



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA**

BRENDA FERNANDA HONORATO DE OLIVEIRA

ESTUDO DA PIRÓLISE DA BIOMASSA DE DENDÊ COMO FONTE DE ENERGIA

**BELÉM/PA
2016**

BRENDA FERNANDA HONORATO DE OLIVEIRA

ESTUDO DA PIRÓLISE DA BIOMASSA DE DENDÊ COMO FONTE DE ENERGIA

Trabalho de conclusão de curso apresentado para a obtenção de título de Bacharel em Química Industrial, Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará.

Orientador: Prof. Dr. Luiz de Ferreira França

BELÉM/PA
2016

BRENDA FERNANDA HONORATO DE OLIVEIRA

ESTUDO DA PIRÓLISE DA BIOMASSA DE DENDÊ COMO FONTE DE ENERGIA

Trabalho de conclusão de curso apresentado para a obtenção de título de Bacharel em Química Industrial, Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará.

Orientador: Prof. Dr. Luiz de Ferreira França

DATA DA AVALIAÇÃO: 05 de Maio de 2016

CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Ferreira de França
(ITEC/UFPA – Orientador)

Profa. Dra. Ana Rosa Carriço de Lima Montenegro Duarte
(ICEN/UFPA – Membro)

Prof. Dr. Antônio Claudio Lima Moreira Bastos
(ICEN/UFPA- Membro)

*"A árvore nascente aguarda-te a bondade e a tolerância para
que te possa ofertar os próprios frutos em tempo certo".*

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e pela sabedoria que me foi concebida, pelo acompanhamento dos meus passos nessa jornada.

A minha família por todo apoio nesses últimos anos, em especial a minha irmã Ellen Honorato e meus pais Raimundo Rocha e Ana Vitória, que apesar das dificuldades sempre estivemos unidos. Obrigada pelo apoio, carinho e compreensão, essa vitória é para vocês.

Ao professor Luiz França e a professora Nádia Corrêa pela atenção, orientação e pela oportunidade que me foi dada.

A empresa BIOPALMA/VALE, pelo fornecimento das matérias primas utilizadas neste trabalho e pelo apoio ao projeto ao qual este trabalho está vinculado.

A minha mãe de laboratório Jaqueline Moraes por ser a primeira pessoa a me ajudar e aconselhar nessa vida acadêmica.

Aos pais que adquiriram ao longo desses anos Rafael Rabelo, Orildo Santos e João Fernando por esses anos de muito trabalho e dificuldades, mas acima de tudo de ensinamentos e conselhos que irei levar por toda minha vida.

A todos da grande família LAOS, por todas as conversas e ensinamentos que foram passados durante este período de graduação.

A todos meus amigos de turma que estiveram ao meu lado durante esses quatro anos. Em especial a Samir, Milena, Karine, Vânia, Igor e Isabela.

A todos que contribuíram de maneira direta ou indiretamente durante esse período de graduação, muito obrigada!

RESUMO

O processo termoquímico de pirólise é uma forma de transformação da matéria lignocelulósica do dendê (*Elaeis guineensis*) para a obtenção de produtos de maior valor energético, como carvão vegetal, bio-óleo e gases. Neste trabalho foi feita a pirólise de cachos sem frutos de dendê (CSF) e de torta do mesocarpo de dendê (TMD) a temperaturas de 400, 500 e 600 °C, para avaliar a qualidade dos produtos obtidos. Para isto foi feita a caracterização das matérias primas pelas análises de teor de água, matéria volátil, cinzas, carbono fixo, fibras e poder calorífico. O produto sólido foi caracterizado pelas análises de teor de água, matéria volátil, cinzas, carbono fixo e poder calorífico, e o produto líquido foi caracterizado pela densidade, viscosidade, pH e poder calorífico. Através do programa Statistica 7.0 foi possível analisar que tanto o CSF como a TMD obtiveram maior conversão em produto sólido na temperatura de 400°C, e em produto líquido a 500 e 600 °C. O poder calorífico das matérias primas foi de 17,00 e 19,00 MJ/kg, para CSF e TMD respectivamente. O produto sólido obteve poder calorífico entre 28,00 a 29,00 MJ/kg para CSF e entre 32,00 a 34,00 MJ/kg para a TMD e o produto líquido entre 31,00 a 35,00 MJ/kg para CSF e TMD; isso mostrou a eficiência da pirólise para a conversão de produtos líquidos e sólidos. O uso de materiais lignocelulósicos apresentou grandes vantagens para processos termoquímicos, pois, são boas fontes energéticas, incorpora a utilização de compostos com matrizes vegetais juntamente com a preservação do meio ambiente devido a reutilização de biomassas para a produção de biocombustíveis. As duas matérias primas de estudo (CSF e TMD) mostraram capacidade para a produção de combustíveis líquidos e sólidos.

Palavras Chave: Pirólise, matéria lignocelulósica, biocombustível.

ABSTRACT

The thermochemical pyrolysis process is a form processing of the lignocellulosic matter raw palm (*Elaeis guineensis*) to obtain higher energy value products, such as Charcoal, bio-oil and gases. In this work was done pyrolysis Empty fruit bunches (EFB) and Oil palm mesocarp fiber (OPMF) at temperature of 400, 500 and 600 °C, to evaluate the quality of the products obtained. To this it was made the characterization of raw materials for water content analysis, volatile matter, ash, fixed carbon, fiber and calorific value. The solid product was characterized for water content analysis, volatile matter, ash, fixed carbon and calorific value, and the liquid product was characterized by density, viscosity, pH and calorific value. Through the program “Statistica 7.0” was possible analyses that both the BWF as OPMF had higher conversion to solid at a temperature of 400°C, and liquid product at 500 to 600°C. The calorific value of the raw materials was 17, 00 and 19, 00 MJ/kg, to EFB and OPMF respectively. The solid product obtained calorific value between 28, 00 - 29, 00 MJ/kg to BWF and OPMF; this shows the efficiency of pyrolysis for converting liquids and solids. The use of lignocellulosic materials had major advantages for thermochemical processes, because they are good energy sources, It incorporates the use of compounds of vegetable matrices along with the preservation of the environment through the use of biomass for the production of biofuels. The two raw materials presented capacity for the production of liquid and solid fuels.

Keywords: Pyrolysis, lignocellulosic matter, biofuel

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Migração do cultivo de dendê.....	16
Figura 2- Gráfico de produção de óleo de dendê no Brasil	19
Figura 3 - Os resíduos gerados a partir de óleo palma	21
Figura 4 -Estrutura de lignina, celulose e hemicelulose da biomassa.	22
Figura 5- Estrutura química da celulose	23
Figura 6- Estrutura polimérica da hemicelulose.....	24
Figura 7- Estrutura da lignina.....	25
Figura 8- Produtos da conversão térmica de biomassa	26
Figura 9- Diagrama esquemático do sistema de pirólise à escala laboratorial.....	29
Figura 10- Torta de dendê triturada.....	30
Figura 11- Cacho de dendê.....	30
Figura 12- Cacho de dendê debulhado	31
Figura 13- Cacho de dendê triturado	31
Figura 14: Fluxograma de análises realizadas.....	31
Figura 15- Gaseificador utilizado no processamento térmico das amostras.	36
Figura 16- Reator utilizado no processamento térmico das amostras.	37
Figura 17- Produto líquido obtido do CSF	47
Figura 18- Produto líquido obtido na TMD	47
Figura 19- Produto sólido CSF.....	50
Figura 20 -Produto sólido TMD	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais países produtores de óleo de dendê	18
Tabela 2- Resultados da análise imediata.....	40
Tabela 3-Composição lignocelulósica da CSF e TMD	42
Tabela 4-Resultado das análises de Poder Calorífico Superior	43
Tabela 5- Valores para as conversões da TMD depois do processo térmico nas três temperaturas de trabalho.....	43
Tabela 6- Valores para as conversões da CSF depois do processo térmico nas três temperaturas de trabalho.....	45
Tabela 7- Analise do bio-óleo oriundo da pirólise da TMD	47
Tabela 8- Analise do bio-óleo oriundo da pirolise do CSF	49
Tabela 9- Analise do carvão da pirolise da TMD em diferentes temperaturas	51
Tabela 10- Analise do carvão da pirolise do CSF em diferentes temperaturas.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

<i>CEL</i>	Celulose (%)
<i>CSF</i>	Cacho sem fruto
<i>FDA</i>	Fibra detergente ácido (%)
<i>FDN</i>	Fibra detergente neutro (%)
<i>HEM</i>	Hemicelulose (%)
<i>LIG</i>	Lignina (%)
<i>LIP</i>	Teor de lipídios (%)
<i>m</i>	Massa da amostra (g)
<i>Mv</i>	Matéria Volátil (%)
<i>PCS</i>	Poder calorífico superior (MJ/kg)
<i>T</i>	Temperatura (°C)
<i>T_{cf}</i>	Teor de carbono fixo (%)
<i>T_{cinzas}</i>	Teor de cinzas (%)
<i>TMD</i>	Torta do mesocarpo
<i>W_u</i>	Teor de água (%)
<i>k</i>	Constante (mm ² /s ²)
<i>t</i>	Tempo

LETRAS GREGAS

ρ	Densidade absoluta (kg/m ³)
ν	Viscosidade cinemática (mm ² /s)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivos.....	15
1.1.1 Objetivo geral	15
1.1.2 Objetivos específicos.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Cultivo de dendê	16
2.2 Produção de óleo de palma	18
2.3 Bio-Energia	19
2.4 Biomassa	20
2.4.1 Biomassa gerada na indústria de óleo de palma	21
2.4.2 Celulose, Hemicelulose e Lignina	22
2.5. Processos de conversão de biomassa	25
2.5.1 Pirólise de biomassa	26
2.6 Produtos da biomassa submetida a processos termoquímicos	27
2.6.1 Bio-Óleo	27
2.6.2 Bio-Carvão	28
2.7. Equipamento utilizado para processamento térmico.....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Matérias-Primas	30
3.1.2 Preparação das matérias-primas	30
3.2. Caracterização das matérias primas.....	31
3.3 Processos de pirólise nas matérias primas	35
3.3.1 Descrição do Equipamento	35
3.3.2 Procedimento Experimental	37
3.4 Caracterização dos produtos obtidos.....	38
3.4.1 Produto sólido	38

3.4.2. Produto líquido	38
3.5 Análise estatística	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Análise imediata	40
4.2 Composição lignocelulósica da CSF e TMD	42
4.3 Poder calorífico superior	42
4.4 Processos de pirólise	43
4.5 Características gerais dos produtos obtidos no processo de pirólise	47
4.5.1 Análise do bio-óleo	47
5.5.2 Análise do carvão	50
5. CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1 INTRODUÇÃO

A expansão da economia e a melhoria da qualidade de vida das pessoas gera um consumo elevado de energia, aumentando a quantidade de poluentes no meio ambiente. Hoje em dia a uma crescente demanda por energia limpa e renovável reduzindo a dependência de petróleo e combustíveis fósseis promovendo a investigação para o desenvolvimento de tecnologias limpas e eficientes que convertam biomassa para bioenergia e biocombustíveis (LAHIJANI, 2011).

Com isso, há estudos para uma mudança de fontes de energia não renováveis para bioenergia, que possuem menor impacto ambiental ao meio. Além disso, os biocombustíveis que derivaram a partir de biomassa, diminuem significativamente as emissões prejudiciais tais como gases SO_x e NO (ZHANG et.al.,2007).

A Biomassa tem sido reconhecida como a principal fonte de Energia Renovável mundial para complementar ou minimizar os recursos de combustíveis fósseis. É composta principalmente, por hidratos de carbono e compostos (celulose, hemicelulose, lignina e traços de outros compostos orgânicos) que é determinada como os elementos de carbono, hidrogênio e oxigênio e possuem um alto teor de energia. Essa energia gerada proveniente da biomassa tem se destinado a desempenhar papéis importantes nos sistemas de energia no futuro do mundo. (KIM, 2010; ISAHAK, 2012).

A biomassa gerada pela indústria agrícola está sendo um dos grandes problemas para o meio ambiente, devido ao grande volume de resíduos gerados pelas mesmas, onde o tratamento e disposição final são ainda incipientes, fazendo com que esforços sejam aplicados para o aproveitamento destes resíduos de forma a agregar valor às cadeias produtiva e assim, reduzir possíveis impactos ambientais. Dessa forma, uma solução encontrada foi à utilização desses resíduos (biomassa) como potencial energético para geração de biocombustíveis. Entre esses resíduos se encontram os rejeitos gerados pela indústria de óleo de palma.

A biomassa lignocelulósica gerada como resíduo da indústria é uma fonte de energia relativamente barata e sustentável que proporciona uma matéria-prima propícia e adequada para a produção de combustível e produtos químicos. Portanto, o material lignocelulósico, demonstra ser um viável recurso para produção de energia a partir de biomassa (SKLAVOUNOS et.al., 2013; NOOMTIM, 2011).

O dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jacq.) é uma palmeira originada da Costa Ocidental da África (Golfo do Guiné) que foi introduzida no continente americano a partir do século XV, e tem se destacado economicamente devido à crescente demanda por parte da indústria alimentícia e farmacêutica por óleos vegetais, visto que o fruto produz o óleo de palma, extraído do mesocarpo, e o óleo de palmiste, extraído da amêndoa (RENDEIRO, 2008; BOARI, 2008).

A Malásia é o principal beneficiador mundial de dendê (FAO, 2015). O dendê, cultivado no Brasil no sul da Bahia e no Pará, tem como principal aplicação à obtenção de óleo para uso alimentício. No entanto, o seu potencial de produção de óleo tem despertado o interesse para o desenvolvimento de combustíveis limpos. O Governo Federal lançou no ano de 2010 o Programa de Produção Sustentável de Óleo de Palma no Brasil (BRASIL, 2011) onde prevê o plantio de dendezeiros em áreas desmatadas da Amazônia para a produção de biodiesel, desta forma a geração de resíduos será ainda maior, alavancando pesquisas para o aproveitamento dos resíduos em produtos economicamente competitivos. Em seu processamento são gerados subprodutos como fibra, casca, amêndoa, tortas, engaço e efluentes líquidos.

Estima-se que para cada 1 tonelada de óleo de palma produzido gera-se 1,1 toneladas de CSF. Nas usinas de processamento do dendê os resíduos sólidos do processo de extração do óleo (torta do mesocarpo e cachos vazios) têm sido utilizados como combustíveis nas caldeiras, produzindo o vapor utilizado em diversos processos da fábrica, inclusive para cogeração de energia, diminuindo, assim, a aquisição de energia elétrica da rede (SHINOJ et. al., 2011; FERNANDES, 2009), mas somente esta forma de utilização da biomassa está sendo inviável devido à grande quantidade de resíduo lignocelulósico gerado. Com o grande volume de resíduo que a produção de óleo de palma está gerando é esperado um aumento rápido de acúmulo dessa biomassa que irá tornar-se um problema grave no futuro (ABNISA et. al., 2013).

O uso da biomassa em outras formas de produtos energéticos é mais benéfico do que a direta queima de biomassa porque libera muitos poluentes para o ar. Uma técnica potencial para abrandar estas preocupações ambientais é converter resíduos de óleo de palma em bio-óleo e bio-char (bio-carvão) por meio de pirólise. De acordo com a literatura, a pirólise tem sido recomendada como um método menos impactante ao ambiente, porque não há muitos resíduos produzidos durante o processo. A pirólise é a decomposição térmica do material orgânico, na ausência (ou pouco) de oxigênio em temperaturas elevadas, os produtos do

presente processo incluem o bio-óleo, bio-char, e syngas (ABNISA et. al., 2013; YANG et. al., 2006).

Com isso, tem-se como objetivo o estudo relacionado à utilização de resíduos lignocelulósicos oriundos da cadeia produtiva do óleo de dendê, com ênfase em produtos para o setor energético.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Investigar o processamento termoquímico de pirólise como forma de tratamento de biomassas oriundas da indústria de óleo de palma para a produção de biocombustíveis, sólidos e líquidos, identificando suas propriedades e características.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Determinar a composição típica (teor de água, material volátil, carbono fixo e resíduo mineral), composição lignocelulósica e poder calorífico superior das matérias primas TMD e CSF;
- b) Realizar experimentos de pirólise da torta do mesocarpo do dendê (TMD) e do cacho sem fruto (CSF), obtidas na indústria de óleo de palma, a temperaturas de 400, 500 e 600 °C;
- c) Caracterizar os produtos sólidos e líquidos obtidos na pirólise;
- d) Avaliar os melhores parâmetros para a utilização do processo de pirólise.

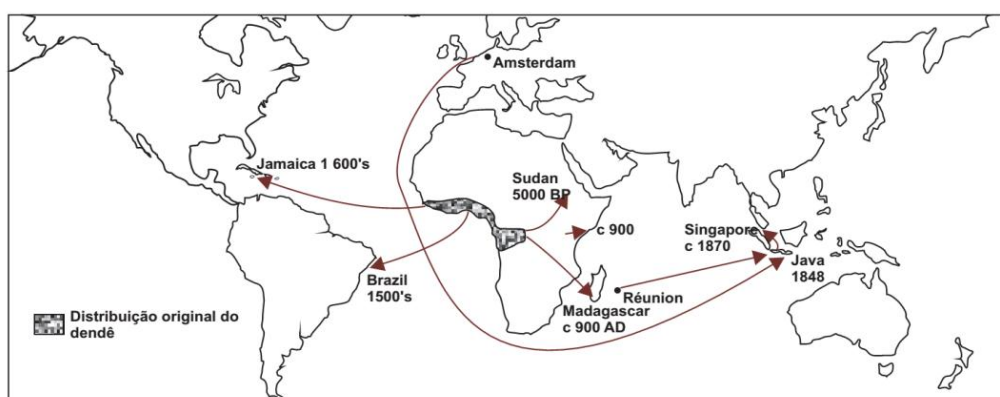
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CULTIVO DE DENDÊ

O dendezeiro (*Elaeis guineenses* **Jacq**), pertence à família das Arecaceae, é originário da Costa Ocidental da África (Golfo da Guiné). O gênero recebeu o nome *Elaeis* do botânico Jacquin. *Elaeis* provém da palavra grega *Elaion*, que significa óleo, e *guineensis* devido a Jacquin atribuía sua origem à costa da Guiné, na África. É cultivada geralmente nos países tropicais, onde sua produção ocorre em qualquer período do ano, sendo uma das oleaginosas de maior produtividade, pois, apresenta um ciclo de vida útil de aproximadamente 25 anos para economia, com produção anual entre 25 e 28 toneladas de cacho. O primeiro registro de produção comercial na região Norte do Brasil, ocorreu em Benevides, Pará, em 1968 (HARTLEY, 1986; MULLER, 2000; BRASIL, 2010).

É uma palmeira nativa do continente africano que, no presente, existe na forma selvagem e semisselvagem e é cultivada em três principais áreas do Trópico Equatorial: África, Sudeste da Ásia e América (Central e Sul). Evidências históricas mostram que a dispersão da espécie ocorreu em função da sua domesticação pelo homem, Figura 1. Atualmente, o Sudeste Asiático, representado pela Malásia e Indonésia, é responsável por 85,43% da produção mundial de óleo de palma (FAOSTAT, 2010).

Figura 1- Migração do cultivo de dendê



Fonte: FAOSTAT

O dendezeiro possui grande importância econômica mundial devido ao óleo extraído de seu fruto. Dois tipos de óleos podem ser extraídos, o óleo de palma extraído industrialmente da polpa do fruto e o óleo de palmiste extraído da amêndoa (BOARI, 2008; KONAN et.al., 2005). O óleo de palma é um óleo vegetal comestível e possui ampla

utilização na alimentação humana, é utilizado especialmente na África, Sudeste Asiático e em certas regiões do Brasil. Já o óleo de palmiste é valorizado nas indústrias farmacêutica, cosmética e de perfumaria (BOARI, 2008; HADI et. al., 2009; FURLAN, 2003; KONAN et. al., 2005).

Os significativos avanços no desempenho do agronegócio implicaram no aumento do consumo de insumos e da geração de resíduos nas atividades agropecuária e agroindustrial. Com o crescimento da produção de óleo de palma nos últimos anos, o aumento de resíduos de biomassa aumentou de maneira preocupante.

O principal problema no cultivo da palmeira produtora de óleo de palma e suas indústrias conexas é a sua quantidade substancial de resíduos de biomassa. Os resíduos, como cachos vazios de frutos, casca de palmiste, fibra mesocarpo, efluentes de óleo de palma, troncos de palmeiras de óleo e folhas de palmeiras são gerados após a colheita dos frutos da palmeira, processamento de óleo de palma ou na plantação de palmeiras (MUSHTAQ et. al, 2015).

O cacho de dendê (EFB) é um resíduo agrícola gerado a partir da Indústria de óleo de palma, que possui um valor comercial baixo. É um abundante subproduto agrícola em qualquer processamento de óleo de palma, em forma natural é um composto fibroso, que faz com que seja uma matéria-prima propícia para converções termoquímicas (LEE et.al., 2014).

A torta do mesocarpo de dendê (TMD) é um subproduto do processo de prensagem dos frutos da amêndoa seca da palmeira, após trituração e extração do óleo, esse subproduto se torna resíduo sólido (BRASIL, 2011).

A economia mundial vive um período de um modelo baseado na sustentabilidade, que permite que economia, ambiente e sociedade andem em equilíbrio (BASA, 2015). Esse padrão de economia coloca ao setor produtivo a utilização de tecnologias limpas.

O óleo de palma floresceu como um cultivo economicamente vital para a região dada a sua utilização como alimentos e combustível. Entretanto são numerosos os impactos sócio, econômicos e ambientais decorrentes de produção óleo de palma. Há uma necessidade da evacuação dessa enorme quantidade de resíduos para evitar qualquer dano ambiental. (MUKHERJEE, 2014; HALIMAH et. al., 2013).

2.2 PRODUÇÃO DE ÓLEO DE PALMA

O óleo de palma é o óleo vegetal mais produzida no mundo, sendo responsável por 33,6% da produção mundial de óleo vegetal em 2013. Em 2012 ele se tornou o quarto produto agrícola mais amplamente negociada em termos monetários, em mais de USD 35,5 bilhões. Em 2013, a Indonésia e a Malásia responderam por 84,8% da produção mundial de óleo de palma e 87,3% das exportações de óleo de palma (FAO, 2015). Como a demanda global de óleo vegetal deverá triplicar até 2050, as áreas de cultivo de óleo de palma são obrigados a expandir significativamente (FAO, 2006). O Brasil se encontra na 12^a colocação nesse *rank* de produção. Os Estados que produzem mais óleo de palma no Brasil são os Estados do Pará e da Bahia. (CUENCA E NAZÁRIO, 2005). Os principais produtores de óleo de palma do mundo podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1- Principais países produtores de óleo de dendê

Posição	Países	Produção (t)
1	Indonésia	33000
2	Malásia	20500
3	Tailândia	2200
4	Colômbia	1130
5	Nigéria	970
6	Papua Nova Guine	580
7	Equador	510
8	Gana	500
9	Honduras	490
10	Guatemala	470
11	Costa do Marfim	415
12	Brasil	340
13	Camarões	270
14	Costa Rica	250
15	Congo	215

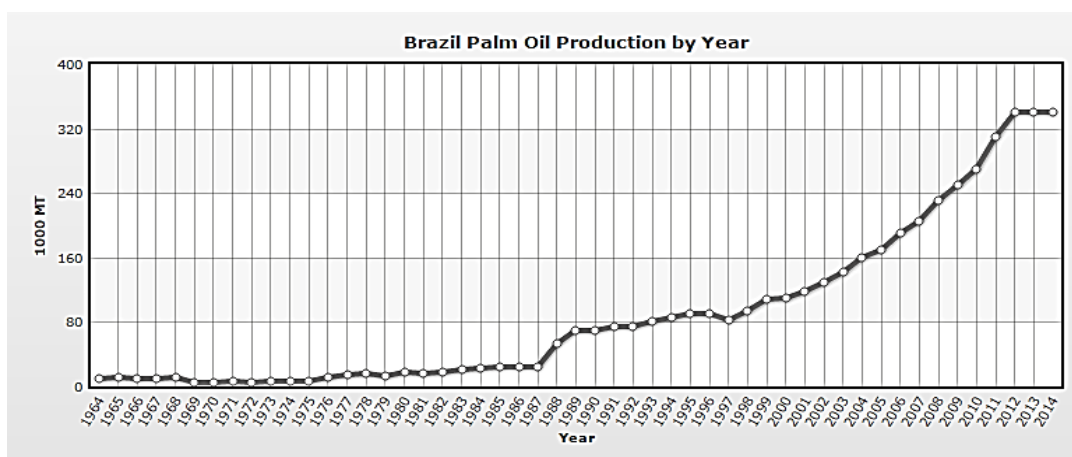
Fonte: FAO 2015.

Segundo Vilela (2014), o Brasil se tornará o quinto maior produtor mundial de óleo de palma, e líder na América do Sul, com um mercado em potencial garantido a médio e longo prazo. Desta forma, seu cultivo e beneficiamento vêm crescendo consideravelmente. No entanto, com o crescimento da produção, consequentemente há uma maior produção de

resíduos o qual se deve dar um destino adequado conforme Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Lei nº 6.938, (OLIVEIRA, 2013).

A produção de óleo de palma no Brasil começou aproximadamente 30 anos atrás, como pode ser observada no gráfico de produção de óleo de palma descrito na Figura 2, e particularmente desde 2000, a demanda por óleo de palma tem aumentado tanto para alimentos como para a produção de biodiesel (OLIVEIRA, 2013). No entanto, a produção brasileira ainda é incipiente em comparação com os principais países produtores, como a Malásia e a Indonésia (CÉSAR, 2013).

Figura 2- Gráfico de produção de óleo de dendê no Brasil



Fonte: FAO, 2015

Uma expansão de até 3.300 km² de plantações de óleo de palma em 2020 está atualmente a ser considerada pelos produtores e pelo governo do estado do Pará para aumentar a produção de óleo de palma (GLASS, 2013). Como mencionado, o Pará é o maior produtor de óleo de palma no Brasil com até 95% da área de cultivo para produção no país, seguido do estado da Bahia. Portanto, a expansão está atualmente focada no Pará (MAPA, 2010; EMBRAPA, 2010).

2.3 BIO-ENERGIA

Bio-energia é uma das principais soluções de energia renovável derivada de matéria orgânica ou biomassa, podendo ser convertida em formas líquidas, sólidas ou gasosas. A Bio-energia vem como uma opção de energia renovável e sustentável e atrai muitas esperanças. Principalmente, a redução de emissões de CO₂ (EUROPEAN COMMISSION. AGRICULTURE AND BIOENERGY, 2015; NGUYEN et. al., 2010).

A Bio-energia é a quarta maior fonte de energia depois do carvão, petróleo e gás natural. Estes três combustíveis fósseis primários juntos representam cerca de 80% da atual demanda mundial de energia ao passo que quantidades de bio-energia são 10% da atual demanda mundial de energia. Tem importância estratégica para atenuar as emissões de gases de efeito estufa, aliviando o uso de combustíveis fósseis, a preservação dos recursos não renováveis, e melhorar a segurança energética nacional, por isso, se apresenta na agenda política energética de vários países (LADANAI & VINTERBACK, 2009; GOLD e SEURING, 2011; DAMEN e FAAIJ, 2006).

A utilização da biomassa florestal e de resíduos agrícolas ou animais como fonte de energia é uma parte importante das políticas de desenvolvimento sustentável nos países desenvolvidos e emergentes, que contribuem para reduzir a sua dependência energética dos combustíveis fósseis e de tal forma reduzindo as emissões de gases de efeito estufa. A utilização de resíduos lignocelulósicos pode ser uma boa alternativa para a produção de energia. A abundante quantidade de resíduos de biomassa a partir de óleo de palma pode potencialmente ser usada como uma fonte de energia renovável através da conversão de energia para outros produtos como o biocombustível. Os potenciais energéticos presentes nos resíduos da indústria de óleo de palma variam dependendo da umidade, teor de óleo residual e o seu poder calorífico (MKJENDRY, 2002; PROTÁSSIO et. al., 2013; ABNISA et. al., 2013; HUSSAIN et. al., 2006).

2.4 BIOMASSA

Os combustíveis fósseis, como o petróleo, carvão e gás natural representam as principais fontes de energia do mundo. No entanto, os problemas ambientais associados com a utilização alargada de combustíveis fósseis são bem conhecidos e estabelecidos, tais como o aquecimento global, a chuva ácida e poluição urbana (SAIDUR, 2011). Devido a isso, as agências governamentais e de pesquisa estão interessadas na investigação de fontes alternativas de geração de energia. Um dos recursos que tem despertado grande interesse na comunidade científica é a biomassa, uma fonte de energia renovável, na medida em que é à base de carbono e fornece combustíveis comparáveis aos combustíveis fósseis (KANAUJIA et. al., 2014).

A Biomassa é definida como a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e substâncias animais) e indústrias afins (JUNG et. al., 2015). Os resíduos florestais, culturas energéticas,

resíduos orgânicos, resíduos agrícolas, etc., são materiais que podem ser utilizados para a produção de energia (VAZ JR 2014).

A Biomassa tem sido reconhecida como a principal fonte de Energia Renovável mundial para complementar ou diminuir os recursos de combustíveis fósseis. É composta principalmente, por hidratos de carbono e compostos (celulose, hemicelulose, lignina e traços de outros compostos orgânicos) que é determinada como os elementos de carbono, hidrogênio e oxigênio e possuem um alto teor de energia. . Essas frações, juntas, somam mais de 90% da massa seca total da biomassa. Essa energia gerada da biomassa tem se destinado a desempenhar papéis importantes nos sistemas de energia no futuro do mundo. Além disso, a biomassa é a única fonte renovável de carbono fixado, que pode ser convertido em líquido, sólido e gases, além de calor e energia. (KIM, 2010; ISAHAK, 2012; AMUTIO, 2012).

2.4.1 Biomassa gerada na indústria de óleo de palma

As biomassas provenientes da indústria do óleo de palma são grandes contribuintes para o aumento de resíduos da biomassa, essas biomassas são um recurso renovável que podem ser potencialmente usados para produzir adsorventes, combustíveis e matérias-primas químicas através do processo de pirólise. O teor de energia desses resíduos de palma varia dependendo da umidade, teor de óleo residual e o seu elevado teor de poder calorífico (ABNISA, et. al. 2013; HUSSAIN, et. al. 2006). Os principais resíduos da extração de óleo de palma são: Cachos sem frutos vazios (EFB), torta do mesocarpo (TMD) e cascas da amêndoa como pode ser visto na Figura 3. Neste trabalho será utilizado EFB e TMD como matérias primas de estudo.

Figura 3 - Os resíduos gerados a partir de óleo palma



Fonte: Abnisa, et. al., 2013

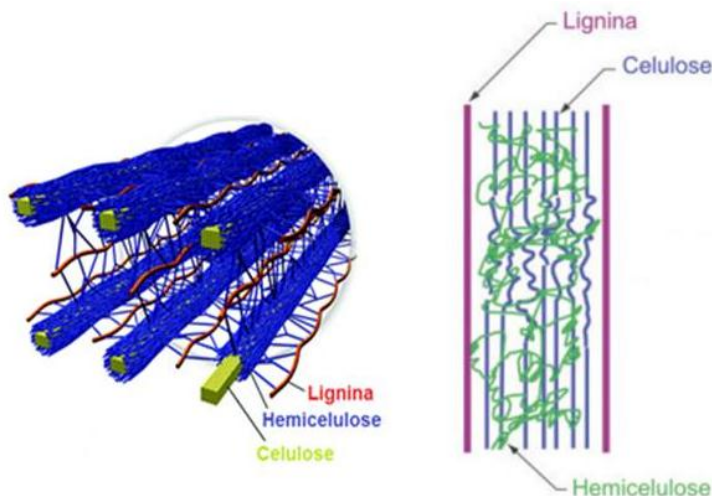
2.4.2 Celulose, Hemicelulose e Lignina

As Biomassas vegetais são materiais complexos que consistem geralmente em três grandes frações orgânicas: celulose, Hemicelulose e lignina (PEREZ et. al., 2002), como podem ser observadas na Figura 4.

A participação desses constituintes na biomassa varia muito de uma espécie vegetal para outra, ou até mesmo, dentro da mesma espécie. Este fato é observado quando são analisadas partes diferentes do vegetal (OLIVEIRA, 2006). No ambiente, a composição lignocelulósica é encontrada em madeira, grama, resíduos agrícolas, resíduos florestais e resíduos sólidos urbanos. Sendo as três frações orgânicas o principal componente desses tipos de biomassa (PEREZ et. al., 2002; GARCIA-MARAVAR, 2013).

Dada à vasta gama de biomassa que pode ser usada para tratamento térmico bem como a sua natureza heterogênea das espécies, a análise da sua composição, é um fator crucial em qualquer tipo de desenho de processos, como os termoquímicos (CARRIER, 2011).

Figura 4 -Estrutura de lignina, celulose e hemicelulose da biomassa.



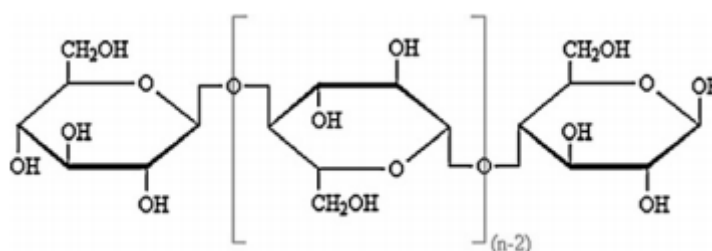
Fonte: Adaptado de KONDO et. al., 1997

A celulose é o principal constituinte estrutural nas paredes celulares das plantas, é o composto orgânico mais abundante da natureza, e é composto por longas cadeias de unidades de celobiose que estão ligados a subunidades D-glicose através de β -(1,4)-ligações glicosídicas na conformação 4C1 com algumas regiões amorfas, cuja fórmula empírica é $(C_6H_{10}O_5)_n$. Estas ligações de articulação são quebradas através de hidrólise, que são catalisadas por ácidos ou celulasas (PEREZ, 2002, JUNG, 2015). Esta natureza de ligação

permite que a estrutura das microfibrilas desenvolva uma forte ligação de hidrogênio intermolecular e intramolecular (KESHWANI, 2010).

A degradação térmica da celulose acontece na faixa de na faixa de 325 a 375°C. Produz, principalmente: levoglucosan, glicolaldeído, 5-hidroximetil furfural, hidroxí-acetaldeído, ácido acético, ácido fórmico e carvão, a maioria dos quais solúveis em água. (VAN de VELDEN, 2009). A estrutura da celulose pode ser vista na Figura 5.

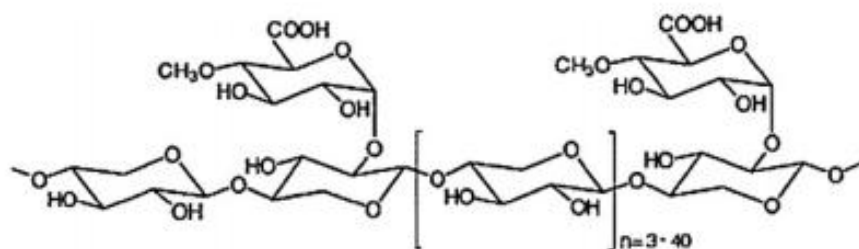
Figura 5- Estrutura química da celulose



Fonte: Adaptado de SANDERS et. al. (2012)

A hemicelulose são polissacarídeos ramificados de cadeia curta com uma estrutura amorfa compreendendo diferentes monossacarídeos é composta por ramos laterais curtos de tais como pentoses (xilose e arabinose), hexose (glucose, manose e galactose). Ao contrário da celulose, elas não formam microfibrilas, mas podem formar ligações de hidrogênio com a celulose e lignina. A hemicelulose possui menor peso molecular e menor grau de polimerização que a celulose. A união da hemicelulose com a celulose forma a molécula de holocelulose, presente em menor quantidade que a celulose nas maiorias dos vegetais. (LAN, 2011; YANG et. al., 2007).

A degradação térmica da hemicelulose dá origem aos ácidos carboxílicos, (RODRIGUEZ et. al. 2006) na biomassa a hemicelulose é o componente mais instável, se degrada entre 225 e 325°C, dependendo da biomassa. Ela se decompõe por desidratação em baixas temperaturas e despolimerização em temperaturas mais elevadas. (RODRIGUEZ, 2006 et. al.; RODRIGUES, 2011). A estrutura polimérica pode ser visualizada na Figura 6.

Figura 6- Estrutura polimérica da hemicelulose

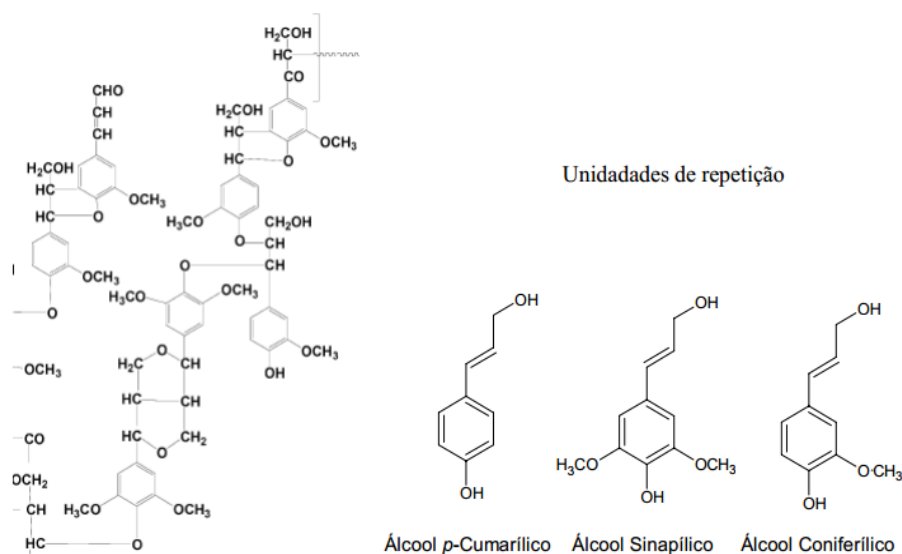
Fonte: Adaptado de SANDERS, et. al. (2012)

A lignina é um polímero aromático heterogêneo com uma estrutura complexa, de peso molecular elevado contendo polímeros reticulados de monómeros fenólicos. É uma substância polifenólica de estrutura tridimensional altamente ramificada formada de uma variedade de unidades de fenil-propano substituídas com hidroxilas ou radicais metoxi. A Lignina na parede celular primária proporciona suporte estrutural, impermeabilidade e resistência contra o ataque microbiano (JEX et. al., 2014)

A diferença de reatividade da biomassa, devido às variações na composição química deve ser mais bem compreendida para que o processo possa ser otimizado para obter combustíveis e produtos químicos com alta seletividade e eficiência (CARRIER et. al., 2011).

A lignina tem chamado cada vez mais a atenção para o potencial de reconversão em produtos químicos aromáticos e materiais fenólicos, que atualmente têm origem principalmente a partir do recurso fóssil exaustivo (LI, 2014). Na biorefinaria, uma utilização suficiente de lignina reduziria significativamente a dependência das atividades econômicas humanas sobre os recursos fósseis não renováveis, proporcionando mais oportunidades e escolhas para o desenvolvimento sustentável. (LIANG, 2016). A estrutura da lignina pode ser visualizada na Figura 7.

Figura 7- Estrutura da lignina

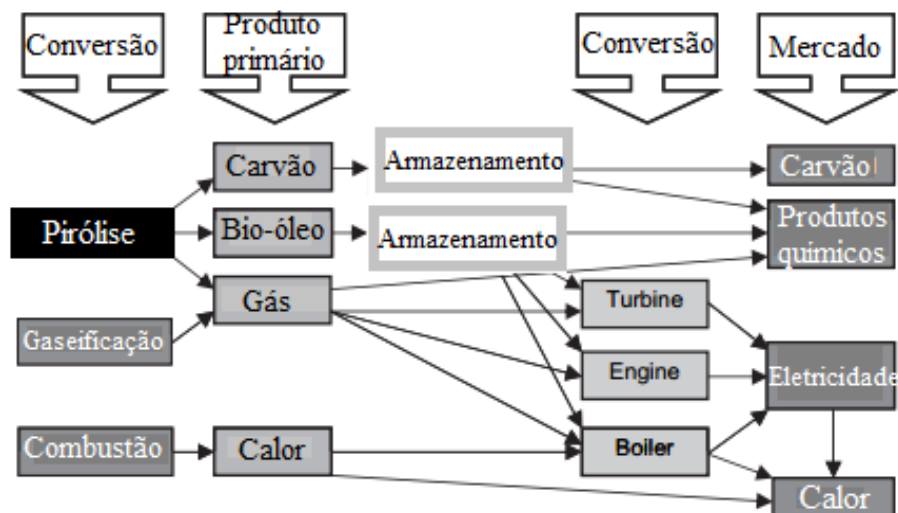


Fonte: (adaptado por Almeida 2008)

2.5. PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

Os resíduos de biomassa podem ser convertidos em combustíveis das mais variadas formas de energia através de um número de processos, incluindo, térmica, processos biológicos, e mecânicos ou físicos. Enquanto o processamento biológico é geralmente muito seletivo e produz um número pequeno de produtos de alto rendimento utilizando catalisadores biológicos, a conversão térmica, muitas vezes dá múltiplos e complexos produtos, em tempos de reação muito curtos com catalisadores inorgânicos muitas vezes, utilizados para melhorar a qualidade do produto ou o espectro (CZERNIK, 2004).

Os processos de conversão termoquímica de biomassa possuem três principais processos: Pirólise, Gaseificação e Combustão. Entre estes métodos de conversão a pirólise em biomassas é um poderoso método para a produção de biocombustíveis químicos, eletricidade, e outros produtos úteis a partir de uma ampla variedade de biomassa (KOPPEJAN, 2009; BRIDGWATER, 2000). Os esquemas de conversão assim como os produtos gerados podem ser vistos na Figura 8.

Figura 8- Produtos da conversão térmica de biomassa

Fonte: BRIDGWATER, 2012

2.5.1 Pirólise de biomassa

Durante a última década, uma grande atenção foi dedicada ao desenvolvimento de processos de pirólise avançadas para a produção de biocombustíveis. Pirólise rápida é uma rápida degradação térmica de biomassa, na ausência de oxigênio, fornecendo frações geralmente sólidas, líquidas e gasosas (BRIDGWATER, 2012; 2000).

Antigamente a pirólise era aplicada para a produção de carvão vegetal, mas apenas nos últimos 30 anos que a pirólise rápida a temperaturas moderadas, cerca de 500 °C, com tempos de reação curtos se tornaram de grande interesse. Isto é porque o processo fornece diretamente altos rendimentos como sólidos e líquidos, o que pode ser usado diretamente em uma variedade de aplicações, ou utilizados como um portador de energia eficiente (CZERNIK, 2004; MEIER et. al. 2013).

A pirólise é geralmente categorizada como lenta (taxas de aquecimento lentas, de longa permanência, e temperatura inferior a 500 °C), moderada (tempos de permanência de 10-20 s e a temperatura de 500 °C), e rápida ‘fast’ (rápidas taxas de aquecimento, os tempos de residência curtos de vapor inferior a 2 s, e temperatura a 500 °C) (MCKENDRY, 2002). .

A pirólise é a decomposição térmica do material orgânico a temperaturas elevadas num ambiente inerte, e os produtos do presente processo incluem o bio-óleo, bio-carvão, e gás de síntese. Este tipo de processo químico é uma via utilizável para potenciar os resíduos de biomassa (como EFB e TMD), dando a essas matérias um combustível de maior valor

agregado e produtos químicos. Este processo de pirólise é usado para obter rendimentos para bio- óleo juntamente com carvão e gás (ABNISA, 2013; BRIDGWATER, 2000).

2.6 PRODUTOS DA BIOMASSA SUBMETIDA A PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

Durante processos termoquímicos como a pirólise da biomassa, são gerados três produtos: O bio-óleo, bio-carvão (carvão vegetal) e gases (gás de síntese).

2.6.1 Bio-Óleo

Bio-óleo é o produto de pirólise obtido com rendimentos mais elevado do que os outros produtos. O óleo é formado a partir da condensação de vapor, geralmente liberados a uma temperatura entre 400 e 500 °C (ZENG, 2010; YANG, et. al., 2006). O rendimento e composição do bio-óleo são afetados por vários fatores, tais como a temperatura de tratamento térmico (MAZLAN et. al., 2015).

O bio-óleo é uma mistura homogênea de compostos orgânicos e água oriunda da reação de pirólise e a água original em fase única, com densidade média (15°C) de 1.220 kg/m³; com composição elementar de 48,5% de carbono, 6,4% de hidrogênio e 42,5% de oxigênio, 20,5% de água e com poder calorífico de 17,5 MJ/kg (BRIDGWATER et. al., 2002; SEMBIRING, 2015).

O óleo obtido a partir do processo de condensação é de cor marrom escuro e de fluxo livre e também tem um forte cheiro acre. (ZENG, 2010) Para aplicações químicas, o óleo pode ser usado para produção de produtos químicos úteis, tirando partido dos seus grupos funcionais mais abundantes, tais como carbonila, carboxílica, e os grupos fenólicos, ou através de técnicas de reação de separação (CZERNIK, 2004; LIM, 2008). A pirólise para a produção de líquidos é atualmente de particular interesse devido à característica do líquido de ser armazenado e transportado, e usado para energia, produtos químicos ou como um portador de energia. (BRIDGWATER, 2012)

Entretanto, o Bio-óleo é um combustível com baixos valores de pH, má estabilidade e alta corrosividade, devido à presença de diversos compostos indesejáveis, tais como água, ácidos, compostos oxigenados termicamente instáveis e oligômeros não voláteis (QUIANG, 2009; ABNISA et. al., 2014).

Apesar destas deficiências de propriedades do combustível, o bio-óleo também têm algumas propriedades promissoras, tais como menor toxicidade, boa lubrificação e maior biodegradação do que os combustíveis de petróleo. A Modernização do bio-óleo é, portanto

necessário para melhorar as suas propriedades para a sua prática aplicação como combustível líquido. (ZANG, et. al., 2013). Segundo Rodrigues (2011), Para ter acesso a determinados produtos de interesse comercial, é necessário o refino desses bio-óleos e assim nasce o conceito de biorrefinarias. O refino destes permite a obtenção de vários produtos como fertilizantes, adesivos e combustíveis. Uma das formas de enriquecimento desse composto é o controle do processo térmico melhorando as propriedades desse óleo.

2.6.2 Bio-Carvão

Bio-carvão (bio-char) é um combustível sólido oriundo de biomassa, produzido no processo de pirólise, podendo incluir os processos de torrefacção e carbonização hidrotérmica com diferentes características e aplicações. Dependendo das condições de processamento, o produto sólido resultante é o carvão vegetal (temperatura do processo acima de 320°C) ou madeira torrificada (temperatura do processo entre 200 e 300°C) (WANG et. al., 2014).

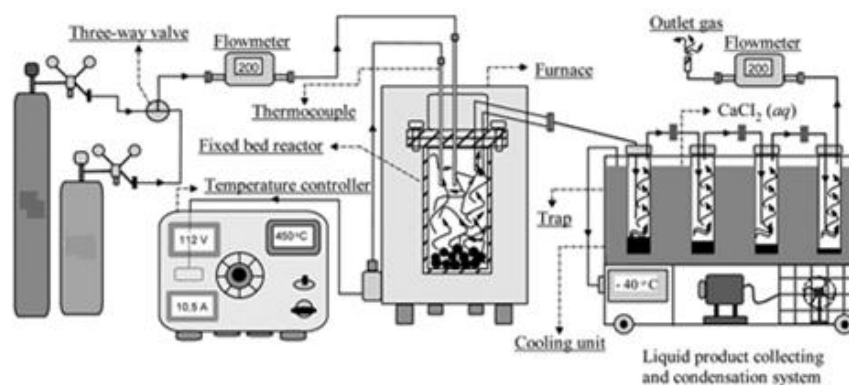
O bio-carvão pode ser usado como um adsorvente no tratamento de água para remover os metais pesados, como o chumbo, o cádmio, arsénio e crómio. Ele pode ser útil como combustível renovável ou para outras aplicações, tais como metalúrgicas e indústrias de lazer, correção de solos, produção de carvão ativado e eletrodos de biocarbono (ABNISA, 2013; BRIDGWATER, 1990).

Segundo o trabalho de Abnisa, et. al. (2013), o bio-carvão produzido pode ser usado como combustível em caldeiras altamente eficientes, isoladamente ou como uma mistura com biomassa. Esses estudos anteriores mostraram que os caracteres produzidos a partir da pirólise de resíduos do óleo de palma têm valores elevados de aquecimento de cerca de 20-30 MJ / kg, que é comparável à de alguns carvões.

2.7. EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA PROCESSAMENTO TÉRMICO

O equipamento utilizado para o processo de pirólise realizado neste trabalho foi projetado a partir do sistema de pirólise à escala laboratorial mostrado no trabalho de Sem (2011). O sistema é mostrado na Figura 9.

Figura 9- Diagrama esquemático do sistema de pirólise à escala laboratorial



Fonte: SEM, 2011.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

A torta do mesocarpo e os cachos ainda com frutos, foram obtidos da linha de produção na indústria de óleo de palma, cedidos pela empresa Biopalma da Amazônia S/A, localizada no município de Moju, estado do Pará, aproximadamente 150 km de Belém, no mês de maio de 2015. Os mesmos foram recebidos no Laboratório de Operações de Separação (LAOS), da Universidade Federal do Pará (UFPA) para serem submetidos aos procedimentos experimentais.

3.1.2 Preparação das matérias-primas

A torta do mesocarpo (Figura 10) ao chegar ao laboratório estava em estado triturado e úmido, a mesma foi colocada em badeja e levada a estufa microprocessada com circulação forçada de ar (FABBE, 170) com temperatura de 60°C durante 24 horas, após este período a matéria prima foi embalada e armazenada em local seco para o início das análises.

Os cachos de dendê (Figura 11) foram inicialmente lavados em água corrente para eliminação de sujeiras e, em seguida, autoclavados por 30 minutos (PRISMA, CS) a 0,98 bar para facilitar a retirada dos frutos. Os cachos vazios obtidos após a retirada de todos os frutos e engaços (Figura 12) foram novamente lavados em água corrente para a garantia da retirada de sujidades e, depois, secos a 60°C, em estufa microprocessada com circulação forçada de ar (FABBE, 170) durante 24 horas. Após secos os mesmos foram cortados manualmente para a redução de seu tamanho e triturados em um moinho de facas (MAQTRON, B-611) e depois em outro moinho de facas tipo Willye (TECNAL, TE-625), para alcançar a granulometria desejada do material (Figura 13).

Figura 10- Torta de dendê triturada



Fonte: Autor

Figura 11- Cacho de dendê



Fonte: Autor

Figura 12- Cacho de dendê debulhado

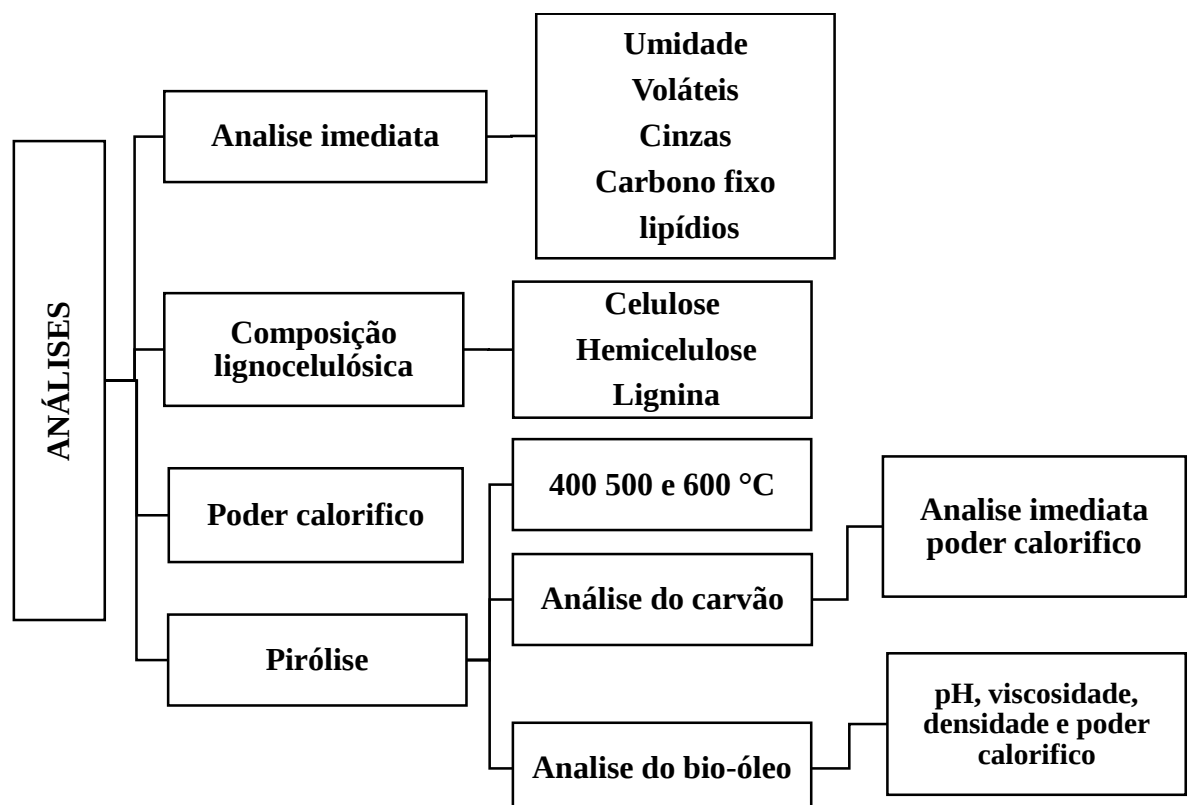
Fonte: Autor

Figura 13- Cacho de dendê triturado

Fonte: Autor

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

As matérias primas foram submetidas às seguintes análises conforme ilustrado na figura 14.

Figura 14: Fluxograma de análises realizadas

Fonte: Autor

- Análise imediata

A análise imediata é composta pelo teor de água, voláteis, cinzas e carbono fixo (obtido por diferença de massas), conforme NBR 8112, complementadas pelas normas E871, E872 e D1102. Ressalta-se que essas análises foram realizadas em triplicata.

Para a determinação do teor de água (NBR 8112 e E871) tomou-se 3g de amostra em cadinho de cerâmica, previamente calcinados a 550°C por 1 hora, levados a estufa (QUIMIS, Q314M242) a 105°C e permanecendo nesta condição até massa constante. O teor de água, w_{bu} , foi calculado pela Eq. 1.

$$w_{bu} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

m_1 é a massa inicial da amostra e m_2 é a massa final, em g;

Para a determinação da material volátil (NBR 8112 e E872) a amostra seca na estufa a 105 °C foi submetida a aquecimento em mufla (QUIMIS, Q-3181424), a 950°C. Inicialmente a amostra é colocada na tampa da mufla por 1 minutos, depois esta é colocada dentro da mufla com a tampa aberta por 2 minutos e, finalmente, dentro da mufla com a tampa fechada por 6 minutos. O cadinho com a amostra é, depois, retirado e levado a um dessecador (sem sílica) para resfriamento e depois pesado em balança analítica (SHIMADZU, AUY220). A matéria volátil, M_V , foi calculada pela Eq. 2.

$$M_V = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

m_2 é a massa final depois do teor de água e m_3 é a massa final após aquecimento na mufla, em g;

Para determinação do teor de cinzas (NBR 8112 e D1102), a amostra que passou na mufla a 950°C, foi novamente submetida a aquecimento a 750°C por 6 horas. O cadinho com a amostra foi, depois, retirado e levado a um dessecador (sem sílica) para resfriamento e depois pesado em balança analítica. O teor de cinzas T_{cinzas} foi calculado pela Eq. 3.

$$T_{cinzas} = \left(\frac{m_3 - m_4}{m_3} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

m_3 é a final depois da matéria volátil e m_4 é a massa final após aquecimento na mufla, em g;

Para determinação de carbono fixo (NBR 8112) foi feita a soma dos valores obtidos da matéria volátil com teor de cinzas, com a diferença de 100. O teor de carbono fixo, T_{cf} , foi calculado pela Eq. 4.

$$T_{cf} = 100 - (w_{bu} + M_V + T_{cinzas}) \quad (4)$$

Análise de lipídios

O teor de lipídios foi realizado segundo a norma da AOAC Ba 3-38, onde 3 g de amostra (em triplicata) contidas em papel de filtro foram colocadas em extrator Soxhlet, para extração de lipídios com solvente éter de petróleo por cerca de 6 horas. Os lipídios foram coletados em balão de fundo redondo, colocados na estufa a 105°C para a retirada do solvente, resfriados e pesados. O teor de lipídios foi calculado segundo a Eq 5.

$$LIP = \frac{(ML - MV)}{A} * 100 \quad (5)$$

Onde:

LIP é a porcentagem de lipídios, ML a massa do balão com lipídio, MV a massa do balão vazio e A a massa de amostra no cartucho.

Poder calorífico superior

Para determinação do poder calorífico superior das amostras, utilizou-se calorímetro isoperibólico (PARR, 6200) padronizada pela norma ASTM D4809 – 13. Usando-se aproximadamente 1 g de amostra dentro de uma cápsula de combustão (ou cadinho), montada no suporte da bomba de combustão do aparelho, colocando-se um pavio para permitir o contato da resistência do aparelho com a amostra, em seguida, a bomba de combustão foi fechada e carregada com oxigênio a pressão constante de 3 MPa. Montou-se a bomba de combustão no Calorímetro Isoperibólico, conectando-se os terminais de ignição da bomba aos cabos de ignição do calorímetro. A análise do calorímetro começou com a combustão da amostra e o resultado foi obtido por leitura observada diretamente no equipamento, utilizando unidade de leitura de MJ/kg.

Fibra Detergente Ácido (FDA)

Para determinação de fibra utilizando o detergente ácido aplicou-se o método de Van Soest – FDA (1963), adicionando, aproximadamente, 1 g de amostra previamente desengordurada e seca (triplicata) em envelopes de TNT (tecido) para análise. Em seguida,

colocaram-se os envelopes, fechados, dentro de um béquer com água destilada, para que não ocorra a formação de aglomerados de amostra, sofrendo homogeneização manual por 15 minutos. Em seguida as amostras foram colocadas no suporte do analisador de fibras (TECNAL, TE-149), e mergulhadas em uma misturada a 2L de solução de ácido sulfúrico 1,25% (0,255N). O equipamento aqueceu a solução até 100°C e, ao atingir a temperatura, contou-se 30 minutos. Após o tempo estipulado, retirou-se a solução ácida do interior do equipamento e adicionou-se água a 100°C, deixando os envelopes imersos por 5 minutos. Depois a água foi removida e, em seguida, adicionou-se água a 100°C novamente, essa operação repetiu-se por 4 vezes. Finalizando essa etapa as amostras foram imersas em um béquer contendo álcool absoluto (Etanol P.A 99,6%), efetuou-se agitação manual do conteúdo por 3 minutos, realizou-se outra vez o mesmo procedimento, mas utilizando acetona P.A. Para promover a remoção do solvente colocaram-se as amostras em cadinhos de porcelanas e transferidos para uma estufa (QUIMIS, Q314M242) a 105°C por 4 horas, sendo, posteriormente, retiradas e colocadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente. O conjunto cadinho-envelope-extrato foi levado a mufla por 1 hora a 550°C, e posteriormente, colocada em dessecador até temperatura ambiente. A determinação da porcentagem de fibra detergente ácido (FDA) foi obtida a partir da Eq. 6.

$$FDA(\%) = \frac{(A-B)}{\text{Peso Amostra}} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

B é a massa do envelope vazio e A massa do conjunto cadinho-envelope-extrato, em grama.

Fibra Detergente Neutro (FDN)

Para determinação de fibra detergente neutro foi utilizado o método de Van Soest e Wine – FDN (1967), o procedimento é o mesmo empregado para obtenção de fibra detergente ácido, mudando que a amostra passa apenas por digestão em solução de hidróxido de sódio 1,25% (0,313N) por 30 minutos. A determinação da porcentagem de fibra detergente Neutro (FDN) foi obtida a partir da Eq. 7.

$$FDN(\%) = \frac{(C-B)}{\text{Peso Amostra}} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

B é a massa do envelope vazio e C massa do conjunto cadinho-envelope-extrato, em g.

Celulose

Para determinação de celulose, os envelopes sinterizados proveniente da análise de FDA, com massa conhecida, foram adicionados de ácido sulfúrico 72% (p/p) e submetidos à agitação vigorosa por 3 horas. Após o escoamento completo do ácido, os envelopes foram

lavados com água destilada a 100°C, por quatro vezes e acetona p.a. Em seguida foram secos em estufa a 105°C, até peso constante, sendo resfriados em dessecador e pesados. A massa de celulose (CEL) foi obtida pela diferença da massa do saquinho antes e depois da adição da solução de ácido sulfúrico a 72%. O resultado foi calculado de acordo com a Eq. 7.

$$CEL(\%) = \frac{(A-B)}{\text{Peso Amostra}} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

A é a massa do envelope com extrato depois de lavado e seco, antes da adição do ácido sulfúrico e B massa do envelope com extrato depois da adição do ácido sulfúrico, em g.

Lignina

Para determinação de lignina, as amostras provenientes da análise de celulose, foram incineradas em mufla a 550°C. Após a completa incineração, os saquinhos foram resfriados em dessecador até temperatura ambiente. O teor de lignina foi calculado pela diferença entre a massa do saquinho sinterizado antes da incineração e a massa do envelope sinterizado após incineração e resfriamento em dessecador. O resultado da massa de lignina (LIG) foi calculado de acordo com a Eq. 8.

$$LIG(\%) = \frac{(A-B)}{\text{Peso Amostra}} \times 100 \quad (8)$$

Onde:

A é a massa do envelope sinterizado contendo resíduo lavado e seco depois da adição do ácido sulfúrico e B massa do saquinho sinterizado contendo resíduo depois de incinerados em mufla, em g.

Hemicelulose

Para determinação do teor de hemicelulose, o cálculo foi feito com base na diferença entre a massa da amostra remanescente da análise de FDN e a massa da amostra remanescente da análise de FDA. O resultado da massa de hemicelulose (HEM) foi calculado de acordo com a Eq. 9.

$$HEM(\%) = \frac{(FDA-FDN)}{\text{Peso Amostra}} \times 100 \quad (9)$$

3.3 PROCESSOS DE PIRÓLISE NAS MATÉRIAS PRIMAS

3.3.1 Descrição do Equipamento

O equipamento para processamento térmico de biomassa (Figura 15) é constituído de um reator (Figura 16) com diâmetro de 7,5 cm, comprimento de 10 cm, capacidade volumétrica de 440 cm³, construído em aço inoxidável AISI 316 com tampa flangeada com junta de vedação por gaxetas de fibra cerâmica, envolto em uma coleira cerâmica de

aquecimento elétrico de 1,5 kW, controlador de temperatura através de sensor tipo k, instalado em conexão tipo swagelok, permitindo seu deslizamento ao longo do reator. Conexões de entrada e saída de gases também com conexão swagelok, tendo um medidor mássico de fluxo (CONTECH, 4860) na entrada com faixa de vazão de 0,44 a 22 L/min (CNTP), para controle da vazão do gás. Na saída do reator há um módulo catalítico (acessório removível) com capacidade de 50 cm³, constituído de um tubo de aço inox 2,5 cm de diâmetro (shc 40), comprimento de 10 cm, com cabeceira removível para permitir a troca de catalisador e construído de modo a permitir a passagem dos gases de saída do reator antes da condensação. Todo este conjunto está acomodado numa câmara de isolamento térmico. Na saída da câmara de isolamento tem-se um sistema de condensação dos gases produzidos, montado em um banho (caixa de aço inox) submersos em água e gelo, constituído de um conjunto de quatro “traps” construídos em tubo de aço inox AISI 316 com tamanho de 2,5 cm, comprimento de 15 cm montados em série e apresentando peças helicoidais em seu interior para facilitar a condensação dos gases. Neste sistema é feita a separação das frações líquida (condensáveis) e gasosa (não condensáveis). Na linha de saída dos não condensáveis tem-se um medidor mássico de fluxo (CONTECH, 4860) com faixa de vazão de 0,44 a 22 L/min (CNTP) para determinação do fluxo do gás de saída. O equipamento dispõe ainda de um quadro elétrico com uma chave geral, alimentação elétrica dos medidores de fluxo e controles de aquecimento do reator. O equipamento pode ser visto na Figura 15.

Figura 15- Gaseificador utilizado no processamento térmico das amostras.



Fonte: Autor

Figura 16- Reator utilizado no processamento térmico das amostras.



Fonte: Autor

3.3.2 Procedimento Experimental

Inicialmente foram feitos experimentos preliminares para determinação do tempo necessário para avaliação das transformações termoquímicas observadas nas condições operacionais pré-estabelecidas de 400, 500 e 600 °C, faixa de temperatura mais usuais em processamento termoquímico de biomassa vegetal (ABDULLAH et al., 2011; SUKIRAN et. al., 2009; KIM et al., 2013; PIMENIDOU e DUPONT, 2012). Estes experimentos permitiram a definição do tempo de processamento em 30 minutos.

Os experimentos de transformação termoquímica consistiram em pesar aproximadamente 25 g de matéria-prima em balança analítica (SHIMADZU, AUY220). Posteriormente a matéria-prima era colocada dentro do reator e o mesmo era fechado, tendo seus oito parafusos bem fixados para evitar vazamentos. O reator era revestido com fibra de vidro para diminuir a troca térmica com o ambiente e depois acondicionado na câmara de isolamento térmico. Em seguida o reator era fixado no tubo de aço que estava ligado ao sistema de condensação de gases, o modulo catalítico não foi utilizado nos experimentos. A câmara de isolamento era então fechada, colocando-se gelo e água na caixa de aço inox onde ficava o sistema de condensação de gases. O equipamento era então ligado, acionando a chave geral. Programava-se a temperatura de operação desejada (400, 500 e 600 °C), e acionava-se a chave de aquecimento, esperava-se a temperatura de operação chegar ao valor desejado, e a partir daí, contava-se o tempo de 30 minutos, para o processo de pirólise das amostras.

Ao final do processamento térmico, desligava-se a chave de aquecimento e abria-se a tampa da câmara de isolamento, e esperava-se até que o reator atingisse a temperatura

ambiente. O tempo de resfriamento dependia da temperatura de processamento térmico utilizada, variando de 1 a 3 horas. Depois de atingida a temperatura ambiente, o reator era desparafusado, e a tampa do mesmo era retirada. A massa remanescente de sólido contida dentro do reator era colocada em um Becker com capacidade de 1 litro, com peso conhecido, e depois pesado em balança analítica (SHIMADZU, AUY220). O rendimento era então calculado em termos percentuais com relação à massa de matéria prima usada.

O conjunto de quatro “traps” era aberto e o líquido contido nos mesmos era colocado em garrafas pequenas de vidro, tendo sua massa determinada em balança analítica (SHIMADZU, AUY220), obtendo-se assim o rendimento em termos percentuais com relação à massa de matéria prima usada.

O rendimento em gás era calculado pela diferença entre a massa da matéria prima usada e a soma das massas dos produtos sólidos e líquidos obtidos no processamento de pirólise. Todos os experimentos foram feitos em triplicata.

Foi utilizado como matérias primas nos experimentos o cacho vazio de dendê: e a torta do mesocarpo. Assim foi possível observar o efeito das diferentes temperaturas nos processamentos térmicos feitos a 400, 500 e 600 nas duas matérias primas.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS

3.4.1 Produto sólido

Foi feita a análise imediata e poder calorífico superior do carvão obtido através do processo de pirólise, nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C, seguindo as normas já citadas, segundo o item 3.2.

3.4.2. Produto líquido

- Poder calorífico superior

O líquido obtido a partir do processamento térmico, foi submetido à análise de poder calorífico superior (PARR, 6200).

- Densidade

A análise da densidade do bio-óleo foi realizada utilizando um picnômetro de vidro (5 ml). A densidade foi encontrada segundo a equação 10.

$$\rho = \frac{PIC\ cheio\ (g) - PIC\ vazio\ (g)}{V} \quad (10)$$

Onde:

ρ é a densidade absoluta(kg/m³), V o volume do picnômetro

-Viscosidade cinemática

Para determinação da viscosidade cinemática dos produtos líquidos obtidos a partir do processamento térmico, utilizou-se viscosímetro (QUIMIS, Q303SR26) de acordo com norma ISSO 31105, ASTM 446 a uma temperatura de 40°C, se utilizou para determinar a viscosidade tubo capilar de nº 100. A viscosidade foi calculada pela Eq. 11.

$$v = Kt \quad (11)$$

Onde:

K é uma constante, obtida a partir do tamanho do capilar usada, igual a 0,01541 mm²/s² e t é o tempo de residência do óleo dentro do equipamento em s.

- pH

O pH dos produtos líquidos foram obtidos por leitura direta em pHmetro (Hanna, HI221).

4.4.3 Produto gasoso

O produto gasoso do processo teve sua porcentagem calculada a partir da diferença de massa dos produtos obtidos, o mesmo não foi utilizado.

3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para análise estatística dos dados obtidos no trabalho, foram utilizados testes de comparação de médias, através do teste de Tukey (1953) com nível de significância de 5%, através de programa estatístico *STATISTICA 7.0*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE IMEDIATA

A análise imediata do cacho sem frutos e da torta do mesocarpo, apresentou os valores mostrados na Tabela 2, estes valores estão representados pela média da triplicata somada ao desvio padrão.

Tabela 2- Resultados da análise imediata

Análises	TMD (%)	CSF (%)
Lipídios	8,98 $\pm$ 0,32	9,66 $\pm$ 2,3
Teor de Água	9,68 $\pm$ 0,54	7,43 $\pm$ 0,77
Material volátil	78,01 $\pm$ 1,15	82,62 $\pm$ 1,89
Cinzas	3,17 $\pm$ 0,19	5,99 $\pm$ 1,21
Carbono fixo	10,41 $\pm$ 0,71	8,25 $\pm$ 0,92

Os percentuais de lipídios encontrados nos dois materiais, TMD e CSF, foram superiores aos resultados da literatura, como encontrado por Nunes et al (2011) que obteve 7,78% para a TMD. Observa-se que o CSF apresentou maior percentual de lipídeos do que a TMD, isto se deve ao fato que, durante o processamento dos frutos de dendê há uma etapa de tratamento térmico (esterilização), que favorece a retira dos frutos e ao mesmo tempo faz-se com que uma determinada quantidade de óleo se desloque dos frutos para o CSF. Este fato de transferência de matéria dos frutos para o cacho tem como fator primordial a temperatura, que favorece o amolecimento e abertura dos frutos, que por si só são ricos em óleo. Como a polpa dos frutos fica exposta isto faz com que haja uma facilidade da saída do óleo para o CSF.

O teor de água na TMD de 9,68% está próximo ao encontrado na literatura como visto no trabalho de Andrade Sobrinho (2010) de 9,89 % e por Abnisa, et. al. (2013) de 8,6, ambos para a torta do mesocarpo. A CSF com umidade de 7,43% se mostrou superior ao resultado do trabalho de Mohammed et. al. (2011) de 5,8% e Sembiring (2015) de 6,39% os dois resultados para trabalhos com CSF. O teor de água das matérias-primas pode ser considerado baixo, avaliando o mesmo para ser utilizado em processo de pirólise, tendo em vista que a quantidade de água tem influência significativa na capacidade calorífica do material e na liberação indesejada de oxigênio durante o processo termoquímico.

O valor do material volátil nas amostras da TMD está próximo ao encontrado por Abnisa, et. al, (2013), valor de 78%, para estudo de caracterização do processo de pirólise na torta do mesocarpo. Na CSF, com valor de 82,62%, o resultado está próximo ao encontrado por Mohammed et.al, (2011), 82.58%, Lahijani & Zainal (2011) de 79,34% ambos os experimentos utilizando CSF. Este resultado encontra-se próximo ao encontrado no trabalho de Galindo et. al, (2014), com resultado de 83,01% para biomassa de eucalipto, que tem como objetivo a avaliação do processo termoquímico dessa biomassa. Estes valores mostram que essas matérias primas se apresentam favoráveis para processos com objetivos de produção de gases, como o processo de gaseificação. A torta do mesocarpo apresentou menor valor de material volátil comparado ao cacho, contudo ainda pode ser considerada uma matéria prima propícia para a produção de gases.

O teor de cinzas da TMD de 3,17 % foi inferior ao encontrado na literatura, Abnisa, et. al. (2013) em estudo da TMD, encontrou o valor de 5,8% de cinzas. Na CSF o valor de 5,99% também se apresentou inferior ao encontrado na literatura, como no trabalho de Mohammed (2011) de 8,28% e por Sembiring (2015) de 6,39%, mostrando que as matérias primas estudadas apresentaram valores semelhantes com de biomassas encontradas na literatura que foram sujeitas a processos termoquímicos como pirólise e gaseificação. A avaliação de cinzas é uma análise importante devido a quantidade da mesma que pode ser gerada durante o processo, a quantidade de cinzas em porcentagem elevada pode acarretar a outro tipo de rejeito durante o processo de pirólise, assim as matérias primas mostraram uma característica positiva para o seu uso devido à pouca quantidade de cinzas encontrada nelas.

Os valores de carbono fixo encontrados no CSF e na TMD foram semelhantes ao encontrados na literatura, como por Mohammed et al. (2011) e Lahijani, (2011). A torta do mesocarpo apresentou maior porcentagem de carbono fixo em relação ao cacho, isso mostra que a mesma apresenta características mais vantajosas para uma possível produção de carvão vegetal.

Os resultados das análises imediatas mostram que as matérias primas possuem baixo teor de água e cinzas, pontos esses positivos para o processo de pirólise nas biomassas, e alto teor de voláteis, característica positiva para processo de gaseificação. Assim, as biomassas mostraram características propícias para a produção de gases, bio-óleo e também carvão vegetal, sendo possível a transformação dessas biomassas em outros produtos com maior valor agregado.

4.2 COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DA CSF E TMD

Os valores de celulose, hemicelulose e lignina obtidos nas matérias primas estudadas, podem ser observados na Tabela 3. A composição lignocelulósica nas matérias-primas foi determinada a partir dos resultados das análises de Fibra Detergente Ácido (FDA) e Fibra Detergente Neutro (FDN).

Tabela 3-Composição lignocelulósica da CSF e TMD

Analises	TMD (%)	CSF (%)	Rozman (2005)	Ferreira (2011)
Celulose	34,44± 0,6	45,05 ± 2,1	47,9	32,47
Hemicelulose	17,94 ± 2,1	19,00 ± 0,6	17,1	11,13
Lignina	45,28 ± 0,1	32,35 ± 2,1	24,9	41,65

O resultado de fibras das matérias estudadas mostrou na TMD considerável valor de celulose (34,44%) e lignina (45,28%) e menor teor de hemicelulose (17,94%), estes dados estão superiores ao encontrado por Bringel (2011) e próximo ao trabalho de Ferreira (2011) para torta de dendê nas três composições. O cacho de dendê apresentou também valores consideráveis de celulose (45,05%) e lignina (32,35%) e baixo teor de hemicelulose (19,00%), os valores se mostraram próximos ao trabalho de Rozman (2005) também para as três composições estudadas na CSF. O teor de celulose, hemicelulose e lignina podem sofrer grandes variações, como mostrado no trabalho de Hassan (2010), onde explica que devido às matérias primas serem um material lignocelulósico, podem sofrer vários tipos de influência como: a região, clima colheita, composição do solo e degradação da biomassa. Este fato explica a grande variação que acontece nos valores de composição lignocelulósica encontrados em estudos de cacho e torta de dendê. A composição lignocelulósica é capaz de mostrar a capacidade que um material vegetal possui para formação de certo produto, isso ocorre devido à quebra das estruturas que acontece com o aquecimento da mesma, gerando assim produtos derivados dessas três composições.

4.3 PODER CALORÍFICO SUPERIOR

A determinação do poder calorífico é de fundamental importância, para determinar o potencial energético das biomassas em estudo. Na Tabela 4 encontram-se os resultados para poder calorífico do cacho de dendê e da torta do mesocarpo.

Tabela 4-Resultado das análises de Poder Calorífico Superior

Análises	TMD	CSF	Mohammed et.al. (2011)	Sembiring (2015)
Poder calorífico (MJ/kg)	19,72 ± 0,64	17,27 ± 0,12	17,02	18,92

A TMD apresentou poder calorífico de 19,72 MJ/kg, superior ao encontrado na literatura como no trabalho apresentado por Pinheiro (2005) que foi de 16,74 MJ/kg. O cacho de dendê apresentou valor de 17,27 MJ/kg valor superior ao encontrado por Mohammed et.al. (2011), 17,02 MJ/kg e inferior a Sembiring (2015), 18,96 MJ/kg. Ambas as biomassas possuem poder calorífico favorável a processos termoquímicos como a pirólise e gaseificação. Entretanto, em comparação as duas matérias primas, a TMD possui maior poder calorífico em relação à CSF, isso mostra que a mesma tende a ser mais propícia para uma possível geração de biocombustível como o carvão vegetal e o bio-óleo.

4.4 PROCESSOS DE PIRÓLISE

A partir dos experimentos realizados no equipamento para processamento térmico, foram feitos balanços de massa dos processos onde foi possível determinar a melhor temperatura para a produção de produtos sólidos, líquidos e gasosos. As realizações dos experimentos foram feitas em triplicata a temperaturas de 400, 500 e 600 °C, para a quantificação de perda de massa e melhores temperaturas a serem trabalhadas.

Na Tabela 5 e no Gráfico 1 é possível verificar a porcentagem de massa convertida em produtos sólido, líquido e gasoso a partir do tratamento térmico na torta do mesocarpo.

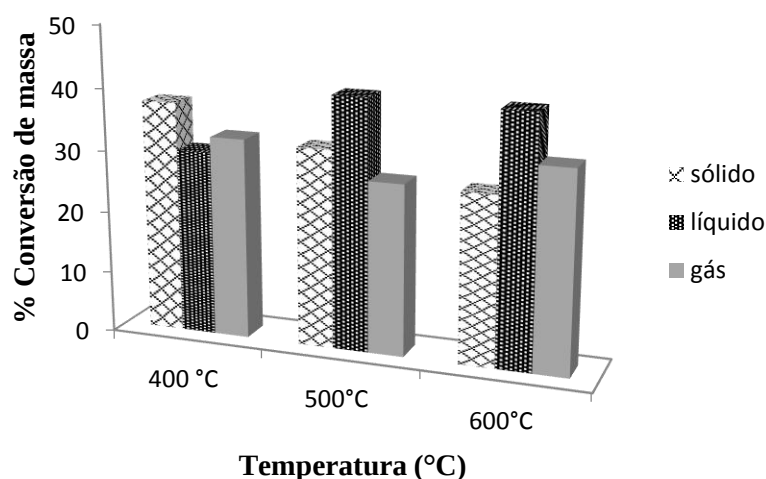
Tabela 5- Valores para as conversões da TMD depois do processo térmico nas três temperaturas de trabalho.

% CONVERSÃO	TEMPERATURA °C		
	400	500	600
Sólido	37,47 ^a	31,94 ^b	27,24 ^c
Líquido	29,88 ^a	40,48 ^b	40,16 ^b
Gás	32,44 ^a	27,56 ^a	32,26 ^a

(Teste Tukey: Letras iguais são estatisticamente iguais, letras diferentes são estatisticamente diferente, nível de 5% de significância).

Observando-se os resultados obtidos no processamento térmico com auxílio do teste Tukey de programa estatístico das amostras na TMD, nos produtos sólidos os valores apresentaram diferença estatística significativa entre si nas três temperaturas variando entre 27,00 % a 37,00%. Avaliando-se os resultados nos produtos líquidos, a conversão de matéria prima é estatisticamente igual nas temperaturas de 500 e 600 °C e diferente na temperatura de 400 °C. A conversão da TMD para produtos gasosos mostrou-se estatisticamente igual nas três temperaturas de estudo.

Gráfico 1: Comportamento da pirólise da TMD com a temperatura



No Gráfico 1 é possível observar os experimentos realizados na TMD, mostrando que o material possui maior produção de produto sólido, a temperaturas de 400 e 500 °C temperatura positivas para a produção de carvão vegetal. O produto líquido obteve maior porcentagem de produção a temperaturas de 500 e 600 °C, essas temperaturas se mostraram propícias para a produção de bio-óleo. A produção de gases teve praticamente a mesma conversão de massa em gases nas temperaturas de 400 e 600 °C, com uma produção relativamente baixa para as três temperaturas; ressalta-se que o processo de pirólise é mais positivo para a produção de carvão e bio-óleo, o processo mais adequado para a produção de gases é a gaseificação.

Ben (2011) estudou em seu trabalho o comportamento termoquímico a partir de pirólise de madeira a temperaturas de 400, 500 e 600 °C. Na produção de sólidos obteve aproximadamente 45%, 25% e 30% para as três temperaturas, valores que podem ser considerados próximos aos produtos obtidos na torta. Nos produtos líquidos, o autor alcançou

valores de 38%, 45% e 35% respectivamente para 400, 500 e 600 °C, resultados também considerados próximos. Na produção de gases todos os resultados encontrados pelo autor foram inferiores aos deste trabalho, entre 10 e 20%.

Com o estudo termoquímico dessa matéria prima, é possível perceber que a TMD possui melhor característica energética para produção de carvão vegetal na temperatura de 400 °C e bio-óleo em 500 e 600 °C, devido apresentar maior escala quantitativa de produção a partir do processo de pirólise.

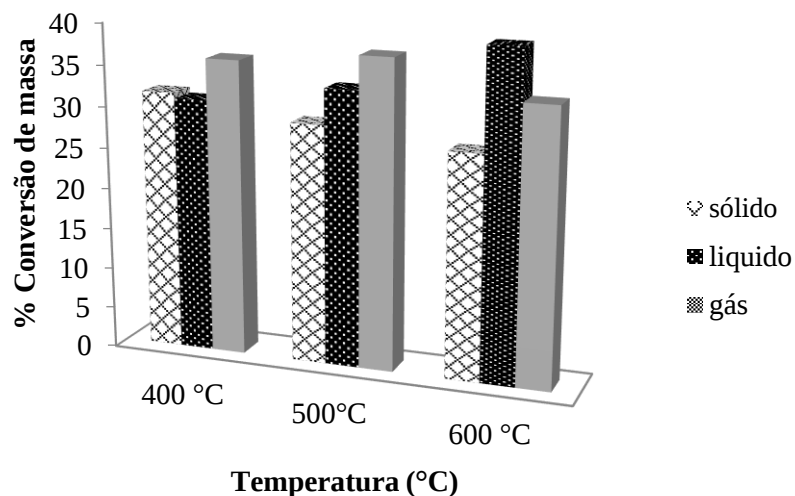
Na Tabela 6 e no Gráfico 2 é possível observar o estudo do tratamento térmico realizado no cacho vazio de dendê.

Tabela 6- Valores para as conversões da CSF depois do processo térmico nas três temperaturas de trabalho.

% CONVERSÃO	TEMPERATURA °C		
	400	500	600
Sólido	31,58 ^a	29,07 ^{a, b}	27,2 ^{b, c}
Líquido	30,93 ^{a, b}	33,37 ^a	39,43 ^a
Gás	35,98 ^a	37,43 ^a	33,285 ^a

(Teste Tukey: Letras iguais são estatisticamente iguais, letras diferentes são estatisticamente diferente, nível de 5% de significância).

A tabela 6 mostra os resultados da porcentagem de conversão de cacho de dendê em produtos sólido, líquido e gasoso em três temperaturas, avaliando suas diferenças por programa estatístico. No produto sólido analisou-se a porcentagem de conversão variando pouco nas três temperaturas, notando-se que 400 e 500 °C se mostram estatisticamente iguais com resultados entre 29,00 e 31,00%. As amostras de 500 e 600 °C também se mostraram estatisticamente iguais variando entre 27,00 a 29%. No produto líquido, os experimentos mostraram-se estatisticamente iguais nas três temperaturas com menor produção em 400 °C. A produção de gases mostrou-se de maneira estatística igual nas três temperaturas estudadas.

Gráfico 2: Comportamento da pirólise da CSF com a temperatura

No Gráfico 2, observa-se o comportamento da matéria prima nas três temperaturas estudadas. O produto sólido mostrou-se com maior produção na temperatura de 400°C e menor produção nas demais temperaturas. Isso se dá devido a CSF possuir maior porcentagem de celulose e hemicelulose, que são as composições mais degradadas na temperatura de 400 °C. Assim como na TMD, este material possui característica de melhor produção de carvão a temperatura de 400 °C. A produção de líquido mostrou-se maior na temperatura de 600 °C e menor nas temperaturas de 400 e 500 °C. O produto gasoso teve maior produção na temperatura de 500 °C e menor em 600 °C. Assim como na TMD a conversão de massa para gás não apresentou grande discrepância nessas três temperaturas.

Yang (2016) analisou as características e os produtos obtidos por pirólise nas temperaturas de 450 e 500 °C, tendo alburno e cerne de madeira como matérias primas, onde obteve uma porcentagem entre 29,00 a 32,00% para produto sólido, 33,00 a 35,00% para produtos líquidos e 32,00 a 36,00% para gases. Estes resultados podem ser considerados semelhantes aos encontrados neste trabalho.

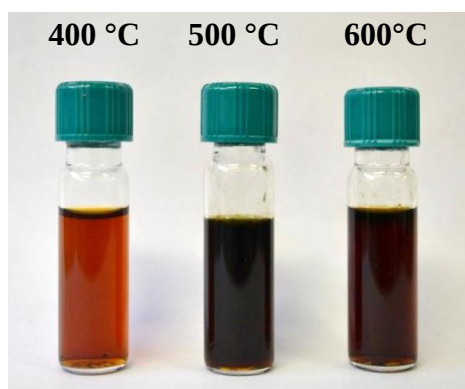
A torta do mesocarpo e cacho sem fruto de dendê mostraram valores significativos na conversão de biomassa a partir de processo termoquímico. A torta se mostrou mais viável para a produção de sólidos e líquidos, consequentemente carvão vegetal e bio-óleo. O cacho de dendê obteve valor significativo para produção de líquidos, e também maior produção de gases comparada à torta. Estes resultados mostram-se positivos para o aproveitamento dessas biomassas como matérias primas para a utilização no processo termoquímico de pirólise.

4.5 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS PRODUTOS OBTIDOS NO PROCESSO DE PIRÓLISE

4.5.1 Análise do bio-óleo

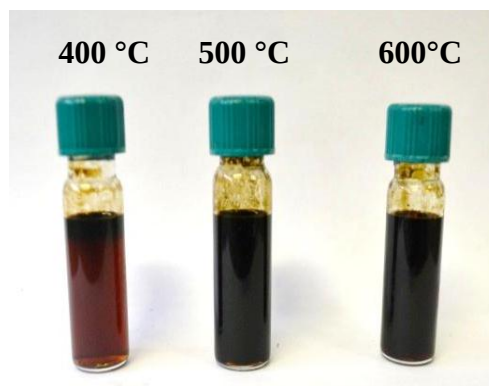
Os produtos líquidos obtidos no processo de pirólise do cacho sem frutos e da torta do mesocarpo estão nas Figuras 17 e 18

Figura 17- Produto líquido obtido do CSF



Fonte: Autor

Figura 18- Produto líquido obtido na TMD



Fonte: Autor

Pode-se observar a partir das Figuras 17 e 18, que o produto líquido obtido no tratamento térmico apresentou coloração âmbar e que mesmo após passarem pelo processo de centrifugação e separação, em sua maioria ainda apresentam resquícios de alcatrão em sua composição.

Na Tabela 7, é possível observar os resultados das análises para os produtos líquidos.

Tabela 7- Análise do bio-óleo oriundo da pirólise da TMD

Análise	TEMPERATURA °C			Abnisa (2013)
	400	500	600	
pH	2,65 ± 0,1	3,06 ± 0,5	3,08 ± 0,3	2,1
Viscosidade (cP)	1,17 ± 0,02	1,82 ± 0,04	1,31 ± 0,009	1,75-1,99
Densidade (kg/m ³ ,)	1152,38 ± 0,63	1152,84 ± 0,58	1167,46 ± 0,02	1040-1053
Poder calorífico (MJ/Kg)	33,78 ± 0,31	34,56 ± 0,56	35,29 ± 0,38	24-27

Na Tabela 7, pode-se observar os valores encontrados para análises de pH, viscosidade, densidade e poder calorífico para amostras oriundas do processo de pirólise a partir da torta do mesocarpo.

O valor do pH encontrado nas três temperaturas é baixo com caráter ácido com valores variando entre 2 e 3. Os valores encontrados estão dentro dos resultados encontrados na literatura. Abnisa et. al. (2013), encontrou valores de 3,1 para bio-óleo oriundo do processo de pirólise no tronco de dendezeiro e de 2,1 para o caule do dendezeiro como matéria prima. O valor baixo do pH pode ser explicado devido a grande liberação de ácidos carboxílicos que ocorre durante a elevação da temperatura, essa acidez presente no bio-óleo é uma das principais dificuldades para a sua utilização.

Os valores encontrados na viscosidade cinemática da torta do mesocarpo mostraram-se semelhantes em todas as temperaturas de estudo. Ressalta-se também uma viscosidade maior a temperatura de 500 °C, isso pode ser explicado devido os ensaios realizados nesta temperatura produzirem maior quantidade de produto líquido podendo assim conter maiores quantidades de alcatrão e outros compostos. Abnisa et. al. (2013) obteve valores para viscosidade cinemática de bio-óleo obtido a partir de pirólise á 550 °C de 1,99; 1,88 e 1,75 cP para tronco, caule e folhas de dendezeiro respectivamente. Observa-se que as três matérias primas estudadas pelo autor apresentaram valores superiores ao obtido na torta, com exceção da temperatura de 500 °C, essa diferença pode ocorrer devido ao tipo de processo de pirólise que foi empregado ou ainda ao teor de água presente na amostra.

Pode-se observar a partir dos valores encontrados para a densidade que os produtos líquidos apresentam valores praticamente iguais nas temperaturas de 400 e 500 °C e superior em 600 °C. No trabalho de Abinisa et. al.(2013), os valores encontrados para a densidade estão entre 1040-1053 kg/m³, sendo superiores comparados à torta do mesocarpo isto pode ser explicado segundo o trabalho de Oasmaa (1997) que como justificativa explica que a presença de água em bio-óleo também afeta a densidade, um elevado teor de água conduz a uma diminuição na densidade desses bio-óleos.

O poder calorífico do bio-óleo oriundo do processo de pirólise na TMD encontra-se superior ao mostrado na literatura, como nos trabalhos de Abnisa (2013) que obteve poder calorífico de 27 MJ/kg para o bio-óleo da TMD e 24 MJ/kg para o tronco do dendezeiro. Estes valores entre 33 a 35 MJ/kg mostram-se resultados positivos para esse estudo, visto que o processo de pirólise aumentou o poder calorífico a partir da transformação térmica da biomassa para bio-óleo.

Na tabela 8 encontram-se os valores obtidos para análises realizadas no bio-óleo obtido a partir dos cachos sem frutos.

Tabela 8- Análise do bio-óleo oriundo da pirólise do CSF

Análise	TEMPERATURA °C			Abnisa (2011)
	400	500	600	
pH	2,7 ± 0,1	3,04 ± 0,3	2,68 ± 0,2	2,5
Viscosidade (cP)	1,06 ± 0,02	1,25 ± 0,01	1,22 ± 0,003	3,2
Densidade (kg/m ³)	1142,01 ± 0,1	1177,85 ± 1,3	1154,25 ± 1,07	1051
Poder calorífico (MJ/Kg)	31,44 ± 0,55	31,61 ± 0,31	34,26 ± 0,40	32,6

Na Tabela 8, encontram-se os valores para análises de pH, viscosidade, densidade e poder calorífico para amostras oriundas do processo de pirólise a temperaturas de 400, 500 e 600°C utilizando os cachos sem frutos como matéria prima.

Na análise de pH assim como na torta, o cacho obteve valores baixos considerados ácidos nas três temperaturas de estudo, pode-se ressaltar que na temperatura de 400 e 600 °C obtém-se menor resultado de pH. Segundo Sinag (2011) o pH baixo é devido à elevada concentração de compostos ácido em bio-óleo. Abnisa et. al. (2011) obteve valor do pH de 2,5 para bio-óleo obtido a partir da pirólise de cascas de amêndoas de dendê, Zang (2007) também apresentou pH de 2,5 para pirólise utilizando madeira e Abdullah (2011), realizaram pirolise rápida á 500°C para obtenção de bio-óleo a partir de cachos vazios de dendê e encontrou pH de 2,7. Os valores de pH encontrados pelos os autores citados, mostram-se semelhantes aos mostrados neste trabalho. Estes valores baixos de pH são um dos principais problemas relatados na literatura para a utilização desse bio-óleo, devido a corrosão que pode ser causada com a acidez, atualmente estudos em todo mundo estão sendo realizados com o objetivo de neutralizar esta acidez, para o devido uso desse bio-óleo.

As viscosidades cinemáticas encontrada no CSF mostraram-se semelhantes nas três temperaturas e a mesma foi menor aos valores encontrados na TMD, esta variação pode ocorrer devido à quantidade de água presente nas amostras. Outra justificativa para essa variação na viscosidade pode ser encontrado no trabalho de Abnisa et. al. (2013) onde relata que a viscosidade do óleo pode variar durante o tempo de armazenamento. Abnisa et.al. (2011) apresentou valor de 3,2 cP, superior ao do cacho de dendê e Abnisa et. al. (2013) mostrou a viscosidade cinemática a 50 °C das folhas secas do dendezeiro de 1,23 cP. Esta variação pode ocorrer devido a utilização de matérias primas diferentes, e ao tipo de processo empregado no produto líquido obtido ou ainda ao teor de água presente na amostra.

Os valores de densidade encontrados nas amostras oriundas do processamento térmico no CSF mostraram-se semelhantes nas três temperaturas e sem diferença significativa comparada à torta, pode-se também afirmar que o aumento da temperatura possui influência nos valores da densidade. Abnisa et. al. (2011) apresentou valor de 1051 kg/m^3 para cascas de amêndoas de dendê e Abdullah (2011), realizaram pirólise rápida de 500°C para obtenção de bio-óleo a partir de cachos vazios de dendê e encontraram densidade de 1206 kg/m^3 para esse produto. Os valores encontrados pelos autores citados são semelhantes ao estudo com cachos vazios, ressalta-se que o teor de água na amostra é de extrema influência no valor da densidade.

O poder calorífico dos bio-óleos da CSF foi semelhante ao encontrado na literatura. Abnisa et. al. (2013) encontrou valor de poder calorífico na CSF de $32,6 \text{ MJ/kg}$ valor próximo ao encontrado neste trabalho. O poder calorífico obtido nesses bio-óleos assim como nos óleos da pirólise da TMD se mostrou positivo do ponto de vista energético desses produtos líquido.

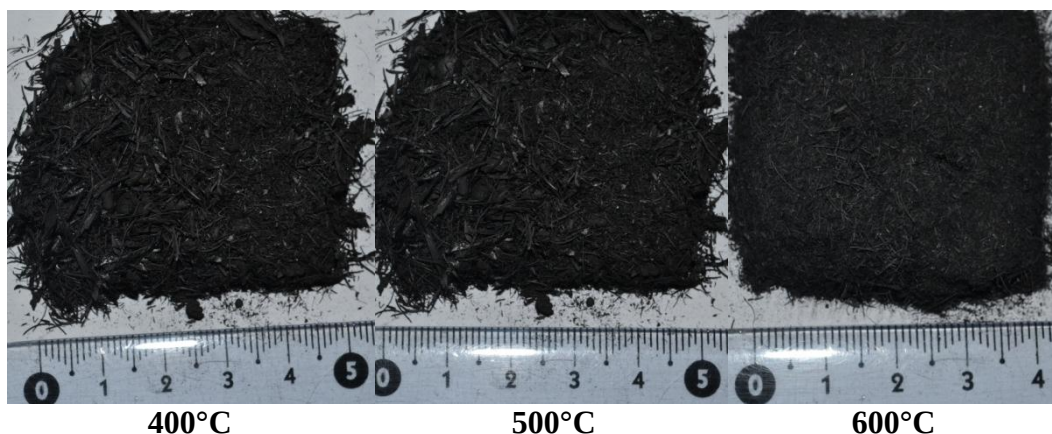
5.5.2 Análise do carvão

Para demonstração das características dos produtos sólidos obtidos no final do processamento térmico são mostradas imagens destes na Figura 19 (Amostra de cacho de dendê), Figura 20 (amostras de torta do mesocarpo).

Figura 19- Produto sólido CSF



Fonte: Autor

Figura 20 -Produto sólido TMD

Fonte: Autor

Nota-se a partir das Figuras 19 e 20, a diminuição da granulometria das partículas com o aumento da temperatura. Verificou-se que quanto maior a temperatura empregada no processamento de pirólise menor a percentagem de produto sólido formado.

Os resultados da caracterização do carvão produzido a partir da TMD estão presentes na Tabela 9.

Tabela 9- Análise do carvão da pirólise da TMD em diferentes temperaturas

Análise	TEMPERATURA °C			Abnisa (2013)
	400	500	600	
Umidade (%)	3,65 ± 0,82	4,61 ± 1,47	2,05 ± 0,22	12,1
Material volátil (%)	58,54 ± 0,66	32,80 ± 0,69	28,71 ± 2,96	52,00
Cinzas (%)	4,09 ± 1,33	5,66 ± 0,46	8,46 ± 0,54	4,00
Carbono fixo (%)	33,70 ± 0,14	57,99 ± 0,44	61,53 ± 3,43	-
Poder calorífico MJ/ kg	32,73 ± 0,04	33,19 ± 0,09	34,26 ± 0,11	18-23

A umidade do carvão produzido nas três temperaturas pode ser considerada baixa comparada a literatura, Abnisa et. al. (2013) que obteve 12.1% de umidade para o seu bio-carvão. Esta variação de valores pode ser explicada devido às diferenças no tipo de processo empregado pelo autor. A quantidade de água presente no carvão pode influenciar na qualidade do mesmo, devido afetar diretamente a sua capacidade calorífica.

O teor de voláteis diminuiu consideravelmente com o aumento da temperatura, isso ocorre devido o consumo de material volátil que acontece durante a reação de queima. O teor

de voláteis está próximo a estudos encontrados na literatura como no trabalho de Abnisa et. al. (2013) que obteve cerca de 52%. Estes valores podem variar dependendo do tipo de biomassa estudada e a temperatura utilizada.

A porcentagem de cinzas está acima ao encontrado na literatura para estudos com a TMD, Abnisa et. al. (2013) obteve cerca de 4% para pirólise de TMD. O aumento das cinzas com a aumento da temperatura é explicado devido à combustão de outros componentes como a celulose, hemicelulose e lignina, restando assim somente à fração que não é consumida no processo.

Os resultados de carbono fixo crescem com o aumento da temperatura nas amostras, isso ocorre devido o consumo do material volátil e a retirada de água restando cinzas e carbono fixo. Estes valores podem ser considerados positivos, visto que quanto maior a porcentagem de carbono fixo melhor será a qualidade desse carvão.

O poder calorífico superior do carvão pode ser considerado resultados positivos para a o carvão da TMD, este valor energético mostra a possibilidade da utilização desse carvão. Este resultado está superior ao encontrado na literatura, Abnisa et. al. (2013) obteve entre 18 a 23 MJ/kg para carvão a partir do tronco e folhas do dendezeiro.

A partir das análises realizadas no carvão da TMD é possível considerar a utilização deste carvão para o consumo energético, visto que essa matéria prima se mostrou propícia para a produção de carvão.

Os resultados da caracterização do carvão produzido a partir da CSF estão presentes na Tabela 10.

Tabela 10- Análise do carvão da pirólise do CSF em diferentes temperaturas

Análise	TEMPERATURA °C		
	400	500	600
Umidade (%)	4,08 ± 0,13	2,52 ± 0,48	0,80 ± 0,40
Material volátil (%)	32,43 ± 0,55	27,44 ± 1,05	19,73 ± 0,80
Cinzas (%)	5,21 ± 0,51	4,92 ± 0,23	5,67 ± 1,04
Carbono fixo (%)	58,36 ± 0,66	65,12 ± 1,62	73,79 ± 1,2
Poder calorifico MJ/ kg	28,91 ± 0,08	29,07 ± 0,14	28,18 ± 0,18

A umidade do carvão produzido nas três temperaturas está dentro do encontrado na literatura. Aziz et. al. (2015) encontrou porcentagens que variam entre 0 e 6% de umidade,

para temperaturas de 400, 500 e 600 °C é importante ressaltar que o teor de água no carvão pode variar de acordo com o meio onde o mesmo permanece. A baixa umidade dessa matéria prima mostra-se um resultado benéfico para esse carvão.

O material volátil está próximo ao encontrado na literatura, Neves et. al. obteve valores entre 18 e 19% para carvão vegetal de eucalipto valor próximo ao carvão à temperatura de 600 °C. Esses valores podem variar devido à composição lignocelulósica da biomassa, degradação do tempo e temperatura utilizada durante a pirólise.

A porcentagem de cinzas para o CSF assim como na TMD está acima ao encontrado na literatura, Abnisa et. al. (2013) obteve cerca de 3% para pirólise de CSF. Está quantidade maior de cinzas pode ser devido a elementos externos, como terra ou alguns tipos de metais presentes na plantação do dendezeiro que acabam migrando para o cacho. Essa porcentagem pode ser considerada um fato negativo para a utilização desse carvão devido à quantidade de cinzas que podem ser gerada.

Os resultados de carbono fixo foram maiores comparados a TMD, isso ocorre devido a maior retirada de voláteis em relação à torta. Estes valores estão maiores em comparação a literatura, Abnisa et. al. (2013) e Aziz et. al. (2015) obtiveram valores inferiores a estes, mostrando que esse material mesmo com quantidade superiores de cinzas possa ter qualidade para a produção de carvão vegetal.

O poder calorífico do carvão da CSF foi inferior comparado á TMD, mas está superior a valores encontrados na literatura como no trabalho de Abnisa et. al. (2013) que encontrou cerca de 22 MJ/kg. Este resultado mostra que mesmo inferior a TMD a CSF possui poder calorífico considerável para utilização.

A partir das análises realizadas no carvão da CSF é possível observar que o material possui valores de umidade e material voláteis baixos, valor de cinzas mais elevados e carbono fixo e poder calorífico consideráveis, isso mostra que mesmo a matéria prima possuindo uma porcentagem de cinzas considerada alta o carvão possui qualidade para a utilização devido ao seu alto poder calorífico e grande quantidade de carbono fixo.

5. CONCLUSÃO

A composição lignocelulósica das biomassas se mostrou dentro do encontrado na literatura de biomassas propícias para transformação termoquímica. O poder calorífico da TMD e CSF mostrou-se superior ao encontrado na literatura. A análise imediata mostrou que as matérias primas em estudo (TMD e CSF) possuem potencial para processo termoquímico de pirólise, devido seu baixo teor de água e cinzas e valores consideráveis de material volátil.

No processo de pirólise observou-se que a TMD e a CSF tiveram maior conversão para produto sólido à temperatura de 400 °C, consequentemente melhor temperatura para a produção de carvão vegetal, e a conversão para produto líquido nas duas matérias primas foi maior em 500 e 600 °C, temperaturas mais adequadas para a produção de bio-óleo.

A partir das análises realizadas no bio-óleo verificou-se que as duas matérias primas apresentaram características semelhantes como acidez elevadas, baixa viscosidade, baixa densidade e alto poder calorífico. É importante frisar o aumento significativo de poder calorífico que esse bio-óleo obteve principalmente à temperatura de 600 °C, onde obteve cerca de 35 MJ/kg.

O carvão obtido a partir da pirólise mostrou um aumento significativo nos valores de carbono fixo e poder calorífico desses produtos, mostrando assim a viabilidade de utilização dos mesmos como coque siderúrgico, carvão ativado ou carvão vegetal para a produção de energia.

De maneira geral pode-se afirmar que a transformação termoquímica da TMD e CSF por meio de pirólise se mostrou viável para a geração de produtos como o carvão vegetal e bio-óleo, juntamente com a preservação do meio ambiente devido à reutilização de matérias lignocelulósicas para a produção de biocombustíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, N.; SULAIMAN, F.; GERHAUSER, H. Characterisation of Oil Palm Empty Fruit Bunches for Fuel Application. **Journal of Physical Science**, V 22, p. 1–24, 2011.

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

ABNISA, F.; ARAMI-NIYA, A.; DAUD, W. M. A. W.; SAHU, J. N. Characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of palm oil wastes. **BioEnergy Res** V.6, P.830–840, 2013.

ABNISA, F.; ARAMI-NIYA, W.M.A.A.; DAUD, J.N.W.; SAHU, I.M.N. Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis. **Energy Conversion and Management** V.76 p.1073–1082, 2013.

AMUTIO, M; LOPEZ, G; ARTETXE, M; ELORDI, G; OLAZAR, M; BILBAO J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Resources, Conservation and Recycling**. V, 59. P. 23-31, 2012.

ANDRADE SOBRINHO, L.E.C. **Torta de dendê (Elaeis guineensis, Jacq.), em substituição ao concentrado à base de milho e farelo de soja, na alimentação de cabras em lactação**. 2010. 48 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) – Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10520**. Informação e documentação – Apresentação de citações em documentos. Rio de Janeiro, 2002. 7p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**. Informação e documentação – Trabalhos acadêmicos – Apresentação. Rio de Janeiro, 2002. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**. Informações e documentação – Referências – Elaboração. Rio de Janeiro, 2002. 24 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6024**. Numeração progressiva das seções de um documento. Rio de Janeiro, 2012. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6027**. Sumário. Rio de Janeiro, 2003. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6028**. Resumos. Rio de Janeiro, 2003. 3 p.

Association of Official Analytical Chemists - A.O.A.C. **Official Methods of Analysis**. 15th Ed., Inc., Virginia, USA, 1990.

AZIZ, N.S.B. A.; NOR, M.A.B. M; MANAF, H. F.B.A; Hamzah, F. Suitability of Biochar Produced from Biomass Waste as Soil Amendment. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**. V.195, P. 2457 – 2465, 2015.

BANCO DA AMAZÔNIA. **Plano de aplicação dos recursos para 2016**. BELÉM-PA, 2015.

BEN, H.; RAGAUSKAS, A.J. Heteronuclear single-quantum correlation–nuclear magnetic resonance (HSQC–NMR) fingerprint analysis of pyrolysis oils. **Energy Fuels** V.25, P. 5791–5801, 2011.

BOARI, A. de J. **Estudos sobre o amarelecimento fatal do dendezeiro (*Elaeisguineensis* Jacq.)**. Belém: EMBRAPA, 2008.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm>. Acesso em: 20 de janeiro 2016.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Programa de Produção Sustentável de Óleo de Palma no Brasil. Brasília, DF, 2011.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**. V. 38, p. 68-94, 2012.

BRIDGWATER, A. V; TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renew Sustain Energy Rev** v.6, p. 181-248, 2002.

BRIDGWATER, A.V., Biomass pyrolysis technologies. **Biomass Energy Ind. Environ**. 5th E.C. Conference. Elsevier, London, New York. P. 2489–2496, 1990.

BRIDGWATER, A.V; PEACOCK, C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renew Sustain Energy Rev**. v.4, p. 1–73, 2000.

BRINGEL, L. M. L.; NEIVA, J. N. M.; ARAÚJO, V. L.; BOMFIM, M. A. D.; RESTLE, J.; FERREIRA, A. C. H.; LOBO, R. N. B. Consumo, digestibilidade e balanço de nitrogênio em borregos alimentados com torta de dendê em substituição à silagem de capim-elefante. **R. Bras. Zootec.**, v.40, n.9, p.1975-1983, 2011

CARRIER, M.; SERANI, A. L.; DENUX, D.; LASNIER, J. M.; PICHAVANT, F. H.; CANSELL, F.; AYMONTIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**.v.35, p. 298-307, 2011.

CÉSAR, A. D. S.; BATALHA, M. O.; ZOPELARI, A. L. M. S. Oil palm biodiesel: Brazil's main challenges. **Energy**, V. 60, P. 485-491, 2013.

CUENCA, M. A. G; NAZÁRIO, C. C. **Importância e evolução da dendeicultura na Região dos Tabuleiros Costeiros da Bahia entre 1990 e 2002**. EMBRAPA/CPATU. P.1678-1953, 2005.

CZERNIK, S; BRIDGWATER, A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & Fuels**. V.18, p. 590–8, 2004.

DAMEN, K.; FAAL, A. A greenhouse gas balance of two existing international biomass import chains. **Mitig Adapt Strategies Glob Change**, V. 32, P. 1023–1050, 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Zoneamento agroecológico do dendezeiro para as áreas desmatadas da Amazônia legal**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Rio de Janeiro, Brasil, 2010.

European Commission. Agriculture and Bioenergy. [Updated 2015 March 20; Cited 2013 Sep 01]. Available from: <http://ec.europa.eu/agriculture/bioenergy/>. Acessado em 04/03/2016.

FAO **World Agriculture: Towards 2030/2050**. Food and Agriculture Organization, Rome, 2006.

FAO FAOSTAT Databases Food and Agriculture Organization. Rome, 2015. <http://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=palm-oil>. Acessado em: 04/03/2016.

FERNANDES, T. V.; KLAASSE BOS, G. J.; ZEEMAN, G.; SANDERS, J. P. M.; VAN LIER, J. B. Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.100, p. 2575–2579, 2009

FURLAN, L. F. et al. **Potencialidades regionais estudo de viabilidade econômica dendê**. SUFRAMA, 2003.

GARCIA-MARAVER; SALVACHÚA, V. M.; MARTÍNEZ, J; DIAZ, L.F; ZAMORANO, M. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. **Waste Management** V.33, P. 2245–2249, 2013.

GLASS, V. **Expansão do dendê na Amazônia Brasileira: elementos para uma análise dos impactos sobre a agricultura familiar no nordeste do Pará**. Centro de Monitoramento de Agrocombustíveis. ONG Repórter Brasil. São Paulo, Brasil, 2013.

GOLD, S; SEURING, S. Supply chain and logistics issues of bio-energy production, **Journal of Cleaner Production**, 2011.

HADI, S; AHMAD, D; AKANDE, F. Determination of the bruise indexes of oil palm fruits. **Journal of Food Engineering**. V. 95 (2), p. 322-326, 2009.

HALIMAH, M; TAN, Y.A.; NIK SASHA, K.K; ZURIATI, Z; RAWAIDA, A.I; CHOO, Y.M. Determination of life cycle inventory and greenhouse gas emissions for a selected oil palm nursery in Malaysia: A case study. **J. Oil Palm Res.** v.25, p. 343–347, 2013.

HARTLEY, C. W. S. **La palma de aceite**. México: Compañía Editorial Continental, 2. Ed. 933 p. 1986.

HARTLEY, C. W. S. **La palma de aceite**. México: Compañía Editorial Continental, 1986. 2. ed. 933 p

HASSAN, A.; ARSHAD ADAM SALEMA, A. A.; FARID NASIR ANI, F. N.; BAKAR, A. A. A review on oil palm Empty fruit bunch fiber-reinforced polymer composite materials. **Polymers and Polymer Composites**, v.16, p. 101-113, 2010.

HUSSAIN, A; ANI, F.N; DARUS, A.N; AHMED, Z. Thermogravimetric and thermochemical studies of malaysian oil palm shell waste. **j teknologi** v.45(A), P. 43-53, 2006.

ISAHAK, W.N.R. W, HISHAM, M.W. M, YARMO, M.A; HIN, T.V.Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V.16, p. 5910–5923, 2012.

JEX, C.N; PATE,G.H; BLYTH, A.J; SPENCER, R. G. M; HERNES, P. J; KHAN, S.J; BAKER, A. Lignin biogeochemistry: from modern processes to Quaternary archives. **Quaternary Science Reviews** . V.87, p. 46-59, 2014.

JUNG, S; KIM, S; CHUNG, I. Comparison of lignin, cellulose, and hemicellulose contents for biofuels utilization among 4 types of lignocellulosic crops. **Biomass and Bioenergy** V.83, P. 322-327, 2015.

KANAUJIA, P. K.; SHARMA, Y. K.; GARG, M. O.; TRIPATHI, D.; SINGH, R. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **J Anal Appl Pyrol**, V. 105, P.55–74, 2014.

KESHWANI, D. R. Biomass to Renewable Energy Processes. **Biomass chemistry. In: Cheng.** p. 7–40, 2010.

KIM, S. W.; KOO, B. S.; RYU, J. W.; LEE, J. S.; KIM, C. J.; LEE, D. H. Bio-oil from the pyrolysis of palm and Jatropha wastes in a fluidized bed. **Fuel Process Technol**, 2013.

KIM, S.S; KIM, J; PARK, Y.H, PARK, Y.K. Pyrolysis kinetics and decomposition characteristic of pine trees. **Bioresource Technology** V.101, P. 9797–9802, 2010.

KONAN, E. E.; DURAND-GASSELIN, T; KOUADIO, J. Y.; FLORI, A.; RIVAL, A. A modeling approach of the *in vitro* conversion of oil palm (*Elaeis guineensis*) somatic embryos. **Plant Cell, Tissue and Organ Culture.** v. 84, n.1, p. 99-112, 2005.

KONDO, T.; J. POLYM. Sci.: Part B: Polym. **Physics.** v.35, p.717, 1997.

KOPPEJAN, J; VAN LOO, S. **Biomass combustion: an overview.**In: Bridgwater AV, Hofbauer H, van Loo S, editors. Thermal biomass conversion, 2009.

LADANAI, S.; VINTERBACK, J. **Global potential of sustainable biomass for energy. Working report 013.** Department of Energy and Technology, Swedish University of Agricultural Sciences, 2009.

LAHIJANI, P.; ZAINAL, Z. A.; Gasification of palm empty fruit bunch in a bubbling fluidized bed: A performance and agglomeration study. **Bioresource Technology.** V.102 P. 2068–2076, 2011.

LAN, W; LIU, C; SUN, R. Fractionation of bagasse into cellulose, hemicelluloses, and lignin with ionic liquid treatment followed by alkaline extraction. **J. Agric. Food Chem.** V.59, P. 8691–8701, 2011.

LEE, T; ZUHANA A. Z; FARINAA M. J, AKIHIKO, M; FEI YEE, F. Combustion and pyrolysis of activated carbon fiber from oil palm empty fruit bunch fiber assisted through chemical activation with acid treatment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.** V.110, p. 408-418, 2014.

LI, H; MCDONALD, A. G. Fractionation and characterization of industrial lignins. **Industrial Crops and Products.** V.62, p.67–76, 2014.

LI, L., ZHANG, H. Production and characterization of pyrolysis oil from herbaceous biomass (*Achnatherum Splendens*). **Energ. Source.** V. 27, p.319–326, 2005.

LIANG, X; LIU, J; FU, Y; CHANG, J. Influence of anti-solvents on lignin fractionation of eucalyptus globulus via green solvent system pretreatment. **Separation and Purification Technology**, 2016.

LIM, M.T; ALIMUDDIN, Z. Bubbling fluidized bed biomass gasification – performance, process findings and energy analysis. **Renew Energy**. V.33, p.2339–2343, 2008.

MAZLAN, M. A. F; UEMURA, Y; OSMAN, N. B; YUSUP, S. Fast pyrolysis of hardwood residues using a fixed bed drop-type pyrolyzer. **Energy Convers Manage**. v.98, p. 208–214, 2015.

MCKENDRY P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. **Bioresour Technolgy**. V.83, p.55-63, 2002.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (Part 2): Conversion technologies. **Bioresour Technol**. V.83, p. 47–54, 2002.

MEIER, D; BELD, B. V; BRIDGWATER, A. V; ELLIOTT, D. C; OASMAA, A; PRETO, F. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. **Renew Sustain Energy Rev**. v.20, p. 619–641, 2013.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Palma de Óleo**. Programa de produção sustentável, 2010.

MUKHERJEE, I; SOVACOOOL, B. K. Palm oil-based biofuels and sustainability in Southeast Asia: A review of Indonesia, Malaysia, and Thailand. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V.37, p.1-12, 2014.

MULLER, A., FURLAN Jr., J. “**O Dendzeiro como planta de reflorestamento Produtivo**”. Carta resumo do seminário “Agronegócio do dendê: uma alternativa social, econômica e ambiental para o desenvolvimento sustentável da Amazônia” EMBRAPA e IICA, 2000.

MUSHTAQ, F.; ABDULLAH, T. A. T.; MAT, R.; ANI, F.N. Optimization and characterization of bio-oil produced by microwave assisted pyrolysis of oil palm shell waste biomass with microwave absorber, **Bioresour Technolgy**, v.190 p. 442-450, 2015.

NEVES, T. A.; PROTÁSSIO, T.P; COUTO, A. M; TRUGUILHO, P. F; SILVA, V.O; VIEIRA, C.M.M. Avaliação de clones de *eucalyptus* em diferentes locais visando a produção de carvão vegetal. **Pesq. Flor. Bras**. V.31, p. 319-330, 2011.

NGUYEN, T; GHEEWALA, S; SAGISAKA, M. Greenhouse gas savings potential of sugar cane bio-energy systems. **Journal of Cleaner Production**. V.18, P.412-418, 2010.

NOOMTIM, P; CHEIRSILP, B. Production of butanol from palm empty fruit bunches hydrolyzate by *Clostridium acetobutylicum*. **Energy Procedia**. V. 9, p. 140-146, 2011.

NUNES, A.S.; OLIVEIRA, R.L.; BORJA, M.S.; BAGALDO, A.R.; MACOME, F.M.; JESUS, I.B.; SILVA, T.M.; BARBOSA, L.P.; GARCEZ NETO, A.F. Consumo, digestibilidade e parâmetros sanguíneos de cordeiros submetidos a dietas com torta de dendê. **Archivos de Zootecnia, Córdoba**, v.60, n.232, p.903-912, 2011.

OASMAA, A.; LEPPÄMÄKI, E.; KOPONEN, P.; LEVANDER, J.; TAPOLA, E. Physical characterization of biomass-based pyrolysis liquids. **Application of standard fuel oil analyses**. Espoo: Technical Research Centre of Finland, VTT Publications 306; 1997.

OLIVEIRA, L. R. M. **Estudo de alternativas viáveis de pré-tratamento e hidrólise do bagaço e palha de cana-de-açúcar para obtenção de etanol a partir de celulose**. Projeto de doutorado- escola de engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2006.

OLIVEIRA, M. E. C.; SENA, A. L. S.; SILVA, M. B. S. W. **Relatório síntese do I Workshop do Programa de Produção Sustentável da Palma de Óleo no Brasil**. Agricultura familiar e P,D & I Belém, Pará; 2013. Disponível em: <http://palmadeoleo.cpatu.embrapa.br/menu/arquivos> Acessado em 04/03/2016.

PÉREZ, J. M. M.; MESA, H. R. M.; ROCHA, J. D.; GÓMEZ, E. O.; CORTEZ, L. A. B.; SHIMABUKURO, F. R.; VALLIN, M. J. G. Pirólise rápida de biomassa em reator de leito fluidizado Unicamp-Brasil. Problemas, causas e soluções. **Enc. Energ. Meio Rural**. An 6, 2006.

PEREZ, J. MUNOZ-DORADO, T. DE LA RUBIA, J. MARTINEZ, Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **Int. Microbiol.** P. 53-63, 2002.

PIMENIDOU, P.; DUPONT, V. Characterization of palm empty fruit bunch (PEFB) and pinewood bio-oils and kinetics of their thermal degradation. **Bioresour Technol**, 2012.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; JUNIOR, M. G.; TONOLI, G. H.D; TRUGILHO, P. F. Técnicas multivariadas aplicadas à avaliação de resíduos lignocelulósicos para a produção de bioenergia. **Ciência Florestal**. V. 23, p. 771-781, 2013.

QIANG, L; WEN-ZHI, L; XI-FENG, Z. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Convers Manage**. V. 50, p.1376–1383, 2009.

RENDEIRO, G. **Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida Soluções Energéticas para a Amazônia**. Programa luz para todos, 2008.

RODRIGUES, T. O; TEIXEIRA, A. Bio-óleo: uma alternativa para valorização energética da biomassa. **Revista Brasileira de Energia**, V. 17, No. 2, p. 39-56, 2011.

ROZMAN, H.D; MOHD ISHAK, Z.A; ISHIAKU, U.S. in **Natural Fibers: Biopolymers and Biocomposites**. A. Mohanty, M. Misra, and L.T. Drzal, Eds, Taylor and Francis, Boca Raton, 407, 2005.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S.; MEKHILEF, S. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renew. Sustain. Energy Rev**. V.15. P. 2262–2289, 2011.

SANDERS, J. P. M; CLARK, J. H; G.J. HARMSSEN, G.J; H.J. HEERES, G. J; J.J. HEIJNEN, J.J; KERSTEN, S.R. A; VAN SWAAIJ, W.P. M; MOULIJN, J.A. Process intensification in the future production of base chemicals from biomass. **Chemical Engineering and Processing**. v.51, p.117–136,2012.

- SEM, N.; KAR, Y. Pyrolysis of black cumin seed cake in a fixed-bed reactor. **Biomass and Bioenergy**. V. 35, p. 4297-4304, 2011.
- SEMBIRING, K.C.; RINALDI, N.; SIMANUNGKALIT, S.P. Bio-oil from Fast Pyrolysis of Empty Fruit Bunch at Various Temperature. **Energy Procedia**, v.65 p.162 – 169, 2015.
- SHINOJ, S; VISVANATHAN, R; PANIGRAHI, S; KOCHUBABU, M. Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review. **Industrial Crops and Products**. V. 33 (1), p. 7-22. 2011.
- SINAG, A.; USKAN B.; GÜLBAY S. Detailed characterization of the pyrolytic liquids obtained by pyrolysis of sawdust. **J Anal Appl Pyrol**. V. 90 p. 48–52, 2011.
- SKLAVOUNOS, E; IAKOVLEV, M; SURVASE, S; GRANSTRÖM, T; VAN HEININGEN, A. Oil palm empty fruit bunch to biofuels and chemicals via SO₂-ethanol-water fractionation and ABE fermentation. **Bioresource Technology**. V.147 p.102-109, 2013.
- SUKIRAN, M. A.; CHIN, C. M.; BAKAR, N. K. A. **Bio-oils from Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches**. Department of Chemistry, University of Malaya, Malaysia, 2009.
- VAN DE VELDEN, M.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1. P. 232 – 242, 2010.
- VAN SOEST, P. J. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds II. A rapid method of the determination of fiber and lignin. **J. Assoc. Official Agr. Chem**, v26, n.5, p.829-835. 1963.
- VAZ JR, S. Analytical techniques for the chemical analysis of plant biomass and biomass products. **Anal. Methods**, p. 8094–8105, 2014.
- VILLELA, A; JACCOUD, D; ROSA, L; FREITAS, M. Status and prospects of oil palm in the Brazilian Amazon. **Biomass and Bioenergy**. V. 67, P. 270-278, 2014.
- WANG, L.; LURINA, M.; HYYTIAINEN, J; MIKKONEN, E. Bio-coal market study: Macro and micro environment of the bio-coal business in Finland. **Biomass and Bioenergy**. V.63, p. 198- 209, 2014.
- YANG, H; YAN, R; CHEN H. Z. C; LEE D.H, L DT. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on the three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy & Fuels** v.20 p.388-393, 2006.
- ZHANG Q.; CHANG J.; WANG T.; XU Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion & Management**. V.48, p.87–92, 2007.
- ZHENG J-L, KONG Y-P. Spray combustion properties of fast pyrolysis bio-oil produced from rice husk. **Energy Convers Manage**. V.51, P. 182–188, 2010.
- PINHEIRO, G.F; RENDEIRO, G; PINHO, J.T; Densidade energética de resíduos vegetais. **Renabio**, v. 2, n.2, p. 113-123, 2005.