

Artigo

Rejeitos de Biomassas Oriundas da Cadeia de Biocombustíveis no Brasil: Produção de Bio-óleo e Sub-produtos

Santos, N. A. V.; Vieira, S. S.; Mendonça, F. G.; Napolitano, M. N.; Nunes, D. M., Ferreira, R. A. R.; Soares, R. R.; Magriotis, Z. M.; Araujo, M. H.; Lago, R. M.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (1), 52-72. Data de publicação na Web: 21 de novembro de 2016

<http://rvq.sbg.org.br>

Biomass Wastes from Biofuel Chains in Brazil: Bio-oil Production and Byproducts

Abstract: In this work, the potential utilization of the fast pyrolysis to obtain different products from four biofuel biomass wastes, i.e. tucuma and mamonacakes (biodiesel production) and sugarcane straw and bagasse (bioethanol production) is investigated. Elemental analyses, TG, GCMS, mass balance, immediate analyses and calorific power showed that biodiesel cakes produced 17-25 wt% gas based on CO_x, H₂ and C₁-C₂ hydrocarbons, 32-38wt% biochar and 42-45wt% liquids composed of 18-23% acidic aqueous fraction containing high concentration of organics and 22-23% of an oil fraction composed of a complex mixture of organic compounds. The fast pyrolysis of sugarcane straw and bagasse produced 6 wt% gas (mainly CO_x), 6-18 wt% biochar and 25-75 wt% liquid. Based on the obtained information, different possibilities of application are discussed.

Keywords: Biomass; waste; biofuel; Brazil; bio-oil; pyrolysis.

Resumo

Neste trabalho é descrito o potencial de utilização da pirólise rápida como rota para a obtenção de diferentes produtos a partir de quatro rejeitos de biomassa oriundas das cadeias de biocombustíveis no Brasil, i.e. tortas de tucumã e mamona (biodiesel) e palha/bagaço de cana (produção de etanol). Através de dados de análise elementar, TG, CGEM, balanços de massa, análise imediata e poder calorífico, observou-se que as tortas de biodiesel produzem de 17-25% de um gás composto de CO_x, H₂ e hidrocarbonetos C₁-C₂, 33-38% biocarvão e 42-45% de líquidos, composta de 18-23% de uma fração aquosa altamente ácida e elevada carga orgânica e 22-23% de uma fração oleosa constituída de uma complexa mistura de compostos orgânicos. A pirólise rápida da palha e do bagaço de cana produziu 6% de gás composto basicamente de CO_x, 6-18% biocarvão e 25-75% de líquidos. Com base nas informações obtidas, diferentes possibilidades de usos são discutidas para as frações obtidas.

Palavras-chave: Biomassa; rejeito; biocombustível; Brasil; bio-óleo; pirólise.

* Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, ICEx, Belo Horizonte-MG, Brasil.

✉ rochel@ufmg.br; rrsoares@ufu.br; zuy@dqi.ufla.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170007](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170007)

Rejeitos de Biomassas Oriundas da Cadeia de Biocombustíveis no Brasil: Produção de Bio-óleo e Sub-produtos

Nadiene A. V. Santos,^a Sara S. Vieira,^b Fernanda G. Mendonça,^b Marcos N. Napolitano,^c David M. Nunes,^c Rondinele A. R. Ferreira,^c Ricardo R. Soares,^{c,*} Zuy M. Magriotis,^{d,*} Maria H. Araujo,^b Rochel M. Lago^{b,*}

^a Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Lavras-MG, Brasil.

^b Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, ICEx, Belo Horizonte-MG, Brasil.

^c Universidade Federal de Uberlândia, Departamento de Engenharia Química, Uberlândia-MG, Brasil.

^d Universidade Federal de Lavras, Departamento de Engenharia, Lavras-MG, Brasil.

* rochel@ufmg.br; rrsoares@ufu.br; zuy@dqi.ufla.br

Recebido em 28 de outubro de 2016. Aceito para publicação em 17 de novembro de 2016

1. Introdução

2. Parte experimental

- 2.1. Rejeitos de tortas de tucumã e mamona
- 2.2. Rejeitos de palha e bagaço de cana-de-açúcar

3. Resultados e discussão

- 3.1. Rejeitos de tortas de tucumã e mamona: composição e análise TG
- 3.2. Pirólise das tortas: balanço de massas
- 3.3. Composição das frações líquidas obtidas
- 3.4. Rejeitos de palha e bagaço de cana-de-açúcar: pirólise em planta piloto

4. Potenciais aplicações dos produtos da pirólise

5. Considerações finais

1. Introdução

A produção de energia baseada em fontes renováveis tem aumentado tanto em países desenvolvidos quanto em países em desenvolvimento, o que demonstra preocupações com os impactos ambientais e

econômicos dos combustíveis derivados do petróleo. Em 2015, a participação de recursos renováveis na matriz energética brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, segundo dados do relatório do balanço energético nacional apresentado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE).¹ Neste contexto, o uso de biocombustíveis no

Brasil, i.e. biodiesel e bioetanol, tem tido uma enorme relevância.

O biodiesel, produzido pela transesterificação de óleos vegetais, é um combustível alternativo muito promissor para substituir o diesel de petróleo.²⁻⁴ No Brasil há uma variedade muito grande de oleaginosas, o que favorece ainda mais o uso de óleos vegetais como matéria-prima para o biodiesel. Diversas espécies vegetais podem ser utilizadas para produção de biodiesel, podendo se destacar a soja, canola, palma, milho, amendoim, algodão, babaçu, tucumã e mamona.^{2,5-7} Hoje a maior parte do biodiesel produzido deriva do óleo de soja.⁸

No entanto, a viabilização do uso do biodiesel está diretamente relacionada com o custo de sua produção. De acordo com Bomfim,⁹ os custos para a implementação de uma planta piloto para a produção de 5.600 L/dia de biodiesel (o que representa o processamento de 10.000 kg de sementes de mamona, por exemplo), é de aproximadamente R\$ 0,98, contra R\$ 0,50 para a produção de óleo diesel. Este valor acaba por não tornar o biodiesel tão competitivo com o diesel. Além disso, este valor poderia ser ainda maior caso não fosse considerado o aproveitamento dos coprodutos oriundos deste processo.

A produção do biodiesel geralmente inicia-se com a prensagem da oleaginosa para a obtenção do óleo bruto. O principal resíduo sólido gerado é a torta (ou farelo).¹⁰ De acordo com Azevedo e Lima,¹¹ para cada tonelada de óleo extraída há a produção de 1,2 toneladas de torta e, segundo Abdalla,¹² o Brasil apresenta um potencial de produção de tortas e ou farelos na ordem de 14.746 kg.ha⁻¹.ano⁻¹. Estes coprodutos são matérias-primas de origem lignocelulósica, ricos em proteínas, que podem ser empregados como fonte de nutrientes para animais e como adubos orgânicos ou mesmo queima.¹³ No entanto, algumas espécies de oleaginosas como a mamona não podem ter estas aplicações devido à presença de substâncias tóxicas.

A mamona é uma oleaginosa não

comestível, importante para a indústria de produção de biodiesel. Sementes de mamona são tóxicas para os seres humanos e animais devido à presença de ricina,^{14,15} por isso pode ser considerada para a produção de biodiesel uma vez que é uma planta disponível e de baixo custo, conhecida por tolerar condições climáticas diversas, o que a torna atrativa como matéria prima. O óleo de mamona é constituído principalmente por ácido ricinoléico e apresenta um elevado teor de ácidos graxos livres, o que confere propriedades únicas para o biodiesel produzido a partir dela.^{14,16}

Tucumã (*Astrocaryumhuaimi Mart.*) é uma das muitas espécies de plantas oleaginosas disponíveis no Brasil que podem ser usadas para a produção de biodiesel.^{17,18} Diferente da mamona, esta espécie nativa da região amazônica apresenta um mesocarpo comestível muito apreciado pela população do Estado do Amazonas. Sua viabilidade para a produção de biodiesel vem do fato do seu consumo gerar como resíduo um endocarpo, que contém uma amêndoa, a partir da qual se pode extrair um óleo que apresenta grande potencialidade para a produção de biodiesel.¹⁹ Considerando o cenário atual onde a produção de biodiesel aumenta a cada ano, o volume de resíduos gerados dessas tortas tem se tornado um ponto de atenção.

A produção de etanol no Brasil a partir da cana-de-açúcar foi de aproximadamente 29 bilhões de litros na safra 2014/15 e está estimada em quase 29 bilhões de litros para a safra 2015/16.²⁰ O processo de produção de etanol, assim como a produção de biodiesel, também gera coprodutos. O bagaço da cana que é um dos maiores resíduos agrícolas fibrosos do mundo,^{21,22} com uma produção estimada de 164 milhões de toneladas por ano,²³ e seu uso de forma adequada também pode contribuir para melhora da relação custo/benefício da produção de etanol.

Diversas formas de aproveitamento desses resíduos sólidos têm sido utilizadas para diminuir o impacto ambiental que eles poderiam causar caso fossem descartados diretamente no meio ambiente, além de

agregar valor econômico à cadeia de produção do biodiesel e do etanol.¹⁰ O bagaço de cana tem sido muito usado principalmente para a produção de energia elétrica. De acordo com Silva,²² em 2010, haviam 314 usinas gerando 6022 MW de energia elétrica a partir do bagaço de cana. Segundo Gonçalves,²³ nas indústrias de produção de etanol uma parte do bagaço de cana é usado na geração de vapor de energia para uso próprio, enquanto o restante pode ser transformado em uma fonte de energia secundária de alta densidade que poderia aumentar significativamente o rendimento energético total e a rentabilidade das usinas. Assim, a fim de agregar valor a este subproduto, vários estudos têm sido realizados visando explorar a conversão de bagaço em diferentes produtos, tais como óleo e carvão.²³

O aproveitamento energético da biomassa pode ser feito por meio de processos termoquímicos (combustão, gaseificação, pirólise e liquefação) ou por processos biológicos (digestão anaeróbica e fermentação).²⁴⁻²⁸

Em processos de pirólise rápida, a biomassa é submetida a um aquecimento rápido numa atmosfera inerte para produzir três frações: bio-carvão, bio-óleo e gás, cujos rendimentos dependem das condições de funcionamento. A pirólise em taxas mais baixas de aquecimento e temperaturas entre 400-500°C é conhecida como pirólise lenta e é caracterizada por uma alta produção de carvão e baixos rendimentos de óleo.²⁹ Em contraste, a pirólise rápida é caracterizada por taxas de aquecimento elevadas, temperaturas entre 500 e 600°C e resfriamento rápido de vapores condensáveis para produzir o bio-óleo como produto principal.^{24,30}

O processo de pirólise é constituído por uma série de reações complexas, com a produção de vapores condensáveis, gases e um resíduo sólido. Ele tem como uma de suas principais aplicações o tratamento e a destinação final de resíduos orgânicos^{27,31} e produz em média 60-70% de bio-óleo, 10-

15% de bio-carvão e 15-20% de gases.^{24,29}

As frações obtidas no processo de pirólise rápida podem ser denominadas como bio-óleo, fração aquosa ácida e bio-carvão. O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos com um peso molecular de até 2000 g/mol, líquido de coloração marrom escura, quase negra, e odor característico de fumaça/alcatrão.²³ O bio-óleo contém um número elevado de compostos, incluindo ácidos, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos, guaiacóis e seringóis.^{24,29,31-34} A fração aquosa (água ácida, correspondente ao vapor de água condensável) é rica em ácidos e compostos orgânicos oxigenados de baixo/médio peso molecular como álcoois, cetonas, aldeídos, éteres, entre outros.^{23,35} O bio-carvão é o principal produto sólido obtido. Ele contém compostos orgânicos não convertidos e resíduos carbonáceos produzidos a partir da decomposição parcial ou completa dos componentes da biomassa, bem como uma fração mineral.^{24,34,35} O carvão produzido pode ser utilizado comercialmente ou ser submetido a um processo de ativação para a produção de carvão ativado.²³ A fração gasosa é uma complexa mistura gasosa composta principalmente por CO, CO₂ e CH₄ e pequenas quantidades de alguns hidrocarbonetos leves como etano e etileno.³⁵

Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi analisar as diferentes frações obtidas a partir do processo de pirólise de dois tipos diferentes de resíduos sólidos oriundos da produção de biodiesel (tortas de tucumã e mamona) e também do bagaço e palha de cana-de-açúcar, além de uma discussão preliminar sobre as possíveis aplicações dos co-produtos bio-carvão e fração aquosa ácida.

2. Parte experimental

2.1. Rejeitos de tortas de tucumã e mamona

Na caracterização das biomassas foi utilizado o material que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retido na peneira de 60 mesh (granulometria entre 0,25 – 0,36 mm). A determinação da composição química imediata foi avaliada por meio da porcentagem do teor de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas, em acordo com Standard Methods NBR 8112 / ABNT. A análise elementar foi realizada utilizando um equipamento Elemental Vario Micro Cube. A perda de massa foi medida em um analisador Shimadzu DTG-60H. Os experimentos foram realizados desde a temperatura ambiente até

800°C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, usando fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹. A massa usada foi de aproximadamente 4 mg. O poder calorífico das biomassas foi determinado em calorímetro da marca Parr conforme a norma NBR 8633 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1983).

A conversão termoquímica das tortas de tucumã e mamona foi realizada por um reator de leito fluidizado em regime de pirólise rápida. A Figura 1 mostra um diagrama esquemático do reator que foi utilizado.

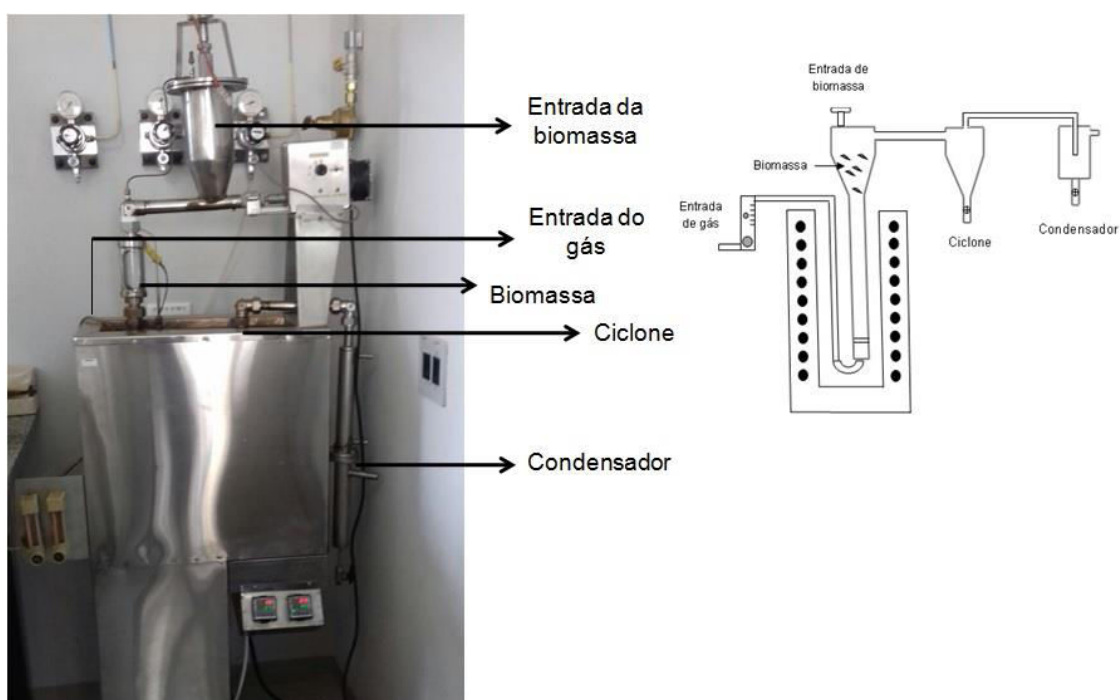


Figura 1. Imagens e diagrama esquemático do reator de pirólise rápida utilizado para a pirólise das tortas de tucumã e mamona

A alimentação da biomassa foi realizada de forma contínua e uniforme a uma taxa de 0,09 kg h⁻¹. A planta operou por um período de 1 hora para cada amostragem. O reator foi aquecido por um forno elétrico e mantido sob atmosfera de N₂ que foi pré-aquecido para evitar resfriamento do sistema. A separação das frações foi realizada por meio de um ciclone. A fração dos vapores condensáveis foi coletada usando um condensador resfriado com a água gelada. O processo de conversão das biomassas por

meio da pirólise foi realizado considerando os seguintes valores das variáveis: temperatura de 400°C e granulometria de partículas entre 0,36 e 0,43mm para a torta de tucumã e temperatura de pirólise de 500°C e partículas de 0,25 a 0,36 mm para a torta de mamona. Todos os experimentos foram realizados a uma taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹ e com um fluxo de nitrogênio de 500 cm³min⁻¹. A separação das frações líquidas obtidas no processo de pirólise foi realizada por decantação dos produtos que foram

mantidos por um período de 24 horas em geladeira.

A determinação do teor de umidade das amostras do bio-óleo foi realizada segundo o método de secagem direta em estufa com circulação e renovação de ar a 105°C. O poder calorífico foi determinado através de uma bomba calorimétrica conforme a norma NBR 8633 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1983). Os extratos ácidos foram analisados por cromatografia gasosa em um aparelho Agilent Technologies 7890A acoplado a um espectrômetro de massas Agilent Technologies 5975C com detector de triplo quadrupolo. A coluna capilar usada foi a HP-5MS.

2.2. Rejeitos de palha e bagaço de cana-de-açúcar

No caso do bagaço e da palha da cana-de-açúcar, a pirólise das biomassas foi feita em uma planta em escala piloto, conduzida à temperatura de 500°C e alimentação de biomassa em torno de 20 kg/h em reator de leito fluidizado, com atmosfera pobre em oxigênio. Os materiais sólidos e gasosos efluentes do reator passavam por um ciclone para a retenção das partículas sólidas (bio-carvão) e os gases eram encaminhados para um sistema de recuperação de líquidos, onde a fração aquosa ácida era coletada na parte inferior do recuperador e o bio-óleo na parte superior.

Para a análise granulométrica foi utilizado o método do peneiramento tradicional, utilizando-se uma série de peneiras cujos diâmetros ou aberturas variavam de +28-250 (ASTM), de acordo com a norma ASTM D293-93. O poder calorífico foi determinado através de uma bomba calorimétrica (IKA

WORKS, modelo C-200) de acordo com a norma ASTM D240-09. A densidade foi medida por um densímetro de massa específica (Incoterm) a 20 °C, seguindo a norma ASTM D4052-09. O ponto de fulgor foi determinado em um equipamento de vaso aberto semi-automático (Cleveland – Q292) de acordo com a norma ASTM D92-05. As análises do índice de acidez foram realizadas por titulação com KOH usando um titulador automático (Titrand 826, Metrohm), de acordo com os métodos ASTM D-644 e D3339-11. Outras análises consistiam em submeter os materiais a uma série de etapas que fornecem o teor de cinzas, teor de água ou umidade, frações de materiais voláteis e carbono fixo, sendo que o teor de umidade e o teor de cinzas foram determinados de acordo com as normas ASTM D482 e o teor de sólidos seguiram a norma ASTM D7579-09.

A análise elementar foi realizada em um equipamento CHNS/O (2400 Perkin Elmer). A análise química da fração gasosa foi feita por um cromatógrafo a gás (GC 17-A, Shimadzu) e a análise química dos produtos líquidos foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GCMS-QP2010 Plus, Shimadzu), em método baseando em Branca *et al.*³⁶

3. Resultados e discussão

3.1. Rejeitos de tortas de tucumã e mamona: composição e análise TG

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das principais características obtidos para as tortas de tucumã e mamona.

Tabela 1. Principais características das tortas de tucumã e mamona

Análise Elementar (%)	Tucumã	Mamona
Carbono (C)	46,52	48,96
Oxigênio* (O)	45,37	42,61
Hidrogênio (H)	5,83	5,52
Nitrogênio (N)	2,10	2,79
Enxofre (S)	0,18	0,12
Análise Imediata (%)		
Umidade	7,19	7,24
Voláteis	69,59	65,21
Carbono fixo	19,73	23,33
Cinzas	3,49	4,22
Poder calorífico (MJ kg⁻¹)		
PCS	22,62	22,75
PCI	20,89	21,35

*Obtido por diferença

O teor de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas obtidos para as tortas neste trabalho estão de acordo com os dados da literatura.^{29,32} O teor de umidade dos materiais lignocelulósicos apresenta um importante papel no desenvolvimento da pirólise, o que pode ser confirmado pelo fato de que a pirólise é menos drástica quando o processo se realiza com matéria seca. Neste caso, os produtos da pirólise apresentam componentes levemente decompostos, especialmente os compostos oxigenados. Já os materiais voláteis presentes na composição da biomassa também são de fundamental importância para o processo de pirólise nas etapas iniciais da termoconversão, uma vez que materiais com maior teor de voláteis alcançam a máxima taxa de volatilização em temperaturas mais

baixas.³⁷ O teor de carbono fixo foi de 19,73% para tucumã e 23,33% para mamona.

Foi determinado e comparado o poder calorífico superior e inferior das tortas de tucumã e mamona a fim de verificar se as mesmas podem ser utilizadas como combustíveis. Os resultados mostram que a quantidade de calor liberado na pirólise das tortas é semelhante. Isso ocorre devido à similaridade de vários fatores que podem influenciar o poder calorífico das biomassas, como por exemplo, a umidade e a composição química elementar (% de C, O, H, N e S) dos materiais.³⁸

O comportamento térmico das tortas foi investigado por análises termogravimétricas em atmosfera de N₂ (Figura 2). Os perfis TG obtidos mostram comportamento similar para ambas as tortas.

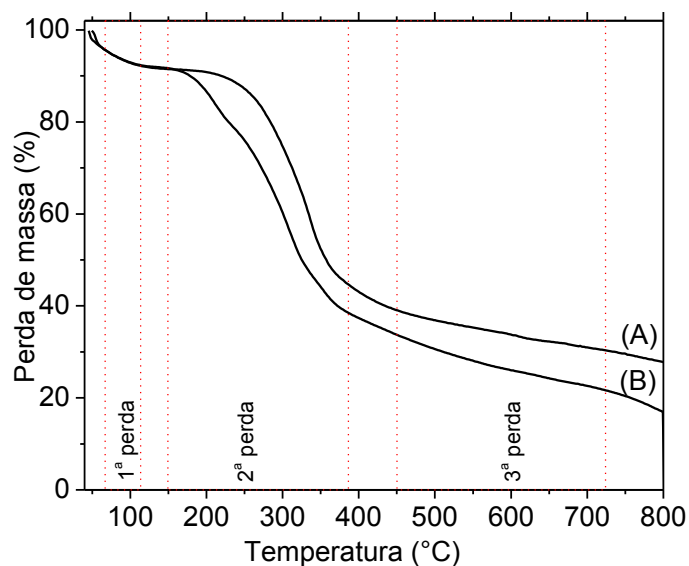


Figura 2. Perfil de perda de massa das tortas tucumã (A) e mamona (B)

Observa-se uma perda de massa até aproximadamente 100°C devido à saída de água. A perda de massa a partir de 150°C pode ser resultado de processos de degradação de celulose, hemiceluloses e extrativos. As hemiceluloses são as moléculas menos resistente a degradação térmica, seguido por celulose e por lignina (geralmente acima 450°C). Nas condições da análise TG, observou-se teores de carbono fixo perto de 20-30%.

3.2. Pirólise das tortas: balanço de massas

Foram obtidos durante o experimento gases não condensáveis, vapores condensáveis (líquidos) e resíduo sólido carbonoso. Os vapores condensáveis originaram o líquido pirolenhoso, constituído por uma mistura de fração aquosa (extrato ácido) e bio-óleo. O rendimento dos produtos

obtidos para as diferentes tortas é mostrado na Figura 3.

O rendimento de produtos líquidos obtidos para a torta de tucumã foi de 41,96%, encontrado no experimento cujos valores das variáveis foram: temperatura de 400°C, granulometria de partículas entre 0,36 e 0,43mm e fluxo de nitrogênio fixado em 500 cm³min⁻¹. Nestas condições, o rendimento de bio-óleo foi de 23,44%, enquanto que a quantidade de fração ácida obtida foi igual a 18,53%. Já a torta de mamona apresentou rendimentos líquidos de 45,48%, sendo deste total 22,05% de bio-óleo e 23,43% de fração aquosa, em: temperatura de pirólise de 500°C, partículas de 0,25 a 0,36 mm e fluxo de nitrogênio de 500 cm³min⁻¹.

Em relação aos demais produtos da pirólise, nessas condições, foram encontrados rendimentos em torno de 32,76% e 25,27% para sólidos e gases, respectivamente para a torta de tucumã e 37,43% e 17,09% para a torta de mamona.

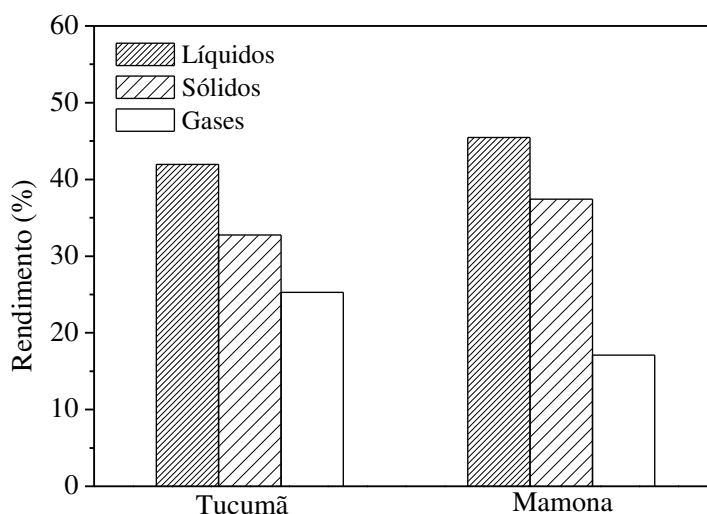


Figura 3. Rendimento dos produtos originados da pirólise das tortas de tucumã e mamona

3.3. Caracterização dos produtos de pirólise

A caracterização química dos produtos de pirólise é fundamental para determinar as

possibilidades de utilização de seus componentes como substitutos dos derivados petroquímicos (não renováveis). A Tabela 2 apresenta as principais características dos bio-óleos obtidos.

Tabela 2. Principais características dos bio-óleos de pirólise

Características físico-químicas	Bio-óleo	
	Tucumã	Mamona
Umidade (%)	37,60	36,17
Análise Elementar (%)		
Carbono (C)	66,07	39,49
Oxigênio* (O)	22,56	52,01
Hidrogênio (H)	8,95	5,98
Nitrogênio (N)	2,34	2,44
Enxofre (S)	0,08	0,08
Poder Calorífico (MJ kg⁻¹)		
PCS	31,19	12,60
PCI	29,24	11,30

*Obtido por diferença

A água presente no bio-óleo resulta da umidade original da biomassa e como um produto das reações de desidratação ocorridas durante a pirólise, sendo este um dos fatores que afetam sua qualidade e uso.^{39,40} A presença de água nos bio-óleos pode ser vantajosa no sentido de que ela melhora as características de fluxo do óleo, reduzindo sua viscosidade, além disso, a água também conduz a um perfil de temperatura mais uniforme no cilindro de um motor a diesel bem como reduz as emissões de NOx. Sua presença também pode ser desvantajosa uma vez que reduz o poder calorífico, especialmente o PCI, e a temperatura de chama.⁴¹

Os dados obtidos para a análise elementar do bio-óleo de tucumã mostram que este apresenta menor teor de oxigênio em relação à torta. Já o teor de oxigênio obtido para o bio-óleo de mamona é maior que o obtido pela torta. A redução do teor de oxigênio no óleo em comparação com a torta pode indicar que ocorreu uma desoxigenação durante a pirólise,⁴² o que é importante, uma vez que altos teores de oxigênio não são desejados para combustíveis.⁴³ Destaca-se também os baixos valores para enxofre, teor

este que justifica a utilização de bio-óleo derivado de biomassa para a obtenção de energia por significarem menor emissão de SO₂ à atmosfera.

O poder calorífico superior (PCS/MJ kg⁻¹) e inferior (PCI/MJ kg⁻¹) dos diferentes bio-óleos também foi obtido. O bio-óleo da torta de mamona apresentou PCS (12,60MJ kg⁻¹) e PCI (11,30MJ kg⁻¹) menores que o bio-óleo de tucumã (31,19 e 29,24MJ kg⁻¹ para PCS e PCI, respectivamente). Estes resultados estão dentro do valor apresentado na literatura.^{24,35} A literatura mostra que o poder calorífico do bio-óleo é de apenas 40-50% dos combustíveis derivados do petróleo.²⁴ O menor valor apresentado para o poder calorífico de bio-óleos em relação aos produtos derivados do petróleo está relacionado ao elevado teor de oxigênio e ao baixo conteúdo de carbono apresentado.³⁵

A Tabela 3 apresenta a distribuição das principais classes de compostos que foram identificados por CG/MS da fração aquosa obtida a partir da pirólise das tortas. Um cromatograma mostrando a grande complexidade dos produtos obtidos durante o processo de pirólise é apresentado na Figura 4.

Tabela 3. Composição por classe química do extrato ácido obtido por pirólise das tortas de tucumã e mamona

Classe Química	Torta de Tucumã		Torta de Mamona	
	% Área		% Área	
	Fração solúvel em metanol	Fração solúvel em hexano	Fração solúvel em metanol	Fração solúvel em hexano
Parafinas	<LD	12,1	<LD	16,4
Naftênicos	<LD	13,4	<LD	8,4
Aromáticos	54,6	15,5	69,0	13,2
Compostos oxigenados (cetonas, ésteres e éteres)	27,0	3,3	29,2	6,3
NI	11,5	55,8	<LD	55,7
Outros	6,9	<LD	1,8	<LD

NI – picos não identificados

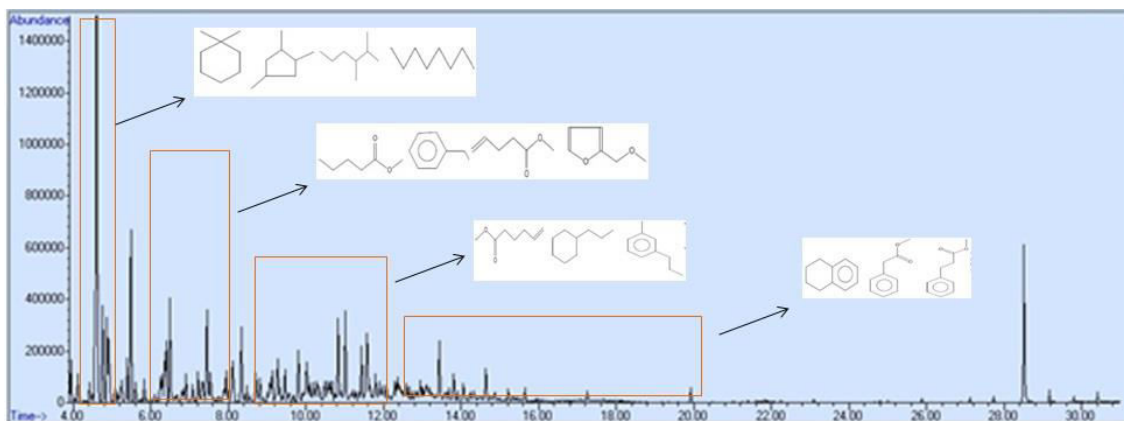


Figura 4. Cromatograma obtido a partir da fração líquida da pirólise da torta de mamona

Os resultados foram divididos por grupos funcionais devido à grande variedade de compostos presentes nas amostras. A identificação dos componentes químicos das fases aquosas revela que os produtos são misturas complexas consistindo de compostos orgânicos a partir de uma ampla variedade de grupos químicos provenientes da degradação termoquímica.

A análise preliminar dos resultados permite concluir que compostos aromáticos

foram detectados em grandes quantidades. A fração obtida a partir da torta de mamona é maior que a fração de aromáticos obtida a partir da torta de tucumã. Já em relação aos compostos naftênicos, a quantidade detectada na fração aquosa obtida a partir do tucumã é maior.

A Figura 5 apresenta um esquema geral do processo de pirólise das tortas de tucumã e mamona.

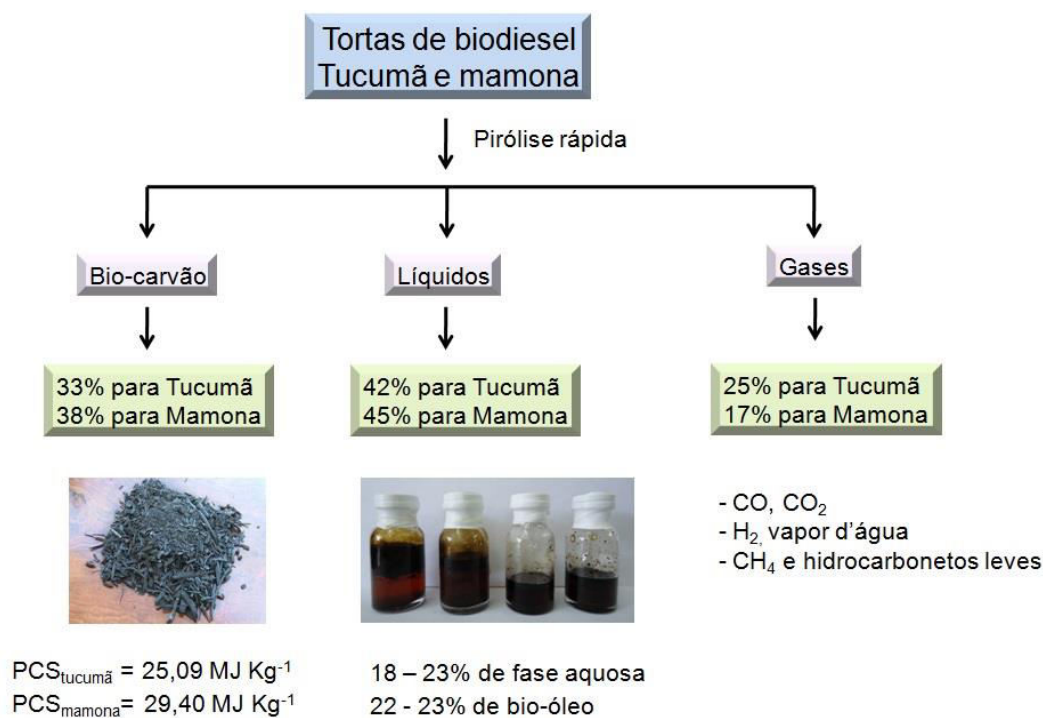


Figura 5. Esquema geral do processo de pirólise rápida das tortas avaliadas

3.4. Rejeitos de palha e bagaço de cana-de-açúcar: pirólise em planta piloto

Nesta parte do trabalho foram utilizados rejeitos de palha e bagaço de cana-de-açúcar que foram triturados para uma granulometria de $167,8 \pm 2,92 \mu\text{m}$ e $195,4 \pm 3,83 \mu\text{m}$, respectivamente. O teor de água do bagaço foi de aproximadamente 7,2%, enquanto que para a palha foi 10,0%. Segundo Almeida,⁴⁴ o valor adequado para transformação em

processos como a pirólise e gaseificação deve ser de umidade de aproximadamente 10%.

A Tabela 4 apresenta as análises químicas elementares da palha e do bagaço de cana-de-açúcar. Os valores da análise elementar para a palha de cana mostraram valores de 42,4, 6,4 e 0,2% para carbono, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente. Estes valores estão dentro das faixas encontradas por Raveendran *et. al.*⁴⁵ Os valores de 1,6, 47,09 e 2,29% correspondem ao teor de enxofre, oxigênio e cinzas, respectivamente.

Tabela 4. Análise elementar para a palha e bagaço de cana-de-açúcar

Componente (%)	Palha de cana	Bagaço de cana
C	42,43	44,43
H	6,43	6,53
N	0,16	0,1
S	1,6	1,49
O	47,09	44,52
Cinzas	2,29	2,93
Total	100	100

O teor de enxofre foi cerca de 20 vezes maior que o valor encontrado por Almeida,⁴⁴ possivelmente devido a problemas na homogeneização e origem da biomassa. O teor de oxigênio foi determinado por diferença excluindo as cinzas.

Os resultados da caracterização das biomassas e dos produtos finais após o processo de pirólise do bagaço e da palha de cana-de-açúcar são dispostos nas Tabelas 5 e 6.

Para as duas amostras, tanto para a biomassa quanto para os sólidos, os diâmetros médios tiveram baixo desvio padrão, o que mostra que as amostras utilizadas para cada peneiramento estavam bem homogeneizadas. Os valores obtidos foram iguais a $167,8 \pm 2,92 \mu\text{m}$ e $195,4 \pm 3,83$

μm para a biomassa e $123,2 \pm 2,82 \mu\text{m}$ e $144,5 \pm 7,3 \mu\text{m}$ para sólidos, respectivamente. Como pode-se verificar, os diâmetros dos sólidos para as duas amostras foram menores.

O poder calorífico do bagaço e da palha de cana-de-açúcar apresentaram valores muito próximos entre si, sendo $16,2 \pm 0,02 \text{ MJ/kg}$ e $16,9 \pm 0,005 \text{ MJ/kg}$ e são comparáveis com valores de biomassas diferentes tal como da casca de arroz ($15,3 \text{ MJ/kg}$),⁴⁵ capim-elefante ($14,7 \pm 0,5 \text{ MJ/kg}$),⁴⁶ palha de arroz ($16,35 \text{ MJ/Kg}$) e casca de coco ($22,83 \text{ MJ/kg}$).⁴⁷ O mesmo acontece para o poder calorífico do bio-óleo e do carvão das mesmas, sendo que o carvão apresenta valor superior ao da biomassa, obtendo assim um carvão que pode ser utilizado como combustível.

Tabela 5. Caracterização da biomassa e dos produtos finais após o processo de pirólise para o bagaço de cana-de-açúcar

Características físico-químicas	Biomassa	Bio-óleo	Fração aquosa ácida	Carvão
Índice de acidez (mg KOH)	-	62,91±0,36	97,48±0,52	-
Densidade a 20°C (g/cm ³)	-	-	1,1±0,002	-
Ponto de fulgor (°C)	-	142	-	-
Poder calorífico (MJ/Kg)	16,2±0,02	22,4±0,05	-	23,7±0,12
Diâmetro médio de Sauter (mm)	167,8±2,92	-	-	123,2±2,82
Teor de H ₂ O (%)	7,2±0,3	9,1±0,50	56,01±5,36	4,1±0,6
Teor de Cinzas (%)	2,9±0,3	1,14±0,6	0,20±0,02	12,3±1,7

Tabela 6. Caracterização da biomassa e dos produtos finais após o processo de pirólise para a palha de cana-de-açúcar

Características físico-químicas	Biomassa	Bio-óleo	Fração aquosa ácida	Carvão
Índice de acidez (mg KOH)	-	38,23±2,47	35,3±0,85	-
Densidade a 20°C (g/cm ³)	-	1,05±0,001	1,05±0,003	-
Ponto de fulgor (°C)	-	136	-	-
Poder calorífico (MJ/Kg)	16,9±0,005	22,4±0,005	-	23,1±0,16
Diâmetro médio de Sauter (mm)	195,4±3,83	-	-	144,5±7,30
Teor de H ₂ O (%)	10,01±0,27	19,5±8,22	77,8±5,65	2,7±0,2
Teor de Cinzas (%)	2,35±0,05	3,51±0,06	0,54±0,02	30±1,5

O ponto de fulgor à temperatura mínima para a combustão com presença de chama foi de 142 e 136°C para o bio-óleo do bagaço e da palha de cana-de-açúcar, respectivamente. Esses valores foram muito altos em relação ao ponto de fulgor do biodiesel de babaçu (112 ± 0,6°C) e do valor mínimo permitido pela Resolução 042 da ANP que é de 100°C.⁴⁸ Isso indica que deve-se

aumentar a segurança de armazenamento e transporte do produto.

Os rendimentos obtidos na pirólise de biomassa do bagaço e da palha de cana-de-açúcar são apresentados na Figura 6.

A Tabela 7 apresenta as análises químicas elementares do bio-óleo obtido a partir da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

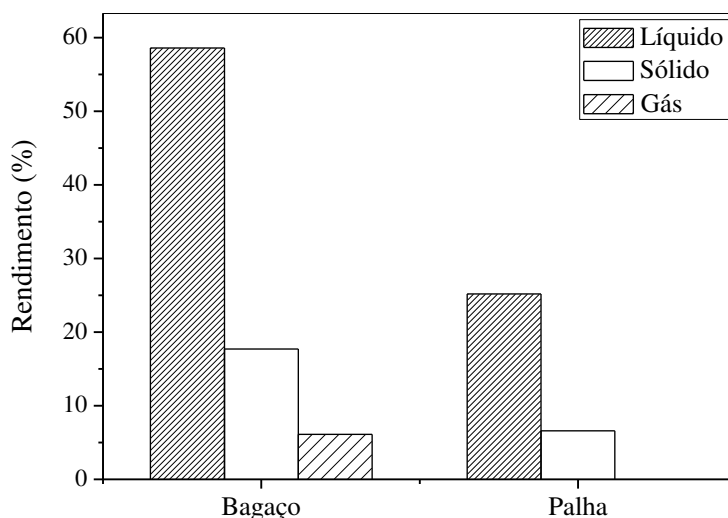


Figura 6. Rendimento dos produtos originados da pirólise de biomassa do bagaço e palha da cana-de-açúcar. Para a pirólise da palha da cana-de-açúcar o gás produzido não foi coletado

Tabela 7. Análise elementar para o bio-óleo obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar

Componente (%)	Bio-óleo do bagaço
C	54,63
H	6,45
N	0,96
S	1,48
O	35,34
Cinzas	1,14
Total	100

A análise elementar para o bio-óleo do bagaço de cana-de-açúcar mostrou-se próxima da análise elementar realizada por Hugo.⁴⁹ Os valores dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, oxigênio e cinzas para o bio-óleo de bagaço obtido na planta piloto foram, respectivamente: 54,63%, 6,45%, 0,96%, 1,48%, 35,34% e 1,14%. Hugo encontrou para o bio-óleo de bagaço de cana teores de carbono de 47,5%, hidrogênio de 5,9%, nitrogênio de 0,29%, oxigênio de 40,71% (diferença excluindo as cinzas) e cinzas de 5,6%.⁴⁹

A Tabela 8 mostra os principais componentes dos produtos líquidos oriundos da pirólise do bagaço e da palha de cana-de-açúcar e suas concentrações em função das áreas cromatográficas. Durante a análise não se considerou a água. Observa-se uma menor quantidade de produtos, principalmente para a fração aquosa ácida da palha de cana-de-açúcar, facilitando um futuro *upgrade* destes produtos, como por exemplo, as reações catalíticas de descarboxilação de ácidos carboxílicos ou a hidrodessoxigenação (HDO)

de açúcares para hidrocarbonetos visando combustíveis líquidos.⁵⁰

A Tabela 9 mostra a composição química dos gases não condensados no processo da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 8. Composição química, em porcentagem, dos produtos líquidos (B.O. = bio-óleo; F.A.A. = fração aquosa ácida) oriundos da pirólise do bagaço e da palha de cana-de-açúcar

Produtos	Palha de cana-de-açúcar		Bagaço de cana-de-açúcar	
	B. O.	F.A.A.	B. O.	F.A.A.
Hidroxiacetaldeído	-	-	-	20,4
ácido acético	-	41,9	8,8	35,6
1-hidroxi-2-propanona (acetol)	3,0	45,9	5,2	16,2
Tolueno	-	-	-	4,0
acetato de metila	-	-	-	4,6
Furfural	-	-	-	3,5
2,2,4,6,6-pentametil heptano	-	-	-	4,6
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	3,0	-	-	-
4-etil fenol	7,0	-	-	-
4-etil-2-metoxi-fenol	3,8	-	-	-
2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol	3,2	-	-	-
2,3-dihidrobenzofurano	19,9	-	13,4	-
2,6-dimetoxi-fenol (siringol)	7,6	-	10,1	-
2-metoxi-4-(1-propenil)-fenol (isoeugenol)	14,8	-	7,2	-
1,2,4-trimetoxibenzeno	3,3	-	4,9	-
2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol (metoxieugenol) *	3,2	-	-	-
Levoglucosano	22,9	12,2	38,4	11,1
2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol (metoxieugenol) *	8,1	-	7,6	-
4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído	-	-	4,3	-

* Foram identificados dois produtos diferentes como sendo metoxieugenol, é necessário o padrão para a correta identificação.

Tabela 9. Composição química (% da área cromatográfica CG/DIC, após identificação em CG/MS) dos produtos líquidos oriundos da pirólise do bagaço e da palha de cana-de-açúcar

Produto	Concentração Molar (%)
Hidrogênio	0
Nitrogênio	78,9
Oxigênio	0
Monóxido de carbono	6,5
Dióxido de carbono	13,8
Metano	0,5
Etano	0,2
Propano	0,1

Como se pode observar na Tabela 9, todo o oxigênio foi consumido no processo de combustão, gerando o calor necessário para manter o processo de pirólise, que ocorreu na ausência de oxigênio.

A Figura 7 apresenta um esquema que resume a obtenção de produtos líquidos, sólidos e gasosos a partir da pirólise da palha e do bagaço da cana-de-açúcar.

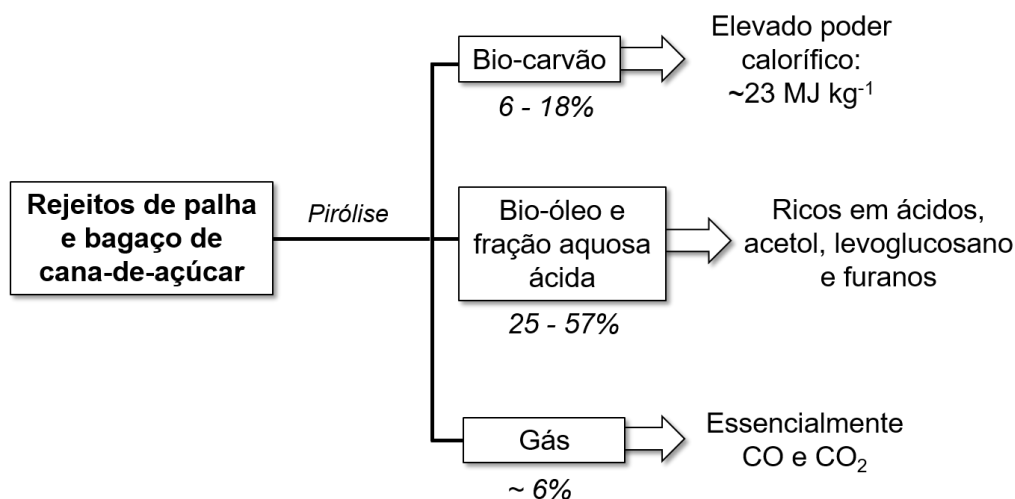


Figura 7. Esquema geral dos produtos obtidos a partir da pirólise da palha e do bagaço da cana-de-açúcar

4. Potenciais aplicações dos produtos da pirólise

Inúmeros estudos visam o processo de *upgrade* do bio-óleo, ou seja, seu melhoramento, para que o mesmo possa ser utilizado como combustível.⁵¹⁻⁵⁴ A grande quantidade de substâncias oxigenadas presentes em sua composição o torna muito reativo e instável.^{55,56} Desta forma, o *upgrade* do bio-óleo é uma etapa indispensável para sua utilização em processos de biorrefinarias.

A fração aquosa ácida, também denominada extrato ácido, é um produto líquido indesejado na pirólise da biomassa.⁵⁷ Diversos trabalhos na literatura procuram melhores condições de pirólise para que esta fase seja obtida na menor quantidade possível.^{58,59} Outros trabalhos, no entanto, mostram que esta fase, apesar de indesejada, pode levar à obtenção de combustíveis gasosos e à produção de materiais que

podem ser utilizados em aplicações ambientais.^{60,61}

Já o bio-carvão, subproduto sólido obtido na pirólise da biomassa, é um substituto ambientalmente correto para carvões ativados e outros materiais à base de carbono. O bio-carvão tem sido bastante estudado como adsorvente e suporte de catalisadores, além de ser utilizado como corretor de pH de solos.^{62,63} Além destas aplicações, sua ativação química ou física leva a materiais com elevadas áreas superficiais,^{64,65} o que abre caminhos para outras aplicações que necessitem desta propriedade. No caso da fração gasosa produzida durante a pirólise, trabalhos na literatura investigam sua reforma a vapor para a obtenção de hidrogênio utilizando-se diferentes catalisadores metálicos.^{66,67}

O esquema mostrado na Figura 8 apresenta, em síntese, os produtos que podem ser obtidos a partir da pirólise da biomassa e suas potenciais aplicações. A

valorização dos rejeitos de biomassas por meio destes processos e aplicações deve ser continuamente investigada para que a cadeia

de biocombustíveis no Brasil seja cada vez mais sólida e produtiva.

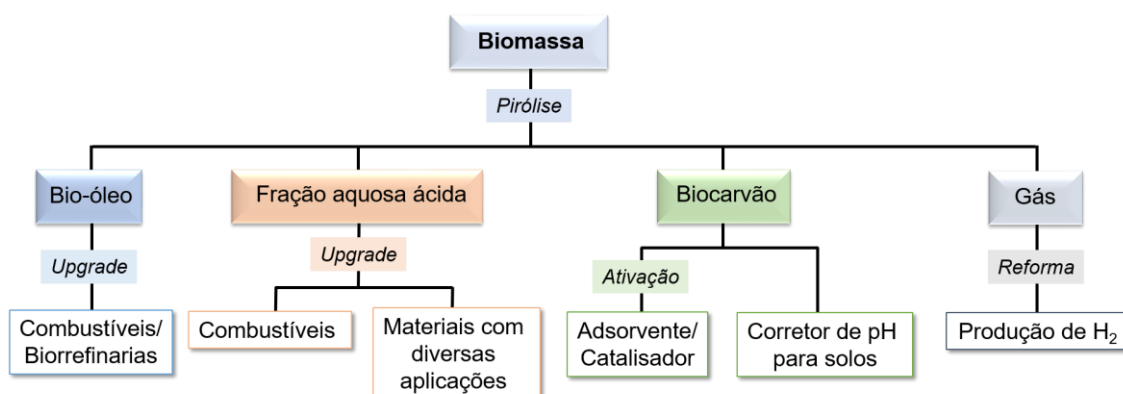


Figura 8. Esquema dos produtos obtidos a partir da pirólise da biomassa e suas potenciais aplicações

5. Considerações finais

Diferentes rejeitos de biomassa oriundas da cadeia de biocombustíveis no Brasil mostraram-se interessantes do ponto de vista da obtenção de novos produtos. No processo de pirólise da biomassa, a fase líquida, composta pelo bio-óleo e pela fração aquosa ácida, é obtida de forma majoritária, como observado neste trabalho.

No caso da pirólise dos resíduos sólidos da produção do biodiesel a fração líquida foi produzida em maior quantidade (cerca de 40% para a torta de tucumã e 45% para a torta de mamona). Para a palha e o bagaço de cana-de-açúcar, foi obtido, respectivamente, cerca de 25 e 60% de produtos líquidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPEMIG. R.R. Soares, M.N. Napolitano e R.A.R. Ferreira agradecem o apoio do MCT (TDC 076/2009) e da FAPEMIG (convênio 17.014/2011 e CAG-APQ-00207-09).

Referências Bibliográficas

- ¹ Balanço Energético Nacional 2016, Relatório Síntese, Ano Base 2015. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%A9ntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final%202016%20Web.pdf>>. Acesso em: 22 setembro 2016.
- ² Cremonez, P. A.; Feroldi, M.; Nadaleti, W. C.; de Rossi, E.; Feiden, A.; Camargo, M. P.; Cremonez, F. E.; Klajn, F. F. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2015**, *42*, 415. [CrossRef]
- ³ Aransiola, E. F.; Ojumu, T. V.; Oyekola, O. O.; Madzimbamuto, T. F.; Ikhu-Omoregbe, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass & Bioenergy* **2014**, *61*, 276. [CrossRef]
- ⁴ Borges, M. E.; Díaz, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 2839. [CrossRef]
- ⁵ César, A. S.; Batalha, M. O. Biodiesel production from castor oil in Brazil: A difficult

- reality. *Energy Policy* **2010**, *38*, 4031. [CrossRef]
- ⁶ Takahashi, F.; Ortega, E. Assessing the sustainability of Brazilian oleaginous crops – possible raw material to produce biodiesel. *Energy Policy* **2010**, *38*, 2446. [CrossRef]
- ⁷ Bergmann, J. C.; Tupinambá, D. D.; Costa, O. Y. A.; Almeida, J. R. M.; Barreto, C. C.; Quirino, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2013**, *21*, 411. [CrossRef]
- ⁸ Rico, J. A. P.; Sauer, I. L. A review of Brazilian biodiesel experiences. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2015**, *45*, 513. [CrossRef]
- ⁹ Bomfim, M. A. D.; Silva, M. M. C.; Santos, S. F. Potencialidades da utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de caprinos e ovinos. *Revista Tecnologia e Ciência Agropecuária* **2009**, *3*, 15. [Link]
- ¹⁰ Mota, C. J. A.; Pestana, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química* **2011**, *3*, 416. [CrossRef]
- ¹¹ Azevedo, D. M. P.; Lima, E. F. *O agronegócio da mamona no Brasil*. Embrapa Algodão: Campina Grande, PB, 2001.
- ¹² Abdalla, A. L.; Filho, S.; Da, J. C.; Godoi, A. R.; Carmo, C. A.; Eduardo, J. L. P. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. *Revista Brasileira de Zootecnia* **2008**, *37*, 260. [CrossRef]
- ¹³ Santos, N. A. V.; Magriotis, Z. M.; Saczk, A. A.; Fássio, G. T. A.; Vieira, S. S. Kinetic Study of Pyrolysis of Castor Beans (*Ricinus communis* L.) Presscake: An Alternative use for Solid Waste Arising from the Biodiesel Production. *Energy & Fuels* **2015**, *29*, 2351. [CrossRef]
- ¹⁴ Berman, P.; Nizri, S.; Wiesman, Z. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. *Biomass & Bioenergy* **2011**, *35*, 2861. [CrossRef]
- ¹⁵ Fonseca, N.B. S.; Soto-Blanco, B. Toxicidade da ricina presente nas sementes de mamona. *Semina: Ciências Agrárias* **2014**, *35*, 1415. [CrossRef]
- ¹⁶ Bateni, H.; Karimi, K.; Zamani, A.; Benakashani, F. Castor plant for biodiesel, biogas, and ethanol production with a biorefinery processing perspective. *Applied Energy* **2014**, *136*, 14. [CrossRef]
- ¹⁷ Lira, C. S.; Berruti, F. M.; Palmisano, P.; Berruti, F.; Briens, C.; Pécora, A. A. B. Fast pyrolysis of Amazon tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seeds in a bubbling fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, *99*, 23. [CrossRef]
- ¹⁸ Alexandre, E. C. F.; Silveira, E. V.; Castro, C. F. S.; Sales, J. F.; de Oliveira, L. C. S.; Viana, L. H.; Barbosa, L. C. A. Synthesis, characterization and study of the thermal behavior of methylic and ethylic biodiesel produced from tucumã (*Astrocaryum huaimi* Mart.) seed oil. *Fuel* **2015**, *161*, 233. [CrossRef]
- ¹⁹ Barbosa, B. S.; Koolen, H. H. F.; Barreto, A. C.; Silva, J. D.; Figliuolo, R.; Nunomura, S. M. The use of tucumã of amazonas kernel oil in the biodiesel production. *Acta Amazonica* **2009**, *39*, 371. [CrossRef]
- ²⁰ Acompanhamento da safra brasileira de cana de açúcar, Companhia Nacional de Abastecimento, Brasília, 2015. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/upload/s/arquivos/15_12_17_09_03_29_boletim_cana_portugues_-_3o_lev_-_15-16.pdf> Acesso em: 25 setembro 2016.
- ²¹ Loh, Y. R.; Sujana, D.; Rahman, M. E.; Das, C. A. Sugarcane bagasse - The future composite material: A literature review. *Resources, Conservation and Recycling* **2013**, *75*, 14. [CrossRef]
- ²² Silva, D. A. L.; Delai, I.; Montes, M. L. D.; Ometto, A. R. Life cycle assessment of the sugarcane bagasse electricity generation in Brazil. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2014**, *32*, 532. [CrossRef]
- ²³ Gonçalves, G. C.; Pereira, N. C.; Veit, M. T. Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses.

- Biomass & Bioenergy* **2016**, *85*, 178. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2016**, *57*, 1126. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Jahirul, M. I.; Rasul, M. G.; Chowdhury, A. A.; Ashwath, N. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis - A Technological Review. *Energies* **2012**, *5*, 4952. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Ahamed, T., Tian, L., Zhang, Y., Ting, K. C. A review of remote sensing methods for biomass feedstock production. *Biomass & Bioenergy* **2011**, *35*, 2455. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Bridgwater, T. Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2006**, *86*, 1755. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Demirbaş, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management* **2001**, *42*, 1357. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Montoya, J. I.; Valdés, C.; Chejne, F.; Gómez, C. A.; Blanco, A.; Marrugo, G.; Osorio, J.; Castillo, E.; Aristóbulo, J.; Acero, J. Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, *112*, 379. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Resende, F.L. P. Recent advances on fast hydrolysis of biomass. *Catalysis Today* **2016**, *269*, 148. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Bridgwater, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* **2003**, *91*, 87. [[CrossRef](#)]
- ³² Sanna, A.; Li, S.; Linforth, R.; Smart, K. A.; Andrésen, J. M. Bio-oil and bio-char from low temperature pyrolysis of spent grains using activated alumina. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 10695. [[CrossRef](#)]
- ³³ Jayasinghe, P.; Hawboldt, K. A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 798. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 4044. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Demiral, İ.; Kul, Ş. Ç. Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, *107*, 17. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Branca, C.; Giudicianni, P.; Di Blasi, C. GC/MS characterization of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42*, 3190. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Gomes, E. O. *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 2002. [[Link](#)]
- ³⁸ Georges, F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. [[Link](#)]
- ³⁹ Pattiya, A. Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 1959. [[PubMed](#)]
- ⁴⁰ Duman, G.; Okutucu, C.; Ucar, S.; Stahl, R.; Yanik, J. The slow and fast pyrolysis of cherry seed. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 1869. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴¹ Czernik, S.; Bridgwater, A. V. Overview of applications of biomass fast Pyrolysis oil. *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 590. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Cao, J. P.; Xiao, X. B.; Zhang, S. Y.; Zhao, X. Y.; Sato, K.; Ogawa, Y.; Wei, X. Y.; Takarada, T. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 2009. [[PubMed](#)]
- ⁴³ Demiral, İ.; Ayan, E. A. Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 3946. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁴ Almeida, M. B. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008. [[Link](#)]

- ⁴⁵ Raveendran, K.; Ganesh, A.; Khilar, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel* **1996**, *75*, 987. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Pérez, J. M. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 2004. [[Link](#)]
- ⁴⁷ Figueiredo, R. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 2011. [[Link](#)]
- ⁴⁸ Lima, J. R. O.; Silva, R. B.; Silva, C. C. M.; Santos, L. S. S.; Santos Jr., J. R.; Moura, E. M.; Moura, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignyaspp.*) obtido por via etanólica. *Química Nova* **2007**, *30*, 600. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Hugo, T. J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Stellenbosch, 2010. [[Link](#)]
- ⁵⁰ Kunkes, E. L.; Simonetti, D. A.; West, R. M.; Serrano-Ruiz, J. C.; Gärtner, C. A.; Dumesic, J. A. Catalytic Conversion of Biomass to Monofunctional Hydrocarbons and Targeted Liquid-Fuel Classes. *Science* **2008**, *322*, 417. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Hassan, H.; Lim, J. K.; Hameed, B. H. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. *Bioresource Technology* **2016**, *221*, 645. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵² Wang, H.; Lee, S. J.; Olarte, M. V.; Zacher, A. H. Bio-oil Stabilization by Hydrogenation over Reduced Metal Catalysts at Low Temperatures. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4*, 5533. [[CrossRef](#)]
- ⁵³ Karnjanakom, S.; Bayu, A.; Hao, X.; Kongparakul, S.; Samart, C.; Abudula, A.; Guan, G. Selectively catalytic upgrading of bio-oil to aromatic hydrocarbons over Zn, Ce or Ni-doped mesoporous rod-like alumina catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *421*, 235. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁴ Karimi, E.; Teixeira, I. F.; Gomez, A.; Resende, E.; Gissane, C.; Leitch, J.; Jollet, V.; Aigner, I.; Berruti, F.; Briens, C.; Fransham, P.; Hoff, B.; Schrier, N.; Lago, R. M.; Kycia, S. W.; Heck, R.; Schlaf, M. Synergistic co-processing of an acidic hardwood derived pyrolysis bio-oil with alkaline Red Mud bauxite mining waste as a sacrificial upgrading catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental* **2014**, *145*, 187. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁵ Wang, Y.; Mourant, D.; Hu, X.; Zhang, S.; Lievens, C.; Li, C. Z. Formation of coke during the pyrolysis of bio-oil. *Fuel* **2013**, *108*, 439. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁶ Jiang, X.; Ellis, N.; Shen, D. K.; Jiang, J.; Dai, W.; Zhong, Z. Thermogravimetry-FTIR Analysis of Pyrolysis of Pyrolytic Lignin Extracted from Bio-Oil. *Chemical Engineering & Technology* **2012**, *35*, 827. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁷ Chen, H.; Wang, G.; Chen, G. Step Collection of Bio-oil from Pyrolysis of Steam Exploded Sumac Marc and Activated Carbon Prepared from Pyrolysis Residues. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 7432. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁸ Yao, C.; Dong, L.; Wang, Y.; Yu, J.; Li, Q.; Xu, G.; Gao, S.; Yi, B.; Yang, J. Fluidized bed pyrolysis of distilled spirits lees for adapting to its circulating fluidized bed decoupling combustion. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92* 2312. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁹ Uzun, B. B.; Sarioglu, N. Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90*, 705. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁰ Mendonça, F. G.; Rosmaninho, M. G.; Fonseca, P. X.; Soares, R. R.; Ardisson, J. D.; Tristão, J. C.; Lago, R. M. Use of iron and bio-oil wastes to produce highly dispersed Fe/C composites for the photo-Fenton reaction. *Environmental Science and Pollution Research* **2016**, *1*. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁶¹ Mendonça, F. G.; Gomes, J. P. M.; Tristão, J. C.; Ardisson, J. D.; Soares, R. R.; Lago, R. M. Novel reductive extraction process to convert the bio-oil aqueous acid fraction into fuels with the recovery of iron from wastes. *Fuel* **2016**, *184*, 36. [[CrossRef](#)]
- ⁶² Cha, J. S.; Park, S. H.; Jung, S. C.; Ryu, C.; Jeon, J. K.; Shin, M. C.; Park, Y. K. Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *40*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁶³ Liu, N.; Charrua, A. B.; Weng, C. H.; Yuan, X.; Ding, F. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study. *Bioresource Technology* **2015**, *198*, 55. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁶⁴ Azargohar, R.; Dalai, A. K. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and

modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *110*, 413.

[CrossRef]

⁶⁵ Zhu, L.; Yin, S.; Yin, Q.; Wang, H.; Wang, S.

Biochar: a new promising catalyst support using methanation as a probe reaction.

Energy Science & Engineering **2015**, *3*, 126.

[CrossRef]

⁶⁶ Chen, F.; Wu, C.; Dong, L.; Jin, F.; Williams, P. T.; Huang, J. Catalytic steam reforming of

volatiles released via pyrolysis of wood sawdust for hydrogen-rich gas production on

Fe–Zn/Al₂O₃ nanocatalysts. *Fuel* **2015**, *158*, 999. [CrossRef]

⁶⁷ Arregi, A.; Lopez, G.; Amutio, M.; Barbarias,

I.; Bilbao, J.; Olazar, M. Hydrogen production from biomass by continuous fast pyrolysis

and in-line steam reforming. *RSC Advances* **2016**, *6*, 25975. [CrossRef]