p.25).

A principal finalidade da conversão da biomassa é transformá-la em um produto de alta eficiência energética e economicamente viável, que possa ser utilizada para a substituição de fontes de energias não renováveis. Dentre os processos de conversão termoquímico, há atualmente um grande interesse por países da Europa, que investem cerca de 12 milhões de dólares por ano na tecnologia de pirólise de biomassa (BRAGA, 2012, p.4), para a produção eficiente de produtos energéticos. Já o Brasil, que tem uma produção agrícola mais acentuada e começa a ver a pirólise de biomassa como uma alternativa para gerar produtos energéticos de baixo valor econômico, porém com um alto índice de produção, podendo ter aplicação desde o setor doméstico, até o industrial.

De modo geral, a biomassa vegetal é composta por uma mistura complexa de polímeros naturais, formada em sua maioria por celulose, hemicelulose, lignina e pequenas quantidades de materiais existentes na parede celular dos vegetais (SANTOS, 2011, p.9). Toda sua matéria vegetal é proveniente da fotossíntese que converte a energia solar em energia química. Dessa forma, quando aplica-se sobre a biomassa algum processo de transformação termoquímico onde as ligações entre carbono, hidrogênio e oxigênio são quebradas e sua energia química é liberada, esta, pode ser transformada em produtos químicos aplicados na indústria energética, petroquímica, siderúrgica entre outras.

A pirólise é um processo de conversão termoquímica que pode ocorrer na ausência total ou parcial de oxigênio (BU, et al. 2012 p. 274), onde utiliza-se biomassa ou outros tipos de rejeitos orgânicos para a obtenção de produtos na forma de frações sólidas, líquidas e gasosas de menor peso molecular, possibilitando o fornecimento de matéria prima para diversos segmentos industriais com baixo valor econômico. Existem dois tipos de pirólise que classificam a pesquisa neste campo: a pirólise analítica que tem por finalidade a caracterização completa da amostra original, e a pirólise aplicada que objetiva-se em gerar produtos para um fim específico (IRWIN, 1982, p.578).

O processo de pirólise rápida usa a queima de qualquer biomassa, com altas taxas de aquecimento, temperatura controlada por volta de 500°C, tempo de residência curto em aproximadamente 1,5 segundos e atmosfera tipo N₂ ou He. Estes parâmetros são essenciais para a obtenção principalmente de produtos aplicados a indústria química. Durante o processo, parte da biomassa é reduzida em carbono e a outra parte é oxidada produzindo variados compostos de diferentes classes orgânicas (BRIDGWATER 2012, p.68).

Diversos fatores contribuem para o processo de pirólise, sendo importante conhecer a qualidade da biomassa em estudo, no que se trata ao seu tamanho, forma, características térmicas e físico-químicas. Todavia, uso de catalisadores vem sendo aplicado nas pesquisas atuais a fim de se otimizar os resultados da pirólise. A sua finalidade está associada ao favorecimento da degradação dos compostos lignocelulósicos presentes na biomassa, por reações de craqueamento.

A pirólise catalítica é um processo que geralmente ocorre em duas etapas, primeiramente a decomposição térmica da biomassa produzindo vapores e posteriormente as reações secundárias desses vapores sobre o catalisador (MULLEN et al. 2011, p.5445). Diversos catalisadores como as zeólitas, e os materiais mesoporosos são utilizados para esta finalidade, como é o caso do MCM-41, que é aplicado ao processo de pirólise para converter os compostos oxigenados formados em produtos de interesse industrial.

Por conseguinte, o estudo da catálise inserida no processo de pirólise de biomassa, proporciona a otimização dos seus resultados finais, induzindo a formação de bioprodutos desejáveis. Segundo Jekins (1998, p.18), este tipo de pesquisa apresenta uma grande vantagem econômica, pois além de possuírem uma vasta quantidade de constituintes orgânicos, as fontes de biomassa podem ser resíduos agrícolas que estão disponíveis em grande quantidade no meio ambiente e que geralmente são descartadas sem reutilização. O Programa das Nações Unidas para o Ambiente (UNEP 2013, p.2), afirma que utilizar biomassa como fonte de energia ou de materiais é um trabalho vantajoso, devido esta ser considerada uma fonte limpa e sustentável. Já Ferreira, (2014, p.18), mostra que a utilização de biomassa lignocelulósica vem sendo apontada como uma alternativa totalmente viável, no que relaciona-se a sua transformação como bioproducto pelo seu alto valor energético. Por fim, Shafizadeh (1981, p.283) afirma que, uma relação analítica entre pirólise e biomassa, fornece o conhecimento básico que é necessário para o desenvolvimento de novos materiais.

Assim, com base nas informações supracitadas, este trabalho tem a finalidade de realizar a pirólise rápida analítica do bagaço do sisal *Agave sisalana*, encontrado na região do curimataú paraibano e avaliar a influência do catalisador Ni/MCM-41 no processo de pirólise catalítica da biomassa.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência do catalisador Ni/MCM-41 no processo de pirólise rápida analítica do bagaço de sisal (*Agave sisalana*).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a biomassa quanto à análise imediata, análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho e microscopia de varredura eletrônica;
- Realizar a pirólise rápida do bagaço de sisal por análise de cromatografia gasosa;
- Sintetizar MCM-41 e realizar a impregnação com níquel 5%;
- Realizar a pirólise catalítica da biomassa;
- Desenvolver o modelo cinético para a análise da energia de ativação aparente pelo método de Flynnwall.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

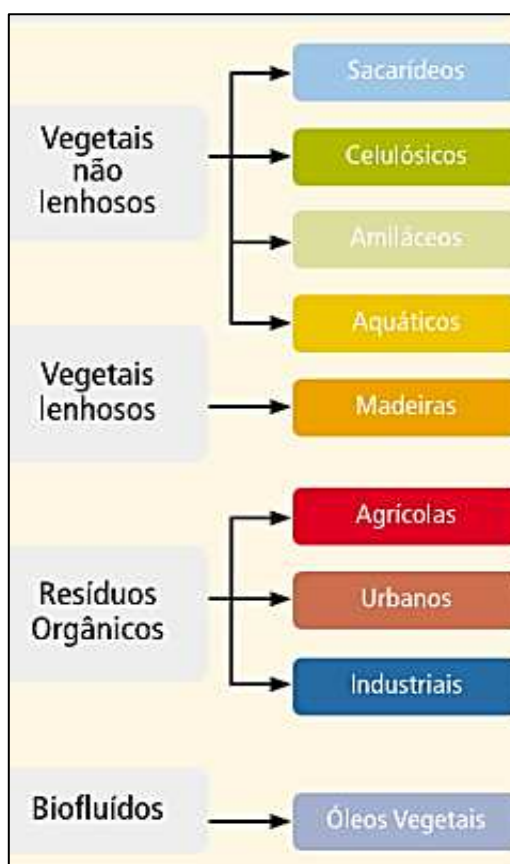
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biomassa

Segundo o United Nations Environmental Programme da Divisão de Tecnologia, Indústria e Economia do Centro de Tecnologia Ambiental Internacional, a produção anual de biomassa no mundo é estimada em 100 bilhões de toneladas, (UNEP 2013, p.1), sendo que no Brasil estima-se uma produção de 200 milhões de toneladas de resíduos de biomassa agroindustrial anualmente (Cortez et al. 2008, p.19).

Desde 1975 o termo biomassa vem sendo usado para caracterizar os materiais de origem natural que são capazes de gerar diferentes tipos de fontes energéticas (SANTOS 2011, p.9). Todavia, o termo biomassa pode ser definido como todo material orgânico de origem vegetal ou animal proveniente de resíduos urbanos, agrícolas ou florestais, que pode ser utilizada para a produção de energia ou de materiais.

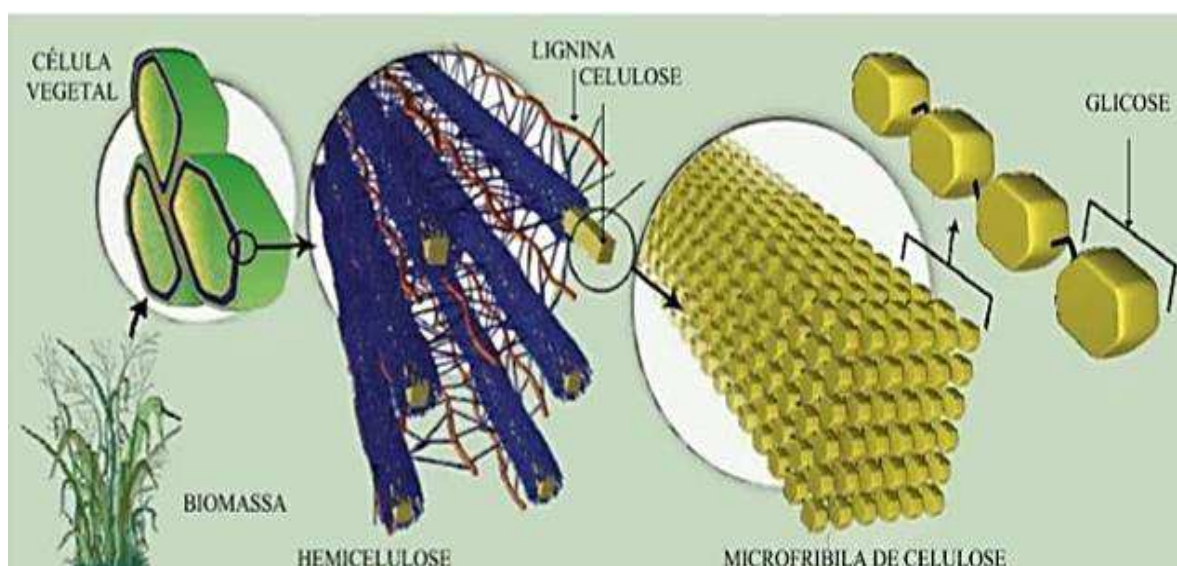
A biomassa é classificada de acordo com a sua origem como ilustra a Figura 1, podendo ser obtida de vegetais não lenhosos, de vegetais lenhosos e também de resíduos orgânicos, nos quais abrange os resíduos agrícolas (palhas, cascas de frutos, cereais, bagaços, resíduos das podas e rejeitos madeireiros), urbanos (derivados do setor domiciliar e comercial), industriais e, além disso, pode-se obtê-la através dos biofluidos, como os óleos vegetais da mamona e da soja.

FIGURA 1: Fontes de biomassa

FONTE: BRASIL, BEN (2003, p.87).

A biomassa lignocelulósica vegetal é composta de uma fibra celulósica formada por substâncias de alto peso molecular, unidas por polissacarídeos, seus constituintes majoritários, e por substâncias de menor peso molecular como os extrativos orgânicos e os minerais inorgânicos (SANTOS 2012 p.1004). Os principais componentes desta biomassa são: celulose com um percentual variando de 40 a 60%; hemicelulose entre 20 a 40% e lignina com uma composição de aproximadamente 10 a 25% (YANG et al. 2007, p.1781). A Figura 2 demonstra a formação das paredes celulares de biomassa constituída por microfibrilas de celulose, rodeadas por uma matriz de hemicelulose e lignina. Além desses três principais constituintes alguns minerais, ácidos graxos e lipídeos também estão presentes em pequenas quantidades no vegetal. Essa composição química é o que confere os produtos da pirólise de biomassa, que varia de acordo com cada uma.

FIGURA 2: Principais constituintes da biomassa lignocelulósica.



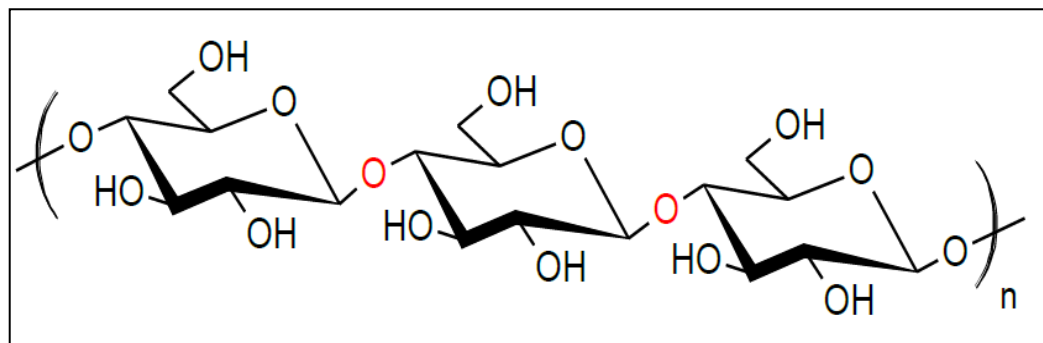
FONTE: WYMAN e YANG (2009, p.186)

2.1.1 Celulose

A celulose ($C_6H_{10}O_5$) é um polímero linear e o principal componente da parede celular dos vegetais, sendo constituída por moléculas de glicose formada por cadeias de D-glicopiranoses unidas por ligações glicosídicas β 1-4, resultando num polímero de alto peso molecular.

Por apresentar um grande número de ligações de hidrogênio, a molécula de celulose produz uma forte interação entre seus componentes que permite a formação de fibrilas, gerando uma região de estrutura cristalina, a qual impede a molécula de se solubilizar em água. Outra região também aparece nesta molécula, esta por sua vez, apresenta uma estrutura amorfa com uma menor orientação espacial (SILVA 2010, p.8), sua estrutura química está ilustrada na Figura 3.

FIGURA 3: Macromolécula de celulose: formadas por unidades de D-glicopirranose, unidas por ligações glicosídicas.

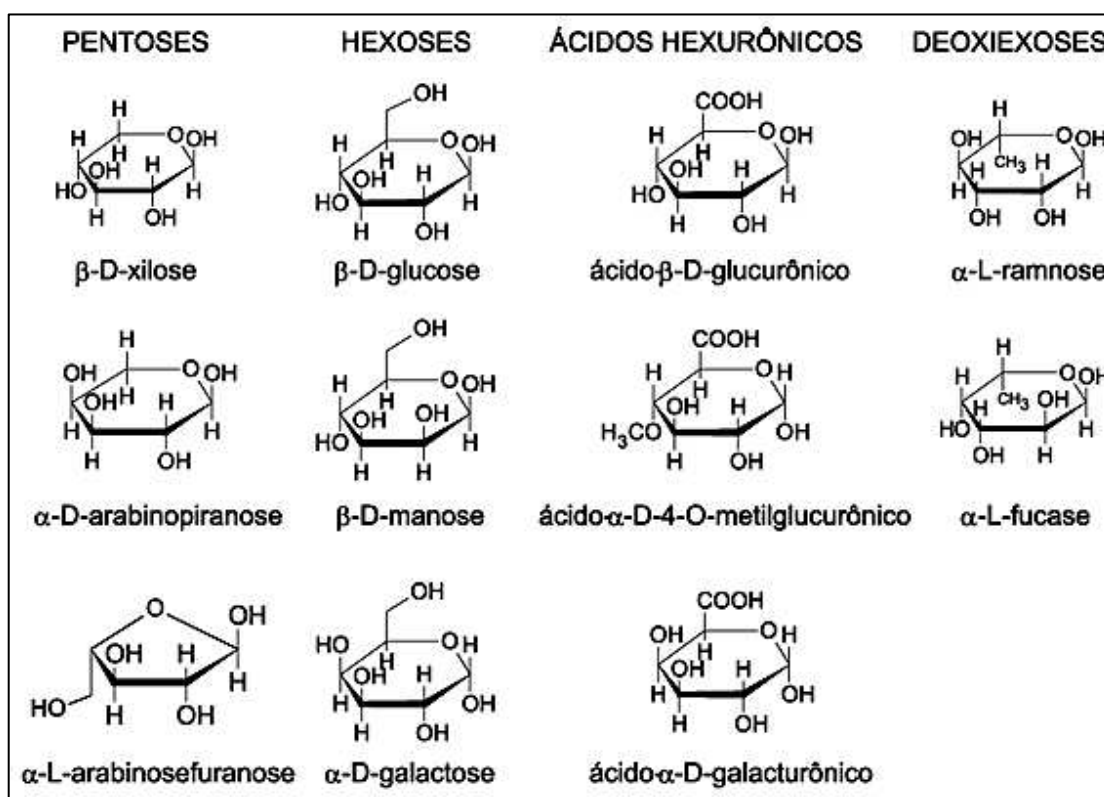


FONTE: BRAGA 2012, p.10.

A maior parte dos produtos da decomposição da celulose durante a pirólise são solúveis em água, compondo assim a fase aquosa dos produtos do processo pirolítico. Segundo LIU et al. (2014, p.7), ao iniciar o processo de pirólise, a celulose transforma-se em um líquido antes de ser degradada e logo adiante se decompõe em duas vias, uma produz compostos de menor peso molecular como o levoglucosano, furano e glicaldeído, e a outra via forma oligômeros (polímeros de baixo grau) formando outros produtos.

2.1.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um polímero de estrutura amorfa formada por unidades de açúcares de cinco ou seis átomos de carbono, facilmente hidrolisáveis em meio ácido, pois ela possui um baixo peso molecular e menor grau de polimerização quando comparada com a celulose (BRAGA 2012, p.10). Sua estrutura química como mostra a Figura 4, é composta por xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucurônico e ácido metilglucourônico (SANTOS 2011, p.40). A hemicelulose encontra-se próxima da celulose nas paredes vegetais, contudo, são menos estáveis que a celulose devido a sua característica amorfa, mas em se tratando da decomposição no processo pirolítico os produtos de ambas são similares.

FIGURA 4: Estruturas que compõem as unidades de hemicelulose.

FONTE: RIBEIRO (2013, p.17).

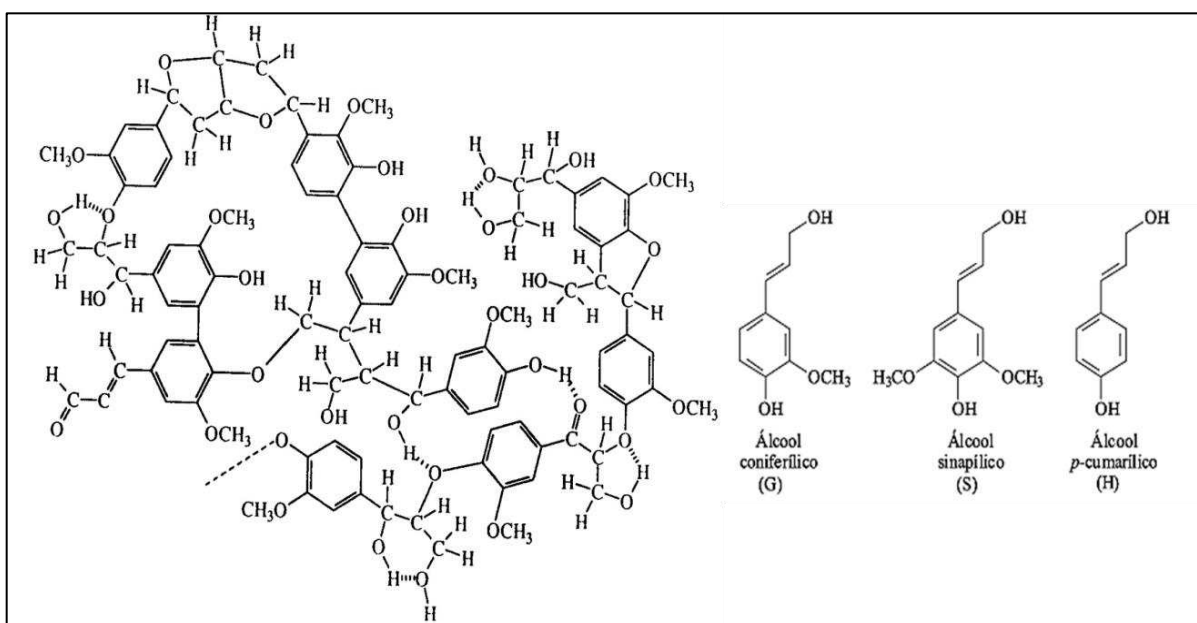
A pirólise rápida da hemicelulose produz geralmente água, metanol, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, 1-hidróxi-propanona, 1- hidróxi- butanona, 2- metilfurano, 2-furfural, dianidro xilopirranose, e anidro xilopirranose são identificados como o principal produtos da pirólise (Liu et al. 2014, p. 8).

2.1.3 Lignina

A lignina é um biopolímero constituído pela presença de compostos fenólicos e aromáticos ilustrada na Figura 5, que apresenta em sua estrutura cumaril, fenol, 2- metoxi (guaiacol), e unidades aromáticas de fenol 2,6-dimetoxi (siringol), (MULLEN e BOATENG 2010, p. 1446), sua natureza química é totalmente diferente da celulose e hemicelulose. Seu principal papel nos vegetais é dar resistência e elasticidade à planta, e ela funciona como um ligante da celulose e hemicelulose, por ligações covalentes (LABEGALINI 2013, p.22).

A decomposição térmica total da lignina se dá em altas temperaturas, os compostos identificados na pirólise térmica da lignina são basicamente os fenóis podendo apresentar substituições com metoxi, benzenodióis e fenóis polissubstituídos, além de catecóis, vanilinas, guaiacóis, propilguaiacóis, hidrocarbonetos aromáticos, entre outros (Stefanidis 2014, p.11).

FIGURA 5: Estrutura da lignina e dos seus principais constituintes.



FONTE: BRAGA (2012, p.11).

A lignina representa um dos maiores estoques de carbono/energia da natureza e devido ao grande número de estruturas químicas aromáticas, torna-se uma fonte potencial de valiosos insumos para a indústria química e energética, (SILVA 2010, p.11).

2.1.4 Cinzas e Extrativos

A biomassa apresenta outros compostos orgânicos (extrativos) e inorgânicos (cinzas) em pequena escala.

As cinzas presentes na biomassa são geralmente compostas por metais alcalinos e essências para o transporte de nutrientes do vegetal (BRIDGWATER

2012, p.80). No processo de pirólise as cinzas são os resíduos provenientes da degradação térmica e são compostas principalmente por óxidos de: K, Cu, Ca, P, Al, Fe, Mg e Na. Quando em alta concentração, elas podem diminuir o poder calorífico (quantidade de calorias liberadas por um material em sua combustão completa), e causar perda de energia, além disso, sua presença afeta a transferência de calor no processo de conversão térmica, (VIEIRA 2012, p.16).

Os extrativos são compostos voláteis solúveis em solventes orgânicos ou água, que compõem geralmente de 2-5% do total da biomassa, (BRAGATTO 2010, p.35). Eles são os responsáveis pela cor, cheiro e outras características da biomassa, e sua composição varia de acordo com a espécie, região e idade da biomassa em estudo.

Biomassa em estudo

2.1.5 Sisal (*Agave sisalana* Perrine)

O sisal é originário do México pertencente à família das Monocotiledôneas, sua fibra é a mais produzida em todo o mundo, correspondendo a 70% da produção de todas as fibras comercializadas.

No Brasil as únicas mudas cultivadas são de *Agave sisalana* Perrine mostradas na Figura 6, que foram introduzidas no país pelos portugueses no século XX e enviadas para os estados da Bahia e Paraíba onde se deu o início do processo de comercialização das suas fibras. O interesse econômico pelo vegetal expandiu sua produção para os estados de Pernambuco e Rio Grande do Norte. Após a segunda guerra mundial, a cultura do sisal teve uma grande ascensão econômica e o nordeste passou a exportar suas fibras, levando o Brasil a ser o maior exportador de sisal do mundo, porém, pouco mais tarde uma severa crise na economia do país fez com que sua produção diminuísse, levando os países consumidores a comprarem as fibras em outras localidades (CUNHA 2010, p.23).

Atualmente, a cultura do sisal encontra-se apenas nos estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte, com respectivamente 93, 3,5 e 3% da produção

nacional (MARTIN et al. 2009, p.40). Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento do Ministério da agricultura (CONAB 2013), o Brasil é o maior produtor e exportador mundial da fibra, produzindo em média, cerca de 50% da produção mundial, sendo que em 2011 a produção brasileira foi de 111 mil toneladas, chegando a faturar mais de 50 milhões de reais.

FIGURA 6: *Agave sisalana* Perrine.



FONTE: Google Imagens.

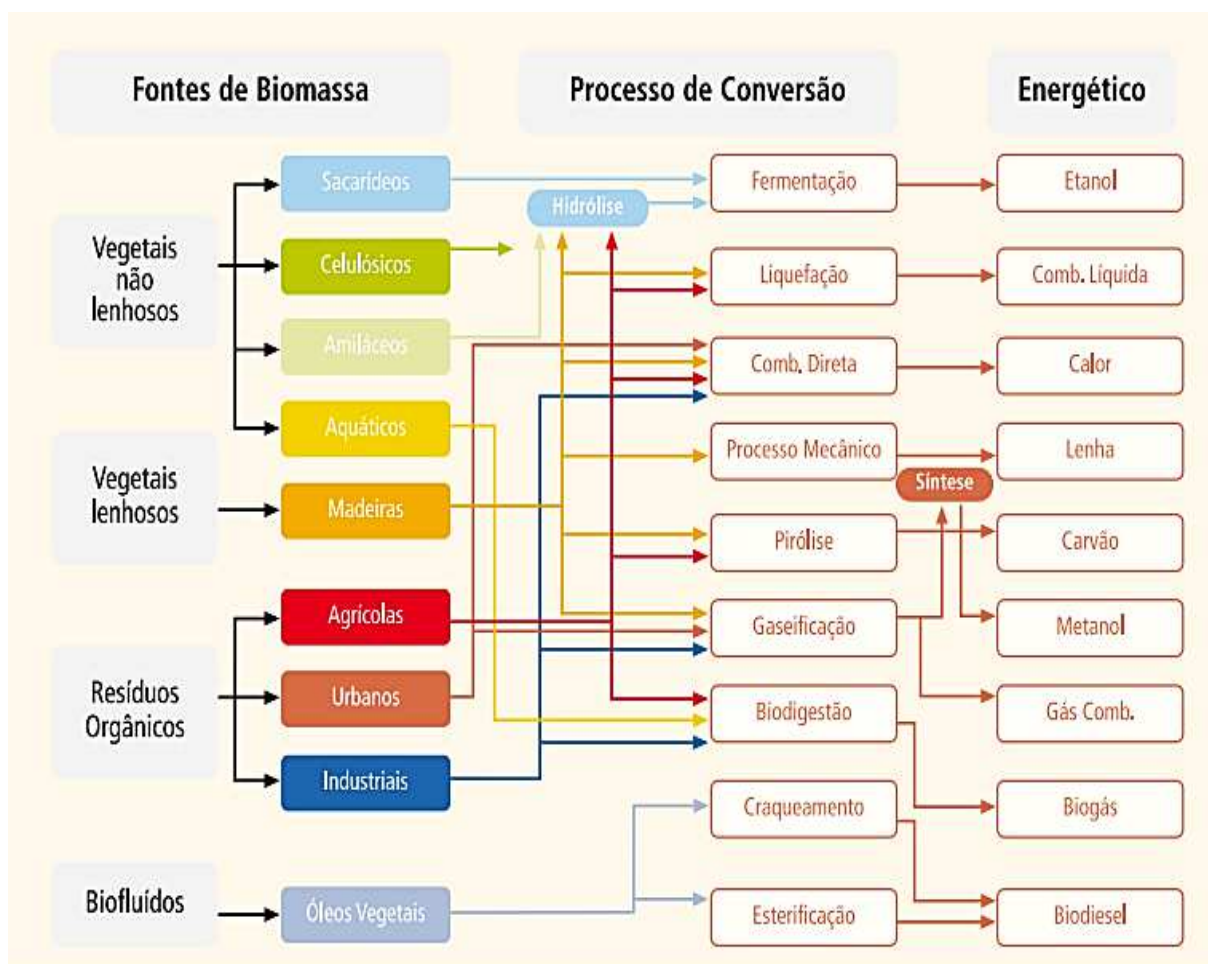
Das folhas do sisal, apenas 3 a 5% do seu peso são constituídas de fibras, os 95% restantes são resíduos sem fins específicos.

Sua composição química é formada principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, estes compostos conferem à fibra uma acentuada resistência, por esta razão, atualmente diversos estudos sobre a fibra são realizados para sua aplicação na indústria polimérica (MARTIN et al. 2009, p.41).

2.2 Processos de conversão da biomassa

A conversão da biomassa em suas distintas formas de energia pode se dar por diferentes processos termoquímicos, como é o caso da gaseificação, liquefação, combustão e pirólise (SANCHEZ, 2012, p. 263). Além da conversão termoquímica, existem os processos biológicos que conferem a fermentação do açúcar para a produção do etanol e a digestão anaeróbica de resíduos para a produção do bio-gás (LLIOPOULOU, et al. 2007, p.51). Cada uma dessas rotas leva a um conjunto de produtos, que utilizam diferentes modelos de equipamentos, operando de modo particular como apresenta a Figura 7:

FIGURA 7: Diagrama esquemático dos processos de conversão da biomassa.



FONTE: BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL (2003, p.87).

Dos processos biológicos a digestão anaeróbica, ocorre na ausência de oxigênio, porém a decomposição do material ocorre mediante as bactérias. O principal exemplo deste processo é o aproveitamento de esterco animal e resíduo industrial para a produção de bio-gás, produzindo até 75% de metano segundo a ANEEL (2008, p. 89).

A fermentação também é um processo anaeróbio em que os açúcares presentes na biomassa são convertidos em álcool pela ação de microorganismos (leveduras). Seu produto final é o etanol e o metanol, os quais podem ser adicionados aos combustíveis fósseis e usados em motores de combustão interna.

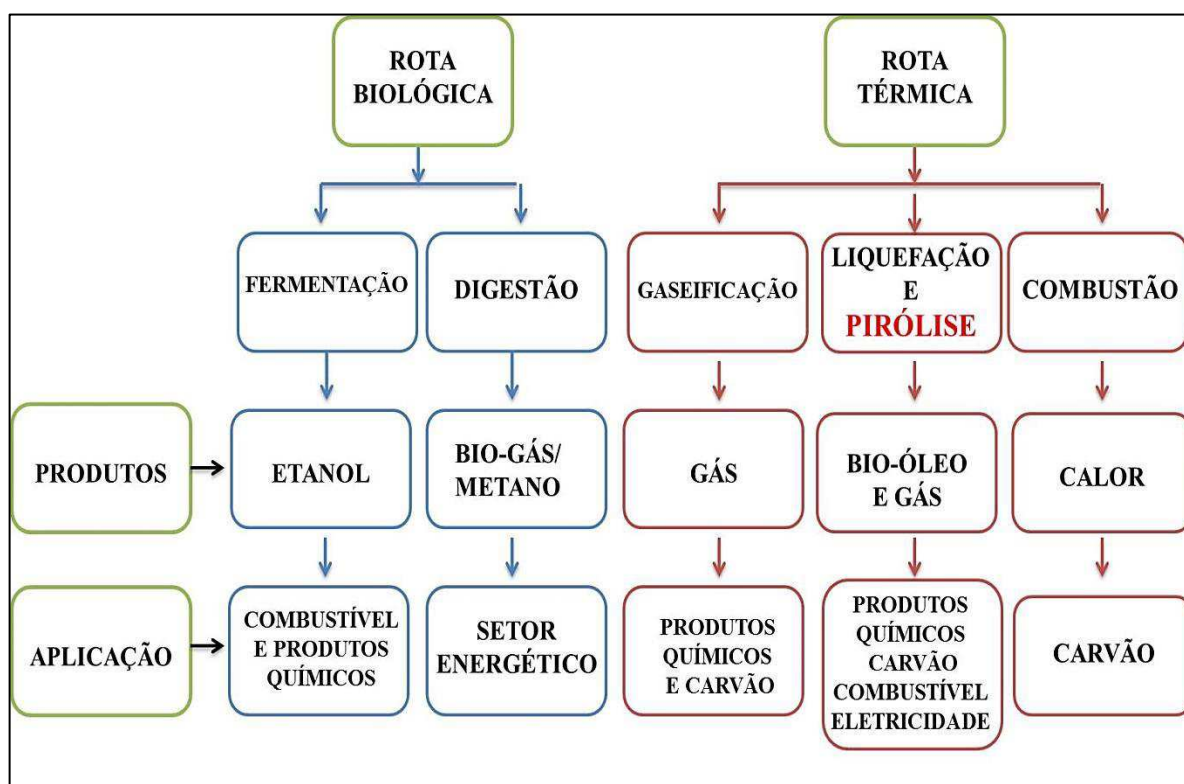
Quanto à tecnologia de conversão termoquímica da biomassa, a gaseificação é um processo que parte do uso da biomassa sólida para a produção de um gás que contém monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, nitrogênio e hidrogênio, através de um processo que utiliza oxidação parcial a elevadas temperaturas.

Já a liquefação utiliza a matéria orgânica misturada a um solvente (água, álcoois ou fenóis), com ou sem a presença de um catalisador. Esta mistura é submetida a um processo com a pressão variando entre 50 a 200 atm e uma temperatura entre 250 a 450 °C. O produto obtido é uma espécie de bio-óleo mais viscoso do que o obtido por pirólise.

A combustão é um processo que envolve várias reações radicalares onde o carbono e o hidrogênio presentes na biomassa, reagem com o oxigênio durante a queima formando CO_2 e água, liberando energia, obtendo como produto final o carvão que pode ser utilizado em fornos e caldeiras. Esta rota apresenta uma baixa eficiência para geração de eletricidade, contudo, o custo é mais competitivo quando utiliza-se rejeitos ou resíduos de maior densidade e menor teor de umidade. Os problemas associados a este processo relacionam-se às emissões de monóxido de carbono, produzido pela queima incompleta de particulados e a alta formação de cinzas (SANTOS, 2011 p. 5)

Pirólise é o processo de decomposição de um composto por ação térmica, na ausência de um agente oxidante, que ocorre em um reator pirolítico com temperatura de aproximadamente 500°C e baixo tempo de residência. Os produtos da pirólise são gases, finos de carvão e o bio-óleo, e podem ser aplicados das mais variadas formas, do setor energético a produção de novos materiais (LIU et al. 2014, p.6).

FIGURA 8: Rotas de conversão da biomassa, produtos e aplicações.



FONTE: Autoria própria.

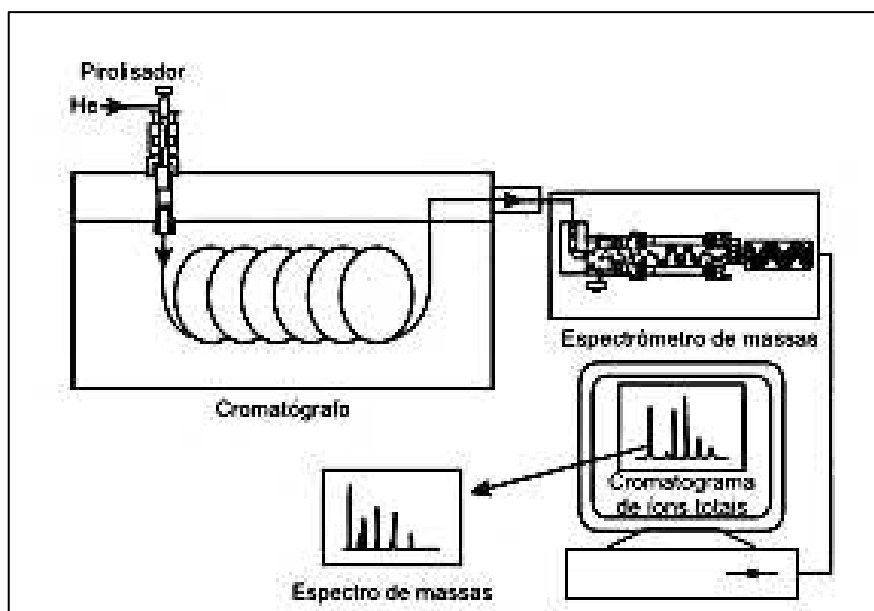
2.3 Pirólise

O termo pirólise vem do Grego pyr, pyrós = fogo + lysis = dissolução. O processo de pirólise foi desenvolvido no ano de 1897 por Max Planck e aprimorado ao longo do tempo por diversos pesquisadores. Contudo, os primeiros experimentos com reatores pirolíticos foram realizados a partir de 1926 pelo alemão F. Winkler, que conseguiu através da queima de lixo, obter combustível para movimentar as frotas de veículos no final da Segunda Guerra Mundial. Todavia, somente em 1973

com a crise do petróleo, o desenvolvimento deste processo se tornou mais evidente, devido à busca por fontes de energias renováveis (AIRES et al. 2003, p.2).

Pirólise é o processo de degradação termoquímica de uma fonte sólida, na ausência parcial ou total de um agente oxidante, realizado pela quebra das ligações químicas de cadeias carbônicas pelo calor fornecido à biomassa e pela formação de ligações entre carbono e oxigênio, uma parte dos produtos é reduzida a carbono e a outra parte é composta por uma fração volátil de gases e vapores orgânicos que dão origem ao bio-óleo. Este processo tornou-se rota de conversão de biomoléculas para a produção de líquidos que dão origem a fontes de energia ou de insumos químicos (FOSTER et al. 2012, p. 154). A Figura 9 ilustra o desenho esquemático de um micro pirolisador acoplado a um cromatógrafo gasoso, utilizado nos processos de pirólise analítica, quando o objetivo do estudo está ligado apenas à caracterização dos componentes químicos presentes da biomassa.

FIGURA 9: Pirolisador de microforno equipado com cromatógrafo a gás (CG) acoplado ao espectrômetro de massas.



FONTE: SILVÉRIO e BARBOSA. 2008, p 1543.

Gomes (2010, p.13), afirma que processos de pirólise são caracterizados segundo seu modo de operação, sendo eles:

- Pirólise lenta: também conhecido como carbonização, usado para a produção de carvão vegetal;
- Pirólise convencional: utilizado para a produção de bio-óleo, finos de carvão e gases;
- Pirólise rápida: com ênfase na produção de bio-óleo;
- Pirólise ultra rápida: usada na produção de gases combustíveis e produtos químicos.

Desse modo, a composição lignocelulósica da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos de pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado devido à proporção dos componentes que o constituem, (WILD 2011, p.5). Segundo Bridgwater (2012, p.69), as proporções dos produtos obtidos, podem variar de acordo com o método empregado, com os parâmetros do processo e com as características do material a ser pirolisado. A Tabela 1 apresenta informações gerais do método de pirólise empregado, das condições operacionais e seus respectivos produtos.

TABELA 1: Métodos de pirólise, variantes e produtos obtidos.

Tipo de pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura°C	Produtos
Lenta	Dias	Baixa	400	Carvão
Convencional	5-30 minutos	Baixa	600	Bio-óleo, carvão e gás
Rápida	0,5-5 segundos	Média	550	Bio-óleo

De modo geral, a primeira etapa da reação pirolítica ocorre pela decomposição térmica da biomassa, por meio da quebra das ligações, os compostos formados nesta etapa podem sofrer reações de craqueamento e de condensação formando carvão, produtos voláteis e líquidos de menor peso molecular respectivamente, (FILHO 2014, p.25). Na segunda etapa do processo de pirólise, os compostos formados anteriormente, podem sofrer reações heterogêneas ou homogêneas convertendo o produto em gases e alcatrão, (FERREIRA, 2014, p.29).

Isahak et al. (2012, p.5912), relata que o processo de pirólise ocorre por oxidação-redução, onde o carvão é produzido pela redução de componentes da biomassa e as reações de oxidação e hidrólise dos outros componentes formam os fenóis, aldeídos, álcoois, carboidratos, ácidos carboxílicos e cetonas.

A Tabela 2 demonstra os principais produtos da pirólise de acordo com a degradação de cada componente lignocelulósico e suas principais aplicações.

TABELA 2: Principais produtos químicos a partir da pirólise de biomassa lignocelulósica

Componente da biomassa e faixa de degradação térmica	Produtos de pirólise (principais produtos químicos de valor agregado sublinhado)	Exemplos de aplicação do mercado de produtos químicos
Hemicelulose (150 – 300°C)	ácido acético, furfural, furano, furanona, metanol, compostos oxigenados C1-C4 (formaldeído, acetaldeído e cetona), lactonas e C5 e C6-anidros	Vinagre, agente de limpeza, de acetato de vinilo, anidrido acético, ésteres, solventes, resinas, colas, agente aromatizante de alimentos, produtos químicos.
Celulose (200 – 400°C)	levoglucosan, hidroxiacetaldeído, 1,6 anidro- β-D-glucopiranosose, furfural, hidroximetilfurfural, furano, compostos oxigenados C1-C4 (metanol, formaldeído, ácido fórmico e acetona)	Glucose, polímeros, agente de escurecimento de antibióticos alimentos defumados.
Lignina (150– 600°C)	<u>quaiacol</u> , <u>2,6-dimetoxifenol</u> (siringol), <u>catecóis</u> , <u>fenol</u> , <u>alquil-fenóis</u> e <u>metanol</u> compostos aromáticos oxigenados (cumaril), furfural, ácido acético, C1-C4 oxigenado (formaldeído, ácido fórmico, acetona, acetol e lactonas)	Produtos farmacêuticos, aromatizantes de alimentos defumados, perfumaria, resinas, plásticos, solventes, combustíveis, anticongelante, desnaturante, bio-diesel.

FONTE: WILD 2011, p. 8.

2.3.1 Pirólise rápida

Na pirólise rápida, a degradação da biomassa ocorre com o propósito de gerar uma maior quantidade de bio-óleo. As condições operacionais para que tal processo ocorra deve ser conduzida em um reator com elevadas taxas de aquecimento e temperatura controlada entre 500 a 650°C, curto tempo de residência de aproximadamente 2 segundos, baixa faixa granulométrica e atmosfera de N₂ ou He.

Segundo Santos (2011, p.25), processo de pirólise rápida procede da seguinte forma: Ao entrar em contato com o gás aquecido, a partícula de biomassa recebe calor até atingir a temperatura de vaporização dos voláteis existentes em sua composição, estes por sua vez ao se volatizarem para a superfície das partículas, são transferidos para o centro do reator de fluido contínuo por convecção. Ao mesmo tempo ocorrem nas partículas reações de condensação, isomerização e polimerização, transformando o material em gases, finos de carvão e líquido pirolítico.

Na pirólise rápida, a decomposição do material ocorre em intervalos de temperaturas diferentes relacionados à quantidade de voláteis despreendidos observados pelo estudo termogravimétrico da biomassa, que são classificados e divididos em zonas. A Tabela 3 apresenta as temperaturas de decomposição da celulose, hemicelulose e lignina:

TABELA 3: Faixas de temperaturas da decomposição dos componentes dos materiais lignocelulósicos.

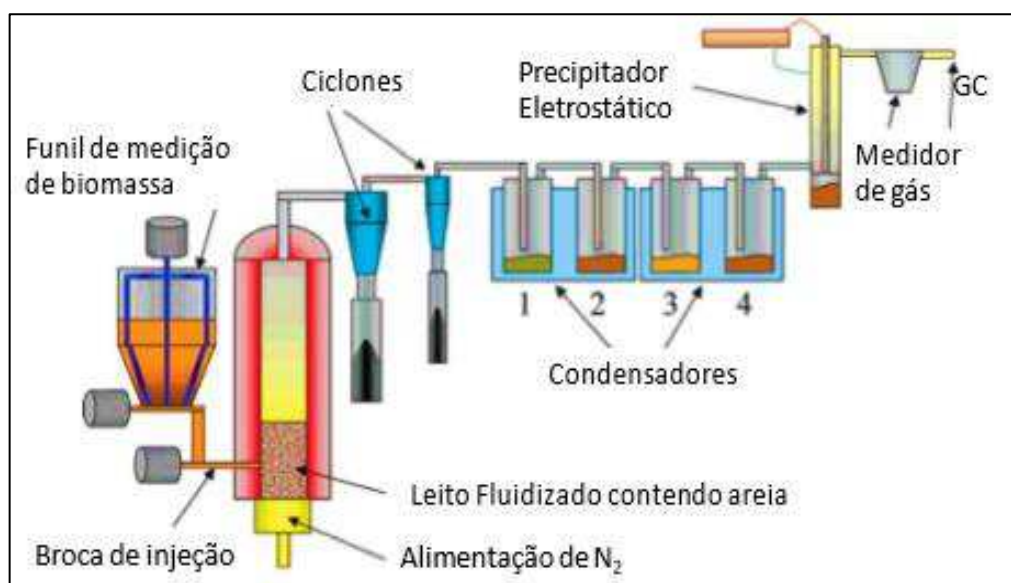
Zonas	Temperatura °C	Características da decomposição
Zona I	< 100	Evolução da umidade
Zona II	100-250	Início da decomposição dos extrativos e da lignina
Zona III	250-350	Predomínio da decomposição da hemicelulose
Zona IV	350-500	Decomposição principalmente da celulose
Zona V	>500	Decomposição total da lignina

FONTE: GÓMEZ, et al. (2009, p. 382).

O processo é realizado geralmente por um reator pirolítico de leito fluidizado, onde o aquecimento ocorre pela transferência de calor em um curto período de tempo. Existem diversos tipos de reatores que se adequam ao processo de pirólise, o mais comum utilizado na pirólise rápida é o reator de leito fluidizado, devido a sua resistência a altas taxas de transferência de calor entre o gás e o sólido, operando com adição de um material inerte (geralmente areia) para oferecer estabilidade fluidodinâmica e auxiliar no aquecimento do material durante o processo (BRIDGWATER, 2012, p.70).

A Figura 10 ilustra o processo de pirólise aplicada, em que a biomassa é inserida no reator, onde as reações de despolimerização acontecem e se formam os novos compostos. Logo após, ocorre à separação das fases gasosas e sólidas em ciclones, os vapores são encaminhados para o condensador onde ocorre a extração do bio-óleo e a parte dos vapores que não são condensados vão para o precipitador eletrostático, onde por fim mistura-se toda a parte líquida. Já o gás formado no processo é coletado no último estágio (BOATENG et al, 2007 p.1892).

FIGURA 10: Processo de pirólise rápida aplicada empregando um reator de leito fluidizado.



FONTE: BOATENG et al. (2007, p.1892).

O principal produto obtido do processo de pirólise rápida de biomassa é o bio-óleo, nomeado também de óleo de pirólise, bio-óleo bruto, é um líquido que apresenta uma coloração escura formado por uma mistura complexa de compostos hidrocarbonetos oxigenados e uma quantidade de água considerável. Sua composição química varia de acordo com a composição do material utilizado no processo (BRIDGWATER 2011, p.77).

Existem diversas aplicações na indústria para o bio-óleo, apesar de apresentar características diferentes do biocombustível, ele pode ser aplicado para outros tipos de produção de energia, como para o uso em motores a diesel e turbinas, bem como na indústria química.

Para melhorar o bio-óleo obtido no processo de pirólise de biomassa, os métodos mais utilizados até o presente momento são: a hidrodessoxigenação, o craqueamento com zeólitas, entre outros.

2.4 Materiais porosos

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, formadas por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , entre outros, ligados entre si por átomos de oxigênio, que se enquadram nos materiais mesoporosos, comportando-se como uma peneira molecular. Foram descobertas em 1756 pelo químico e mineralista Axel Cronstedt denominando a estrutura de material poroso (GRECCO 2013, p.4; BECK et al. 1992, p. 10834).

Os materiais porosos são utilizados em aplicações industriais relacionadas à produção de catalisadores e permutadores de íons, assim também como na preparação de adsorventes, porém seu uso limita-se ao tamanho do diâmetro dos seus poros que não passam de 2nm (WRIGHT; LOZINSKA 2011, p.3)

Contudo, em 1992, pesquisadores da Mobil Oil Corporation apresentaram uma nova classe de materiais zeolíticos classificados como família M41S, com poros entre 2nm a 10nm, surgindo assim, as peneiras mesoporosas. De modo geral, os materiais porosos são classificados quanto ao tamanho e tipo dos poros, a Tabela 4 mostra a relação dos tipos de poros existentes e seus diâmetros de acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (SCHWANKE e PERGHER 2012, p.114).

TABELA 4: Classificação dos poros segundo a IUPAC.

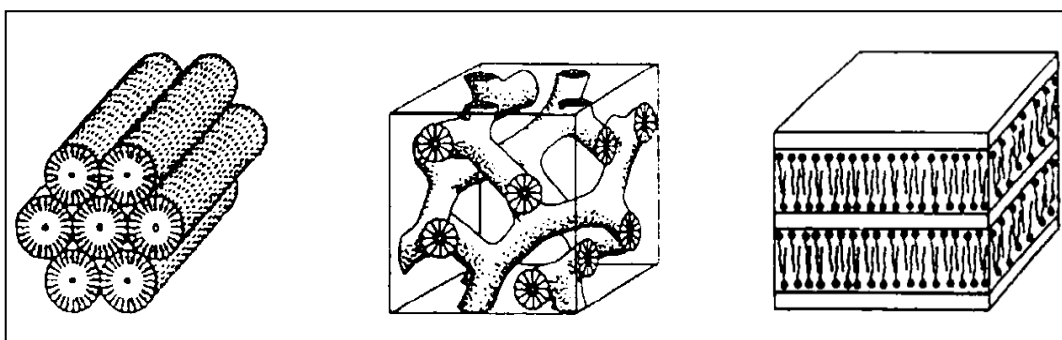
Tipo de poro	Diâmetro nm
Macroporo	Maior que 50
Mesoporo	De 2 – 50
Microporo	Menor que 2
Ultramicroporos	Menor que 0,6

FONTE: CIESLA e SCHÜTH (1999, p.131).

2.4.1 Materiais Mesoporosos

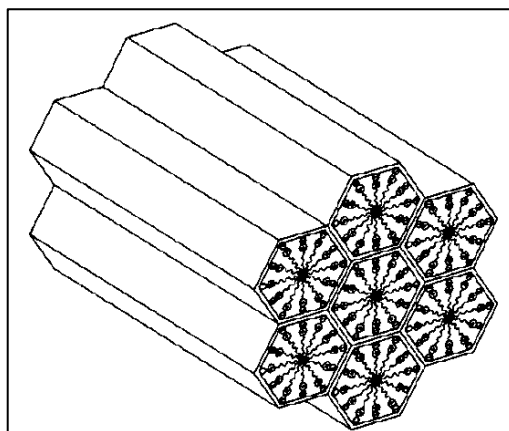
As peneiras mesoporosas são constituídas de silicatos ou aluminossilicatos com distintos arranjos de poros, apresentando três fases diferentes ilustradas na Figura 11: a fase hexagonal formada por um sistema de poros uniformes e bem definido (MCM-41), a fase cúbica constituída por um sistema de poros tridimensionais (MCM-48) e a fase lamelar formada por camadas de sílica alternadas por camadas duplas de surfactante (MCM-50), (BECK et al. 1992, p. 10835).

FIGURA 11: Imagens das famílias MCM-41, MCM-48 e MCM-50 respectivamente.



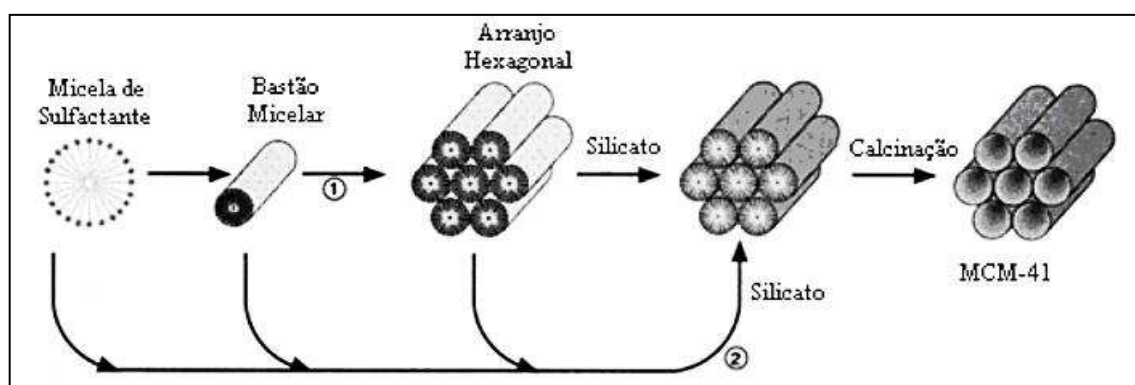
FONTE: CORMA (1997, p. 2783).

O MCM-41 (*Mobil Composition of Matter-41*) é um material mesoporoso que é aplicado como suporte para vários metais que atuam como catalisadores. Sua estrutura como mostra a Figura 12, é formada por um arranjo hexagonal de tubos sintetizados a partir de fontes de sílica, suas principais características estão ligadas a sua alta porosidade unidimensional, uma grande capacidade de adsorção, além de uma ótima estabilidade hidrotérmica devido a homogeneidade de seus poros (ORTIZ, et al. 2013, p. 73).

FIGURA 12: Estrutura do MCM-41

FONTE: MARTINS e CARDOSO 2006, p. 60.

A síntese do MCM-41 pode ser realizada a partir de um mecanismo de direcionamento por cristal líquido, LCT (*Liquid Crystal Templating*) formados por moléculas orgânicas anfifílicas, os tensoativos, que são usados para promover o direcionamento da estrutura, onde ânions obtidos a partir de fontes de sílica sofrem na superfície das micelas, uma polimerização do agente direcionador (íons quaternários de amônio com uma cadeia longa, cetiltrimetilamônio), que atuam na fase de cristal líquido pré-formada formando micelas cilíndricas. Por fim, o direcionador é retirado e o material mesoporoso é então obtido (HUO et al. 1994, p. 1177).

FIGURA 13: Mecanismo de formação do MCM-41

FONTE: (BECK et. al., 1992, p. 10842).

De modo geral, baseado na Figura 13, o mecanismo de formação do MCM-41, começa com a formação das micelas, ao alcançar o primeiro nível crítico da concentração excedente de surfactante chamado de CMC1 (*First Critical Micelle Concentration*), após isto, na segunda fase (CMC2), as micelas cilíndricas são formadas a partir das micelas esféricas e depois se transformam em estruturas com empacotamento hexagonal, que através da interação das espécies inorgânicas dos ânions silicatos com os grupos surfactantes são confinadas, condensando-se nas paredes das micelas (MONTENEGRO 2013, p.24).

2.4.2 Fontes de Sílica

A sílica, ou dióxido de silício, tem a fórmula geral SiO_2 , contendo em sua estrutura unidades tetraédricas SiO_4 , sendo caracterizada como um polímero inorgânico, constituído de grupos siloxanos (Si–O–Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si–OH) em sua superfície. Na catálise, a sílica é utilizada como suporte de diversos sistemas, devido a sua estabilidade termoquímica.

As fontes de sílica utilizadas na síntese do MCM-41 podem ter origem sintética que tem um alto valor comercial e de origem natural, sendo encontradas na casca de arroz, resíduo de vidro, em minerais como o quartzo e no bambu (MONTENEGRO 2013, p.27). A casca de arroz contém um alto teor de sílica e pode ser utilizada como suporte de zeólitas e na produção de silicatos como afirma Braga (2012, p.32). Já o quartzo tem um percentual de sílica maior que 90% segundo Souza et al. (2014 p. 569).

As características das fontes alternativas de sílica variam de acordo com o processo de obtenção e sua aplicação. A utilização dessas novas fontes naturais vem sendo tornando uma alternativa para a redução dos gastos, além de possuir a vantagem ambiental do reaproveitamento de matéria prima (MONTENEGRO 2013, p.28).

2.5 Pirólise Rápida Catalítica

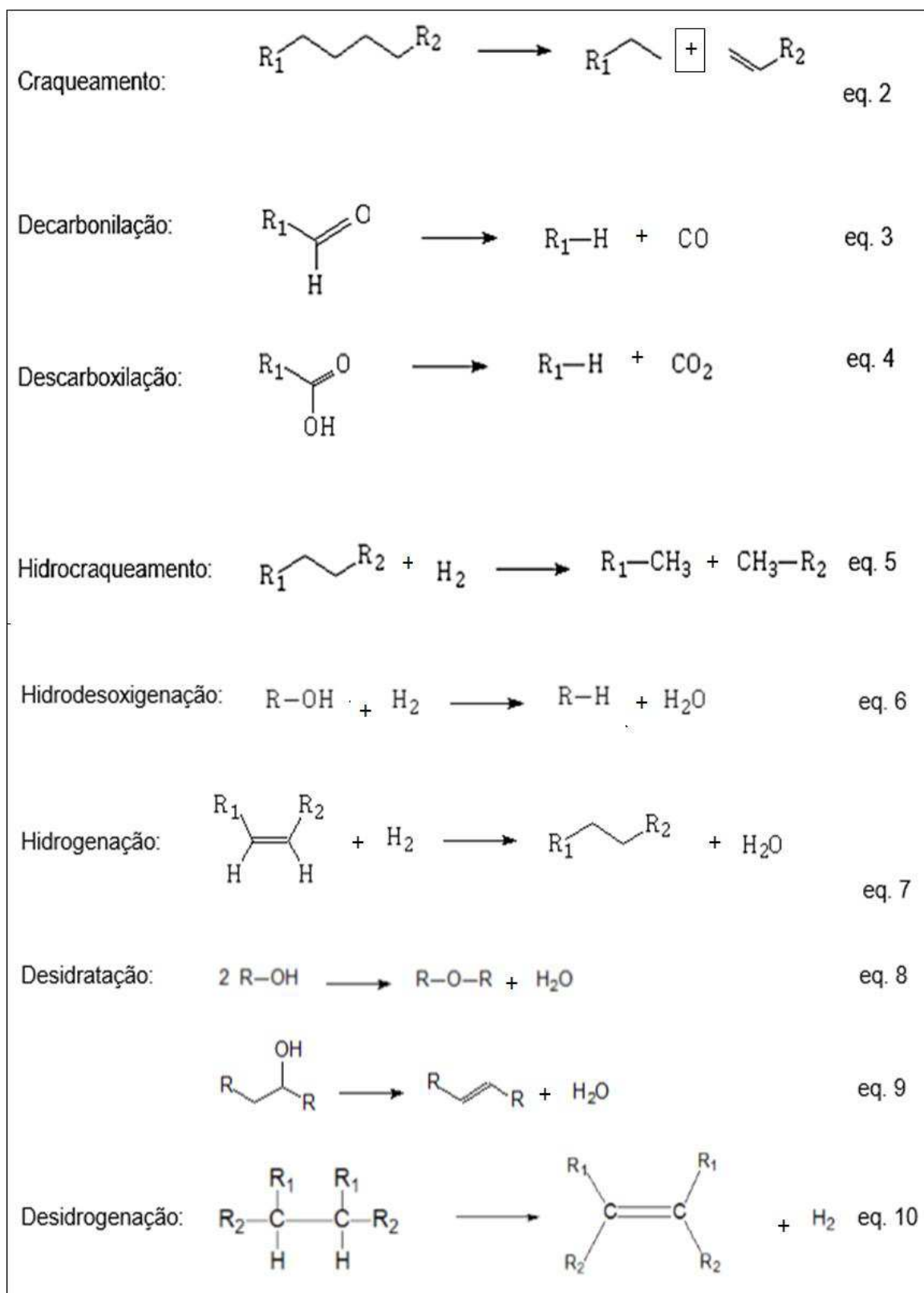
Segundo Bridgwater (2012, p.80), a biomassa de forma natural já apresenta catalisadores em sua estrutura, os metais que formam as cinzas atuam ativamente neste processo promovendo reações secundárias de craqueamento dos vapores, o que pode interferir na qualidade e rendimento do produto final. Todavia, nos últimos anos o emprego de catalisadores misturados à biomassa na pirólise, vem sendo utilizado com o intuito de remover a maior quantidade de oxigênio presente na composição das biomassas a partir de reações de craqueamento das moléculas (LIU et al. 2014, p.12).

Os grupos de catalisadores mais utilizados na pirólise catalítica são as zeólitas e os óxidos metálicos. Vários estudos nesta área já foram realizados e são citados a seguir: Adan et al. 2006, fez uso de metais suportados em MCM-41 a fim de se obter melhores resultados na produção de bio-óleo, Antonakou et al. 2006, também utilizou MCM-41 para a reformulação de moléculas no processo de pirólise de biomassa. Em 2007 Lliopoulou et al. usou MCM-41 para o melhoramento dos rendimentos de vapores da pirólise. Já Bu et al. (2012), usou catalisadores para a produção elevada de fenol na pirólise de biomassa assistida por micro-ondas, Foster et al. (2012), fez uso de zeólitas para a produção de aromáticos durante o processo, Zhang et al. (2013), estudou o comportamento de zeólitas para produção de aromáticos na pirólise de biomassa.

Diversas reações ocorrem durante o processo de pirólise catalítica de biomassa sendo elas: desidratação, craqueamento, desoxigenação, desidrogenação, descarbonilação e descarboxilação (Huber 2006, p. 53), como mostra a Figura 14.

Segundo Braga (2012, p. 27), os mecanismos das reações que estão envolvidas durante a pirólise catalítica são complexos e sua identificação é dificultada devido à simultaneidade em que ocorrem as reações primárias e secundárias, e as diferentes interações entre os produtos e os catalisadores presentes no processo.

FIGURA 14: Reações que ocorrem durante a pirólise catalítica de biomassa.



FONTE: FERREIRA (2014, p. 35).

2.6 Estudo cinético da pirólise de biomassa

O objetivo do estudo cinético no processo de pirólise de biomassa é conhecer a energia de ativação aparente, as constantes de reação e o fator pré-exponencial dos componentes lignocelulósicos da amostra, para determinar a energia necessária da quebra das ligações poliméricas que constituem a biomassa. A análise termogravimétrica (TG) é a técnica mais utilizada para o estudo do comportamento térmico e da determinação do modelo cinético das biomassas quando se trata de pesquisas relacionadas à pirólise (HU et al. 2016, p.1).

Segundo Braga (2012, p.24) a equação cinética para se determinar os dados cinéticos pelas curvas termograviméticas, parte da equação global:

$$-\frac{dx}{dt} = k x^n$$

Eq.11

Onde K é a constante de taxa específica e baseia-se na equação de Arrhenius:

$$K = A e^{-E/RT}$$

Eq.12

A equação 2 determina os parâmetros cinéticos, em que A é o fator pré-exponencial, E é a energia aparente de ativação, R é a constante universal dos gases e T a temperatura.

Santos (2011, p.40) afirma que a modelagem cinética é essencial para a otimização do processo pirolítico e para aplicações industriais, principalmente na projeção de novos reatores de pirólise.

Existem métodos usados para determinar os parâmetros cinéticos das biomassas a partir da análise térmica, segundo Santos (2011, p.41-43), que estão divididos em:

- Modelos isoconversionais: Estimam os parâmetros cinéticos, como a energia de ativação, sem a necessidade de se conhecer a rota de decomposição e a ordem das reações, como o método de Flynn wall-ozawa que segundo Braga

(2012, p.25), utiliza a regressão linear para se determinar o coeficiente angular; $\partial(\log\beta)/\partial(1/T)$, em que β é a taxa de aquecimento usada na análise termogravimétrica e a energia de ativação é calculada pelo valor da inclinação da reta multiplicado por R/b , onde b é um valor tabelado, como descrito na equação 3.:

$$E_a \cong - \frac{R}{b} \frac{\partial(\log \beta)}{\partial(1/T)} \quad \text{Eq.13}$$

- Modelo das reações consecutivas: Cada pico da análise termogravimétrica diferencial é classificado como uma zona de decomposição individual dos constituintes lignocelulósicos;
- Modelo das reações paralelas independentes: Os componentes lignocelulósicos se decompõe individualmente, porém pode haver uma degradação simultânea entre dois constituintes da biomassa, fazendo com que o percentual de perda de massa seja calculado considerando essa fração que ultrapassa sua zona decomposição;

Diversos trabalhos citam o estudo cinético para pirólise a partir da análise termogravimétrica analisados por diferentes modelos. Hu et al. (2016, p.1), fizeram o estudo cinético pelo modelo proposto por Fraser-Suzuki da pirólise de madeira de pinho, casca de arroz e bambu, obtendo energia de ativação para a hemicelulose foi de $162,84 \pm 26,45$ kJ/mol para a madeira de pinho, $168,63 \pm 28,47$ kJ/mol para a casca de arroz e $154,55 \pm 26,49$ kJ/mol para o bambu, e para a celulose os valores da energia de ativação encontrados foram de $188,14 \pm 24,42$ kJ/mol (madeira de pinho) $206,71 \pm 24,88$ kJ/mol (casca de arroz) e $190,45 \pm 23,79$ kJ/mol (bambu).

Santos et al. (2010, p.188), utilizaram o modelo de Vyazovkin na caracterização do óleo de dendê, obtendo uma energia de ativação aparente de 190,6 e 65,3 kJ mol⁻¹, para o óleo de dendê e seu biodiesel, respectivamente.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Aquisição da amostra

A biomassa do sisal (*Agave sisalana* perrine) foi coletada entre o período de Janeiro e Fevereiro de 2015 na região do curimataú paraibano no município de Sossêgo caracterizado pelos seguintes dados geográficos:

Superfície	15 475 hectares 154,75 km ² (59,75 sq mi)
Altitude	580 metros de altitude
Coordenadas geográficas decimais	Latitude: -6.76567 Longitude: -36.2452
Coordenadas geográficas sexagesimais	Latitude: 6° 45' 56" Sul Longitude: 36° 14' 43" Oeste

FONTE: IBGE

3.2 Local de execução

O procedimento de caracterização do bagaço do sisal foi realizado na Universidade Federal de Campina Grande, *campus* Cuité, no laboratório de síntese Marie Curie. As demais caracterizações foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, no laboratório de Tecnologia Ambiental (LabTam), onde efetuou-se a análise térmica, a microscopia de varredura eletrônica, energia dispersiva de raios X da biomassa, além das pirólises, síntese e caracterização do MCM-41 obtidos a partir da sílica gel, como fonte de sílica e silicato de sódio como fonte de sódio e óxido metálico a base de níquel 5%, suportados em sílica.

Caracterização do bagaço de sisal

3.2.1 Glanulometria

A biomassa foi seca ao sol por quatro dias foram moídas num moinho de facas da Cienlab com peneira de 30 mesh. Após este procedimento o pó da biomassa foi utilizado para determinar o teor de cinzas, umidade, voláteis e composição lignocelulósica com análises realizadas em triplicatas e para realizar a pirólise convencional e catalítica da mesma.

3.2.2 Análise imediata

Esta análise se refere ao conteúdo em porcentagem de massa da umidade, cinzas e voláteis das amostras. O método utilizado foi baseado no protocolo da embrapa algodão N° 236, 2010.

3.2.2.1 Determinação do teor de umidade

Em cadinhos previamente sinterizados e pesados, foram adicionadas 2g de amostra e submetidas à estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ por 18 horas, até que a massa ficasse constante. Por fim determinou-se o teor pela equação 4.

$$\%U = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100$$

Eq.4

3.2.2.2 Determinação do teor de cinzas

Em cadinhos previamente sinterizados e pesados, foram adicionadas 2g de amostra e submetidas ao forno mufla a $600^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ por um período de quatro horas. O teor de cinzas foi calculado utilizando a equação 5:

$$\%C = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad \text{Eq. 5}$$

3.2.2.3 Determinação do teor de voláteis

Após a determinação do teor de umidade, a mesma matéria de biomassa foi introduzida em uma mufla a $750^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ por sete minutos. Posteriormente a amostra foi então colocada em um dessecador para resfriamento da mesma para sua pesagem. A porcentagem foi calculada a partir da equação 6.

$$\%V = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad \text{Eq.6}$$

3.2.2.4 Determinação do teor de carbono fixo

Por fim o percentual de carbono fixo é determinado por diferença, como descreve a equação 7:

$$\% \text{ Carbono fixo} = 100 - (\% \text{ umidade} + \% \text{ cinzas} + \text{voláteis}) \quad \text{Eq.7}$$

3.2.2.5 Teor de extrativos

Utilizou-se o sistema de Soxhlet com aproximadamente 10g de material e uma mistura de: etanol-tolueno (1:1). O conjunto foi posto em aquecimento por 80°C por um período 6 horas de extração, completando um ciclo de 15 refluxos. Por fim o cartucho foi posto em uma estufa a 105°C por uma hora, onde posteriormente o conteúdo foi removido, pesado e calculado conforme a equação 8.

$$\text{Teor de extrativos (\%)} = \frac{\text{MRE} - \text{MRRS}}{\text{MA}} \times 100 \quad \text{Eq.8}$$

(MRE) é a massa do recipiente com extrativo;

(MRRS) é a massa do recipiente e resíduo de solvente;

(MA) é a massa da amostra.

3.3 Determinação da composição lignocelulósica

O método utilizado foi baseado no protocolo da embrapa algodão N° 236, 2010.

3.3.1 Teor de holocelulose

Em um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 2,0g de material vegetal (sem umidade e sem extrativos) e 55 mL de água destilada ou deionizada que foi levado a um sistema de banho-maria com temperatura constante de 70°C. A cada 30 minutos, a amostra foi filtrada e mais uma vez foi adicionado 13 mL de hipoclorito de sódio e 8 mL de ácido acético ao erlenmeyer totalizando 3horas. Após isto, resfriou-se a amostra em um banho de gelo. Por último foi realizada a filtração a vácuo, onde o resíduo foi lavado com água destilada, após isto, levou-se o resíduo para a estufa

a 105°C até adquirir massa constante (aproximadamente por 18 horas). Após a secagem, o resíduo foi levado para o dessecador por 30 minutos e determinou-se o teor de holocelulose, pela equação 9.

$$\text{Teor de holocelulose (\%)} = \frac{\text{MFMHS} - \text{MF}}{\text{MA}} \times 100 \quad \text{Eq.9}$$

MFMHS: Massa do funil somada a massa de holocelulose após secagem;

MF: Massa do funil limpo e seco;

MA: massa da amostra inicial.

3.3.2 Teor celulose e determinação de hemicelulose

Pesou-se 1,0g de holocelulose, colocou-se em um almofariz, foi adicionado 15 mL de NaOH 17,5%. Posteriormente o material foi macerado onde adicionou-se 40 mL de água destilada e o conteúdo foi transferido para um funil, por último realizou-se a filtração a vácuo. O precipitado foi lavado até ser neutralizado e levado para a estufa a 105°C por 18 horas onde o material foi pesado.

$$\text{Teor de alfacelulose (\%)} = \frac{\text{MFMAS} - \text{MF}}{\text{MAH}} \times 100 \quad \text{Eq.10}$$

MFMAS: massa do funil somada a massa de alfacelulose após secagem;

MF: massa do funil limpo e seco;

MAH: massa da amostra de holocelulose.

OBS: A hemicelulose é determinada pela diferença entre a holocelulose e a alfacelulose.

3.3.3 Teor de lignina

Para a determinação do teor de lignina utilizou-se 2,0g de material seco e sem extrativos, colocou-se num almofariz e adiciona-se 17 mL de ácido sulfúrico 72% resfriado na geladeira. Após 24 horas o ácido foi diluído a 4% e o material foi levado a um sistema de destilação. O produto foi filtrado a vácuo, e transferiu-se o conteúdo do balão para um funil, o filtrado foi recolhido para determinar a lignina solúvel e o funil com o material foi levado para a estufa a 105°C por 3 horas onde sua massa foi pesada.

Para a determinação da lignina insolúvel calcula-se pela equação 11:

$$\text{Teor de lignina (\%)} = \frac{(\text{MFMLS} - \text{MF})}{\text{MA}} \times 100 \quad \text{Eq.11}$$

MFMLS: massa do funil somada a massa de lignina seca;

MF: massa do funil limpo e seco;

MA: massa da amostra.

3.4 Microscopia de varredura eletrônica

A análise de microscopia da amostra foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura da Philips modelo XL30 ESEM. A preparação do material para a análise foi realizado pela deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro para melhorar a condução da amostra.

3.5 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bomem modelo MB 102, usando KBr como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 0,7 mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de 8 ton cm^{-2} , formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.6 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG/DTG) do material em estudo foi realizada em uma termo balança SDT Q600 da TA Instruments, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura ambiente até 700°C , com atmosfera de nitrogênio na vazão de 100 mL min^{-1} , utilizando aproximadamente 10 mg de amostra.

3.7 Estudo cinético da decomposição do bagaço de sisal

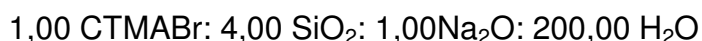
Foram realizados os estudos cinéticos usando o modelo de Flynn-Wall através dos dados obtidos pela análise termogravimétrica desenvolvidas em três taxas de aquecimento (5 , 10 e $20^\circ\text{C min}^{-1}$) com aproximadamente 10mg de amostra, com a faixa de perda de massa referente à decomposição da holocelulose (celulose = hemicelulose), a fim de analisar a energia de ativação aparente envolvida na quebra das ligações dos polímeros que fazem parte da composição lignocelulósica da biomassa.

3.8 Teor de metais nas cinzas

O percentual de metais presente na biomassa de sisal foi determinado por fluorescência de raios X por energia dispersiva, em um equipamento da Shimadzu EDX-820, utilizando cerca de 300mg de cinzas do bagaço de sisal, depositado em um porta amostra de polietileno.

3.9 Síntese da peneira molecular do tipo MCM-41

O material mesoporoso MCM-41 foi sintetizado através do método hidrotérmico utilizando sílica, silicato de sódio, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) e água destilada. Os reagentes foram adicionados de acordo com a seguinte proporção:

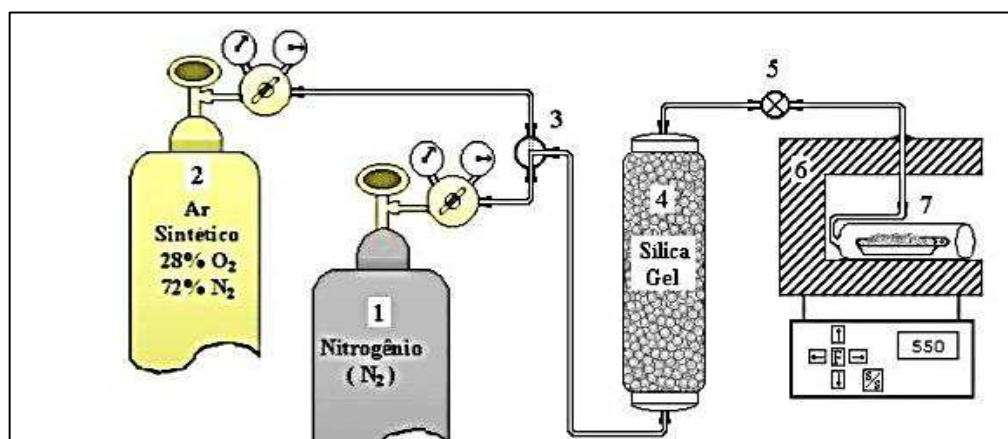


As proporções estequiométricas ilustradas acima são essenciais para a obtenção do gel. Primeiramente, adicionou-se sílica, silicato de sódio e a metade da água destilada necessária para a síntese, logo após este sistema foi levado a uma agitação por 2 horas a 60°C. Posteriormente adicionou-se uma solução aquosa do CTMABr (direcionador) e a outra metade da água destilada foi adicionada à mistura que permaneceu sob agitação por mais 2 horas em temperatura ambiente. Depois disso transferiu-se o gel para uma autoclave de aço inoxidável e foi aquecido em estufa a 100°C por 96 horas, onde a cada 24 horas realizou-se a correção do pH do gel com uma solução 30% de ácido acético para uma faixa entre 9,5 a 10,0. Após estabilização do pH o sistema permaneceu por mais 24 horas na estufa a 100°C. A autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente, levou-se o conteúdo da mesma para ser filtrado a vácuo e lavado com água destilada e com uma solução 2% de ácido clorídrico em etanol para a remoção de parte do surfactante. Por fim o material foi submetido à estufa a 100°C por 12 horas.

3.9.1 Calcinação dos catalisadores

O material sintetizado foi calcinado sob fluxo de nitrogênio com vazão de 200 mL min⁻¹ submetido a uma rampa de aquecimento de 10°C a 550°C, este sistema permaneceu nesta condição por uma hora. Posteriormente, o fluxo de nitrogênio foi substituído por ar sintético com um fluxo de 300 mL min⁻¹ por mais uma hora a uma temperatura de 550°C. A Figura 15 ilustra o esquema de calcinação do MCM-41 que visa à remoção do direcionador estrutural dos poros dos catalisadores.

FIGURA 15: Diagrama esquemático do sistema de calcinação da amostra, onde: 1 e 2- cilindros de N₂ e ar sintético, 3- válvula de seleção de gases, 4- adsorvente para retenção de umidade, 5- válvula de ajuste de vazão, 6- forno e 7- amostra.

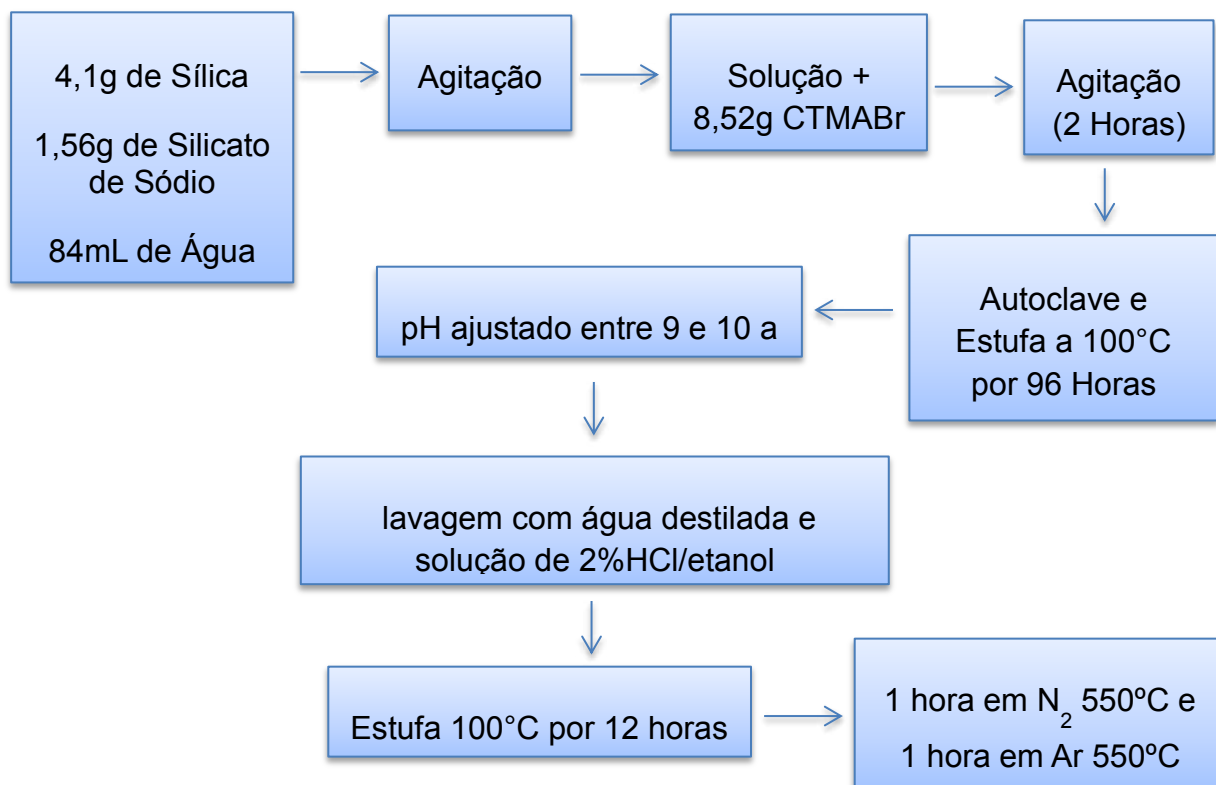


FONTE: (BARROS 2005, P.54)

3.9.2 Impregnação da fase ativa

O óxido metálico utilizado foi obtido pelo Nitrato de níquel hexahidratado da Sigma Aldrich com 99,9% de pureza, seguindo o método de impregnação por via úmida.

Preparou-se uma solução de álcool isopropílico com o metal que foi adicionado ao MCM-41 em agitação por 2 horas a temperatura ambiente e posteriormente sem agitação a 70°C até a evaporação total do álcool.

FIGURA 16: Esquema da síntese da peneira molecular do tipo MCM-41.

3.10 Caracterização do catalisador

3.10.1 Difração de raios-X

O material foi caracterizado por difração de raios X em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-7000 utilizando-se uma fonte de radiação de $\text{CuK } \alpha$ com voltagem de 30kV, corrente de 30 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 1 a 10 graus com velocidade de goniômetro de 2° min^{-1} com um passo de 0,02 graus.

Os difratogramas de raios X foram utilizados para a identificação da estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos tipo MCM-41. O parâmetro do arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro de rede) da estrutura MCM-41 é obtido através do pico de reflexão para o plano (100), o qual é o mais característico no difratograma de raios X (BARROS 2005, p.57).

3.11 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bomem modelo MB 102. O procedimento adotado está citado na seção 3.5 deste trabalho.

3.12 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG/DTG) dos materiais em estudo foram realizadas em uma termo balança SDT Q600 da TA Instruments, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura ambiente até 900°C , utilizando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio na vazão de 100 mL min^{-1} , utilizando aproximadamente 15 mg de amostra em cadinhos de alumina de $70\mu\text{L}$.

3.13 Pirólise da biomassa

A pirólise rápida da biomassa foi realizada no pirolisador 5200 HP-R da CDS Analytical (Figura 17), em uma faixa de temperatura entre 400°C a 600°C. A biomassa foi inserida em um tubo de quartzo com lã de vidro adicionada em suas extremidades, e aquecida rapidamente por um filamento de platina que envolve o tubo. Os vapores produzidos pela decomposição térmica do material foram arrastados através do fluxo de gás hélio de 50 mL min⁻¹. O equipamento foi acoplado a um cromatógrafo a gás 3900 da Varian GC-MS, com uma coluna cromatográfica VF-5ms de 60 metros de comprimento e com 0,25 mm de diâmetro. A programação de temperatura de aquecimento da coluna foi ajustada para iniciar as análises a 40°C, permanecendo nessa temperatura durante 4 minutos, em seguida foi aquecida a 10°C min⁻¹ até 280°C, permanecendo por 14,50 minutos.

A pirólise catalítica das biomassas foi realizada da mesma maneira, sendo que neste caso os vapores obtidos da pirólise foram direcionados para o leito catalítico, aquecida à 300°C pela abertura de uma válvula que liga este sistema ao da pirólise.

Os resultados desta pesquisa foram avaliados através da tentativa de investigação dos compostos pelas bibliotecas comerciais de espectros de massas Wiley NBS e NIST. Já a questão da avaliação semi quantitativa foi baseada no método da normalização interna, que considera a soma das áreas cromatográficas como 100% da amostra e a área do pico de cada composto foram calculadas pela relação do somatório total de áreas.

FIGURA 17: (a) pirolisador 5200 HP-R da CDS Analytical e (b) Cromatógrafo GC-EM da Varian.



CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da biomassa

A Tabela 5 apresenta os resultados da caracterização da biomassa de sisal.

TABELA 5: Caracterização das biomassas.

Caracterização	Bagaço de sisal (%)
Umidade	10,51
Cinzas	10,32
Voláteis	71,7
Carbono fixo	7,47
Composição Lignocelulósica	
Celulose	74,25
Hemicelulose	10,04
Lignina	9,64

Os valores obtidos das amostras acima se assemelham aos de Martin e colaboradores (2009) que demonstraram resultados valores para celulose, hemicelulose e lignina por volta de 77,3, 10,3 e 11,4% respectivamente. Eles afirmam que o alto valor de celulose está relacionado ao índice de cristalinidade do material observado por difração de raios X, sabe-se que a hemicelulose e lignina apresentam uma estrutura amorfa diferente da celulose que tem a tendência de formar ligações de hidrogênio, todavia, a medida que aumenta a densidade de empacotamento da celulose mais regiões cristalinas são formadas, dessa forma, o aumento do índice de cristalinidade pode está relacionado ao aumento da quantidade de celulose do material.

Megiatto (2006) fez o estudo das fibras de sisal e também apresenta valores de referência aproximados para a celulose, hemicelulose e lignina entre 65,5, 18,9 e 12,3% respectivamente. Contudo, vale salientar que não existem valores de

referência exatos para as biomassas, pois muitos fatores contribuem para tal resultado como o solo, o clima e até mesmo fatores genéticos (BALAT 2011, p. 859).

Os limites aceitáveis para o teor de umidade proposto por Bridgwater (2012, p.69), devem estar em até 10%. Na aplicação em processos termoquímicos de conversão de biomassa em energia, altos valores de umidade demandam mais energia para etapa de secagem que antecipa a degradação térmica da biomassa.

Já as cinzas representam os metais presentes no material lignocelulósico, LIMA (p. 36 2013), mostra teores de cinzas para o bagaço de sisal de 8,50%, Cerqueira (2013, p.45), aponta resultados de 12% valor aproximado ao percentual encontrado para cinzas visto na Tabela 5.

Os melhores resultados para tal análise devem apresentar um baixo percentual, pois a mesma pode atuar como catalisadores modificando os mecanismos de reações da biomassa no processo de pirólise como afirma Santos (2013, p.86). Além disso, biomassas que apresentam teores de cinzas elevados em sua composição necessitam de temperaturas mais elevadas para a decomposição total do material. Os estudos de Gomez (2002, p.183), afirmam que isto ocorre porque o material inorgânico provoca um retardamento na transferência de calor no interior das partículas e da difusão dos voláteis para fora delas devido ao seu baixo potencial calorífico.

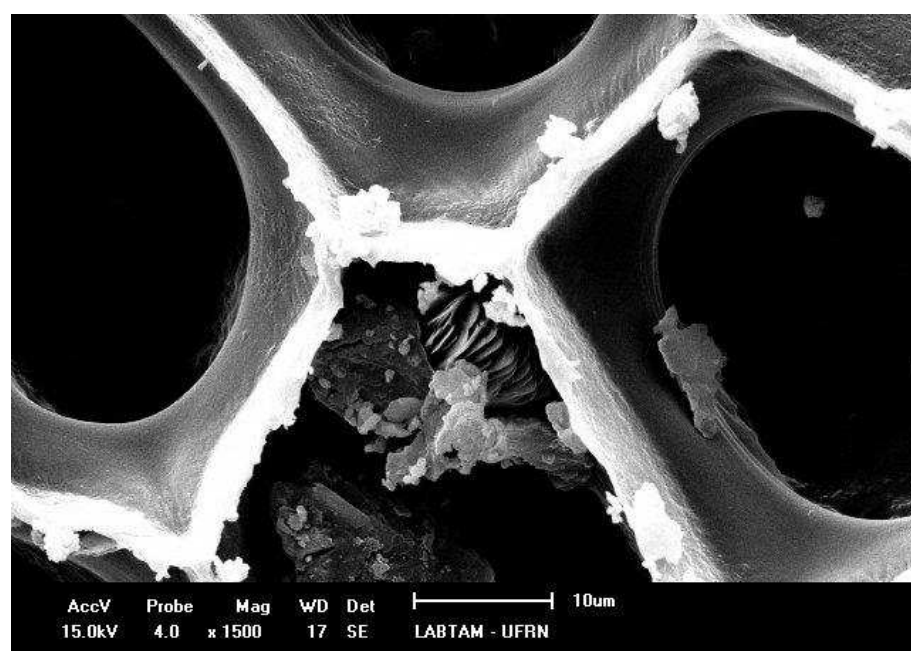
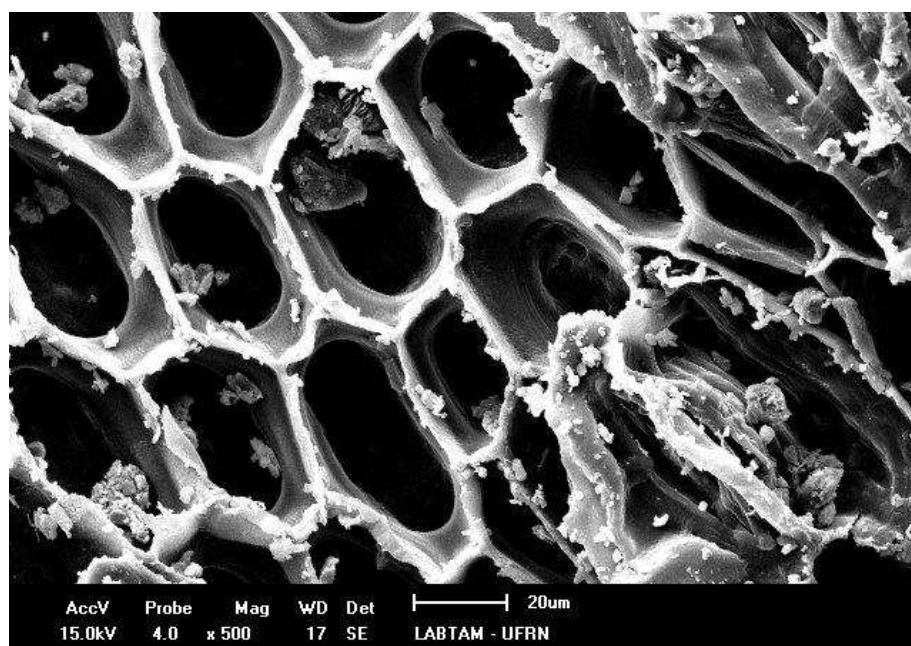
O teor de voláteis representa a porção volátil do material composto por gases e vapores que através das reações de craqueamento dão origem aos produtos finais no processo. Por estes resultados observa-se que o valor da amostra analisada se aproxima dos resultados obtidos por Braga (2012, p.66).

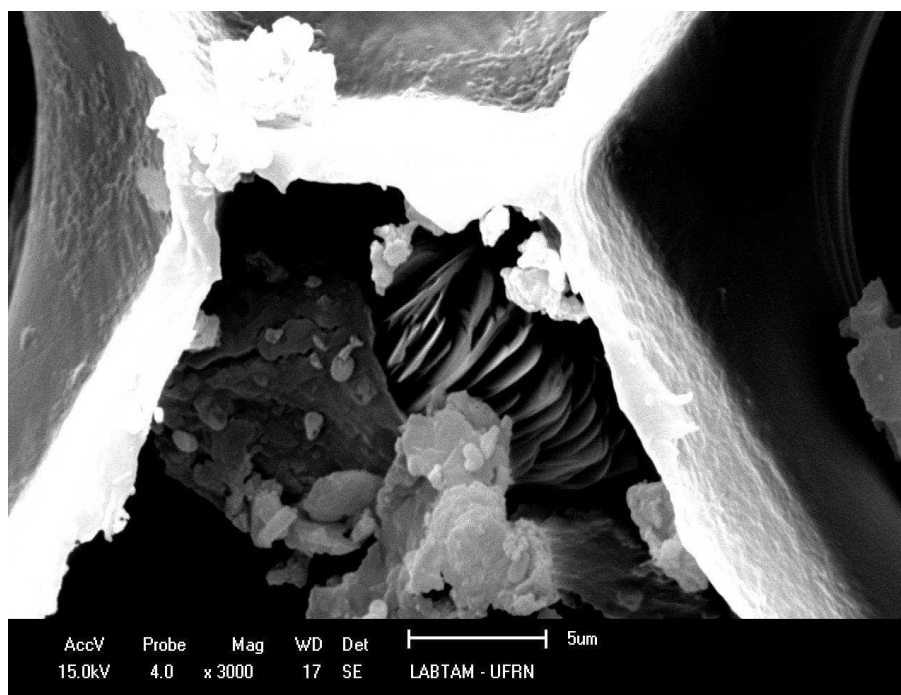
Os valores para a composição lignocelulósica da biomassa estão de acordo com a literatura. Os resultados encontrados para o bagaço de sisal são semelhantes aos percentuais encontrados no trabalho de Martin et al. (2010, p.15), que analisaram amostras do bagaço de sisal fornecidas pela Embrapa algodão de Campina Grande-PB, também apresentam semelhanças ao trabalho de Andrade et al. (2012, p.31), que utilizou as fibras do sisal em seu trabalho.

4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da biomassa

A microscopia eletrônica de varredura tem como objetivo analisar os tamanhos e formas de estruturas cristalinas e amorfas; inorgânicas e biológicas de uma amostra (REIS 2013, p.55).

FIGURA 18: micrografia do bagaço de sisal.

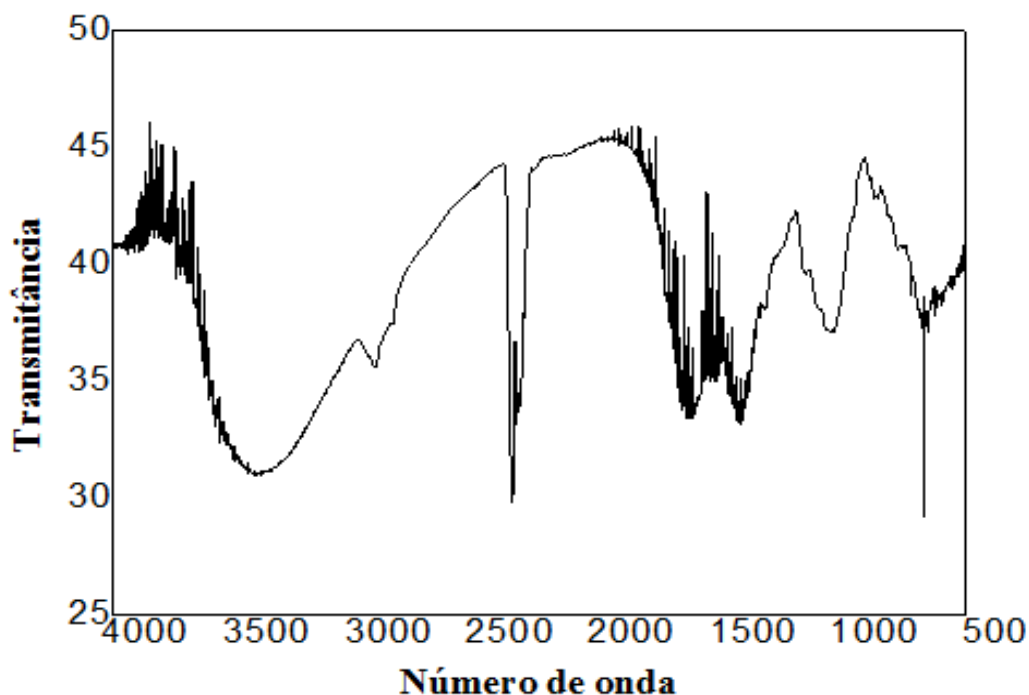




A Figura acima ilustra a micrografia do bagaço do sisal com magnitudes de 500, 1500 e 3000 vezes, onde é possível enxergar uma estrutura celular vegetal bem organizada, formadas por um feixe composto de microfibrilas, unidas entre si pela lignina e polioses, que formam filamentos contínuos proporcionando rigidez ao material, (MARTINS et al. 2004, p.2333). Além disso, observa-se que a superfície da fibra é recoberta por grânulos que podem ser considerados como células de parênquima, assim também como por impurezas e resíduos provenientes do processo de manuseio do bagaço (IOZZI et al. 2010, p.27).

4.3 Espectroscopia de infravermelho

FIGURA 19: Espectros de infravermelho do bagaço de sisal.



O espectro comprova a presença de celulose, hemicelulose e lignina através da absorção na região do infravermelho de alguns grupos funcionais característicos de componentes da biomassa. No caso da celulose, a deformação axial da ligação de hidrogênio do grupo —OH caracterizada pela banda entre $4000 - 2995 \text{ cm}^{-1}$, a banda em 2900 cm^{-1} referente à deformação axial do grupo metileno e a deformação angular de —OH em aproximadamente 1638 cm^{-1} , que se refere à absorção de água. Contudo, a impressão digital da celulose está representada na faixa entre 1500 e 400 cm^{-1} (Mayer et al. 2012, p. 174) que se caracteriza pela banda em 1430 cm^{-1} atribuída as deformações angulares no plano das ligações O—C—H e H—C—H , a deformação angular da ligação C—H em 1375 cm^{-1} , pelas deformações axiais das ligações C—C—O , C—O—C e C—C—H em 900 cm^{-1} e a banda em aproximadamente 668 cm^{-1} referente a deformação angular fora do plano da ligação C—OH . Já para a hemicelulose, o estiramento em 1730 cm^{-1} caracteriza a presença de carbonilas livres que são típicas desses compostos. E, por fim, a confirmação de ligninas é representada pelas bandas em aproximadamente 1600 e 1500 cm^{-1} referentes às vibrações C=C dos anéis aromáticos.

4.4 Análise Térmica da biomassa de sisal

A análise térmica da biomassa permitiu concluir que o processo de pirólise ocorre em quatro zonas diferentes, os estágios de perda de massa relativos às amostras estão diretamente relacionados à degradação térmica da composição lignocelulósica que constituem a biomassa. No primeiro instante por volta de 50 e 100°C observa-se uma perda de massa que está ligada à liberação da umidade nas amostras em forma de vapor de água. O segundo estágio, se desenvolve entre 150 e 240°C característico da degradação térmica da hemicelulose. O terceiro evento acontece entre 250 e 370°C onde predomina-se a decomposição da celulose. Já a decomposição total da lignina por apresentar uma estrutura majoritariamente aromática ocorre a temperaturas mais altas, podendo ser observadas pelas curvas termogravimétricas em uma zona acima de 380°C, porém esta perda de massa é vista durante todo o processo de decomposição. A lignina por apresentar uma estrutura mais estável se decompõe basicamente em estruturas de carbono, que se resume em um composto sólido através da produção de carvão.

FIGURA 20: Curvas TG e DTG do bagaço do sisal a 10°C min⁻¹

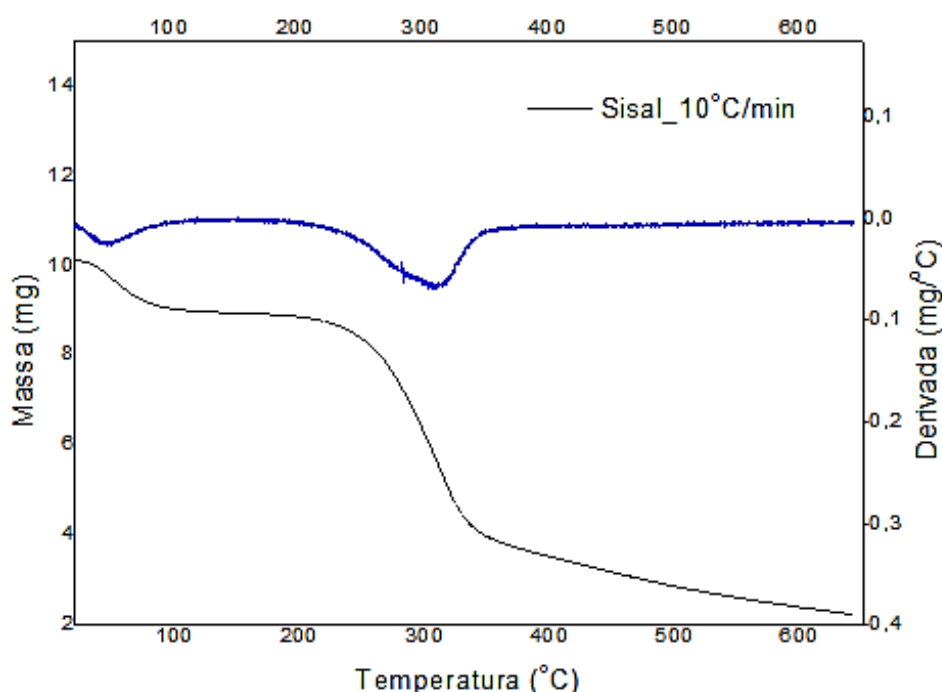
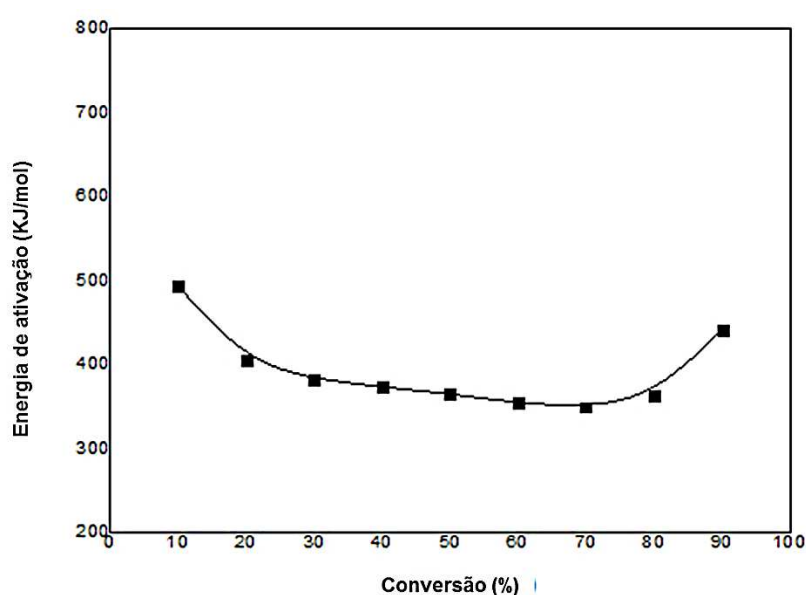


TABELA 6: Faixa de decomposição e percentual de perda de massa.

Faixa de decomposição	Percentual de perda de massa (%)
Umidade (50 ~ 100°C)	6,25%
Hemicelulose (150 ~ 240°C)	11,2%
Celulose (250 ~ 370°C)	51,28%
Lignina (150 ~ 550°C)	30,7%

4.5 Estudo Cinético do bagaço de sisal

O estudo cinético do bagaço do sisal foi proposto pelo modelo de Flynn Wall para analisar a energia de ativação da holocelulose (hemicelulose + celulose), que representa a faixa de maior perda de massa e o maior percentual de voláteis. A faixa de temperatura selecionada foi de 200 a 360°C, utilizando três rampas de aquecimento 5, 10 e 20°C min⁻¹. A média de energia aparente de ativação para a decomposição térmica do bagaço de sisal foi de 377,46 kJ.mol⁻¹, como pode ser observado na Figura 21:

FIGURA 21: Curva de conversão versus energia aparente de ativação.

4.6 Análise das Cinzas do Bagaço de Sisal

O conhecimento sobre a composição das cinzas de uma amostra é um fator muito relevante no estudo da pirólise de biomassa, pois esta pode modificar os produtos da pirólise, por apresentar um caráter catalítico. As cinzas do bagaço de sisal foram analisadas por energia dispersiva de raio X. A Tabela 7 mostra a composição dos metais presentes na amostra.

TABELA 7: Composição química das cinzas do bagaço de sisal.

Composição dos metais nas cinzas	(%)
CaO	45,65
K ₂ O	22,13
MgO	19,13
Na ₂ O	4,88
P ₂ O ₅	3,07
SrO	3,01
Outros	2,1

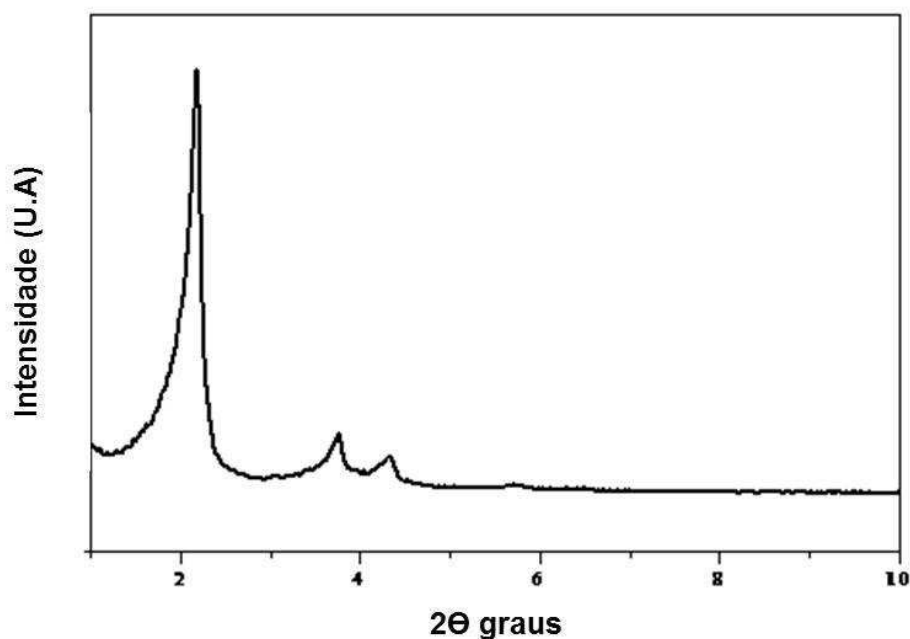
Pelos resultados obtidos pode-se observar que o composto de maior percentual na amostra foi o CaO apresentando 45,65% seguido seguido de K₂O e MgO com 22,13% e 19,13%, respectivamente. Outros compostos contendo Si, Fe, Zn, Mn e Cu, apresentaram percentual menor que 1% sendo classificado na Tabela 7 como outros.

4.7 Caracterização do material mesoporoso

4.7.1 Difração de Raios X

As propriedades estruturais da amostra MCM-41 pura foram caracterizadas por medidas de DRX. Os resultados desta análise estão apresentados na Figura 22. O padrão de DRX para amostras de material mesoporoso apresenta três picos típicos, um com uma elevada intensidade, atribuído à linha de reflexão do plano (100) por volta de 22° , (BRAGA 2012, p.80), e dois outros de menor intensidade atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa da sílica, como cita o trabalho de (ORTIZ et al. 2013, p.74).

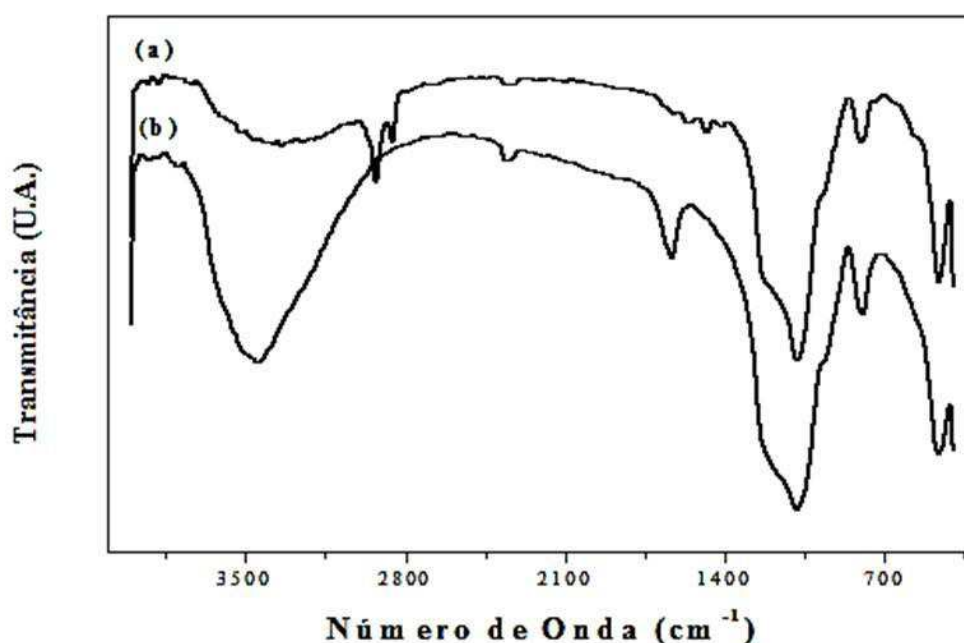
FIGURA 22: Difratoograma de raio-X da amostra MCM-41 calcinada a 500°C .



4.7.2 Espectroscopia na região do infravermelho

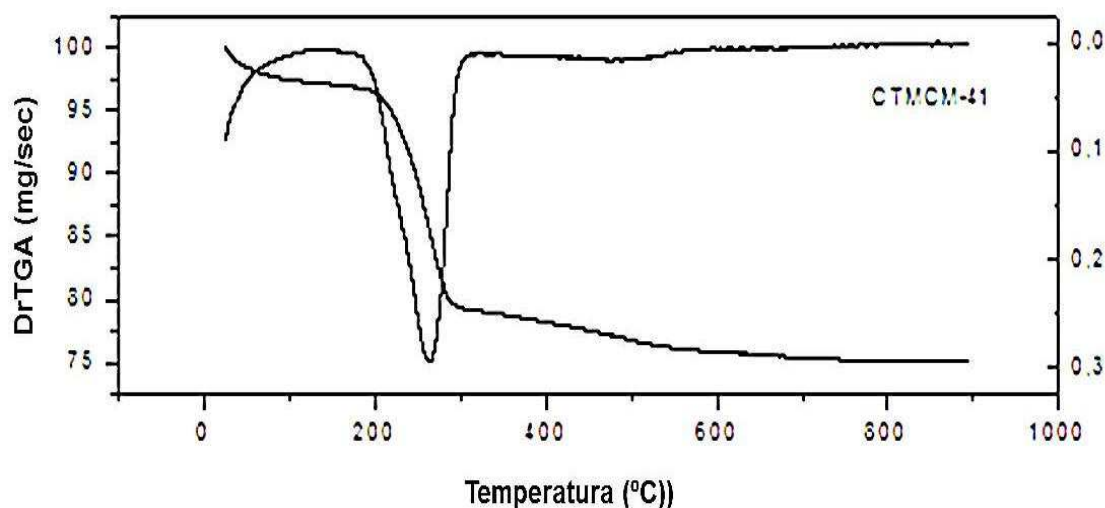
A Figura 23 apresenta os espectros das amostras de MCM-41 não calcinada e calcinada, para que se possa avaliar a decomposição do direcionador da estrutura do material mesoporoso.

FIGURA 23: Espectros de infravermelho da amostra MCM-41: (a) amostra não calcinada e (b) amostra calcinada.



Os espectros de infravermelho antes da etapa de calcinação (a), revelam uma banda de absorção em 2930 e 2849 cm^{-1} do grupo metileno (CH_2), correspondente a moléculas do surfactante. A ausência desta banda no espectro do material calcinado (b) mostra a completa remoção do direcionador orgânico da estrutura original. É possível observar que, em todo o espectro aparece uma banda larga em torno de 3490 cm^{-1} que pode ser atribuída a moléculas de silanóis superficiais ou água adsorvida. As vibrações relacionadas às deformações de moléculas adsorvidas causam o aparecimento de bandas em 1639 na amostra. Em todos os espectros aparecem às bandas de absorção em 1243 e 1091 cm^{-1} , relacionadas às vibrações dos estiramentos assimétricos das ligações Si–O–Si e em 786 cm^{-1} aos estiramentos simétricos das ligações Si–O–Si, (MENEZES, LIMA, RODRIGUES 2012, p.4). A presença de uma banda em 968 cm^{-1} é devido às vibrações das ligações $\equiv \text{Si-OH}$ ou $\equiv \text{Si-O}^-$.

4.7.3 Análise térmica do MCM-41

FIGURA 24: Curvas termogravimétricas (TG/DTG) do MCM-41 não calcinado.

A análise termogravimétrica da amostra sintetizada na forma não calcinada, obtida em atmosfera de nitrogênio, está apresentada na Figura 24. A amostra da peneira molecular tipo MCM-41 apresenta três perdas de massa principais de acordo com o que está relatado na literatura (BLASCO et al. 1995, p.68). As curvas termogravimétricas apresentam num primeiro instante uma perda de água entre aproximadamente 50 e 140°C, posteriormente entre 180 a 300°C observa-se uma perda de massa alta relacionada à decomposição do surfactante presente nos poros da peneira molecular. Por fim ocorre a condensação dos grupos silanóis das superfícies internas dos poros da estrutura. Desse modo, a Tabela 8 mostra a relação da temperatura e a perda de massa para cada faixa de decomposição.

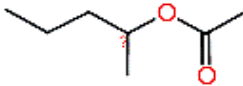
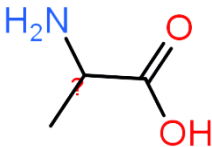
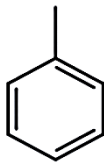
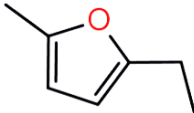
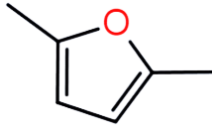
TABELA 8: faixa de decomposição e percentual de perda de massa.

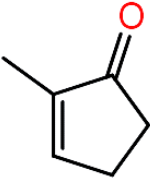
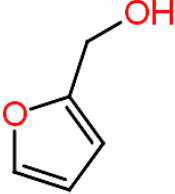
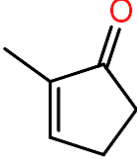
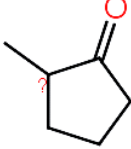
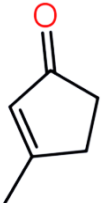
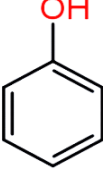
Faixa de decomposição	Percentual de perda de massa (%)
Dessorção de água fisicamente adsorvida 50~140°C	3,06
Decomposição do surfactante 180~300°C	22
Condensação de grupos silanóis (acima de 300°C)	2,6

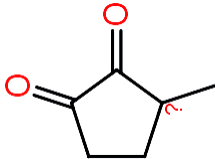
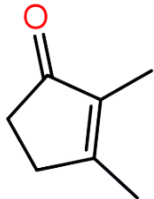
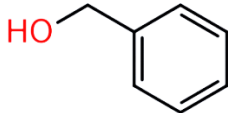
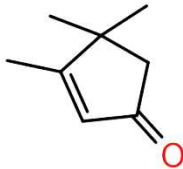
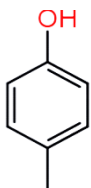
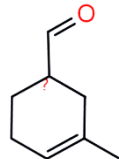

4.8 Pirólise rápida do bagaço de sisal

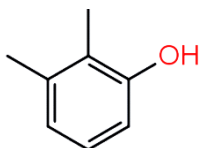
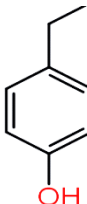
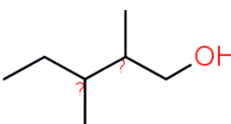
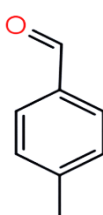
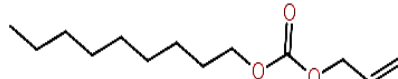
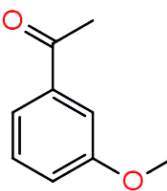
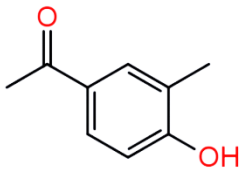
Os produtos encontrados no cromatograma da pirólise rápida do bagaço do sisal seguidos do seu tempo de retenção e as áreas percentuais estão apresentados na Tabela 9.

TABELA 9: Principais produtos da pirólise do bagaço de sisal.

Pico	Tr (min)	Composto BS	Classe	Área do pico (%)
1	6,14	Não identificado	X	9,81
2	6,51	2-pentanol acetato	Álcool	15,35
				
3	6,97	d-alanina	aldeído	6,43
				
4	8,11	Tolueno	Benzeno	5,61
				
5	8,76	2-etil-5-metil furano	Éter	1,31
				
6	9,06	2-5-dimetil furano	Éter	4,5
				

7	9,22	2-metil-ciclopentanona	Hidrocarboneto	1,15
				
8	9,36	2-furano metanol	Álcool	1,31
				
9	10,23	2-metil-2-ciclopentenona	Cetona	4,54
				
10	10,55	2-metil-ciclopentanona	Cetona	2,12
				
11	10,76	2,4-hexadieno	Hidrocarboneto	1,22
12	11,24	3-metil-2-ciclopentenona	Cetona	4,05
				
13	11,43	Fenol	Fenol	3,53
				

14	12,24	3-metil- 1,2-ciclopentanodiona	Cetona	3,03
				
15	12,43	2,3-dimetil-2-ciclopentenona	Cetona	2,47
				
16	12,67	3-metil-fenol	Fenol	2,04
				
17	12,82	3,4,4-trimetil-2-ciclopentenona	Cetona	1,07
				
18	13,0	4-metil fenol	Fenol	6,46
				
19	13,28	3-metil-1-carboxaldeído-3-ciclohexeno	Aldeído	2,88
				
20	13,42	Nonano	Hidrocarboneto	2,57
				

21	14,17	2,3-dimetil fenol	Fenol	1,77
				
22	14,42	4-etil-fenol	Fenol	1,43
				
23	14,82	2,3-dimetil-1-pentanol	Álcool	3,06
				
24	15,21	4-metil-benzaldeído	Aldeído	2,38
				
25	16,24	Ácido carbônico alil nonil ester	Ester	2,07
				
26	16,36	1(3-metoxifenil) etanona	Cetona	1,43
				
27	16,58	4-hidroxi-3-metilacetofenona	Cetona	1,21
				
28	17,04	Não id	X	1,37

Foram analisados 28 picos, onde produto majoritário resultante do processo o 2-pentanol acetato, apresentou um percentual de 15,31%, seguido do 4-metil fenol (6,46%) e da d-alanina (6,43%). Não foi detectada a presença de levoglucosano e seus derivados, os quais são os principais compostos formados pela decomposição da celulose. Braga (2012, p.110), afirma que a presença dos metais nas cinzas pode causar reações secundárias de craqueamento dos vapores, convertendo o levoglucosano em compostos de menor peso molecular, cita ainda que o Na^+ , K^+ e Ca^{2+} influenciam a formação desses compostos. Com base neste aspecto, verificou-se que na caracterização das cinzas da biomassa ilustrada na Tabela 7, esses três íons formam grande parte da sua composição, o que provavelmente influenciou para que não houvesse formação do levoglucosano.

Entretanto, Lu et al. (2011, p. 436) e Compton (2011, p.177), afirmam que reações de craqueamento e hidrólise do levoglucosano, podem produzir furano e derivados de acordo com o aumento da temperatura e do tempo de residência. No cromatograma do bagaço do sisal verificou-se a presença do 2-etil-5-metil furano (1,31%) e 2-5-dimetil furano (4,5%), este último um composto utilizado na indústria petroquímica como aditivo de biocombustíveis, segundo Hu et al. (2009, p.1746).

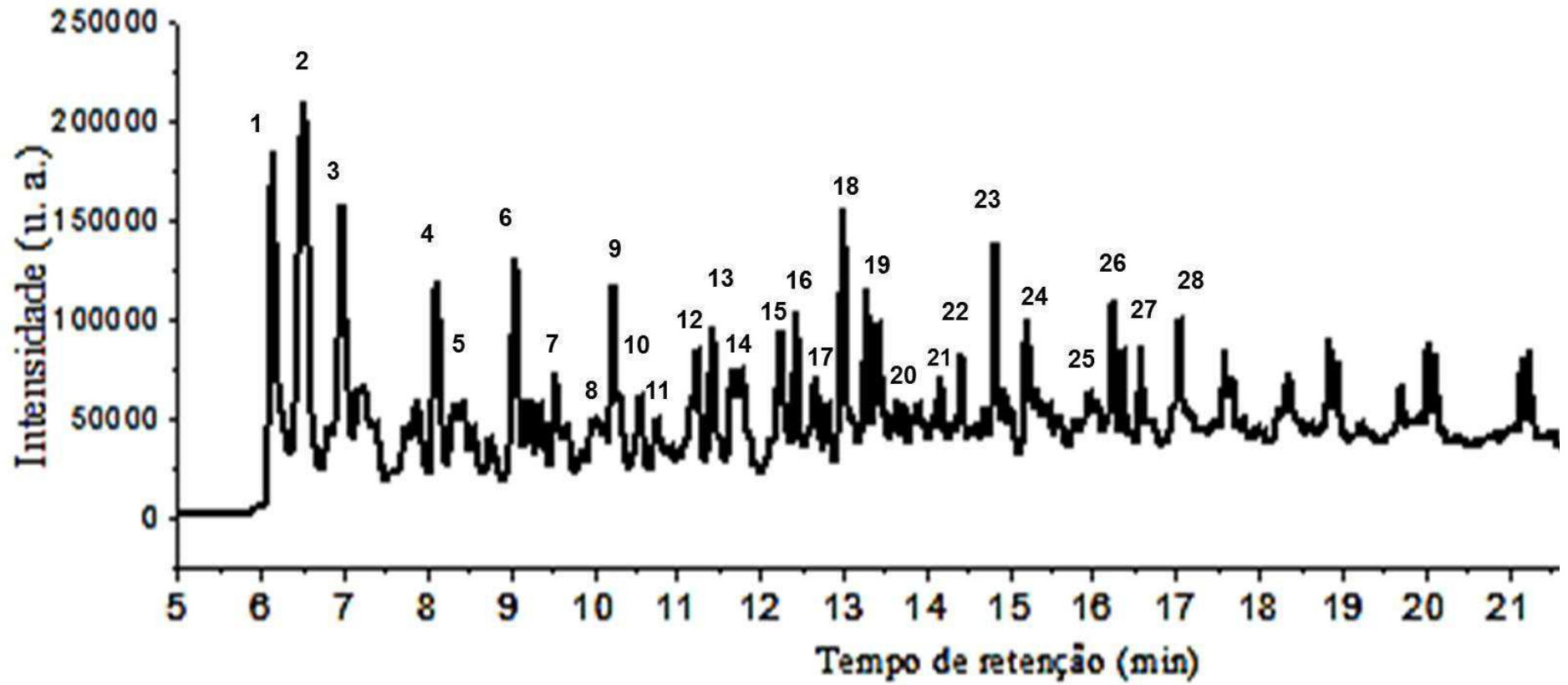
Stefanidis et al. (2016, p.10), diz que principalmente as cetonas cíclicas, aldeídos e álcoois podem ser derivados da decomposição da celulose assim como também da hemicelulose, no cromatograma do bagaço de sisal foram encontrados 6 compostos derivados das cetonas com sua área correspondente, sendo eles: 2-metil-2-ciclopentenona (4,54%), 2-metil-ciclopentanona (2,12%), 3-metil-2-ciclopentenona (4,05%), 3-metil- 1,2-ciclopentanodiona (3,03%), 2,3-dimetil-2-ciclopentenona (2,47%), 1(3-metoxifenil) etanona (1,43%), 4-hidroxi-3-metilacetofenona (1,21%). Além disso, como produtos da decomposição da celulose e hemicelulose tem-se ainda: Tolueno (5,61%), 3-metil-1-carboxaldeído-3-ciclohexeno (2,88%), 4-metil-benzaldeído (2,38%), 2-pentanol acetato (15,35%) e 2-furano metanol (1,31%).

A decomposição da lignina no processo de pirólise resulta na formação de compostos fenólicos e ocorre por volta de 500°C. Baseado na composição da lignina, Braga (2012, p.114), afirma que sua despolimerização origina os compostos

fenólicos que podem ser substituídos nas posições 2, 4 e 6 por $-CH_3$, $-H$ ou $-OH$. No cromatograma analisado observou-se a presença dos seguintes compostos e seus respectivos percentuais de área: Fenol (3,53%), 3-metil-fenol (2,04%), 4-metil-fenol (6,46%) e 4-etil fenol (1,77%). Ríó et al. (2007, p.42) apresenta em seu trabalho resultados para os compostos derivados da lignina do sisal, com a presença de fenol, vanilina, siringol, guaicol dentre outros compostos fenólicos citados.

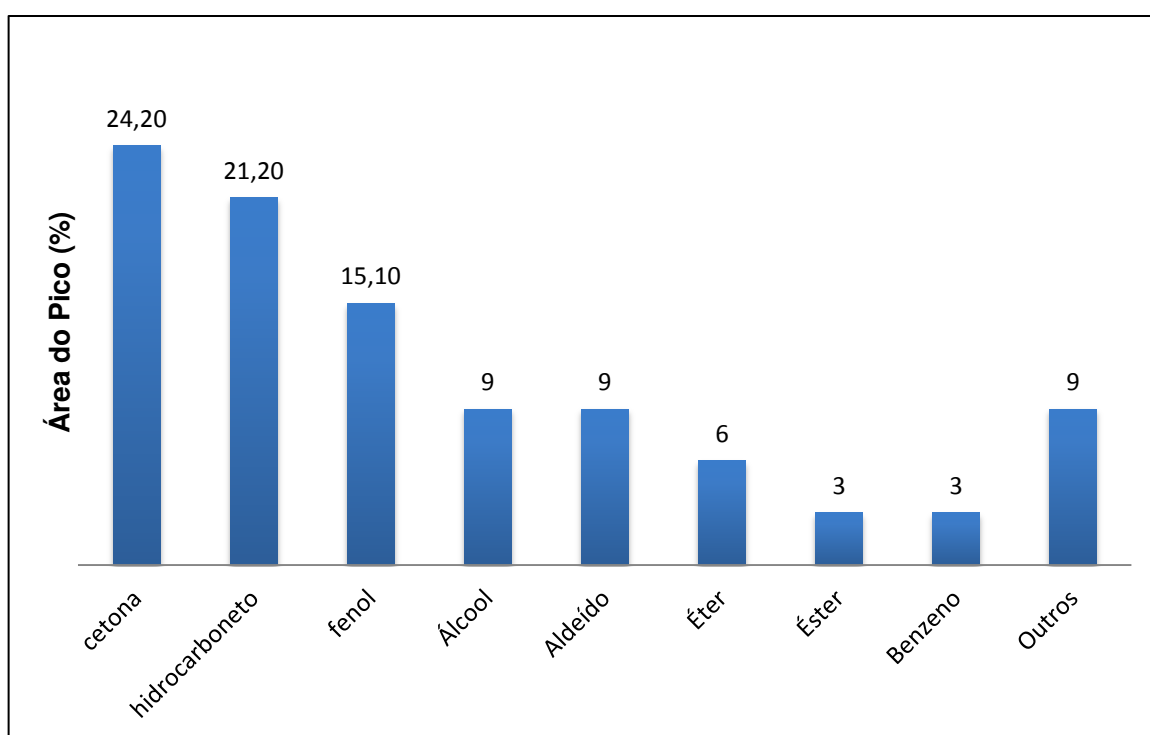
O trabalho de Andrade et al. (2012, p.34) mostra os resultados obtidos da pirólise das fibras de sisal cedidas por um fabricante de cordas em Portugal, onde foram identificados 28 picos pelo cromatograma por eles analisados e confirmam a ausência de levoglucosano e derivados e a presença de cetonas como produtos da decomposição da celulose, além da presença de alguns compostos fenólicos, de furanos, álcoois e do tolueno correspondentes aos compostos supracitados na análise do cromatograma do bagaço de sisal.

O resultado da pirólise do bagaço do sisal está representado na figura 25, cujo foi utilizado como padrão de comparação entre os resultados das pirólises catalíticas do mesmo.

FIGURA 25: Cromatograma dos produtos da pirólise do bagaço do sisal.

A Figura 26 ilustra os percentuais das principais classes de compostos identificados no cromatograma do bagaço de sisal. De acordo com o gráfico o percentual identificado como outros relaciona-se aos compostos que não foram identificados pelo banco de dados do programa em uso. É possível observar que a biomassa apresentou um alto percentual de cetonas produzidas pela decomposição da celulose semelhante aos resultados de Andrade et al. (2012, p.34), isto se deve ao fato de que o bagaço de sisal apresentou um teor de celulose elevado em comparação à biomassa citada no trabalho de Braga et al. (2015, p.5) e Santos et al. (2012, p.1005).

FIGURA 26: Percentual das principais classes de compostos identificados no cromatograma do bagaço de sisal.



4.9 Pirólise catalítica do bagaço de sisal

As análises cromatográficas para a pirólise catalítica do bagaço de sisal (BS) foram reduzidas numa faixa de tempo de retenção de 15 minutos. Primeiramente realizou-se a pirólise da biomassa com o MCM-41 sem o metal para que pudesse ser avaliada a influência do material sobre a amostra, posteriormente foi realizado o mesmo procedimento, porém utilizado o catalisador de Ni/MCM-41. A Tabela 10 mostra o resultado dos produtos do cromatograma do Bagaço de sisal e a comparação com os resultados obtidos das pirólises catalíticas respectivamente.


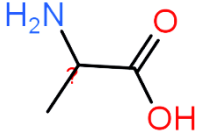
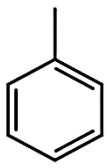
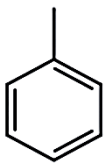
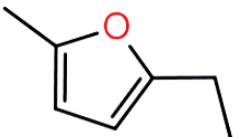
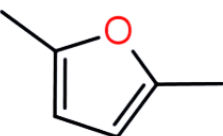
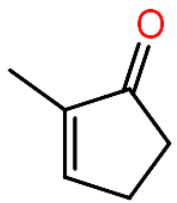
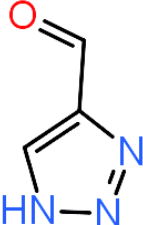
Dessa maneira, pode-se afirmar que na pirólise catalítica o MCM-41 não se mostrou efetivo para a conversão dos compostos oxigenados em relação aos resultados anteriores.

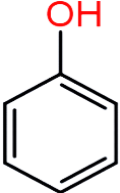
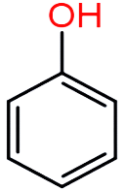
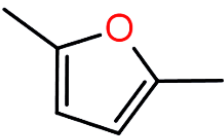
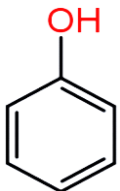
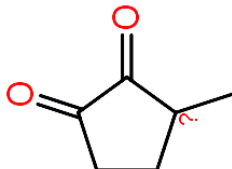
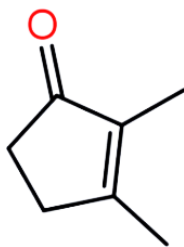
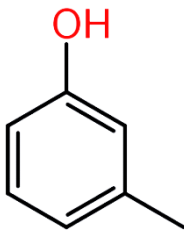
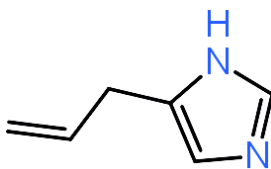
Ao analisar a influência do catalisador de Ni/MCM-41 em relação à pirólise do bagaço de sisal, observa-se uma expressiva produção de compostos fenólicos e a redução das cetonas, Stefanidis et al. (2016, p.11) afirma este mesmo resultado, porém com o uso da zeólita ZSM-5 para a pirólise catalítica dos componentes lignocelulósicos isolados.

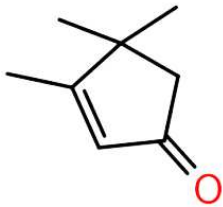
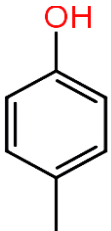

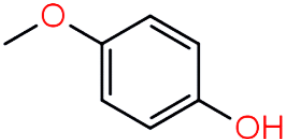
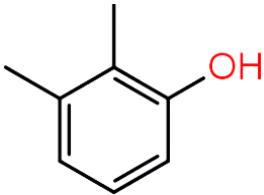
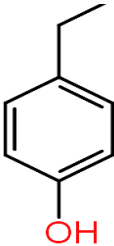
O tolueno, o fenol e o 4-metil benzaldeído, apareceram nos três cromatogramas com o mesmo tempo de retenção, mas com um maior percentual das áreas dos picos. Já o 2,5-dimetil furano (DMF), apareceu nos três cromatogramas, teve aumento da área do pico, porém no último resultado seu tempo de retenção foi um pouco superior aos anteriores.

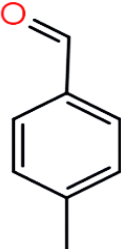
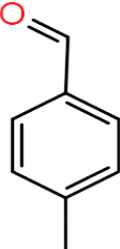
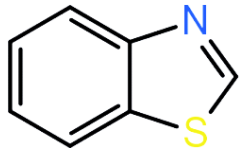
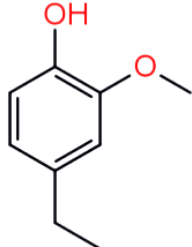
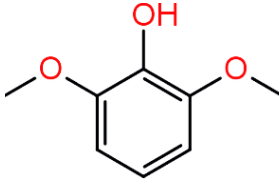
Novos produtos se formaram na pirólise catalítica, entre eles destacam-se o 1H-1,2,3-triazol-4-carboxaldeído, o 4-(2-propenil)-1-H-imidazol e o benzotiazol, por ser uma classe de compostos que apresentam atividades antibacterianas e antifúngicas, (HORNER et al. 2008, p. 442).

TABELA 10: Comparação dos produtos obtidos das pirólises catalíticas com o uso do MCM-41 e do Ni/MCM-41.

Tr (min)	Composto MCM-41	Área do pico (%)	Composto Ni/MCM-41	Área do pico (%)
6,14	Não identificado	13,9	Não Identificado	-
6,51	Não identificado	15,51	1-propoxi-hexano 	17,3
7,23	d-alanina 	7	-	-
8,12	Tolueno 	8,84	Tolueno 	9,7
8,76	2-etil-5-metil-furano 	2,15	-	-
9,06	2-5-dimetil furano 	6,46	-	-
10,23	2-metil-2-ciclopentenona 	6,79	1H-1,2,3-triazol-4-carboxaldeído 	5,4

10,76	-	-	Fenol	7,6
				
11,24	Fenol	4,94	2,5-dimetil furano	5,7
				
11,43	-	-	Fenol	5,6
				
12,24	3-metil- 1,2- ciclopentanodiona	4,2	-	-
				
12,43	2,3-dimetil-2- ciclopentenona	4,21	-	-
				
12,67	3-metil-fenol	2,6	4-(2-propenil)-1-H- imidazol	9,1
				

12,8	3,4,5-trimetil-2-ciclopentenona	2	-	-
				
13,0	4-metil fenol	4,1	-	-
				
13,28	Nonano	4,62	Mequinol	10,3
				
13,42	Não Identificado	2,54	-	-
14,17	2,3-dimetil fenol	1,1	-	-
				
14,42	-	-	4-etil-fenol	7,9
				

14,78	4-metil-benzaldeído	4	4-metil-benzaldeído	5,1
				
15,48	-	-	Benzotiazol	5,1
				
16	-	-	2-metóxi-4-etil-fenol	6,3
				
17,03	-	-	2,6-dimetoxi-fenol	5,4
				

As Figuras 27 e 28 mostram os cromatogramas referentes às pirólises catalíticas do bagaço do sisal com o uso do MCM-41 e do Ni/MCM-41 respectivamente.

FIGURA 27: Cromatograma da pirólise catalítica com MCM-41 do bagaço de sisal.

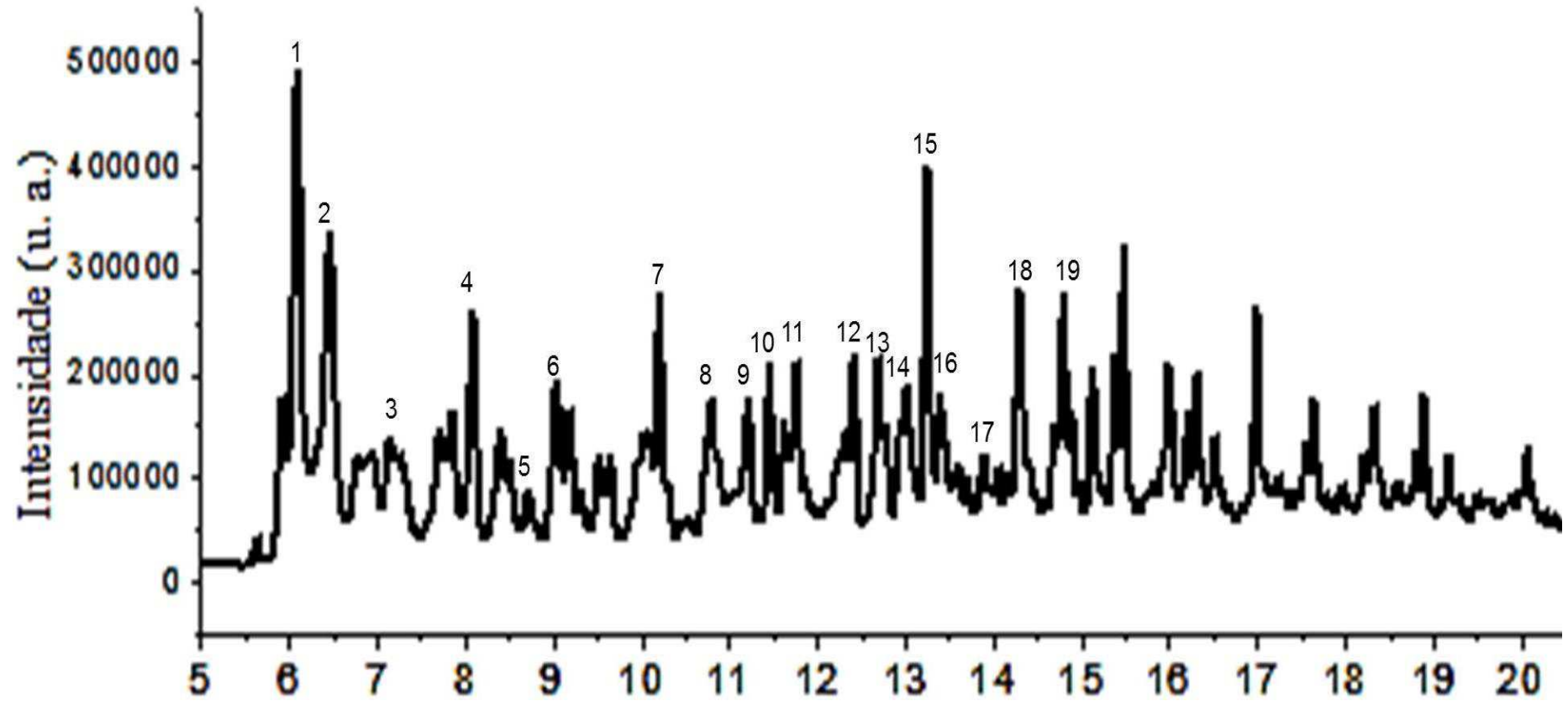
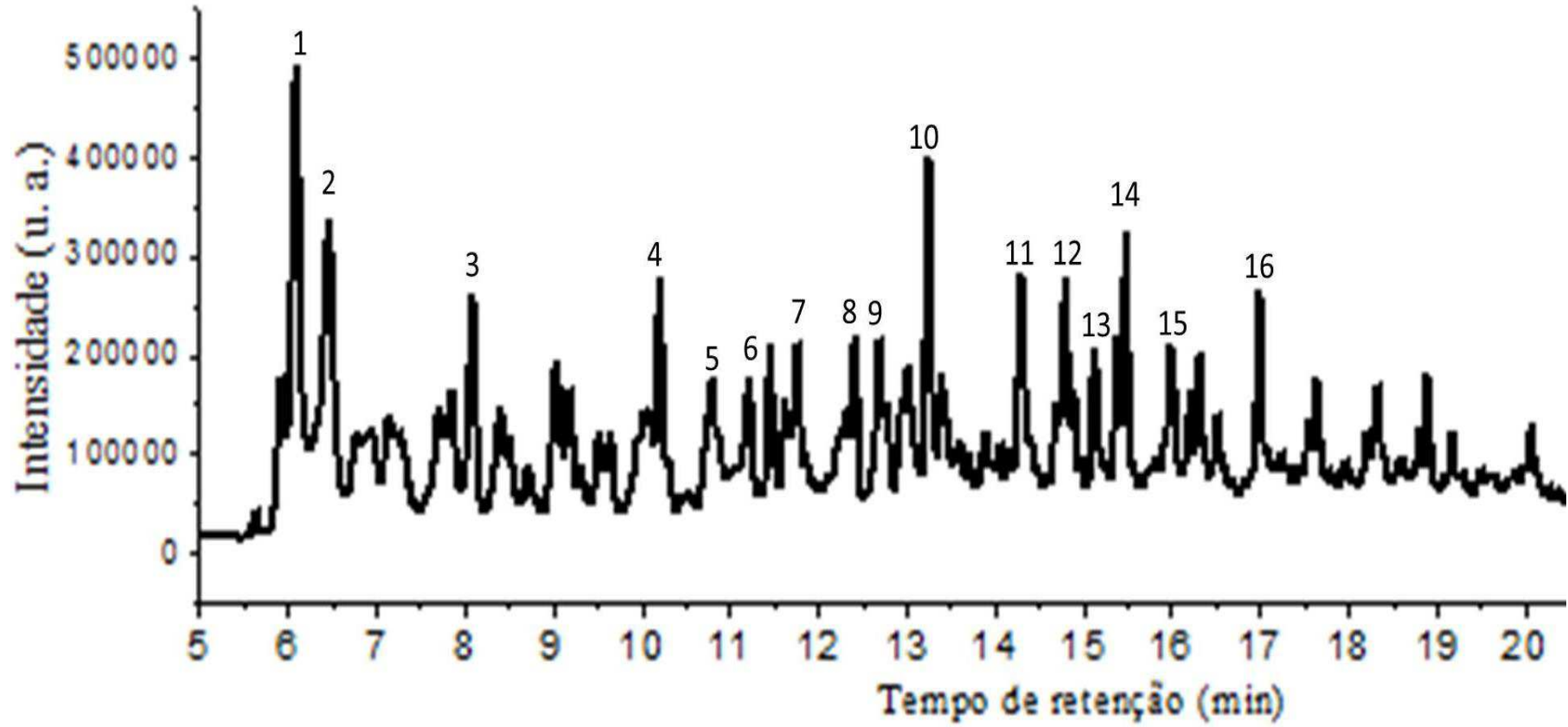
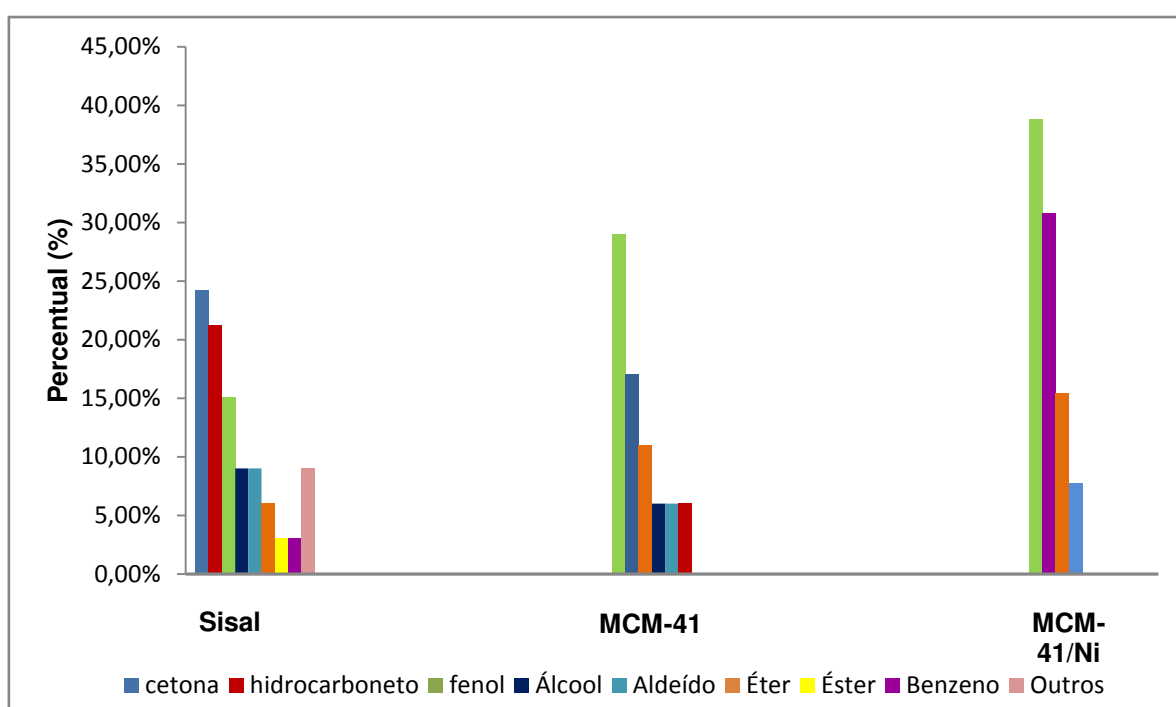


FIGURA 28: Cromatograma da pirólise catalítica com Ni/MCM-41 do bagaço de sisal.

A Figura 29 apresenta os percentuais dos compostos identificados nos cromatogramas das pirólises do bagaço de sisal. Em que ao se comparar os resultados da pirólise rápida com a catalítica, observa-se que as reações de craqueamento e a influência do catalisador formaram uma maior quantidade de compostos fenólicos e a diminuição total das cetonas. O catalisador não foi eficaz para a redução dos compostos oxigenados, visto que ainda há uma grande quantidade de fenol, éter e aldeídos.

FIGURA 29: Percentual das principais classes de compostos identificados nos cromatogramas das pirólises do bagaço de sisal.



CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados da caracterização do bagaço de sisal mostraram que esta biomassa tem um alto teor de celulose, e um percentual de cinzas relativamente alto. A presença dos metais que compõe as cinzas do material interferiu nos produtos da decomposição da celulose no processo de pirólise, inibindo a formação do levoglucosano e seus derivados, a partir das suas reações secundárias de craqueamento que produziu uma grande quantidade de cetonas.

Além das cetonas, a pirólise rápida do bagaço de sisal apresentou como resultados uma variedade de compostos oxigenados caracterizados como pertencentes às classes de fenol, álcool, aldeído, éter, éster e hidrocarbonetos, todos característicos da decomposição de biomassa lignocelulósica.

- Além das cetonas, os furanos obtidos da pirólise do bagaço do sisal (2-etil-5-metil furano e 2-5-dimetil furano) também são produzidos por reações de craqueamento do levoglucosano;
- Os aldeídos, álcoois, ésteres e o benzeno foram classificados como produtos da decomposição tanto da celulose quanto da hemicelulose;
- A formação dos compostos fenólicos foi decorrente das reações de despolimerização da lignina;

O percentual da área dos produtos da pirólise variou quando comparado aos resultados da pirólise catalítica e a decomposição da lignina, produzindo uma maior quantidade de compostos fenólicos e reduzindo completamente a concentração das cetonas. O uso do catalisador de Ni/MCM-41 não favoreceu significativamente a redução dos compostos oxigenados.

Portanto pode-se concluir que, o bagaço de sisal é um tipo de rejeito orgânico que embora não apresente aplicabilidade em seu estado bruto, pode ser aproveitado por meio de processos termoquímicos gerando novos produtos e reduzindo os impactos ambientais causados pelo seu acúmulo.

5.1 Sugestões para futuros trabalhos

- Estudo do tratamento do bagaço do sisal para remoção das cinzas;
- Otimização da pirólise catalítica em três faixas de temperaturas diferentes;
- Utilização de novos catalisadores de fontes naturais de baixo custo;
- Estudo da aplicação industrial dos produtos da pirólise do bagaço do sisal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAN, J. *et al.*, **In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials.** Science Direct. Mesoporous and mesoporous materials. n 96. p. 93-101. 2006.

AIRES, R. D. *et al.* **Pirólise.** III Fórum de Estudos Contábeis. Rio Claro-SP. Faculdades Integradas Claretianas, 2003.

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.** Dissertação, (Mestrado em Tecnologia de processos químicos e bioquímicos). UFRJ, Rio de Janeiro. 2008.

ANDRADE, M. *et al.* **Characterization of the different fractions obtained from the pyrolysis of rope industry waste.** Journal of analytical and applied pyrolysis. Nº. 95. p. 31-37. 2013.

ANTONAKOU, E. *et al.* **Evaluation of various type of Al/MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals.** Science direct. Nº 85. p. 2202-2212. 2006.

ARAÚJO, F.T.S. **captura de CO₂ a partir da peneira molecular tipo mcm-41 contendo cério.** Monografia (Licenciatura em Química) Universidade Federal de Campina Grande. Cuité. 2014.

BALAT, M. **Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review.** Energy Conversion And Mangement, Trabzon, p.858-875, 2010.

BARROS, J.M.F. **Síntese e Caracterização do Material Nanoestruturado MCM-41 Contendo Terras Raras.** Tese (Doutorado Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN. 2005.

BECK, J. S. *et al.*, **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid-crystal templates**. Journal of the American Chemistry Society, v. 114, p.10843, 1992.

BLASCO, T. *et al.* **Synthesis, characterization, and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures**. Journal of catalysis. Nº.56. p.65-74. 1995.

BOATENG, A. A., DAUGAARD, D. E., GOLDBERG, N. M., HICKS, K. B., **Bench-Scale Fluidized Bed Pyrolysis of Switchgrass for Bio-Oil Production**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 46, p. 1891-1897, 2007.

BRAGA, R.M. **Pirólise rápida catalítica do capim elefante utilizando materiais mesoporosos e óxidos metálicos para desoxigenação em bio-óleo**. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de petróleo) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2012.

BRAGATTO, J. **Avaliação do potencial da casca de *Eucalyptus spp.* Para a produção de bioetanol**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. Piracicaba-SP. 2010.

BRASIL. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil (ANEEL)**. 2008.

BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. **Sisal: safra 2012/2013 comercialização – proposta de ações**. 2013.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2004 ano base 2003**. Empresa de Pesquisa Energética.

BRIDGWATER, A.V. **Review of fast pyrolysis and product upgrading**. Biomass and Bioenergy. Nº38. p. 68-94. 2012.

BRIDGWATER, T. **"Biomass for energy"**. Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 86, n. 12, p. 1755-1768. 2006.

BRIDGWATER, T. **Thermochemical and biochemical biomass conversion activities.** Biomaw ad Biomergy. Vol. 2. Nº 1-6. p. 307-318. 1992.

BROWN, T.L. *et al.*, **Química la ciência central.** Pearson Educácion. Prentice Hall. 9ª edição. 2004.

BU, Q. *et al.* **Phenol and Phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis.** Bioresour. Technol. 102. 7004-7007. 2011.

CERQUEIRA, N.T.V. **Estudo da remoção dos pesticidas Malation e Metomil presentes em soluções aquosas por adsorção em carvão ativado produzido a partir de resíduos agrícolas.** Dissertação. (PósGraduação em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. 2013.

CIESLA, U.; SCHÜTH, F., **Ordered mesoporous materials.** Microporous and Mesoporous Materials, vol. 27, 1999, p. 131-149.

COMPTON, D.L. *et al.* **Catalytic pyrolysis of oak via pyroprobe and bench scale, packed bed pyrolysis reactors.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Nº 90. 174-181. 2011.

CORMA, A. **From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis.** Chem. Rev. v. 9. p.2373-2419, 1997.

CORTEZ, L.A.B. *et al.*, **Biomassa para energia.** Unicamp. Campinas – SP. 2008.

CUNHA, M.C.F. **Análise do processo de gestão de custos dos agentes que compõem a cadeia produtiva da cultura do sisal no estão da Paraíba.** Dissertação (Pós graduação em ciências contábeis). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB. 2010.

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

FASOLO, W. V. **Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas por Várias Técnicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação Em Engenharia Química, UFRJ. Rio de Janeiro, 2006.

FERREIRA, N.L. **Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo**. Dissertação.(Mestrado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais. 2014.

FILHO, A.T. **Aplicação do processo de pirólise para valoração, cogeração de energia e tratamento de resíduos**. Tese (Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte-MG. 2014.

FILHO, F.A.C. **síntese e caracterização de peneira molecular tipo mcm-41 utilizando o rejeito do beneficiamento de quartzo como fonte alternativa de sílica**. Monografia (Licenciatura em Química) Universidade Federal de Campina Grande. Cuité. 2015.

FOSTER, A.J. *et al.*, **Optimizing the aromatic yield distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5**. Applied Catalysis A: General. n 424. p 154-161. 2012.

FRENCH, R. CZERNIK, S. **Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production**. Fuel Processing Technology. n 91. p 25-32. 2010.

GOMES, M.S. **Produção de bio-óleo através do processo termoquímico de pirólise**. Monografia. (Tecnologia em Biocombustíveis) Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza. 2010.

GÓMEZ, E. O. *et al.* (org.) **Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para produção de bio-óleo. Biomassa para energia**. Campinas: Editora Unicamp. p. 353-416. 2009.

GOMEZ, E.O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão.** Tese. (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. 2002.

GRECCO, S.T.F. **Preparação de zeólitas mordenita com estrutura hierárquica de poros.** Tese (PósGraduação em Química). Universidade Federal da Bahia. Salvador-BA. 2013.

HÖRNER, M. et al. **Triazenos e atividade antibacteriana.** Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas. v. 44, n. 3, p. 441-449, 2008.

HU, M. et al. **Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method.** Energy Conversion and Management. Nº 118. p. 1–11. 2016.

HU, S. ZHANG, Z. SONG, J. ZHOU, Y. HAN, B. **Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl₄ in an ionic liquid.** Green Chem, vol. 11. p. 1746, 2009.

HUBER, G.; W.; IBORRA, S.; CORMA, A.; **Synthesis of Transportation Fuels From Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering.** Chemical Reviews, Vol.106, p.4044-4098, 2006.

HUO, Q. *et al.*, **Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays.** Chemistry of Material, California, v. 6, p. 1176-1191, 1994.

IOZZI, M.A. et al. **Estudo da Influência de Tratamentos Químicos da Fibra de Sisal nas Propriedades de Compósitos com Borracha Nitrílica.** Polímeros: Ciência e Tecnologia. vol. 20. nº 1. p. 25-32. 2010.

IRWIN, W.J.; **Analytical Pyrolysis: A Comprehensive Guide.** 1. ed.: Dekker. Vol.22, p.578. 1982.

ISAHAK, W.N.R.W. et al. **A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method.** Renewable and sustainable energy reviews. Nº 16. P. 5910-5923. 2012.

JENKINS, B.M.; BAXTER, L.L.; MILES JR.T.R. MILES, T.R.; **Combustion Properties of Biomass.** Fuel Process Technology, Vol.54, p.17-46, 1998.

LABEGALINI, A. **Obtenção de biochar a partir da pirólise rápida da torta de pinhão manso: *Uso como adsorvente e suporte.*** Dissertação (Pós graduação em agroquímica) Universidade Federal de Lavras. Minas Gerais. 2013.

LIMA, C.S.S. Caracterização da composição lignocelulósica do sisal (*Agave sisalana*) para produção de etanol. Monografia. (Licenciatura em Química). Universidade Federal de Campina Grande. Paraíba. 2013.

LIU, C. et al. **Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass.** Chemical Society Reviews. 2014.

LLIOPOULOU, E.F. *et al.*, **Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials:** Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts. Chemical engineering journal. n 134. p 51-57. 2007.

LU, Q. et al. **Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: *Analytical Py-GC/MS study.*** Journal of analytical and applied pyrolysis. Nº 92. p. 430-438. 2011.

LUNA, F.J, SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise.** Química Nova. v. 24. n. 6. p 885-892. 2001.

MARTIN, A.R. *et al.*, **Caracterização Química e Estrutural de Fibra de Sisal da Variedade *Agave sisalana.*** Polímeros: Ciência e Tecnologia. v. 19. n 1. p. 40-46. 2009.

MARTIN, R.A. et al. **Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents.** Thermochemica Acta. Nº.506. p.14–19. 2010.

MARTINS, L. CARDOSO, D. **Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas.** Revista Química Nova. v, 29. n 2. p 358-364. 2006.

MARTINS, M.A. KIYOHARA, P.K. JOEKES, I. **Scanning electron microscopy study of raw and chemically modified sisal fibers.** Journal of applied polymer science, v. 94, n. 6, p. 2333-2340, 2004.

MAYER, Z.A. APFELBACHER, A. HORNUNG, A. **Effect of sample preparation on the thermal degradation of metal-added biomass.** Journal of analytical and applied pyrolysis V. 94. p.170-176. 2012.

MEGIATTO, D.J. **Fibras de sisal: Estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicação em compósitos de matriz fenólica.** Tese. (Doutorado em Físico-química). Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006.

MENEZES, V. M. R. LIMA, L. A. RODRIGUES M. G. F. **Preparação e caracterização de catalisadores 10% co/mcm-41 sintetizados com diferentes fontes de sílica.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. p.1-8.Outubro de 2014.

MESA PÉREZ, J. M. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leite fluidizado: critérios para sua otimização.** 2004. 189f. Tese de doutorado em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balço Energético Nacional 2014:** Ano base 2013 .Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Rio de Janeiro. EPE, 2014.

MONTENEGRO, D.L. **Reforma a seco de metano com catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica.** Dissertação. (Mestrado em Ciência e tecnologia do petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN. 2013.

MORAIS, J.P.S. *et al.*, **Procedimentos para análise lignocelulósica.** Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010.

MULLEN, C.A. BOATENG, A.A. **Catalytic pyrolysis GC-MS of lignin from several sources.** Fuel Processing Technology. Nº 91. p.1446 –1458. 2010.

MULLEN, C.A. et al. **Catalytic Fast Pyrolysis of White Oak Wood in a Bubbling Fluidized Bed.** Energy Fuels, Vol.25, p.5444-5451. 2011

ORTIZ, H.I.M. *et al.*, **Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Silica MCM-41 Using Commercial Sodium Silicate.** Journal Mex. Chemical & Sociedad. n 57. p 73-79. 2013.

PRETO, E. V.; MORTOZA, G. L. **Geração de Energia Elétrica Utilizando Biomassa.** 2010. Monografia (trabalho de conclusão do curso de Engenharia Elétrica). Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia. 2010.

REIS, L.S. **Influência do armazenamento na extração sequencial de micronutrientes e elementos traço em farinha de resíduo de frutas e hortaliças.** Dissertação. (Pós- Graduação em Alimentos e Nutrição). Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro. 2013.

RIBEIRO, M.A. **Pré-tratamento do bagaço de cana utilizando o processo de oxidação avançada por feixe de elétrons para hidrólise enzimática da celulose.** Tese (Doutorado em Ciências de Tecnologia Nuclear). Universidade de São Paulo. São Paulo. 2013.

RÍO, J.C. et al. **Composition of non-woody plant lignins and cinnamic acids by Py-GC/MS, Py/TMAH and FT-IR.** Journal of analytical and applied pyrolysis V. 79. p.39-46. 2007.

ROCHA, J.D. MESA, J.M. P. CORTEZ, L.A.B. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa.** Energia na Indústria de Açúcar e Álcool. UNIFEI. Itajubá. 2004.

SAITER, O. **Utilização de resíduos agrícolas e florestais como fonte de energia para a secagem de grãos de Coffea canephora var. Conilon.** 2008. Monografia

(trabalho de conclusão do curso de Engenharia Florestal) Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro:2008.

SANCHEZ, L.S. et al. **Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocelulosic and marine biomass pyrolysis**. Bioresource Technology. Nº109. p.163–172. 2012.

SANTOS, A.G.D. et al. **Síntese, caracterização e estudo cinético do óleo de dendê e seu biodiesel**. IV Congresso Brasileiro de Mamona. I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. João Pessoa-PB. 2010.

SANTOS, F.A.; et al. **Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol**. Química Nova, Vol.35, p.1004-1010, 2012

SANTOS, G.K. **aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2011.

SANTOS, N.A.V. **Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel: Efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos**. Dissertação. (Pós-graduação em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras. Minas Gerais. 2013.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. **MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves: A historical perspective – the role of reagents and its basic characterization**. Perspectiva, Erechim. v.36, Nº.135, p.113-125. 2012.

SHAFIZADEH, F. **Introduction to pyrolysis of biomass**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Nº3. Scientific Publishing Company, Amsterdam. 1981.

SILVA, M. L. P. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e alumínio**. Tese de Doutorado (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

SILVA, N.L.C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Porcessos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Rio de Janeiro. 2010.

SILVÉRIO, S.O.; BARBOSA, L.C.A.; **A pirólise como técnica analítica.** Química Nova. Vol. 31. Nº. 6. p.1543-1552. 2008.

SOUZA, M.T. et al. Caracterização de areias de quartzo do estado do Mato Grosso do Sul para aplicações industriais. Cerâmica. V.60. p. 569-574. 2014.

Stefanidis, s.d. et al. **A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin.** Journal of analytical and applied pyrolysis. 2013.

UNEP. **Tecnologias para a conversão de resíduos agrícolas de biomassa para energia.** Osaka. 2013.

VIEIRA, A.C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas.** Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura) Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavél-PR. 2012.

VIEIRA, G.E.G. *et al.* **O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto.** Revista Liberato, Novo Hamburgo. v. 12. n. 17. p. 01-106. 2011.

WILD, P. **Biomass pyrolysis for chemicals.** Tese. (Programa de pós-doutorado em matemática e ciências naturais). Universidade de Groningen. Holanda. 2011.

WRIGHT, P. A.; LOZINSKA, M. **Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and applications.** In: WRIGHT, P.A.; LOZINSKA, M. (org). Structural Chemistry and Properties of Zeolites. Editorial Universitat Politècnica de València. p. 1-36. 2011.

WYMAN, C.E.; YANG, B. **Cellulosic biomass could help meet California's transportation fuel needs**. California agriculture. Vol. 63, Nº 4. 2009.

YAMAN, S. **Pirolisis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks**. Energy Conversion and Management. n 45. p 651-671. 2004.

YANG, H. *et al.*, **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignina pirolisis**. Science Direct. n 86. p 1781-1788. 2007.

ZHANG, H. *et al.* **Catalytic fast pyrolysis of straw biomass in an internally interconnected fluidized bed to produce aromatics and olefins: *Effect of diferent***. Bioresource Technology. Nº 137. p. 82-87. 2013.

Site disponível em: <http://www.cidade-brasil.com.br/municipio-sossego.html>
acessado em 08 de agosto de 2016 às 16:29h.