



**UNIVERSIDADE DE RIBEIRÃO PRETO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS, NATURAIS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE DOUTORADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL**

SÓSTENES FERNANDES DOS SANTOS

**APROVEITAMENTO DO BAGAÇO DA INDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR
COMO INCREMENTO À MATRIZ ENERGÉTICA RENOVÁVEL**

**RIBEIRÃO PRETO
2020**



Sóstenes Fernandes dos Santos

**APROVEITAMENTO DO BAGAÇO DA INDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR
COMO INCREMENTO À MATRIZ ENERGÉTICA RENOVÁVEL**

Tese apresentada à Universidade de Ribeirão Preto-UNAERP, como requisito parcial de avaliação para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Doutorado em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias.

Orientadora: Prof^a. Dr.^a Luciana Resende Alves de oliveira

**RIBEIRÃO PRETO
2020**

Ficha catalográfica preparada pelo Centro de Processamento Técnico
da Biblioteca Central da UNAERP
- Universidade de Ribeirão Preto -

S237a Santos, Sóstenes Fernandes dos, 1968-
Aproveitamento do bagaço da indústria da cana-de-açúcar
como incremento à matriz energética renovável / Sóstenes
Fernandes dos Santos. - - Ribeirão Preto, 2020.
79 f.: il. color.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Luciana Rezende Alves de Oliveira.

Tese (doutorado) - Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP,
Tecnologia ambiental. Ribeirão Preto, 2020.

1. Resíduos agropastoris. 2. Biomassa de Cana-de-Açúcar.
3. Pirólise. I. Título.

CDD 628

SÓSTENES FERNANDES DOS SANTOS

“APROVEITAMENTO DO BAGAÇO DA INDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR
COMO INCREMENTO À MATRIZ ENERGÉTICA RENOVÁVEL”

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor pelo programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto.

Orientador: Profa. Dra. Luciana Rezende Alves de Oliveira

Área de concentração: Tecnologia Ambiental

Data de defesa: 05 de agosto de 2020

Resultado: aprovado

BANCA EXAMINADORA


Profa. Dra. Luciana Rezende Alves de
Oliveira
Presidente/UNAERP


Prof. Dr. Luciano Farias de Novaes
UNAERP


Prof. Dr. Valdir Schalch
UNAERP


Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza
IFTO


Prof. Dr. Fabrício Machado Silva
ITOP

RIBEIRÃO PRETO
2020

RESUMO

Nos dias atuais a busca por aproveitamento energético de resíduos, principalmente agrosilvopastoris, apresenta um crescimento acentuado, por motivos ambientais e econômicos. O processo produtivo sucroalcooleiro gera diversos produtos, subprodutos, resíduos e insumos capazes de abastecer um mercado bem diversificado, e o bagaço se destaca por ser o maior resíduo gerado na agroindústria da cana-de-açúcar. Ele é um resíduo resultante do esmagamento da cana nas moendas. Estudos estimam que cada tonelada de cana moída geram em torno de 30 a 40% do agrosresíduo, por isso o interesse no aproveitamento para fins energéticos, e considerando esta disponibilidade, a presente pesquisa investiga a potencialidade do bagaço por meio da aplicação do processo termoquímico que atende a aplicação tecnológica e ambiental. Para caracterizar a biomassa fisicamente e quimicamente as amostras foram preparadas, trituradas, homogeneizada, realizadas as análises densidade, cinzas, material volátil e carbono fixo, análise elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre). A fabricação de briquetes do bagaço é primeiro passo para a realização do processo termoquímico do agrosresíduo e assim poder submeter ao reator de leito fixo. O reator foi operado em regime de batelada, sendo empregado vapor de água como gás de arraste. A biomassa foi pirolisada nas condições de 500° C e 550°C, com 10 °C/min de taxa de aquecimento, 4 mL/min de vazão inerte e 30 min de tempo de reação do processo.. Para avaliar os rendimentos do carvão utilizou-se o planejamento experimental multivariável 2² – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com 3 experimentos no ponto central, 2 fatores no sistema pirolítico com 11 tipos de combinações entre os fatores, utilizando as temperaturas de 360, 400, 500, 600 e 640°C, Para caracterizar o carvão obtido do processo pirolítico, determinou-se a Análise Elementar (CNHS) e Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (CG/EM), também foi realizado o teste de adsorção para o carvão com corante azul de metileno, empregando uma solução de corante de 2mg/L e 10 mg/L. Os percentuais de perda cinética de massa do bagaço *in natura* foram 46, 50 e 51 % respectivamente, e o teor de umidade ficou abaixo de 10%, o que influencia no consumo de energia do processo. O rendimento do carvão foi de 43,93% e 42,07% e o bio-óleo por sua vez teve rendimento de 30,96% e 31,35% nas mesmas condições de processo. A análise estatística simulou as variâncias equivalentes para a produção de bio-óleo e carvão e não houve diferenças significativas de médias nos dois tratamentos empregados a nível de 95 % de confiança. O maior rendimento de carvão foi obtido no oitavo experimento com 62,3%, operado a 360°C e tempo de reação de 45 min. A máxima quantidade de carvão foi obtida em condições de baixa temperatura, conforme observado na superfície de resposta. Para confirmação da significância dos parâmetros realizou-se a análise da ANOVA e *Teste F* e constatou-se uma regressão significativa de 0,9176 pelo coeficiente de determinação (R²) para a produção de carvão. Observou-se que os teores de carbono foram expressivos e este componente é muito importante para prever o rendimento e a qualidade do carvão produzido. O carvão ativado do bagaço de cana-de açúcar se mostrou eficiente para adsorção de azul de metileno por apresentar remoção de 92% em 600 minutos e vazão de 5 ml/min.

Palavras-Chave: Resíduos agrosilvopastoris, Biomassa de Cana-de-Açúcar, aproveitamento energético, teste de adsorção, pirólise.

ABSTRACT

Nowadays the search for energy use of residues, mainly agrosilvopastoral, presents a marked growth, for environmental and economic reasons. The sugar and alcohol production process generates several products, by-products, residues and inputs capable of supplying a well diversified market, and bagasse stands out for being the largest residue generated in the sugarcane agribusiness. It is a residue resulting from the crushing of cane in the mills. Studies estimate that each ton of crushed sugarcane generates around 30 to 40% of the agroforestry, which is why the interest in using it for energy purposes, and considering this availability, this research investigates the potential of bagasse through the application of the thermochemical process that meets technological and environmental application. To characterize the biomass physically and chemically the samples were prepared, crushed, homogenized, density, ash, volatile material and fixed carbon analyzes were carried out, elementary analysis (carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur). The manufacture of bagasse briquettes is the first step towards carrying out the thermo-chemical process of the agrosidue and thus being able to submit it to the fixed bed reactor. The reactor was operated in batch mode, using water vapor as carrier gas. The biomass was pyrolysed at 500°C and 550°C, with 10°C / min of heating rate, 4 mL / min of inert flow and 30 min of reaction time of the process. To evaluate the charcoal yields, the multivariable experimental design 22 - Central Rotational Composite Design (DCCR), with 3 experiments in the central point, 2 factors in the pyrolytic system with 11 types of combinations between the factors, using temperatures of 360, 400, 500, 600 and 640°C, to characterize the coal obtained from the pyrolytic process, Elemental Analysis was determined (CNHS) and Gas Chromatography with Mass Spectrometry (CG / EM), the adsorption test for coal with methylene blue dye was also performed, using a dye solution of 2mg / L and 10mg / L. The percentages of kinetic mass loss of fresh bagasse were 46, 50 and 51% respectively, and the moisture content was below 10%, which influences the energy consumption of the process. The coal yield was 43.93% and 42.07% and the bio-oil in turn had a yield of 30.96% and 31.35% under the same process conditions. The statistical analysis simulated the equivalent variances for the production of bio-oil and coal and there were no significant differences in means in the two treatments used at the 95% confidence level. The highest coal yield was obtained in the eighth experiment with 62.3%, operated at 360°C and reaction time of 45 min. The maximum amount of coal was obtained in low temperature conditions, as observed on the response surface. To confirm the significance of the parameters, ANOVA and Test F analysis were carried out and a significant regression of 0.9176 was verified by the coefficient of determination (R²) for the production of coal. It was observed that the carbon levels were significant and this component is very important to predict the yield and quality of the produced coal. The activated carbon of the sugarcane bagasse proved to be efficient for adsorption of methylene blue by presenting 92% removal in 600 minutes and flow rate of 5 ml / min.

Key words: Agrosilvopastoral waste, Sugarcane Biomass, energy use, adsorption test, pyrolysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. 1 A - Plantação de cana-de-açúcar, 1B -Caule,1C-bagaço. Fonte: (BRASILAGRO, 2019 e PIX FORCE,2016).....	17
Figura 2. Estrutura da Cadeia Celulósica. Fonte: Zhang (2008).....	19
Figura 3. Estrutura da Hemicelulose. Fonte: Silva (2008).....	19
Figura 4. Estrutura proposta para a Lignina. Fonte: (Info escola,2020)..	20
Figura 5. Álcoois percusores das unidades fenilpropanóides. Fonte:scielo.br (2019).....	20
Figura 6. Sistema Produtivo da Agroindústria da Cana-de Açúcar. Fonte: Pinheiro (2015).....	22
Figura 7. Geração de Bagaço da Agroindustrial Canavieira. Fonte: Cnpem (2017; Mf rural (2016).....	25
Figura 8. Matriz Energética Brasileira. Fonte: Goldemberg (2017).....	28
Figura 9. Aproveitamento de resíduos por aplicação de Rota Termoquímica. Fonte: Mme (2017).....	30
Figura 10. Procedimentos e processos realizados na pesquisa. Fonte: Larsen-ifto (2018).....	35
Figura 11. Peneira(A) e moinho de facas(B). Fonte: O autor (2020).....	36
Figura 12. Determinação da densidade aparente das amostras de bagaço. Fonte: O Autor (2018).....	37
Figura 13. Processo de secagem do bagaço in natura. Fonte: o Autor (2018).....	39
Figura 14. Briquetes obtidos do bagaço de cana-de-açúcar. Fonte: o Autor (2018).....	40
Figura 15. Reator de leito fixo de pirólise. Fonte: O autor (2019).....	41
Figura 16. Planejamento Experimental: Delineamento composto central rotacional 2 ²	42
Figura 17. Sistema de Filtração de corante em carvão obtido da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar. Fonte: O autor (2019).....	46
Figura 18. Sistema de Filtração de corante em carvão obtido da pirólise do bagaço da cana-de-açúcar. Fonte: Autor (2019).....	47

Figura 19. Análise espectrofométrica do corante após sistema de filtração. Fonte: O autor (2019).....	47
Figura 20. Determinação do valor da densidade do bagaço da cana-de-açúcar. Fonte: O autor (2019).....	49
Figura 21. Resultado das análises imediatas do bagaço da cana-de-açúcar. Fonte: O autor. (2019).....	51
Figura 22. Determinação da perda de massa cinética do bagaço(50°C). Fonte: O autor (2019).....	51
Figura 23. Representação do Diagrama de Pareto obtido do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) obtido para produção de carvão. Fonte: O autor (2019).....	59
Figura 24. Valores observados versus valores previstos para obtenção de carvão a partir da pirólise do bagaço da cana-de-açúcar. Fonte: O autor (2019).....	62
Figura 25. Superfície de Resposta para a obtenção de carvão obtido da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, com os fatores temperatura e tempo de reação. Fonte: O autor (2019).....	62
Figura 26. Cromatograma de íons totais do carvão obtido durante a pirólise do bagaço da cana-de-açúcar (Cv1). Fonte: O autor (2019).....	63
Figura 27. Curvas de avanço para concentrações de 2 mg/L e 10 mg/L, com vazão de 5mL/min. Fonte: O autor (2019).....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação Taxonômica da Cana-de-Açúcar.....	16
Tabela 2. Panorama de Gerenciamento de Resíduos da Indústria da Cana-de-Açúcar.....	26
Tabela 3. Rendimento típico de produtos obtidos por processos pirolíticos.....	33
Tabela 4. Produtos da decomposição térmica da celulose, hemicelulose e lignina.....	34
Tabela 5. Condições do Processo Pirolítico.....	42
Tabela 6. Níveis dos Fatores empregados no Planejamento Experimental na Pirólise.....	43
Tabela 7. Ordem dos Experimentos Pirolíticos - Planejamento Experimental 22.....	44
Tabela 8. Resultado da análise da densidade aparente do bagaço-da-cana.....	48
Tabela 9. Caracterização físico-química do bagaço da cana-de-açúcar.....	50
Tabela 10. Dados de rendimento de carvão (%) obtidos na pirólise de bagaço.....	54
Tabela 11. Análise estatística através do <i>Teste-t</i> simulando variâncias equivalentes para a produção de carvão em ensaios de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar.....	55
Tabela 12. Dados de rendimento (%) de líquidos obtidos durante os ensaios de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 500°C e 550°C.....	56
Tabela 13. Análise estatística através do <i>Teste-t</i> simulando variâncias equivalentes para a produção de bio-óleo em ensaios de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar.....	57
Tabela 14. Resultados do Planejamento 2 ² Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) obtidos para a produção de carvão.....	58

Tabela 15. Coeficientes de Regressão do Planejamento DCCR 2 ² obtidos da produção de carvão em sistema de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar (95% de confiança).....	60
Tabela 16. ANOVA para a produção de carvão em processo de pirólise de bagaço.....	61
Tabela 17. Análise Elementar do carvão obtido durante a pirólise de bagaço.....	61

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Material

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CF- Teor de Carbono Fixo

CG/EM – Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa

CNH- Análise Elementar de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio

CNHS- Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre.

CNPEM- Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais.

CONAB-Companhia Nacional de Abastecimento.

DCCR- Delineamento Composto Central Rotacional.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ICP – OES -Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

IFTO- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins

FTIR- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

LARSEN- Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética

MME- Ministério de Minas e Energia

NBR – Normas Brasileiras

RSUE - Resíduos sólidos urbanos para fins energéticos

PGRS- Plano de gerenciamento de resíduos sólidos

pH- potencial Hidrogeniônico

SGA- Sistema de Gestão Ambiental

VHP- Very Higt Polarizaton

UNAERP – Universidade de Ribeirão Preto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	16
3.1 CLASSIFICAÇÃO CIENTÍFICA, AGROECOSSISTÊMICA E ESTRUTURAL DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	16
3.2 SISTEMA PRODUTIVO DA AGROINDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA.....	21
3.3 DISPONIBILIDADE DE RESÍDUOS CANAVIEIROS.....	24
3.4. DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS.....	27
3.5 PROCESSO TERMOQUÍMICO APLICADO AO RÉSIDUO DA AGROINDUSTRIA.....	28
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	36
4.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	36
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	37
4.2.1 Determinação da Densidade Aparente do bagaço de cana de açúcar.....	37
4.2.2 Determinação do Teor de Umidade.....	38
4.2.3 Determinação do Teor de Cinzas do bagaço de cana de açúcar.....	38
4.2.4 Determinação do Material Volátil do bagaço de cana de açúcar.....	39
4.2.5 Determinação do Teor de Carbono fixo do bagaço de cana-de-açúcar.....	39
4.2.6 Determinação de Análise Elementar (CNHS) do bagaço de cana-de-açúcar.....	40
4.2.7 Cinética de Secagem do bagaço da cana-de-açúcar <i>in natura</i>	40
4.3 PROCESSO TERMOQUÍMICO.....	41
4.3.1 Produção de Briquetes para Pirólise.....	41
4.3.2 Pirólise do Bagaço de Cana-de-Açúcar.....	42
4.3.3 Planejamento Experimental DCCR da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar.....	43
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS PIROLÍTICOS DO BAGAÇO.....	44
4.4.1 Determinação de Análise Elementar (CNHS) do carvão proveniente do bagaço de cana-de-açúcar.....	44
4.4.2 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM) do carvão proveniente do bagaço de cana-de-açúcar.....	45
4.4.3 Teste de Adsorção de Azul de Metileno em Filtro de Carvão Ativado do Bagaço da cana-de-açucar.....	45

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	48
5.1.1 Determinação do valor de densidade do bagaço-da-cana.....	48
5.1.2 Determinação da umidade do bagaço da cana-de-açúcar.....	49
5.1.3 Análises Imediatas e Análise Elementar do bagaço de cana-de-açúcar.....	50
5.1.4 Cinética de perda de massa de bagaço de cana-de-açúcar.....	52
5.2 RENDIMENTOS DE CARVÃO E BIO-ÓLEO OBTIDOS PELA PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE AÇÚCAR.....	53
5.2.1 Testes iniciais.....	53
5.2.2 Planejamento Experimental 2 ² : Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) aplicada a produção de carvão obtido durante a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar.....	58
5.2.3 Análise ANOVA: <i>Test F</i> de rendimentos de carvão obtido durante a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar.....	60
5.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	63
5.3.1 Análise Elementar do Carvão obtido durante a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar.....	63
5.3.2 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa (CG-EM) das amostras do carvão.....	63
5.3.3 Teste de Adsorção de Corante em filtro de carvão.....	65
6. CONCLUSÕES.....	66
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
REFERÊNCIAS.....	68

1.INTRODUÇÃO

A cultura canavieira é uma atividade econômica exercida desde o período colonial e, atualmente, o Brasil lidera o mercado mundial e nacional, pois a produção é favorecida pelas condições edafoclimáticas.

A aplicação da biomassa proveniente da agroindústria da cana-de-açúcar destaca-se pelo seu expressivo posicionamento no panorama da matriz energética nacional e pela potencialidade de aproveitamento em todo o sistema produtivo desta gramínea, caracterizada como lignocelulósica, biodegradável e de baixo custo. A implementação da Política Nacional de Agroenergia (PNA) com a produção de fontes alternativas não poluentes e a assinatura do Protocolo de Quioto corroboram com este mercado.

O processo produtivo sucroalcooleiro gera diversos produtos e insumos capazes de abastecer um mercado bem diversificado, como na alimentação humana e animal, na fertilização de solos e na co-geração de energia (combustível para caldeiras), álcool, produção de celulose, dentre outros. Dentre os resíduos destacam-se: o bagaço, a palha, torta de filtro, melação, vinhaça, cinzas e leveduras, e novos produtos como: bioplásticos, cosméticos e etanol de segunda geração.

Do ponto de vista econômico e ambiental, pode-se ressaltar o uso de resíduos da cana-de-açúcar como bagaço e cinzas na construção civil, para produzir agregados miúdos, diminuindo o uso de areia natural, tornando a indústria civil de caráter renovável. A vinhaça, efluente gerado no processo canavieiro, possui um enorme potencial para ser aproveitada na fertirrigação, o que evita poluição e contaminação nos corpos hídricos, todavia deve ocorrer com a técnica de manejo correta, pois a metanização requer cuidados e monitoramento para sua eficácia no solo (Melo,2009).

O bagaço é o maior resíduo gerado na agroindústria da cana e resultante do esmagamento da cana nas moendas. Utilizar este resíduo é uma opção para a produção de energia elétrica renovável. No entanto, não há aproveitamento de toda a biomassa que é gerada no processo produtivo, e este setor necessita de tecnologias mais eficientes e avançadas em relação às termoelétricas. Para tanto, esse é um dos principais fatores que justificam o interesse na aplicação do bagaço da cana na produção de biocombustíveis e materiais renováveis. Estudos estimam que a cada tonelada de cana moída na indústria, são

extraídos 700 litros de caldo restando 300 kg de bagaço, gerando-se em torno de 30 a 40% de agrosíduo no processo (IPEA, 2012).

A disponibilidade e potencialidade dos resíduos da agroindústria canavieira anseiam por tratamento e aplicação tecnológica, econômica e ambiental. Com isso, a indústria sucroenergética vem buscando e se adequando a tratamento de seus resíduos, o que também garante ao empreendimento se regularizar perante as questões e legislações ambientais.

Como forma de um tratamento de cunho termoquímico, o processo pirolítico é muito interessante por ser capaz de gerar produtos renováveis oleosos (bio-óleo), sólidos (biocarvão) e gasosos (biogás), com valores agregados às cadeias de produção da biomassa lignocelulósica. A característica principal deste processo é a decomposição térmica das principais estruturas constituintes conforme as condições de operacionalidade configurada no reator de conversão de materiais.

Baseado na disponibilidade da grande quantidade de resíduos advindos da agroindústria de cana-de-açúcar, onde uma boa fração é desperdiçada, o objetivo principal deste trabalho é investigar a potencialidade daquele resíduo, para aproveitamento energético de caráter renovável, por meio dos principais parâmetros estudados no processo termoquímico, identificando os fatores de melhor rendimento para produção de bio-óleo ou carvão, possibilitando uma melhor viabilidade econômica e ambiental.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Aplicar o processo termoquímico ao resíduo oriundo da agroindústria da cana-de-açúcar e caracterizar suas propriedades físico-químicas para aproveitamento energético da biomassa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

De modo a atingir o objetivo geral, os objetivos específicos são:

- Caracterizar o bagaço da cana-de-açúcar física e quimicamente;
- Submeter o bagaço da cana-de-açúcar ao processo termoquímico de pirólise;
- Avaliar o rendimento dos combustíveis renováveis (bio-óleo e biocarvão) obtidos no processo pirólise;
- Caracterização do carvão obtido no processo pirolítico como incremento à matriz energética renovável.
- Avaliação da adsorção do carvão ativado do bagaço da cana-de-açúcar.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 CLASSIFICAÇÃO CIENTÍFICA, AGROECOSSISTÊMICA E ESTRUTURAL DA CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar pertence ao gênero *Saccharum* e à família Poaceae, compreende cerca de 700 gêneros e 10.000 espécies com distribuição cosmopolita (SOUZA; LORENZI, 2012). Nativa do sudeste asiático, a cana-de-açúcar, é semeada desde tempos ancestrais e foi introduzida no Brasil pelos portugueses por volta do ano 1530, os quais trouxeram os primeiros toletes da ilha da Madeira (MELLO, 2014). A cultura prosperou principalmente no nordeste do país, sendo responsável em transformar a nação na maior produtora e exportadora de açúcar entre os séculos XVI e XVII. Hoje, é a região interiorana de São Paulo que se encontra a maior parte dos canaviais (InfoEscola,2019).

Com a cultura semiperene, a *Saccharum officinarum*, diferencia-se das outras gramíneas (trigo, milho, dentre outras) e também da soja, no que diz respeito à dependência em relação ao meio ambiente (MESQUITA, 2015), por isso é comumente chamado de agroecossistema (WORSTER, 2003).

A planta possui em média entre dois e seis metros de altura e é utilizada principalmente para a produção de açúcar e etanol, além de ter caules robustos, fibrosos e articulados que são ricos em sacarose. A Tabela 1 mostra a classificação taxonômica da cana-de-açúcar.

Tabela 1. Classificação Taxonômica da Cana-de-Açúcar

Classificação taxonômica	
Reino	<i>Plantae</i>
Divisão	<i>Magnoliophyta</i>
Classe	<i>Liliopsida</i>
Ordem	<i>Poales</i>
Família	<i>Poaceae</i>
Gênero	<i>Saccharum</i>

Fonte: Agropecuária 2D, 2010.

O desenvolvimento de tecnologias utilizadas em cadeias produtivas agrárias ou agroindustriais surgiu de forma mais significativa a partir da década de 1870, com o advento dos engenhos centrais, onde a máquina a vapor substituiu a força humana, animal ou hidráulica. As atividades agrícola e industrial se separaram, esta, por sua vez, passou a comandar todo o processo de produção (QUEIROZ, 2016).

Diferentemente de outros cultivos, como o de cereais, o cultivo da cana-de-açúcar é realizado por meio vegetativo, ou seja, o que se planta no solo não são sementes, mas pedaços de indivíduos adultos chamados “toletes” ou “olhaduras”. Para reduzir a quantidade de cana picada nos plantios, recentemente se desenvolveu a tecnologia de mudas pré-brotadas. Ao invés de toletes, plantam-se indivíduos brotados com a ajuda de adubos, fertilizantes e tratados com métodos fitossanitários (LANDELL et al., 2012). A Figura 1 mostra os aspectos agroambientais da cultura agrícola em estudo.

Figura 1. Sistema de cultivo da cana-de-açúcar: 1A - Plantação, 1B -Caule, 1C-bagaço.



Fonte: BRASILAGRO, 2019; PIX FORCE, 2016.

O sistema de cultivo mais comum é aquele em que se permite um ciclo vegetativo de 18 meses, chamado de cana de ano-e-meio. Um segundo sistema de cultivo utiliza um ciclo de apenas 12 meses, vantajoso no caso de grandes áreas de plantio, pois facilita o gerenciamento e otimiza a utilização de máquinas e mão de obra. Neste caso, costuma-se plantar na primavera entre outubro e novembro, para se colher na primavera seguinte. Finalmente, há a possibilidade de se plantar no inverno, com aplicação de torta de filtro, que contém cerca de 70% a 80% de umidade e compensa a estiagem (ROSSETTO; SANTIAGO, 2015).

Práticas capital intensivas que modelam criticamente o agroecossistema canavieiro incluem a adubação e o uso de agrotóxicos. A adubação corrige certos atributos do solo visando ao incremento e corretivos de fertilidade mais comuns da lavoura canavieira, que são

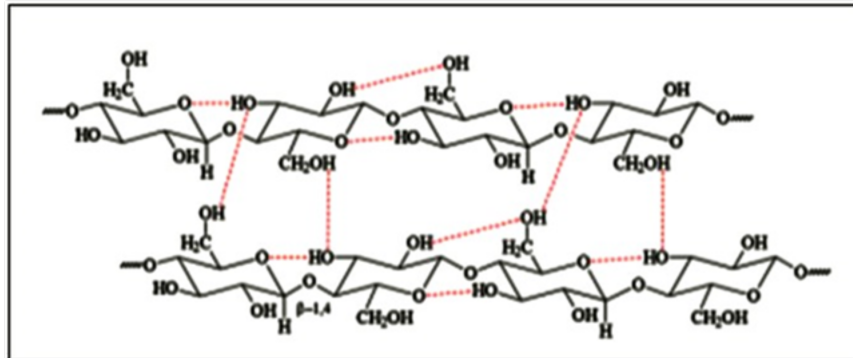
substâncias adicionadas ao solo no período seco antes do início do plantio, como o calcário, o gesso e o fosfato (VITTI; MAZZA, 2002). Além da aplicação desses produtos químicos, usam-se adubos orgânicos, sendo que os dois principais são a torta de filtro e a vinhaça, ambos obtidos como resíduos da fabricação de açúcar e álcool (etanol) (FRAVET et al., 2010; SILVA et al., 2014).

As características biofísicas fazem dessa planta um cultivo extremamente vantajoso, do ponto de vista econômico é a alta produtividade, caracterizando-se como uma verdadeira “usina biológica de energia”, aproveitando eficientemente os insumos agrícolas (água, fertilizantes e pesticidas); podendo ser localmente processada em diversos produtos de valor agregado, como o açúcar, melado, etanol e energia, os quais são todos passíveis de armazenamento e transporte (MOORE; PATERSON; TEW, 2014).

A cana-de-açúcar é um material lignocelulósico constituído basicamente por três polímeros: celulose (polímero de glicose), hemicelulose (cadeias ramificadas de açúcares, na maioria aldopentoses, principalmente xilose) e lignina (polímero de fenilpropano), na proporção aproximada de 50:30:20, respectivamente (WYMAN et al., 2005; SILVA, 2008; MOUTTA, 2009). O agrosíduo se organiza e interage entre essas três estruturas na parede celular da planta promovendo uma propriedade natural de recalcitrância à degradação biológica.

Segundo Silva (2009), uma cadeia de celulose pode conter mais de 15.000 unidades de glicose. Na estrutura da celulose estão presentes vários grupos hidroxilas (OH), os quais permitem que ligações de hidrogênio inter e intramolecular se formem entre as cadeias, gerando regiões cristalinas. Este tipo de interação entre as cadeias permite a formação de microfibrilas com alto grau de cristalinidade. Porém, em algumas regiões dessas fibrilas que serão formadas, podem ocorrer irregularidades das interações, gerando então as regiões amorfas na rede cristalina (MOUTTA, 2009).

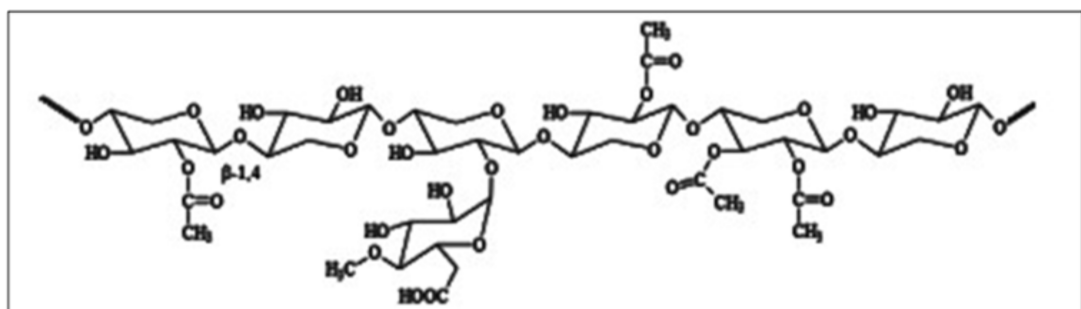
A alta resistência à hidrólise ácida, alcalina ou enzimática é decorrente das regiões cristalinas presentes na celulose (SILVA, 2009). A celulose (Figura 2) é um biopolímero linear com ligações glicosídicas β -1,4 entre unidades de glicose (ZHANG, 2008, OGEDA e PETRI, 2010), o que permite uma disposição de 180° entre estas moléculas. Esta disposição no espaço torna a cadeia de celulose uma macromolécula linear (MOUTTA, 2009).

Figura 2. Estrutura da Cadeia Celulósica

Fonte: Zhang, 2008.

A hemicelulose é uma mistura de diferentes polissacarídeos, cuja composição depende do tipo de planta (SILVA, 2008). As polioses são geralmente formadas com um grau de polimerização com variação entre 100 a 200 unidades de repetição, atingindo no conjunto uma massa molecular bem menor que a da celulose (MOUTTA, 2009). As hemiceluloses são geralmente classificadas conforme o resíduo de açúcar principal do polímero, como por exemplo, xilanas, mananas e glucomananas (SILVA, 2009, OGEDA e PETRI, 2010).

A hemicelulose do bagaço da cana consiste principalmente de xilanas: O-acetil-(4-O-metilglucurônico)-xilana (Figura 3), um homopolímero unido por ligações β -1,4 de xilose, podendo apresentar arabinose, galactose, ácido 4-O-metilglucurônico e grupos acetilados ligados à cadeia principal (SILVA, 2008; SILVA, 2009).

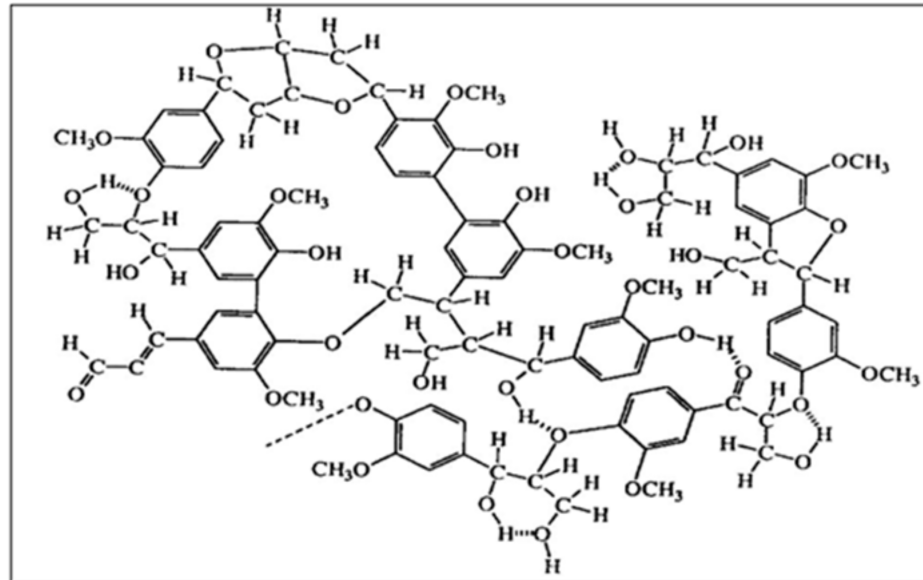
Figura 3. Estrutura da Hemicelulose

Fonte: Silva, 2008.

Por possuir grande parte de uma estrutura molecular amorfa e por apresentar uma combinação de vários açúcares, a hemicelulose é mais solúvel em água e apresenta maior facilidade para ser degradada biologicamente que a celulose. Nos materiais lignocelulósicos, funciona como uma fase adesiva na estrutura do material estando intimamente ligada à celulose e à lignina (SILVA, 2009).

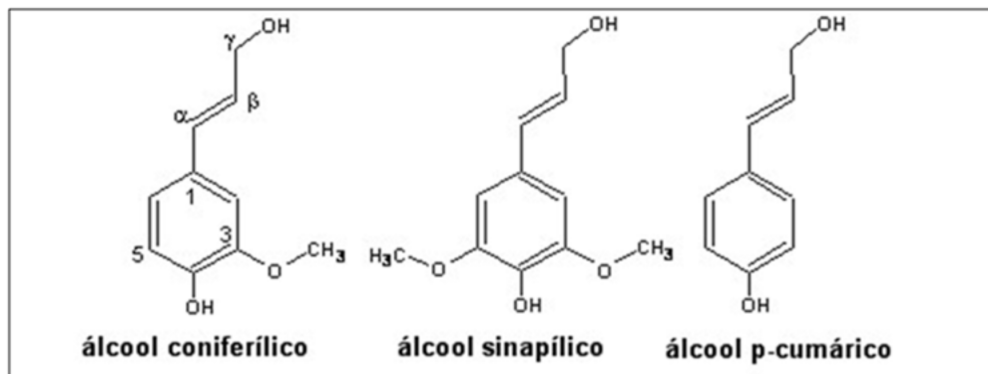
Altamente complexa e com ramificação tridimensional, a lignina (Figura 4) é uma macromolécula amorfa, que resulta da condensação dos álcoois hidroxicinâmicos: p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 5), SILVA, 2008; SILVA, 2009).

Figura 4. Estrutura proposta para a Lignina.



Fonte: Info escola, 2020.

Figura 5. Álcoois percussores das unidades fenilpropanóides



Fonte: Scielo, 2019.

A lignina aumenta a resistência mecânica das plantas, atuando como um agente de endurecimento e protegendo a parede celular contra o ataque enzimático de microrganismos (SANDGREN; STAHLBERG; MITCHINSON, 2005).

3.2 SISTEMA PRODUTIVO DA AGROINDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA

Segundo dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), desde 1980, o Brasil se tornou o maior produtor mundial da cana-de-açúcar, ultrapassando a Índia. A partir dos anos 2000, a distância entre os dois países só aumentou; entre 2009 e 2014 o Brasil produziu pelo menos o dobro da Índia (CROPS, 2017).

Nos dias atuais, a cana-de-açúcar é o terceiro maior cultivo brasileiro em área plantada, atrás apenas da soja e do milho com 152,3 bilhões de reais, mais de 1/5 do Produto Interno Bruto - PIB do agronegócio brasileiro, naquele período (IBGE 2017). Nesse mesmo ano, os derivados da cana-de-açúcar responderam por hectares, ou seja, 13,5% do total nacional de área plantada no País (IBGE, 2017).

Estima-se que a cadeia produtiva represente 5,0% das exportações brasileiras, de acordo com dados do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços (EXPORTAÇÕES, 2017).

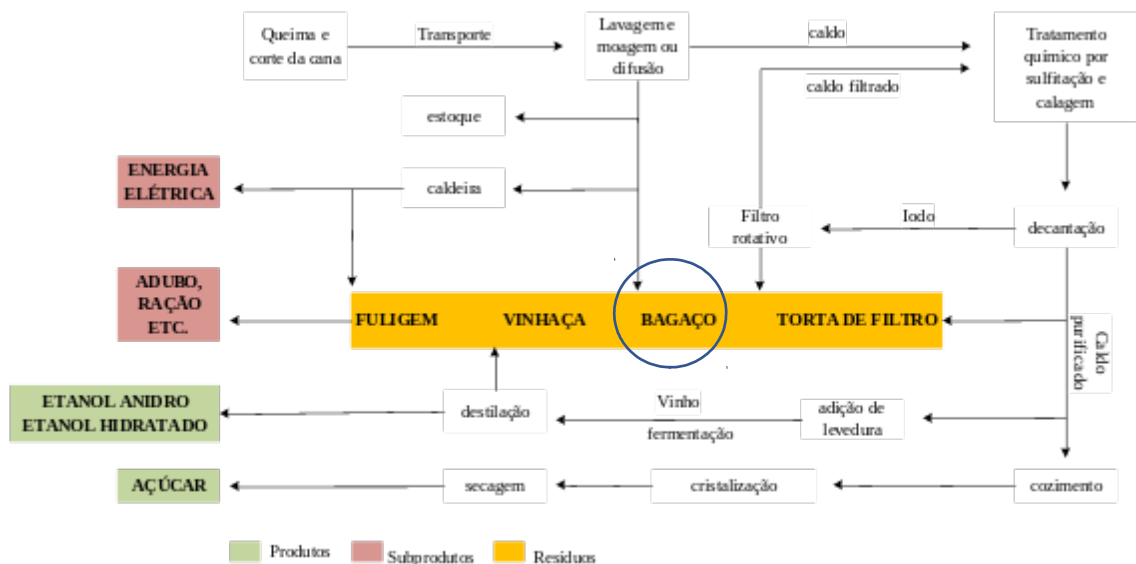
Conforme IBGE, o Estado de São Paulo é o maior produtor da cana-de-açúcar com 56,6%, seguido por Goiás com 9,4%, Minas gerais com 9,2%, Paraná com 6,3%, Mato Grosso do Sul com 5,9%, Alagoas com 2,9% e Mato Grosso com 2,7%. Nota-se que, nos estados da Região Norte, com baixas quantidades da cana colhida, a mecanização é superior a 90%, chegando a 100% no Estado do Tocantins. Na Região Nordeste, toda a pequena produção do Estado do Ceará também estava 100% mecanizada (IBGE,2017).

A Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) divulgou o segundo levantamento da safra brasileira da cana-de-açúcar 2019/2020. A temporada que teve início em abril no Brasil, a expectativa é de redução de 2,4% na área a ser colhida, em relação ao ciclo passado. No entanto, a produtividade deverá ser 2,7% maior, reflexo das boas condições de chuvas este ano, dos investimentos feitos na safra passada e também das áreas de renovação. Com isso, a produção brasileira da cana-de-açúcar está estimada em 622,27 milhões de toneladas em 2019/2020, um aumento de 0,3% em relação a 2018/2019. Desse total, 242,80 milhões de toneladas da cana-de-açúcar, ou 39,0% do total, deverão ser destinadas à produção de açúcar, que está estimada em 31,78 milhões de toneladas em 2019/2020, 9,5% a mais da safra anterior.

As usinas sucroalcooleiras têm equipamentos instalados para a produção de etanol e praticamente todas elas produzem energia a partir do bagaço resultante do processamento da cana-de-açúcar. Essa energia é utilizada para abastecer as usinas tendo capacidade de ser vendida para a rede de distribuição de energia elétrica nacional (QUEIROZ, 2016.). Contudo, é importante lembrar que parte do bagaço ainda se excede no campo agroindustrial, embora já possa aproveitamento direto na própria indústria e faça parte da produção de subprodutos canavieiros.

A Figura 6 mostra de forma esquemática o sistema produtivo de uma agroindústria, bem como a geração de subprodutos e resíduos.

Figura 6. Sistema Produtivo da Agroindústria da Cana-de-Açúcar



Fonte: Pinheiro, 2015.

Para o aproveitamento na fertirrigação, as usinas misturam água residual tratada com os insumos químicos e a vinhaça, obtendo resultados positivos no solo se aplicado o manejo e técnica adequadas para esse fim (RAMIREZ, 2013). Todavia, ressalta-se que para utilizar a vinhaça neste tipo de adubação é necessário atender a legislação pertinente, pois este líquido ácido e escuro possui alta carga orgânica e, conseqüentemente, alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), revelando um grande potencial poluidor das águas superficiais e subterrâneas. Este resíduo é resultante do processo de produção do álcool após a fermentação do caldo clarificado, melão e água com a destilação do vinho, com alto teor de potássio

(TORRES et al., 2012; VICENTE, 2012; OLIVEIRA, 2012; REBELATO, 2016; ROSSETO, SANTIAGO, 2015).

O etanol de segunda geração, ou etanol celulósico, pode ser obtido a partir de diversas biomassas como palha de milho, arroz, trigo. No entanto, a palha e o bagaço da cana-de-açúcar destacam-se pela disponibilidade produtiva, embora o parque industrial ainda necessite de instalações específicas para sua fabricação. Com a instituição do Proálcool, a produção canavieira do Brasil expandiu-se em ritmo acelerado marcado por uma forte expansão das lavouras ocorrida entre 1975 a 1987, posteriormente permaneceu praticamente estagnada até o ano 2000, e novamente expandiu-se rapidamente (IBGE, 2017). Este cenário corroborou com a produção de frota de carros *flex fuel*, utilizando um combustível mais limpo.

O açúcar é o principal produto derivado da cana-de-açúcar, voltado para atender mercados internos e externos. Existem diversos tipos de açúcar, divididos em três categorias: açúcar bruto, açúcar branco ou refinado e açúcar líquido. Em 2015, o Brasil produziu mais de 37 milhões de toneladas de açúcar, dos quais mais de 53% era do tipo VHP, sigla para a expressão *very high polarization*, utilizado como matéria-prima para a produção de açúcar refinado ou outros processos industriais, voltado principalmente ao comércio exterior. Como subproduto da fabricação de açúcar e etanol, as usinas podem gerar energia elétrica de biomassa, a partir da queima do bagaço da cana-de-açúcar em centrais termelétrica (IBGE, 2017).

A celulose obtida a partir do bagaço e da palha da cana-de-açúcar (MILÉO, 2011) é capaz de produzir papéis diversos como cartolina, papel jornal e papel *tissue*, utilizado na produção de guardanapos e papel higiênico. A Figura 6 identifica os subprodutos e agroresíduos da atividade canavieira.

A torta de filtro, proveniente do processo de clarificação do caldo tem sido fonte de matéria orgânica muito utilizada em substituição ou associada aos adubos minerais. Dentre os nutrientes principais, destacam-se a cal viva (CaO), nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K). O processo do tratamento do caldo comporta várias etapas, e no processo da filtração, em que o material fica retido nos filtros, recebe o nome de torta de filtro, empregada como fertilizante orgânico na fertirrigação de solos depredados com baixa fertilidade, pois corrige a acidez, reduz custos e minimiza impactos ambientais, porém é um resíduo altamente poluidor e deve ser bem gerido, manejado e disposto (VAZ JÚNIOR et al., 2011; TORRES et al., 2012; VICENTE, 2012; OLIVEIRA, 2012; REBELATO, 2016; ROSSETO, SANTIAGO, 2015).

O vinhoto além de poder ser utilizado na fertirrigação, dependendo de sua composição, pode ser empregado na produção de ração animal, produção de proteínas, compostagem e geração de energia por meio da digestão anaeróbia (RAMIREZ, 2013).

A atenção para estas questões deve se estender por todo ciclo industrial, levando em conta desde a produção da matéria-prima até seu descarte final, com isso é imprescindível a busca de alternativas para minimização dos impactos, agregação, valor ambiental e econômico.

Referente às águas residuárias, a agroindústria sucroalcooleira é ainda uma intensa consumidora e grande geradora de efluente, proveniente das diversas etapas dos processos industriais. As Resoluções CONAMA nº 357/2005 e nº 430/2011 estabelecem condições e padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos. Por isso, as indústrias de beneficiamento da cana devem reaproveitar seus resíduos líquidos, evitando que eles sejam depositados inadequadamente nos corpos hídricos receptores.

3.3 DISPONIBILIDADE DE RESÍDUOS CANAVIEIROS

Além dos produtos açúcar e etanol, a usina sucroalcooleira é responsável por gerar diferentes tipos de resíduos. Alcarde (2017) considera o bagaço, a palha, a torta de filtro, as cinzas, a vinhaça e as águas residuais, provenientes da lavagem da cana-de-açúcar e efluentes, como os principais resíduos gerados pela agroindústria.

Inúmeras aplicabilidades utilizam os agroresíduos canavieiros, como o bagaço que se destaca com maior expressividade quantitativa e é o resíduo resultante da extração do caldo da cana-de-açúcar das usinas ou destilarias na produção de álcool etílico e açúcar, sendo indispensável a regulamentação do estoque, uso e comercialização (SCHNEIDER et al., 2012).

Da queima do bagaço da cana-de-açúcar, são geradas as cinzas que geralmente causam graves impactos ambientais devido à dificuldade da disposição final do resíduo. As cinzas podem ser utilizadas para a indústria da construção civil como fontes de matérias-primas naturais na substituição do composto pozolana do cimento Portland, manter e utilizar a silícica composta no bagaço em estado amorfo, dentre outras aplicações. Serve também como suporte da adubação nas lavouras embora não apresente nutrientes minerais suficientes para um bom desempenho (SCHNEIDER et al., 2012; FARIA et al., 2013; SESSA, 2013).

Após a colheita, o resíduo que fica sobre o solo é a palhada, material composto de palhas, pedaços de colmo, folhas verdes, pedaços de raízes, podendo permanecer no campo, incorporada ao solo. Pode-se citar a palha ainda como uma importante fonte energética para produção de etanol. Outra utilidade desse resíduo está na produção de celulose, devido à sua composição de fibras celulósicas (LOMBARDI et al., 2012; SANTOS, 2012; NOGUEIRA, GARCIA, 2013).

Esses resíduos aumentam intensivamente devido à expansão da cultura, havendo necessidade de reutilização, pois o seu descarte inadequado gera um desequilíbrio ambiental, como destacam Schneider *et al.*, (2012), e, por isso, devem ser aproveitados para produção de materiais renováveis, bem como de biocombustíveis.

A Figura 7 (A, B e C) mostra a disponibilidade expressiva da geração de bagaço proveniente da agroindustrial canavieira.

Figura 7. Geração de Bagaço da Agroindustrial Canavieira, A-colheita, B-Bagaço, C-Disposição.



Fonte: CNPEM, 2017; Mf rural, 2016.

A fim de realizar tratamento adequado aos resíduos sólidos, a Lei Federal nº 12.305/2010, instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos. A Política supramencionada regulamenta normas, leis e diretrizes à série de problemas causados pelos resíduos gerados por uma indústria, abrindo uma perspectiva para redução, reutilização, reciclagem, tratamento e destinação adequada, com vistas à qualidade de vida e sustentabilidade (SINNOTT, 2012).

Nogueira e Garcia (2013) destacaram que com o grande desenvolvimento neste setor é imprescindível a implantação de um Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos (PGRS). Desta forma, devem ser aproveitados com a melhor viabilidade técnica, econômica e ambiental para a destinação adequada dos resíduos com menor impacto e maior valor agregado. Ademais, um sistema de Gestão Ambiental (SGA) integrado corrobora com o incremento da cadeia logística de resíduos contribuindo para a redução dos impactos ambientais.

Nota-se que, os resíduos de uma usina correspondem em média a 30% da quantidade de entrada de matéria-prima e apenas 40% de bagaço é queimado nas caldeiras (IPEA, 2012), sendo o agrosíduo com maior representatividade quantitativa na agroindústria da cana-de-açúcar. Assim, a utilização de um sistema pirolítico é uma indicação técnico-científica, pois é capaz de tratar e aproveitar a biomassa e produzir frações de materiais renováveis e energéticos.

A tabela 2 apresenta dados da origem, taxa de geração e disposição final de agrosíduos.

Tabela 2. Panorama de Gerenciamento de resíduos da indústria da cana-de-açúcar

Resíduos sólidos	Local de geração	Quantidade	Classe	Armazenamento	Tratamento	Transporte	Disposição final
Terra/Areia	Lavagem da cana	6Kg/t. Cana (0,6%)	II-B	Lagoa	Decantação	Caminhão basculante	Lavoura
Bagaço	Moagem	230 a 260 Kg/t.Cana (23% a 26%)	II-A	Pátio industrial 1 a céu aberto	----	Caminhão basculante	Caldeira/Venda
Cinzas	Caldeiras	3kg/t.Cana (0,3%)	II-B	Lagoa	Decantação	Caminhão basculante	Lavoura
Torta de filtro	Filtro	35Kg/t.Cana (3,5%)	II-A	Caminhão basculante	----	Caminhão basculante	Lavoura
Vinhaça	Destilação	10 a 15 litros/litro de álcool	II-A	Lagoa	----	Dutos	Lavoura

Fonte: Hojo *et al.*, 2012.

3.4. DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

A Lei Federal nº 12.305/2010 dispõe de princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre de diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluídos os perigosos, as responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis, consta no Art. 3º, VII - destinação final ambientalmente adequada: destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos

competentes, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos.

O Decreto Federal nº 7.404/2010 que regulamenta a Lei Federal nº 12.305/2010, cita no Art. 35, que a gestão e gerenciamento de resíduos sólidos deverão observar a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos; no Art. 36, a utilização de resíduos sólidos nos processos de recuperação energética, incluindo o coprocessamento e obediência às normas estabelecidas pelos órgãos competentes.

A Portaria Interministerial nº 274/2019, disciplina a recuperação energética dos resíduos sólidos em atendimento ao disposto no Art. 37, do Decreto 7.404/2010.

A normativa NBR 10004 (2004) sobre tratamento dos resíduos, considera resíduos sólidos todo aquele que no estado sólido ou semissólido, resultante de atividade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola de serviços e de varrição. Classificado como resíduos ‘classe II A’ como característica não inerte, aqueles que podem ter propriedades tais como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

A normativa NBR 16849 (2020) estabelece os requisitos para aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos com ou sem incorporação de outros resíduos classe II - Não perigosos, abrangendo: preparo de resíduos sólidos urbanos para fins energéticos (RSUE). A recuperação energética (ou aproveitamento energético) de resíduos sólidos nada mais é do que a utilização de energia térmica gerada a partir da combustão de resíduos sólidos urbanos para fins energéticos (RSUE), incluindo os processos de oxidação térmica e outros como gaseificação e/ou pirólise do RSUE, que fundamentalmente utilizam energia térmica gerada para fins industriais ou de geração de eletricidade, executado sob condições controladas e com o devido controle e monitoramento ambiental. Neste caso, tem-se a pirólise que se destaca como alternativa para esse tipo de resíduo, ou seja, já tem indicativo que tecnologias termoquímicas surgem como alternativas na legislação para aproveitamento de resíduos.

3.5 PROCESSO TERMOQUÍMICO APLICADO AO RESÍDUO DA AGROINDÚSTRIA

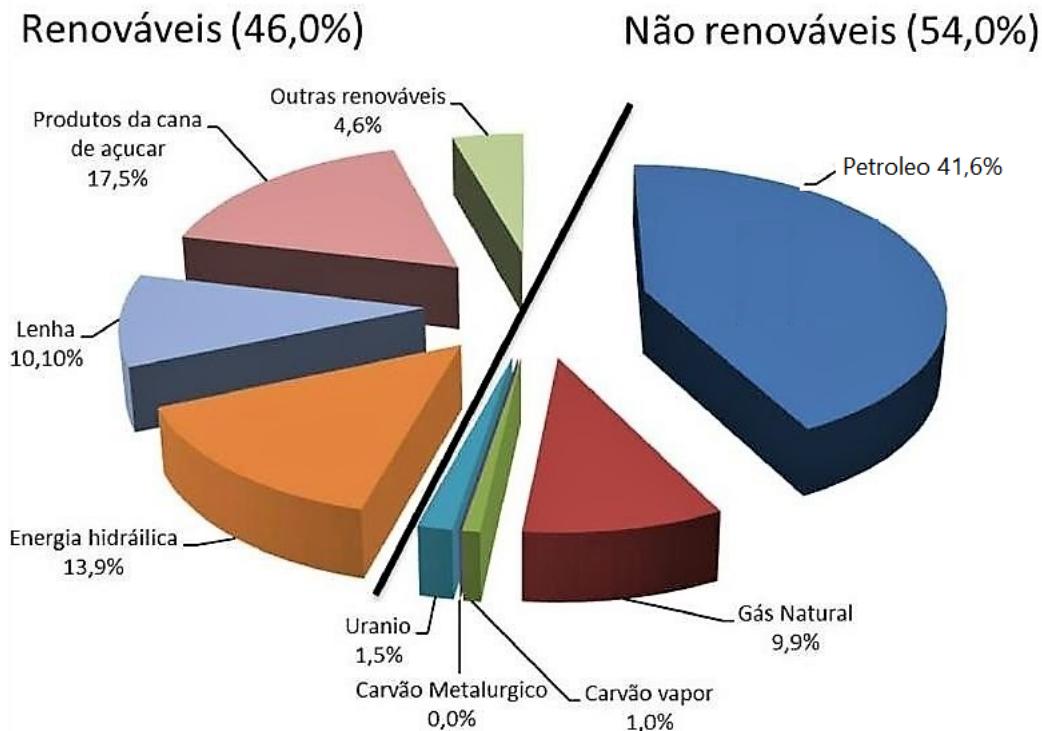
Processos termoquímicos são tecnologias que permitem o reaproveitamento da biomassa residual agregando valores intrínsecos (SESSA, 2013). Em 2015 houve um

progresso contínuo na comercialização e desenvolvimento de biocombustíveis avançados, com a expansão da capacidade de tratamentos e produção de combustíveis tanto por vias térmicas como biológicas (REN 21, 2016).

O desenvolvimento tecnológico e científico possibilita maior aproveitamento dos resíduos da produção de açúcar e etanol, garantindo melhorias logísticas e econômicas. Além de energia, ração e adubo, outros subprodutos estão sendo desenvolvidos a partir do bagaço, como o etanol de segunda geração, o plástico verde e um tipo de fibra para fabricação de tecido e papel (IBGE, 2017).

A busca por fontes alternativas de energia tem estimulado a busca por técnicas de transformação térmica que possibilite melhor aproveitamento energético dos resíduos agroindustriais. Devido ao crescimento da população mundial, tem aumentado o consumo e a demanda energética, gerando excedentes residuais agrícolas, urbano e industrial. Dessa forma, o uso desses resíduos, para a produção de energia, surge como forma viável tanto para reduzir a dependência por combustíveis fósseis quanto para solucionar o problema ambiental gerado pelo descarte inadequado desses resíduos (ANDRADE et al., 2017).

Na matriz energética brasileira (Figura 8), a biomassa tem grande importância, sobretudo, devida ao uso da cana-de-açúcar para a produção de etanol e eletricidade (18%), madeira e carvão vegetal (10%) usados na produção de eletricidade e nas siderúrgicas (GOLDEMBERG, 2017).

Figura 8. Matriz Energética Brasileira.

Fonte: Goldemberg, 2017.

A biomassa vegetal possibilita a produção de energia, por meio da queima de madeira, carvão, aproveitamento de resíduos, dentre outros. As tecnologias que utilizam fontes renováveis têm grande potencial, não apenas pelos benefícios ambientais, mas também pelos sociais e econômicos (ALMEIDA, 2016).

O bagaço proveniente da agroindústria canavieira é empregado como fonte de energia térmica, mecânica e elétrica no processo de cogeração (DIAS et al., 2013). No entanto, nem todo o agrosíduo gerado no processo é utilizado na cogeração de energia, fazendo com que o restante fique estocado nas próprias usinas, concorrendo por espaço e contaminando o ambiente pelo aumento da concentração de material particulado.

Além disso, os resíduos gerados deverão ter um destino adequado e tratados seguindo normas para sua disposição final, para a preservação e conservação do meio ambiente. Por meio da legislação, indústrias aplicam a política ambiental através de projetos sustentáveis buscando minimizar os impactos ambientais, bem como Órgãos fiscalizadores com apoio do CONAMA mobilizam-se para uma melhor gestão, pois classificam e propõem tratamentos para os descartes dos resíduos industriais (BRASIL, 2010).

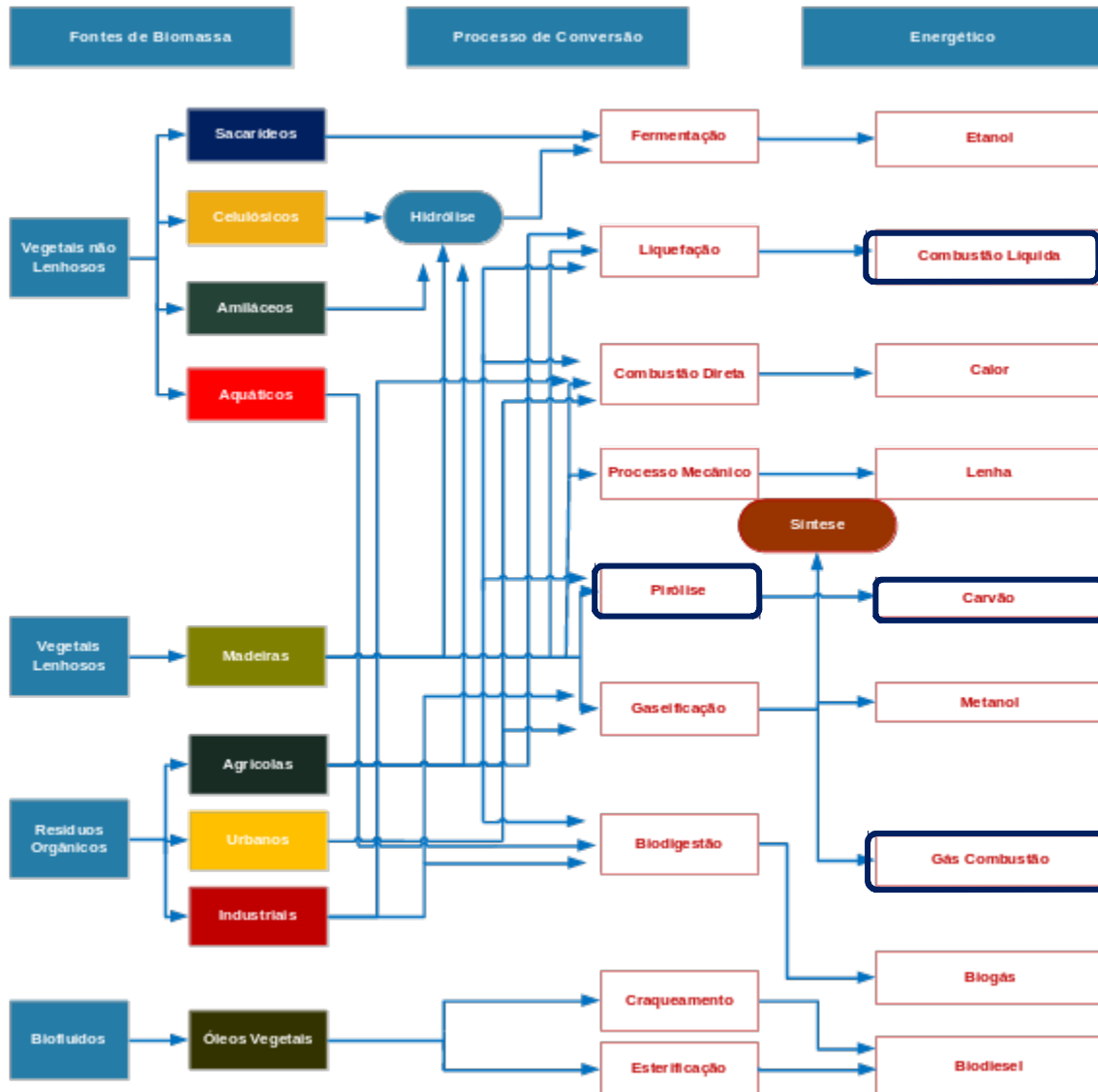
Vicente (2012) observou que as indústrias sucroalcooleiras já empregam essas normas como estratégia por ter um elevado potencial poluidor com aplicação de uma gestão ambiental que contemple medidas cautelosas com grande controle dos impactos ambientais. Rodrigues *et al.*, (2014) afirmam que o mercado está cada vez mais exigente e é importante melhorar sua imagem, oferecendo melhores condições de competitividade. Isso tem motivado o processamento sustentável do bagaço sucroalcooleiro pela aplicação de rotas tecnológicas.

A rota termoquímica é muito atrativa pela possibilidade de transformar materiais considerados de baixo valor agregado e, em geral, considerados como resíduos (agroindustriais e/ou sólidos urbanos), em matérias primas de inúmeros produtos de maior valor comercial, podendo ser considerado que rota termoquímica é a base de uma biorrefinaria (FIGUEROA, 2015) (Figura 9). Além disso, conforme os estudos de Hojo *et al.*, (2012), pode-se mensurar que apenas 40% do bagaço da cana-de-açúcar é queimado em caldeiras e, ainda, recomenda-se investimentos em equipamentos e na rede de transmissão de energia elétrica para que a empresa possa realizar uma cogeração de energia efetiva, para de fato atender a demanda energética de usinas sucroalcooleiras e haver um mercado mais aquecido sobre as negociações referentes aos excedentes para as cidades e concessionárias.

Um das principais rotas para o processamento da biomassa é a pirólise, a qual consiste em uma reação termoquímica de transformação da biomassa, por meio da quebra de suas ligações, em uma atmosfera com elevada temperatura (em torno de 500 °C) e em ausência de material oxidante (O₂). Este processo produz uma série de biocombustíveis que serão determinados de acordo com os parâmetros reacionais estabelecidos para o processo, como: temperatura, tempo de residência, taxa de alimentação, taxa de aquecimento; e o tipo de reator, como: de batelada ou contínuo e composição da biomassa (VELDEN, 2010).

Dentre as tecnologias utilizadas para conversão da biomassa, a pirólise apresenta muitas vantagens em comparação às outras. Este tratamento térmico tem como objetivo principal obter produtos com densidades energéticas mais altas e melhores aplicações em relação ao resíduo. (Pedroza, 2011).

Figura 9. Aproveitamento de resíduos por aplicação de Rota Termoquímica



Fonte: Brasil, 2017.

A biomassa pode ser convertida em formas úteis de energia por diversos processos que incluem a queima direta para geração de calor e eletricidade ou conversões por rotas termoquímicas e bioquímicas para dar origem a biocombustíveis nas formas sólida (carvão), líquida (biodiesel, bio-óleo, metanol e etanol) e gasosa (metano e hidrogênio) (BRUM, 2010).

Um processo de conversão termoquímica se caracteriza pela alta temperatura do processo (300 – 1300 °C) e, em alguns casos é necessária a utilização de um agente, como ar, oxigênio, entre outros; que pode ou não participar da reação e promover a reação de combustão, gerando o calor que o restante das reações requerem, diminuindo, assim, os requerimentos externos de aquecimento (BROWN, 2011). Os processos termoquímicos aplicados à transformação de biomassa oferecem uma rota para obtenção dos produtos em três

fases diferentes: sólida, líquida e gasosa, sendo que os produtos obtidos podem ser utilizados como fonte de energia, calor, químicos e combustíveis líquidos ou gasosos (FIGUEROA, 2015).

A pirólise é uma alternativa em potencial para agregar valor aos resíduos orgânicos que atualmente são descartados através da produção de energia renovável. Sendo que as características químicas e físicas da biomassa utilizadas afetam a qualidade e o rendimento dos produtos da pirólise. No processo da pirólise são produzidos três produtos principais biocarvão (sólido), bio-óleo (líquido) e biogás (gasoso) (Figura 9) (ANDRADE et al., 2017).

As temperaturas usualmente utilizadas na pirólise são entre 400 – 650 °C (embora nada impeça operar em uma faixa mais ampla de temperatura) e podem ser agrupados em duas grandes categorias: pirólise lenta e pirólise rápida (*flash*). A pirólise lenta emprega baixas taxas de aquecimento, de 0,1-1,0 °C/s e tempo de residência que variam de minutos a horas (BALAT et al., 2009, BULUSHEV; ROSS, 2011, MOHAN et al., 2006). A pirólise rápida é relativamente nova e se trata de uma tecnologia que atinge elevados rendimentos de líquidos e usa taxas de aquecimentos de 10 até 1000 °C/s, com tempo de residência de gases menor que 2 segundos (BALAT et al., 2009, BRIDGWATER and PEACOCKE, 2000). A produção de alcatrão (fase líquida) se faz a partir da diminuição na produção de gases e carvão (WANG et al., 2012).

Os produtos da pirólise podem ser usados em diversas aplicações. Dependendo da temperatura de reação empregada, tempos longos de residência dos vapores conduzem a diferentes proporções dos produtos. Enquanto que baixas temperaturas favorecem a produção de carvão, altas temperaturas contribuem para a geração de gás. Já temperaturas moderadas e tempos de residência curtos são ideais para produção de líquidos. A pirólise rápida é particularmente interessante, pois o líquido produzido pode ser armazenado e transportado, além de ser usado como fonte de energia e de produtos químicos (BRIDGWATER, 2012).

As proporções dos produtos dependem do tipo de pirólise empregada que, por sua vez, se diferencia pelos parâmetros de processo empregados, como a temperatura de reação e o tempo de residência dos vapores dentro do reator (BRIDGWATER, 2012). A Tabela 3 relaciona o rendimento dos produtos obtidos por processo pirolítico em função de suas respectivas condições de processo.

Tabela 2. Rendimento típico de produtos obtidos por processos pirolíticos

Tipo de Pirólise	Condições		Rendimentos (%)		
	Temperatura	Tempo de Residência	Líquido	Sólido	Gás
Lenta	~ 400 °C	Muito Longo (Dias)	30 %	35 %	35 %
Intermediária	~ 500 °C	Moderado (10-30 s)	50 %	25 %	25 %
Rápida	~ 500 °C	Muito Rápido (< 2 s)	75 %	12 %	13 %

Fonte: Adaptado de Bridgwater, 2012.

A biomassa linocelulósica, neste caso o bagaço da cana-de-açúcar, submetida ao processo pirolítico se degrada termicamente em etapas. A hemicelulose, que é o primeiro componente a se decompor entre 200°C e 260°C, produz principalmente ácido acético, furfural e furano; a celulose, cuja degradação ocorre entre 240°C e 350°C, principalmente formaldeído, hidroxiacetaldeído, acetol, levoglucosano, 5-hidroximetilfurfural; e a lignina, devido à sua complexidade estrutural, forma um enorme leque de produtos (pequenas quantidades de fenóis monoméricos, mas sobretudo fragmentos oligoméricos) e forma a fração mais pesada do bio-óleo, é o último componente a degradar-se, entre 280°C e 500°C, constituída principalmente por: fenol e seus derivados (catecol, resorcinol, hidroquinona, guaiacol, baunilha, eugenol, siringol, cresol, dimetil fenol e trimetil fenol) e produtos oligoméricos, principalmente em que o anel benzénico se polimeriza (naftaleno, antraceno e bifenilo) (PARADELA, 2012).

É consenso geral que a levoglucosana é o primeiro e principal composto produzido neste processo da decomposição termoquímica. Sua formação consiste na quebra da ligação 1-4 glicosídica do polímero de celulose seguida de um rearranjo intramolecular da unidade monomérica. A decomposição da hemicelulose durante a pirólise da biomassa ocorre de maneira análoga à celulose. A decomposição da lignina ocorre em temperaturas mais elevadas e produz uma gama de compostos fenólicos em razão da sua própria estrutura molecular. Segundo Greenhalf *et al.*, (2012), o guaiacol é o intermediário chave para a produção do catecol, p-cresol e fenol e pode ser formado diretamente da decomposição da lignina ou a partir de um produto primário da degradação da mesma, como por exemplo, o eugenol e o siringaldeído. A Tabela 4 apresenta os principais grupos de compostos da biomassa lignocelulósica.

Tabela 3. Produtos da decomposição térmica da celulose, hemicelulose e lignina

Componentes	Principais produtos
Celulose	(1) Voláteis leves (CO, CO ₂ , metanol, acetaldeído, hidroxiacetaldeído); (2) Anidroglicopiranosose (1,6-anidro-β-D-glicopiranosose); (3) Anidroglucofuranose (1,6-anidro-β-D-glucofuranose); (4) Dianidroglucopiranosose (1,4:3,6-dianidro- β-D-glicopiranosose); (5) Furanos ((2H) -furan-3-ona e 5-hidroximetil-3-furaldeído); (6) Outros produtos (principalmente piranos).
Hemicelulose	(1) Voláteis leves. (2) Anidroglucopiranosose; (3) Outros anidroglucoses; (4) Outros anidrohexasoses; (5) Levoglucosanona; (6) Furanos (7) Outros
Lignina	(1) Voláteis leves; (2) Catecóis; (3) Vanilinas; (4) Outros guaiacóis; (5) Propil-guaiacóis; e (6) Outros fenóis (7) Hidrocarbonetos aromáticos (8) Outros

Fonte: Adaptado de Greenhalf *et al.*, 2012.

Os gases e líquidos produzidos durante a pirólise são simplesmente fragmentos da biomassa original no processo, devido à aplicação de calor. Estes fragmentos são moléculas complexas de H, C e O provenientes da fração de sólidos considerada como fração de voláteis.

No processo termoquímico, o CO₂ e H₂O reagem para produzir H₂ e CO, gases altamente combustíveis (JAYARAMAN; GÖKALP, 2015) A fração de voláteis é a fração da biomassa mais reativa, devido estar fracamente ligada à biomassa em relação à fração chamada de carbono fixo, na qual a maioria das ligações é do tipo carbono-carbono (JAYARAMAN; GÖKALP, 2015).

A composição química do bio-óleo consiste principalmente de hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos, sendo a água a substância mais abundante (DINIZ, 2015). Ou seja, é uma mistura de compostos orgânicos

complexos que, quando produzidos por pirólise lenta, apresenta peso molecular maior, já quando a produção é por meio da pirólise rápida, seu peso molecular é menor (ANDRADE et al., 2017). Os bioóleos de maior peso apresentam maior viscosidade, o que dificulta seu uso como combustível. No entanto, quando são leves, têm maior aplicação como combustível de segunda geração (Vieira., 2004). Conforme Figueiredo (2011), o bio-óleo pode ser usado em diferentes aplicações, como mistura aromática para a gasolina, aditivo para a indústria alimentícia, produtos químicos refinados de alto valor agregado e uso em substituição de óleo combustível em caldeiras, máquinas, fornos e turbinas.

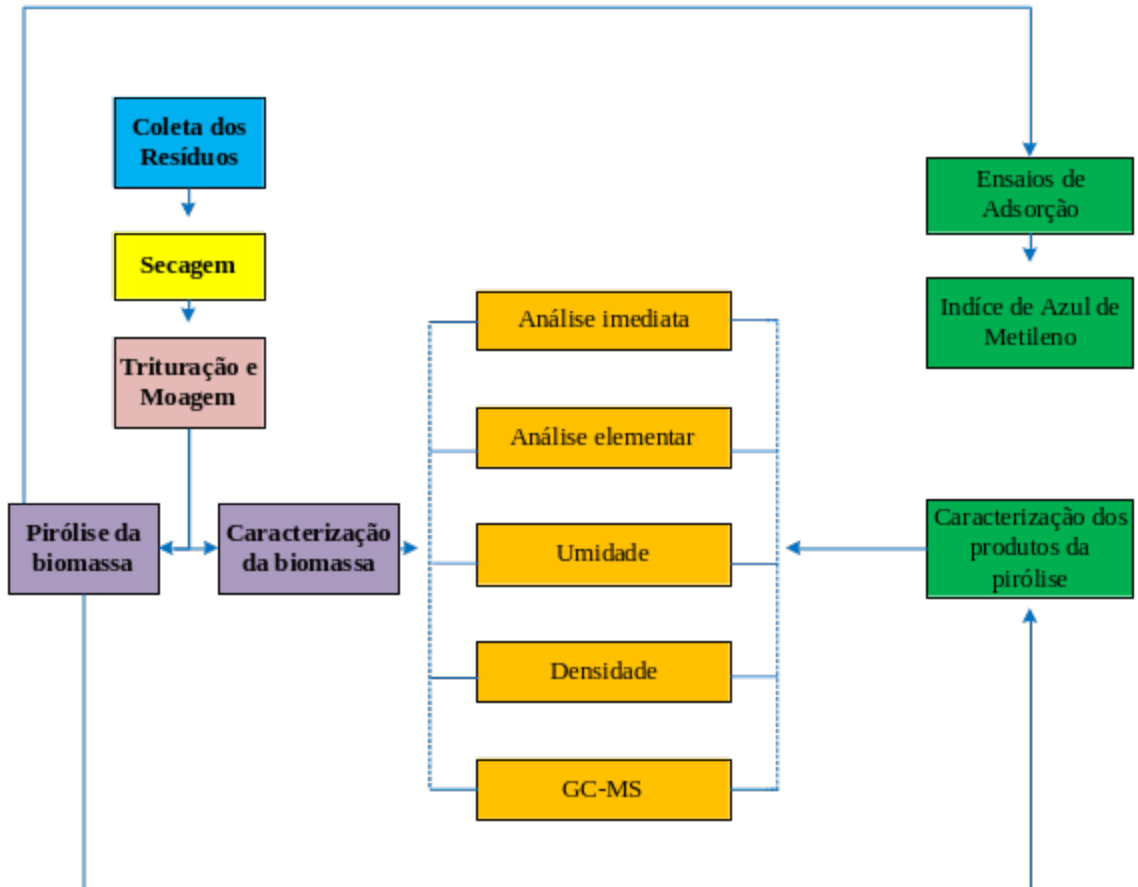
O bio-óleo se apresenta em duas frações, líquidas e aquosa, em vista das temperaturas de condensação e apresentam muitas diferenças na composição química, principalmente carbono e oxigênio, na presença de água, no poder calorífico e na viscosidade (YANG et al, 2014). O carvão, produto sólido da pirólise, em geral, apresenta um elevado teor de carbono, o aumento da temperatura de permanência dos vapores no reator pirolítico propicia uma elevação no teor de carbono deste carvão, o que faz melhorar o seu potencial energético (DA SILVA, 2014).

A fração sólida apresenta certa dureza e durante a decomposição da biomassa ocorrem várias reações, como, craqueamento e polimerização; o que determina uma constituição de macropolos, possuindo uma grande quantidade de NPK (Nitrogênio, fósforo e potássio) e uma alta resistência mecânica, podendo ser utilizada em vários processos (CHAALA e ROY, 2003), por exemplo, adsorvente, empregada na eliminação de elementos tóxicos pesados (cádmio, cobre, zinco e níquel) em águas residuais, como adubo, por possuir elevada quantidade de NPK, pode ser incinerado separado ou misturado a outros combustíveis, a fim de gerar calor para secagem de outros combustíveis.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O fluxograma apresentado na Figura 10 apresenta os procedimentos e processos realizados na pesquisa.

Figura 10. Procedimentos e processos realizados na pesquisa



Fonte: Larsen-ifto, 2018.

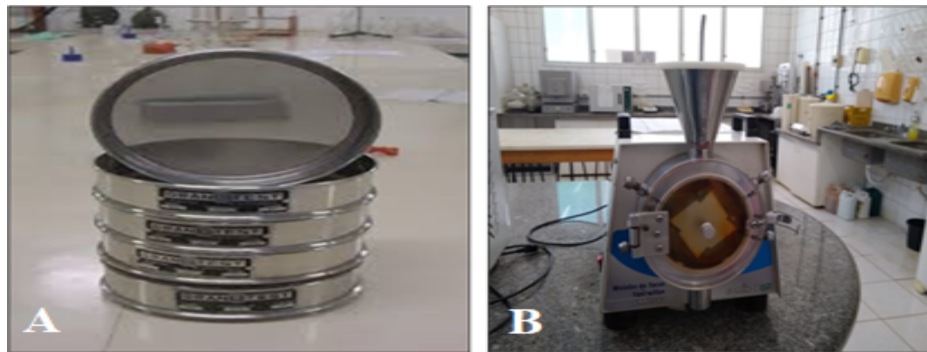
4.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras de bagaço foram coletadas nas dependências da Empresa BUNGE na cidade de Pedro Afonso (TO) e transportadas em sacos plásticos identificados para as dependências do LARSEN (Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética).

A secagem das amostras foi feita a 60 °C em seguida foram trituradas em moinho de facas, posteriormente peneiradas em peneira com abertura de 0,59 mm (Tyler 28) para

garantir a homogeneidade e facilitar os procedimentos analíticos. Na Figura 11, estão as fotos da peneira e do moinho de facas utilizados no trabalho.

Figura 11. Preparo da amostra: Trituração e Peneiração, Peneira(A) e Moinho de facas(B)



Fonte: O autor ,(2020).

As amostras foram caracterizadas através das seguintes variáveis analíticas: umidade (Método ASTM D 3173-85), Material volátil e Cinzas (Método ASTM D 2415-66); no laboratório LARSEN (IFTO-PALMAS), a Análise Elementar (CNHS) foi realizada no Laboratório de Biomassa e biocombustíveis (UFRN).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

A caracterização da biomassa visa conhecer o comportamento e a composição do bagaço da cana-de-açúcar possibilitando a aplicação do tratamento termoquímico pirolítico para a produção de carvão e bio-óleo.

4.2.1 Determinação da Densidade Aparente do Bagaço de Cana-de-açúcar

Para a determinação da densidade aparente contida nas amostras acoplou-se uma proveta de 100 mL em uma balança analítica, conforme Figura 12. Zerou-se a balança e adicionou-se a biomassa *in natura* seca na forma em pó e obteve-se as massas (g) de sucessivas adições nos respectivos volumes de 20, 40, 60, 80 e 100mL. Determinou-se a densidade, média e o desvio padrão, as análises foram realizadas em triplicata.

Figura 12. Balança analítica para determinação da densidade aparente das amostras



Fonte: Figura própria, 2018.

4.2.2 Determinação do Teor de Umidade

A umidade da biomassa foi determinada em conformidade com a norma ASTM D 3173-85. A massa de aproximadamente 1g do bagaço foi adicionado a cadinho de porcelana, com peso constante pré-determinado. A amostra foi aquecida em uma estufa à temperatura de 110 °C por um período de 1 hora. Na sequência, o cadinho foi colocado em um dessecador por 10 minutos e pesado. O procedimento foi realizado em triplicata. O teor de umidade foi determinado segundo a Equação 1.

$$Umidade = \frac{(P1+P0) - P2}{(P0)} \times 100 \quad (Eq. 1)$$

P1= peso do cadinho

P2= peso do cadinho + amostra após o aquecimento na estufa

P0= peso da amostra

4.2.3 Determinação do Teor de Cinzas do Bagaço de Cana-de-açúcar

A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com Sanchez *et al.*, (2009). O experimento foi realizado adicionando-se a massa de aproximadamente 1g de fibra de bagaço a cadinhos de porcelana, com peso constante pré-determinado. A amostra foi calcinada a uma temperatura de 915 °C, durante 30 minutos, em mufla de marca Coel modelo Hm. Na

sequência, o cadinho foi colocado em um dessecador por 1 hora para esfriar e, em seguida, pesado. O ensaio foi realizado em triplicata. O teor de cinzas foi determinado pela Equação 2:

$$Cinza = \frac{(P2 - P1)}{(P0)} \times 100 \quad (\text{Eq.2})$$

P1= peso do cadinho

P2= peso do cadinho + amostra após o aquecimento na presença de oxigênio

P0= peso da amostra

4.2.4 Determinação do Material Volátil do Bagaço de Cana-de-açúcar

A determinação do teor de material volátil da biomassa foi realizada segundo Sanchez *et al.*, (2009). Para isso, cerca de 1g de amostra foi pesada e transferida para um cadinho de porcelana, com peso constante pré-determinado. A amostra foi aquecida em uma mufla, à temperatura de 900° C, na ausência de oxigênio por um período de 20 minutos. O teor de material volátil foi determinado mediante a Equação 3, sendo os experimentos realizados em triplicata.

$$Material\ Volátil = \left[\frac{(P + P0) - P3}{(P0)} \right] \times 100 \quad (\text{Eq.3})$$

P= peso do cadinho vazio

P0= peso da amostra inicial

P3= peso do cadinho + amostra final após aquecimento

4.2.5 Determinação do Teor de Carbono Fixo do Bagaço de Cana-de-açúcar

O teor de carbono fixo do bagaço foi determinado através da Equação 4, com base nos dados previamente obtidos dos teores de umidade, cinza e material volátil presentes no bagaço.

$$Carbono\ Fixo = 100 - (Umidade + Cinzas + Material\ Volátil) \quad (\text{Eq.4})$$

4.2.6 Determinação de Análise Elementar (CNHS) do Bagaço de Cana-de-açúcar

Os teores de Carbono (C), Nitrogênio (N), Hidrogênio (H) e Enxofre (S) foram determinados utilizando 1g da amostra *in natura* de bagaço da cana-de-açúcar, por meio do método de ignição, em um analisador elementar Perkin- Elmer CHNS/O 2400 series II, no laboratório Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP), conforme a ASTM D 5373 (ASTM, 2002).

4.2.7 Cinética de Secagem do Bagaço da Cana-de-açúcar *In natura*

Com finalidade de verificar as divergências de massas nas mesmas condições, foi realizada a cinética de secagem do bagaço da cana-de-açúcar em duplicata. A análise foi feita em estufa SP-200 (Figura 13) na temperatura de 50 °C, durante um período de 24 h, sendo as amostras coletadas em intervalos a cada 1 hora. Desta maneira, estabeleceu-se a cinética da perda de água e materiais voláteis presentes no bagaço *in natura*.

Figura 13. Processo de secagem do bagaço *in natura*.



Fonte: o Autor ,(2018).

O estudo da cinética da biomassa tem como objetivo principal a obtenção de informações acerca do mecanismo das reações químicas, podendo prever o comportamento de

reações que ainda não ocorreram, o seu conhecimento pode determinar os valores de parâmetros cinéticos envolvidos nestas reações (BROWN et al. 2000, VYAZOVKIN,2015).

4.3 PROCESSO TERMOQUÍMICO

4.3.1 Produção de Briquetes para Pirólise

Os briquetes foram produzidos a partir de um volume de biomassa de 320 mL de bagaço *in natura* previamente seco na forma de pó a uma granulometria de 1,41mm. Para pesagem do volume, utilizou-se uma balança analítica, obtendo-se o valor de, aproximadamente, 80g. Posteriormente, foi adicionada a amostra cerca de 70 mL de água destilada para hidratação. A amostra ficou em repouso por 30 minutos.

Para obtenção do formato de briquetes a biomassa hidratada foi prensada dentro de uma tubulação de 20 cm de comprimento e 32 mm de diâmetro. Os briquetes obtidos foram secos em uma estufa a 40 °C por um período de 24 horas. O rendimento obtido foi cerca de 3 briquetes para cada batelada experimental. A Figura 14 apresenta a produção de briquetes obtidos através da biomassa de bagaço da cana-de-açúcar para posterior pirólise em um reator de leito fixo.

Figura 14.Briquetes obtidos do bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: Figura própria, 2018.

Os procedimentos empregados nesse estudo foram divididos em duas partes, cujas condições experimentais estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 4. Condições do Processo Pirolítico

Parâmetros	Testes iniciais	Planejamento	experimental
		DCCR	
Temperatura (°C)	500 e 550	360, 400, 500, 600 e 640	
Taxa de aquecimento (°C/min)	10		10
Tempo de reação (min)	30	24, 30, 45, 60 e 66	
Vazão de inerte (mL/min)	4		4

Fonte: Elaboração própria, 2019.

4.3.2 Pirólise do Bagaço de Cana-de-Açúcar

O bagaço foi introduzido ao reator na forma de briquete. O processo termoquímico foi efetuado em um reator de leito fixo de quartzo, de 100 cm de comprimento e diâmetro externo de 10 cm (Figura 15). O reator foi operado em regime de batelada, sendo empregado vapor de água como gás de arraste. A temperatura foi ajustada conforme tratamento estatístico adotado nessa etapa da pesquisa.

Figura 15. Reator de leito fixo de pirólise



Fonte: Elaboração própria, 2019.

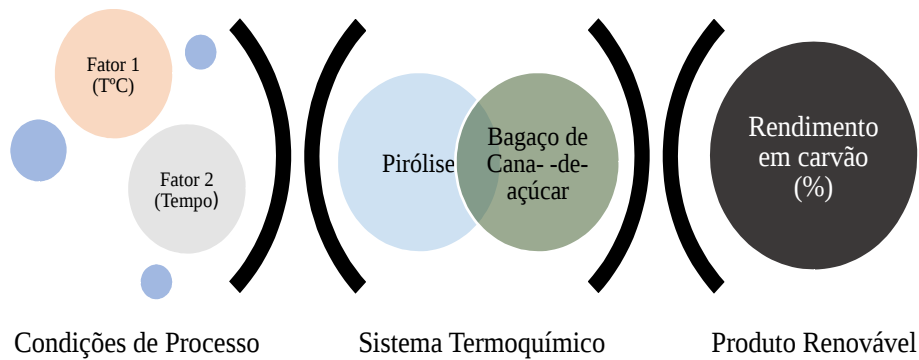
Para fins de balanço de massa, após a reação e o resfriamento da unidade de pirólise, todos os produtos do processo (líquido e sólido) foram coletados e pesados. O material sólido

foi recuperado diretamente do reator e os líquidos pirolíticos foram coletados após o sistema de condensação dos vapores em funil de separação de fases.

4.3.3 Planejamento Experimental DCCR da Pirólise de Bagaço de Cana-de-açúcar

Aplicou-se um planejamento experimental multivariável 2^2 – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com 3 experimentos no ponto central, 2 fatores no sistema pirolítico com 11 tipos de combinações entre os fatores. Os fatores estudados foram: temperatura de pirólise e tempo de reação (Figura 16). Os valores mínimos e máximos estão apresentados na Tabela 6. Esses ensaios foram realizados na mufla MODELO W-One, MARCA EDG Equipamentos.

Figura 16. Planejamento Experimental: Delineamento composto central rotacional 2^2



Fonte: Elaboração própria, (2019).

Tabela 5. Níveis dos Fatores empregados no Planejamento Experimental na Pirólise

Fatores	Níveis				
	(-1,4)	(-1)	(0)	(+1)	(+1,4)
Temperatura final do processo (°C)	360	400	500	600	640
Tempo de reação (min)	24	30	45	60	66

Fonte: Elaboração própria, 2019.

Os experimentos foram realizados de forma aleatória, com três repetições no ponto central, conforme Tabela 7.

Tabela 6. Ordem dos Experimentos Pirolíticos - Planejamento Experimental 22

Ordem dos Experimentos	Fatores	
	Temperatura (°C)	Tempo de reação (min)
1	- (400)	- (30)
2	+ (600)	- (30)
3	- (400)	+ (60)
4	+ (600)	+ (60)
5	0 (500)	0 (45)
6	0 (500)	0 (45)
7	0 (500)	0 (45)
8	-1,4 (360)	0 (45)
9	0 (500)	1,4 (66)
10	1,4 (640)	0 (45)
11	0 (500)	-1,4 (24)

Fonte: Elaboração própria, 2019.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS PIROLÍTICOS DO BAGAÇO

4.4.1 Determinação de Análise Elementar (CNHS) do Carvão Proveniente do Bagaço de Cana-de-açúcar

Para esta análise, foi pesada 1g de amostra de carvão do bagaço em estudo proveniente do processo termoquímico, sendo determinado pelo método de ignição em um analisador

elementar Perkin- Elmer CHNS/O 2400 series II, conforme a ASTM D 5373 (ASTM, 2002), a fim de conhecer os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

O experimento foi feito no laboratório Central Analítica da USP.

4.4.2 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM) do carvão proveniente do bagaço de cana-de-açúcar

As amostras da biomassa residual de carvão de bagaço da cana-de-açúcar foram submetidas em hexano e álcool etílico para realizar as análises por cromatografia gasosa (CG-EM), utilizando o espectrômetro de massas da marca Varian 2200 como detector. Foi utilizado hélio como gás de arraste, com fluxo na coluna de 1mL/min, temperatura do injetor 300°C, razão 1:20, coluna capilar (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária (VF-5ms) de 0,25 µm (5% fenil 95% metilsilicone).

As alíquotas foram preparadas da seguinte maneira: 40 mg de carvão foram pesados em frascos de 15 cm³ e adicionados 80 µL de MSTFA (N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida). Logo após, foram agitados e permaneceram em repouso por 15 minutos em temperatura ambiente. Em seguida, foram diluídos a 1 cm³ com diclorometano e, então, 1µL das alíquotas foram inseridas no injetor automático CP – 8400.

A programação de temperatura foi: inicial de 40 °C, isoterma por 5 min, aumentou de 40 °C para 300 °C a 5 °C.min⁻¹, e isoterma por 30 min. As temperaturas do *mainfold*, da fonte iônica e da linha de transferência foram de 60, 190 e 200 °C, respectivamente.

Identificou-se os picos com o auxílio da database de espectros de massa da Biblioteca *National Institute of Standards and Technology* (NIST).

O experimento foi feito no laboratório Central Analítica da USP.

4.4.3 Teste de Adsorção de Azul de Metileno em Filtro de Carvão Ativado do bagaço da cana-de-açúcar

Os experimentos de adsorção foram realizados em um filtro de carvão em concentrações de 2 mg/L e 10 mg/L em leito fixo de 11 cm de altura, tubulação com diâmetro de 2,0 cm, vazão de 5 mL/min e 6 gramas de massa de carvão.

Figura 17. Sistema de filtração de corante em carvão obtido da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar. (a) Reservatório inferior, (b) Reservatório superior, (c) Filtro de carvão e areia



Fonte: Elaboração própria, 2019.

Foi empregado um sistema de filtração constituído das seguintes partes: (a) reservatório inferior de 50 litros; (b) reservatório superior de 20 litros com sistema de drenos; e, (c) filtro de carvão e areia. No reservatório inferior, foi instalada uma bomba submersa para o transporte do corante para o reservatório superior. No reservatório superior, foi inserido um sistema de drenos com o objetivo de manter o volume do líquido constante e evitar elevadas variações de vazão do líquido durante a etapa de filtração (Figura 18). No reservatório superior, existem três tubulações para transporte de líquidos: alimentação do reservatório inferior, dreno para o reservatório inferior e alimentação do filtro. Esta, por sua vez, foi feita por gravidade. As dimensões dos filtros são: altura total da tubulação 40 cm, altura do carvão na tubulação 11 cm, diâmetro da tubulação 2,0 cm. Durante a montagem do sistema foi utilizada aproximadamente uma massa de 6 gramas do carvão em cada experimento. A alimentação foi realizada por gravidade e testou-se dois níveis de vazão (5 e 10 mL/min).

Figura 18. Sistema de filtração de corante em carvão obtido da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: Elaboração própria, 2019.

A adsorção da solução do corante foi medida em espectrofotômetro (Figura 27) de duplo feixe (PERKIN ELMER, LAMBDA 750) em 650 nm, com o auxílio de uma curva de calibração externa, construída pela análise de soluções de concentrações iguais a: 1%, 5%, 10%, 25%, 50%, 80% e 100% partindo-se da solução inicial de azul de metileno.

O corante azul de metileno (cloridrato de metiltiamina - $C_{16}H_{18}SN_3Cl \cdot 3H_2O$) é o mais comumente utilizado dentre todos os corantes da indústria têxtil e é geralmente usado no tingimento do algodão e da seda. Este corante orgânico de caráter catiônico, que em solução aquosa dissocia-se em ânion cloreto e cátion azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3S^+$), por apresentar uma complexa estrutura molecular aromática, é inerte e de difícil degradação, quando lançados no efluente (apud TRAMONTIN et al., 2011).

Figura 19. Análise espectrofotométrica do corante após sistema de filtração



Fonte: Elaboração própria, 2019.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

5.1.1 Determinação do Valor de Densidade do Bagaço da cana

O valor da densidade de 0,059 g/mL foi determinado a partir da média dos valores encontrados na Tabela 08 e Figura 20.

Tabela 7. Resultado da análise da densidade aparente do bagaço-da-cana

Experimento	Massa (g)	Volume (mL)	Densidade (g/mL)
1	1,16	20	0,058
2	2,35	40	0,058
3	3,52	60	0,059
4	4,9	80	0,061
5	6,03	100	0,060

Média	0,059
Desvio Padrão	0,001

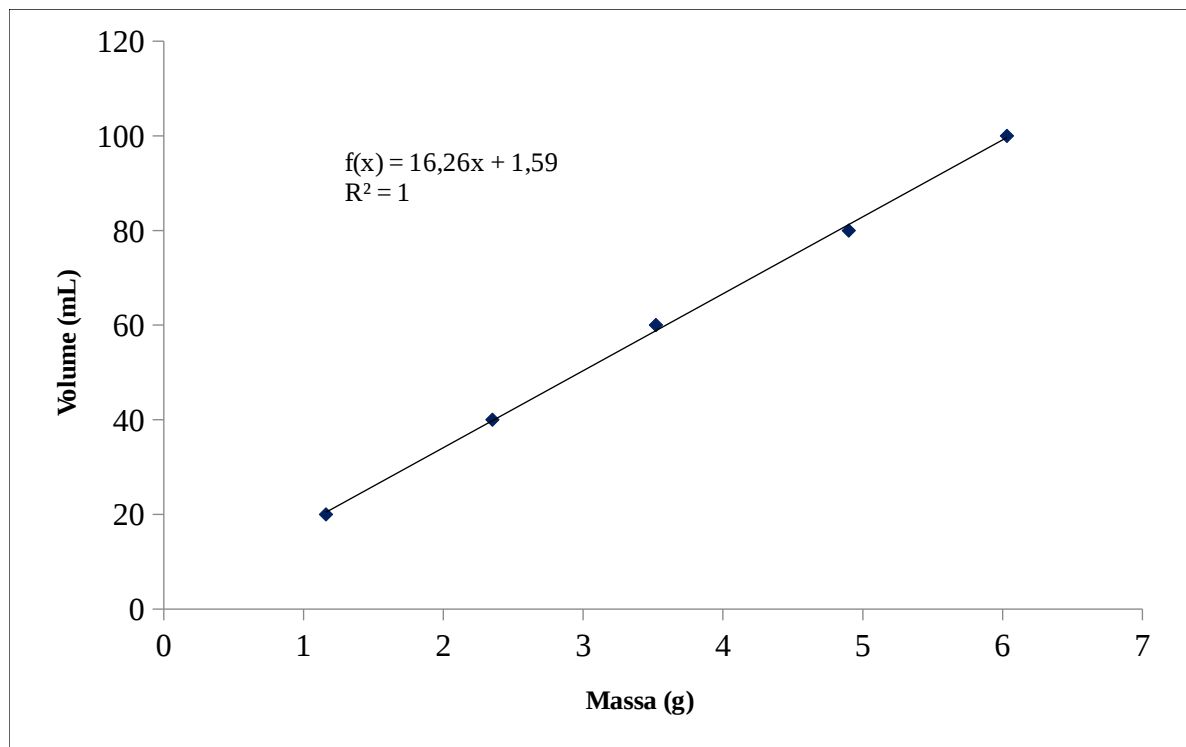
Fonte: Elaboração própria, 2019.

A densidade é um importante parâmetro a ser avaliado, pois quanto maior a densidade maior será o estoque energético, ou seja, maior será a quantidade de energia por unidade de volume, (Protásio et al., 2014).

Quando observa-se o espaçamento das partículas, tem-se a seguinte análise: se mais densas, mais próximas e, consecutivamente, mais fáceis serão as trocas de calor entre elas, potencializando a produção de energia e calor (CARVALHO, 2012).

O bagaço de cana-de-açúcar tem uma baixa densidade, a biomassa em estudo teve densidade de 0,059g/ml, para Dela Piccola (2013) foi de 0,09g/ml, usando a mesma metodologia.

Figura 20. Determinação do valor de densidade do bagaço da cana



Fonte: Elaboração própria, 2019.

5.1.2 Determinação da Umidade do Bagaço da Cana-de-açúcar

A umidade corresponde à perda, em massa, sofrida pelo produto quando é aquecido em condições na qual a água é removida. Na verdade, não é apenas água a ser removida, mas também outras substâncias voláteis nessas condições. A determinação do teor de umidade auxilia na avaliação do consumo energético durante o processo de pirólise. Quanto maior o teor de água no material, maior será o gasto energético. Isso implicará aumento no custo total de processamento, conduzindo, assim, a necessidade de secagem prévia da biomassa (ALEXANDRE, 2013; COLEN, 2011).

A média obtida foi de 9,22%, permanecendo abaixo de 10% pode ser associada a perda de água durante a moagem e secagem com eficiência, este resultado está próximo de Silva (2017) que foi de 8,58%, sendo um resultado aceitável podendo ser de boa aplicação.

5.1.3 Análises Imediatas e Análise Elementar do Bagaço de Cana-de-açúcar

A Tabela 9 mostra os dados obtidos durante as análises imediatas e análise elementar do bagaço da cana-de-açúcar. A composição da biomassa em estudo foi analisada mensurando os teores de cinzas (Cz), umidade (U), matéria volátil (MV) e carbono fixo (CF). A análise elementar é importante, pois neles são determinados os teores totais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

Tabela 8. Caracterização físico-química do bagaço da cana-de-açúcar

	Análise Imediata (%)			
	Cinzas	Material Volátil	Carbono Fixo	
Bagaço de cana-de-açúcar	11,27	73,78	14,95	
	Análise Elementar (%)			
	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre
	44,80	5,35	0,38	0,01

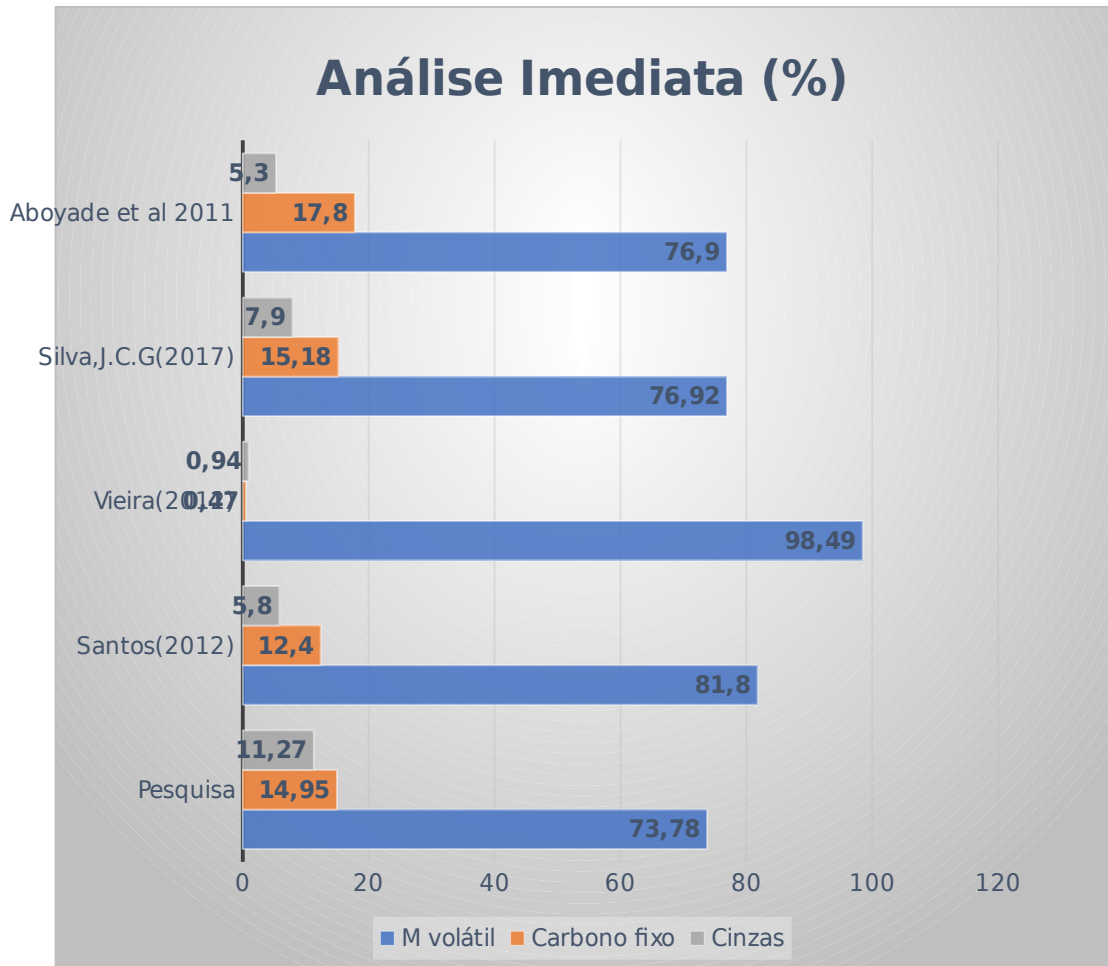
Fonte: Elaboração própria, 2019.

A caracterização da análise imediata e elementar permite delimitar os níveis máximos possíveis na degradação térmica do bagaço, correlacionados com os rendimentos das frações gasosa, oleosa e sólida (carvão) (RADLEIN; QUIGNARD, 2013).

Os teores de material volátil (73,78%) e carbono fixo (14,95%) encontrados neste trabalho, para o bagaço da cana-de-açúcar, demonstra muita massa presente destes compostos que podem ser devolatilizados, sendo esse valor diretamente proporcional à capacidade deste sólido entrar em ignição, podendo gaseificar ou oxidar (MCKENDRY, 2002).

Na Figura 21 abaixo, tem-se o resultado de alguns trabalhos com que podem ser comparados a este e mostra valores aproximados das análises imediatas.

Figura 21. Resultados de análise imediata do bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: Elaboração própria, 2019.

O teor de cinzas encontrados nesta pesquisa foi 11,27%. Esse resultado está diretamente relacionado com a presença de substâncias minerais, como: cálcio, potássio, fósforo, magnésio, ferro, sódio. A diferença no teor de cinzas está relacionada com a natureza da biomassa, pois o bagaço é um material muito heterogêneo contendo várias frações fibrosas e propriedades diferentes, como também a variação na composição do solo e adubação da lavoura. (KATYAL, THAMBIMUTHU, VALIX, 2003).

Sabe-se que o material volátil está diretamente relacionado à ignição, haja vista que quanto maior o teor de material volátil, maior será a reatividade e conseqüentemente a ignição.

Teores de cinzas alto no bagaço da cana influenciarão diretamente no poder calorífico do biocombustível a ser produzido, fato que deverá ser compensando pelo teor de voláteis encontrado na amostra (SOUZA, 2013). A análise do trabalho de Vieira com teor de voláteis 98,49% foi determinada em uma biomassa com uma umidade de 46,16%, isso foi o diferencial dos outros trabalhos.

O teor de carbono fixo (CF), por sua vez, representa a massa restante após a libertação de compostos voláteis, excluindo as cinzas e teores de umidade (MCKENDRY, 2002). O valor encontrado na biomassa em estudo foi 14,95% e está diretamente ligada à formação de carvão produzida no final da reação e influenciará significativamente no poder calorífico superior da biomassa (SOUZA, 2013).

O carbono fixo promove a estabilidade e resistência térmica do combustível e de acordo com (Reis et al., 2012) está diretamente relacionada ao poder calorífico superior do carvão vegetal, uma vez que a entalpia associada ao carbono é que determina o valor calorífico dos combustíveis submetidos à pirólise. Enquanto que, valores de material volátil elevados sugerem que a estrutura do carvão vegetal, apresente níveis de porosidade elevado, como também densidade reduzida.

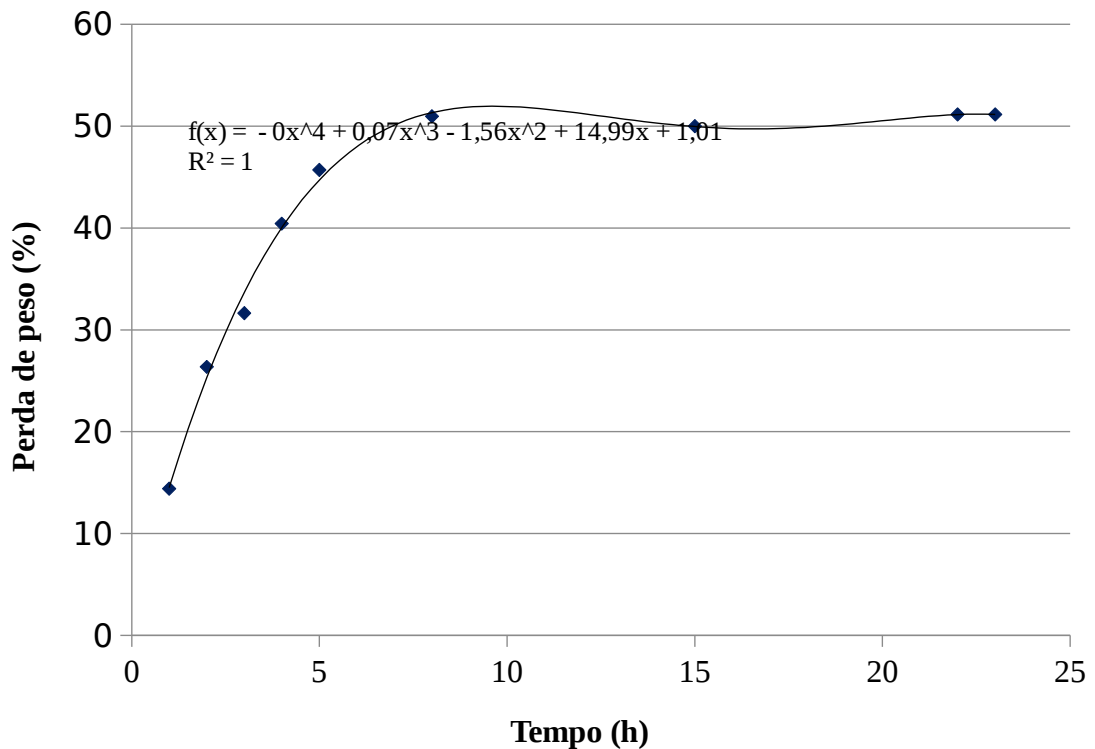
A análise elementar da biomassa em estudo apresentou 44,8% de carbono, 5,35% de hidrogênio, 0,38% de nitrogênio e 0,01% de enxofre. As pesquisas de Cortez *et al.*, (2008) apresentam os valores próximos da relação CNHS desta pesquisa, pois trabalhou também com o bagaço da cana-de-açúcar. Da mesma forma (SILVA, 2017), obteve 44,7% de carbono, 5,85 de hidrogênio, 0,36% de nitrogênio e 1% de enxofre, isso mostra que a metodologia surtiu efeito e os resultados não estão dentro dos padrões de valores encontrados na literatura.

A proporção entre os componentes voláteis e carbono fixo influencia as características da queima do combustível pelo fato dos componentes voláteis, quando aquecidos, difundirem-se do material e queimarem-se rapidamente na forma gasosa. O carbono fixo queima-se lentamente na fase sólida. Então, quanto menor o teor de material volátil e maior o teor de carbono fixo, melhor será o combustível (MOTA, 2009). O alto teor de voláteis e cinzas presentes na amostra está relacionado à natureza da biomassa enriquecido em substâncias voláteis.

5.1.4 Cinética de Perda de Massa de Bagaço de Cana-de-açúcar

Os percentuais de perda de massa da amostra nos tempos de 5, 8 e 22 horas foram de, respectivamente, 46, 50 e 51%. A Figura 22 mostra a curva de secagem do bagaço da cana-de-açúcar em função do tempo, ocorrendo uma pequena variação de perda de massa depois de transcorrido 5 horas no processo, à medida que o tempo foi passando foi ocorrendo uma estabilização na perda de massa.

Figura 22. Determinação de perda de massa cinética do bagaço (50 °C).



Fonte: Elaboração própria, 2019.

Observa-se que houve uma redução da umidade do material influenciada pela temperatura e pelo tempo de secagem. Segundo Shie *et al* (2003), o teor de água tem um impacto importante sobre o consumo de energia para secagem da biomassa, isso implica em procurar aperfeiçoar o processo de secagem para viabilizar, tanto o armazenamento como a economia do processo. Para 1000 kg de biomassa úmida, depois de 5 horas do processo, temos 540 Kg de biomassa seca.

5.2 RENDIMENTOS DE CARVÃO E BIO-ÓLEO OBTIDOS PELA PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

5.2.1 Testes iniciais

Os produtos da pirólise podem ser usados em diversas aplicações. Dependendo da temperatura de reação empregada, tempos longos de residência dos vapores conduzem a diferentes proporções dos produtos. Enquanto baixas temperaturas favorecem a produção de carvão, altas temperaturas contribuem para a geração de gás. Já temperaturas moderadas e tempos de residência curtos são ideais para a produção de líquidos. A pirólise rápida é particularmente interessante, pois o líquido produzido pode ser armazenado e transportado, além de ser usado como fonte de energia e de produtos químicos (BRIDGWATER, 2012).

Os dados experimentais obtidos nos testes iniciais da pirólise de bagaço da cana-de-açúcar são apresentados nas Tabelas 10 para a produção de carvão.

Tabela 9. Dados de rendimento de carvão (%) obtidos na pirólise de bagaço

Experimentos	Temperaturas (°C)	
	500	550
1	45,32	44,17
2	42,20	44,17
3	45,57	42,87
4	42,63	37,06
Média	43,93	42,07
Desvio Padrão	1,80	3,40

Fonte: Elaboração própria, 2019.

O carvão pode ser usado como combustível, também gerando energia para o processo ou para processos metalúrgicos, o qual pode substituir o coque. Além disso, o carvão também pode ser usado ou como sumidouro de carbono (capturando-o da atmosfera) ou como fertilizante, uma vez que melhora a textura do solo, retém e liberam lentamente nutrientes e água para as plantas, bem como age como suporte para microrganismos (BRIENS et al., 2008).

A fração sólida também tem finalidade energética ao apresentar uma densidade energética por m³, maior do que a biomassa original (Cortez et al., 2008). Esses sólidos têm alta capacidade como adsorvente de líquidos e gases. Adsorção pode ser entendida como a capacidade da fração sólida em contato com uma fase gasosa ou líquida em criar uma interface sólido-gasoso e sólido-líquido. O sólido é denominado adsorvente e o gás ou líquido de adsorbato (SILVA, 2009).

Para Seye *et al.*(2003), um interessante precursor sobre o assunto carvão vegetal, para ele, deve conter uma quantidade significativa de lignina em sua estrutura. A lignina é o componente menos reativo da biomassa, necessitando de temperaturas mais elevadas para a pirólise; os produtos e a cinética da pirólise da lignina demonstram a complexidade de sua molécula. Machado (2013) constatou que, no processo termoquímico ocorreu uma leve perda de massa em temperaturas superiores a 450°C, sendo formados hidrocarbonetos aromáticos, sugerindo que nesta temperatura ocorrem as reações de craqueamento da lignina.

Aplicou-se o *Teste-t* simulando variâncias equivalentes nos dois tratamentos estudados, com o objetivo de se verificar a existência ou não de diferença significativa entre eles na Tabela 11.

Tabela 10. Análise estatística através do *Teste-t* simulando variâncias equivalentes para a produção de carvão em ensaios de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar

Parâmetros	500 °C	550 °C
Média (%)	43,93	42,07
Variância	3,10	11,52
Observações	4	4

Variância agrupada	7,31
Hipótese da diferença de média	0
Gl	6
Estado t	0,97
P(T<=t) uni-caudal	0,18
t crítico uni-caudal	1,94
P(T<=t) bi-caudal	0,36
t crítico bi-caudal	2,45

Fonte: Elaboração própria, 2019.

Os dados experimentais obtidos nos testes iniciais da pirólise de bagaço da cana-de-açúcar são apresentados nas Tabelas 12 para a produção de bio-óleo.

Tabela 11. Dados de rendimento (%) de líquidos obtidos durante os ensaios de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de 500°C e 550°C.

Experimentos	Temperaturas (°C)	
	500	550
1	29,70	33,85
2	36,45	30,70
3	27,57	29,99
4	30,12	30,89
Média	30,96	31,35
Desvio Padrão	3,82	1,71
Graus de Liberdade	3	3

Fonte: Elaboração própria, 2019.

A produção do bio-óleo tem grande vantagem frente a outros biocombustíveis devido a sua diversidade de utilização, pois a partir dele é possível a produção de diversos produtos de

alto valor agregado que podem ser extraídos ou derivados do bio-óleo remetendo diretamente ao conceito de biorrefinaria, onde a integração dos processos de produção de combustíveis e químicos é uma característica fundamental (SOUZA, 2013). O bio-óleo pode ser usado como substituto do óleo combustível ou do diesel em muitas aplicações, incluindo caldeiras, fornos, motores, turbinas, dentre outros (BRIDGWATER, 2003). Contudo, a utilização direta do bio-óleo como combustível requer uma expansão na pesquisa aplicada com foco na funcionalidade de motores à combustão interna, devido a sua baixa volatilidade, alta viscosidade e corrosividade.

Aplicou-se o *Teste-t* simulando variâncias equivalentes nos dois tratamentos estudados, com o objetivo de se verificar a existência ou não de diferença significativa entre eles na Tabela 13.

Tabela 12. Análise estatística através do *Teste-t* simulando variâncias equivalentes para a produção de bio-óleo em ensaios de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar

Parâmetros	500 °C	550 °C
Média (%)	30,96	31,35
Variância	14,64	2,91
Observações	4	4
Variância agrupada	9,963079167	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	6	
Estado t	0,272185189	
P(T<=t) uni-caudal	0,39730186	
t crítico uni-caudal	1,943180281	
P(T<=t) bi-caudal	0,794603719	
t crítico bi-caudal	2,446911851	

Fonte: Elaboração própria, 2019.

De acordo com Akhtar e Amin (2012), as variáveis operacionais que mais influenciam a produção do bio-óleo são a temperatura final da pirólise, a vazão do gás inerte, o tempo de residência, a taxa de aquecimento da biomassa, o tamanho de partícula e os teores de umidade e cinzas da biomassa. Além disso, outro aspecto que desempenha papel importante no processo de pirólise é o tipo de reator, como o que foi utilizado no processo termoquímico.

Os dados observados nas Tabelas 11 e 13 informam que, não existem diferenças significativas de médias de produção de carvão e líquidos no processo de pirólise de bagaço da cana-de-açúcar, nos dois tratamentos empregados (temperaturas de 500 e 550°C) ao nível de 95% de confiança. Isso indica que o reator de pirólise pode ser operado em temperaturas mais baixas, representando economia de energia do processo.

Com adoção do processo termoquímico de pirólise rápida em grandes escalas e a nível nacional pode-se aferir que por cada hectare plantado se produziria no Brasil 6.326,1Kg de bio-óleo, equivalendo aproximadamente a 113.869,8MJ/ha. Isso seria equivalente a um acréscimo de 62,8% na produção de biocombustíveis, derivados da cana-de-açúcar na matriz energética brasileira (Souza, 2013).

O rendimento e a composição do bio-óleo dependem da natureza da biomassa e das condições operacionais da pirólise. Na pirólise rápida, a biomassa se decompõe rapidamente para gerar vapores, aerossóis, gases não-condensáveis e carvão, e após o resfriamento e condensação, obtêm-se o denominado bio-óleo (BRIDGWATER, 2012).

De acordo com Pedroza *et al.*, (2014), as reações que ocorrem durante o processo de pirólise estão totalmente correlacionadas com a temperatura que a biomassa é submetida. A temperatura é um parâmetro que influencia o rendimento em carvão, líquidos e gases não condensáveis. Sendo que, quanto maior a temperatura, maior o grau de decomposição térmica da biomassa, com conseqüente aumento na quantidade de líquidos pirolenhos e gases e, conseqüentemente, menor rendimento em carvão.

5.2.2 Planejamento Experimental 2²: Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) aplicada à produção de carvão obtido durante a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar

Os resultados experimentais obtidos no planejamento DCCR são apresentados na Tabela 14. Neste, foram investigados os seguintes fatores: temperatura do reator (Temp), e tempo de reação do reator (°C/min).

Os rendimentos percentuais de carvão foram considerados pelas respostas do planejamento experimental.

Tabela 14. Resultados do Planejamento 2² Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) obtidos para a produção de carvão

Ordem dos Experimentos	Fatores		Rendimento Carvão (%)
	Temp (°C)	Tempo de Reação (min)	
1	-	-	54,1
2	+	-	43,2

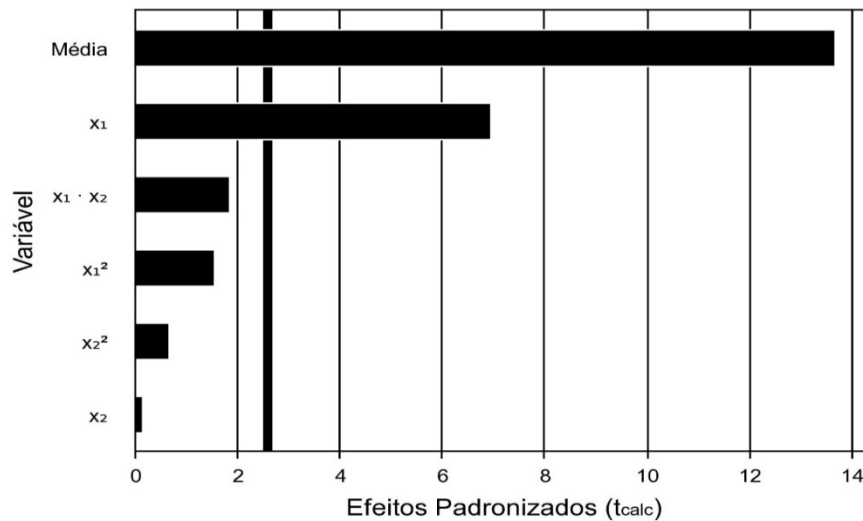
3	-	+	65,7
4	+	+	34,2
5	0	0	44,0
6	0	0	44,2
7	0	0	44,4
8	-1,4	0	72,0
9	0	1,4	37,8
10	1,4	0	24,5
11	0	-1,4	38,0

Fonte: Elaboração própria, 2019.

O diagrama de Pareto (Figura 23) gerado a partir dos dados do planejamento fatorial já mencionado indica que a temperatura e o tempo de reação tiveram um efeito negativo para a produção de carvão. Esses dados mostram que, o aumento da temperatura de 360 para 640°C e tempo de reação de 24 a 66 minutos, favoreceram a diminuição da geração de carvão no processo.

A redução do rendimento de sólidos com o aumento da temperatura pode ser atribuída à devolatilização dos compostos orgânicos sólidos (hidrocarbonetos, ácidos húmicos, proteínas) e gaseificação parcial de resíduos carbonosos no carvão em altas temperaturas. A devolatilização é o primeiro passo para a produção do carvão por processos térmicos. O comportamento dos compostos da biomassa durante a devolatilização é resultado da soma dos comportamentos dos componentes individuais da biomassa: celulose, hemicelulose, lignina, ácidos húmicos, hidrocarbonetos sólidos (PEDROZA, 2011).

Figura 23. Representação do Diagrama de Pareto obtido do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) obtidos para a produção de carvão.



Fonte: Elaboração própria, 2019.

O maior rendimento de carvão foi observado no ensaio 8 (72%), sendo esse experimento operado nas condições: (a) temperatura do sistema 360°C; e, (b) tempo de reação de 45min. O menor rendimento (24,9%) foi obtido com as condições experimentais (temperatura do sistema = 600 °C e tempo de reação de 60min).

A Tabela 15 mostra os coeficientes de regressão das variáveis estudadas na obtenção de carvão durante a pirólise do bagaço da cana-de-açúcar, considerado também o efeito de interação entre as variáveis e os efeitos significativos que estão presentes no gráfico (a um nível de 95% de confiança).

Tabela 15. Coeficientes de Regressão do Planejamento DCCR 2² obtidos da produção de carvão em sistema de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar (95% de confiança)

Fatores	Coeficientes regressão	Erro	T _{calc}	p-valor
Média	44,18	3,22	13,73	0,0000
X1 (L)	-13,15	1,97	-6,67	0,001
X1 (Q)	3,26	2,35	1,39	0,2227
X2 (L)	-0,29	1,97	-0,14	0,8905
X2 (Q)	-1,91	2,35	-0,81	0,4524
X1 x X2	-4,00	2,79	-0,14	0,2107

Fonte: Elaboração própria, 2019.

Com os coeficientes de regressão, obtidos a partir da matriz codificada, foi possível escrever o modelo ajustado que descreve a obtenção de carvão durante a pirólise de biomassa empiricamente, conforme Equação 4.

$$\text{Rendimento de Carvão (\%)} = 44,18 - 13,15X_1 - 0,29X_2 + 3,26X_1^2 - 1,91X_2^2 - 4,00 X_1.X_2 \text{ (Eq. 4)}$$

Onde:

X_1 = Temperatura

X_2 = tempo de reação (em valores codificados)

5.2.3 Análise ANOVA: Teste F de rendimentos de carvão obtido durante a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar

Para confirmação da significância dos parâmetros do modelo pela análise da ANOVA para a produção de carvão na pirólise do bagaço da cana-de-açúcar (Tabela 16) foi realizado o Teste F. Para ser significativo estatisticamente, o valor de F obtido da regressão deve ser maior que o valor de F_{tabelado} (RODRIGUES; LEMMA, 2009).

Tabela 16. ANOVA para a produção de carvão em processo de pirólise de bagaço

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	p-valor
Regressão	1738,6	5	347,7	11,1	0,00967
Resíduos	156,1	5	31,2		
Falta de ajuste	156,1	3	52,0	1687,1	0,00059
Erro puro	0,1	2	0,0		
Total SS	1894,7	10			

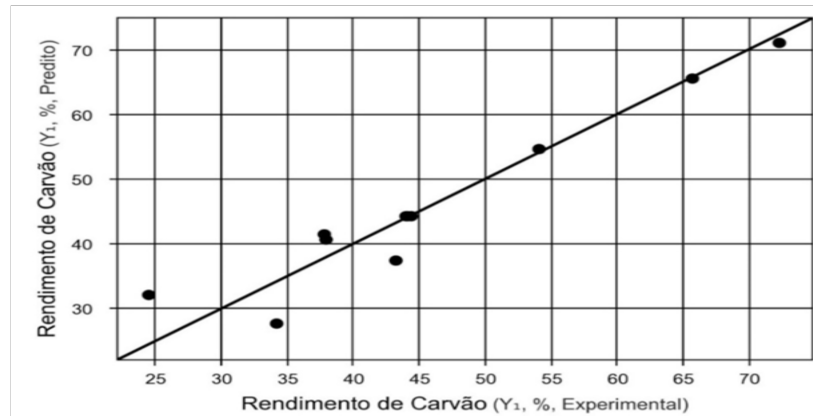
* $R^2 = 0,9176$; $F_{\text{tabelado}} (5; 5; 0,05) = 5,05$

Fonte: Elaboração própria, 2019.

O valor de $F_{\text{calculado}}$ foi determinado pela expressão, $F_{\text{calculado}} = \text{Quadrado médio regressão} / \text{Quadrado médio erro}$. Comparando o valor de $F_{\text{calculado}}$ (11,1) para a regressão com o valor de F_{tabelado} ($F_{\text{tabelado}} = 5,05$), verifica-se uma regressão significativa. Portanto, os dados experimentais são bem representados pelo modelo ajustado, ou seja, o modelo obtido para as variáveis significativas pode ser utilizado para fins preditivos, dentro do domínio dos fatores estudados. Verifica-se que o coeficiente de determinação (R^2) obtido pela regressão é de 0,9176. A Figura 24 apresenta a comparação entre os valores observados experimentalmente

e aqueles preditos pelo modelo ajustado pela apreciável aglomeração de pontos próximos da reta representativa.

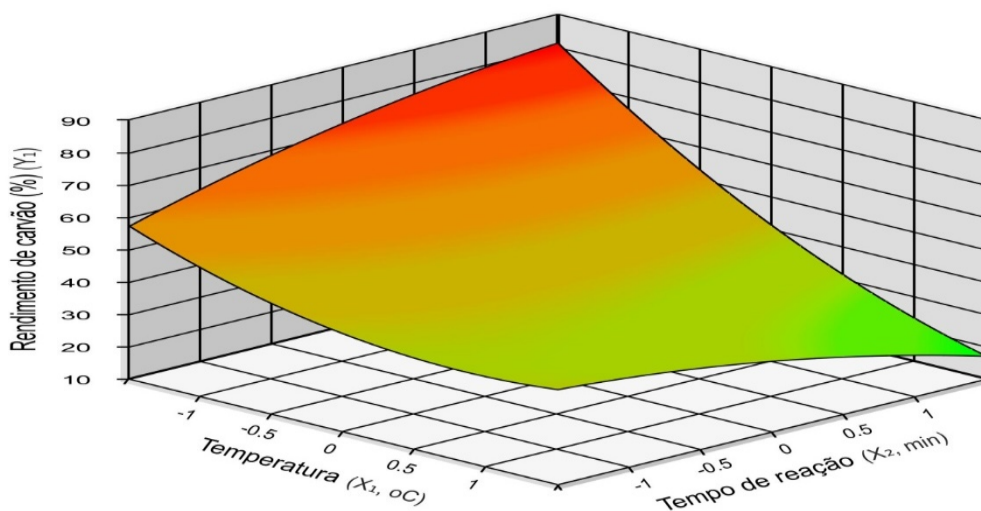
Figura 24. Valores observados versus valores previstos, para a obtenção de gás e carvão a partir da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar



Fonte: Elaboração própria, 2019.

Portanto, os dados experimentais são bem representados pelo modelo ajustado, ou seja, o modelo obtido para as variáveis significativas pode ser utilizado para fins preditivos dentro do domínio dos fatores estudados. A máxima quantidade de carvão foi obtida em condições de baixa temperatura, conforme observado na superfície de resposta gerada pelo modelo (Figura 25).

Figura 25. Superfície de Resposta para a obtenção de carvão a partir da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, com os fatores temperatura e tempo de reação



Fonte: Elaboração própria, 2019.

5.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

5.3.1 Análise Elementar do Carvão Obtido Durante a Pirólise de Bagaço de Cana-de-açúcar

Os teores (%) de carbono, hidrogênio e nitrogênio encontrados nas amostras de carvão de bagaço da cana-de-açúcar estão apresentados na Tabela 17. Diante desta análise, pode-se observar que os teores de carbono foram expressivos nas duas amostras em estudo, pois a biomassa *in natura* é rica em carbono e pode ser uma alternativa sustentável para produção de carvões ativados. Os compostos carbonosos de matérias lignocelulósicas são muito importantes para prever o rendimento e a qualidade do carvão produzido (SOARES, 2014).

Tabela 17. Análise Elementar do carvão obtido durante a pirólise de bagaço

Amostra	%Carbono	%Hidrogênio	%Nitrogênio	Fonte:
		o	o	
Carvão (Cv1)	69,93	1,95	1,20	
Carvão (Cv2)	69,51	2,07	0,90	

Elaboração própria, 2019.

Relação C/H da biomassa: $\frac{44,8}{5,35} = 8,37$

Relação C/H no carvão: $\frac{62,7}{2} = 31,35$

5,35

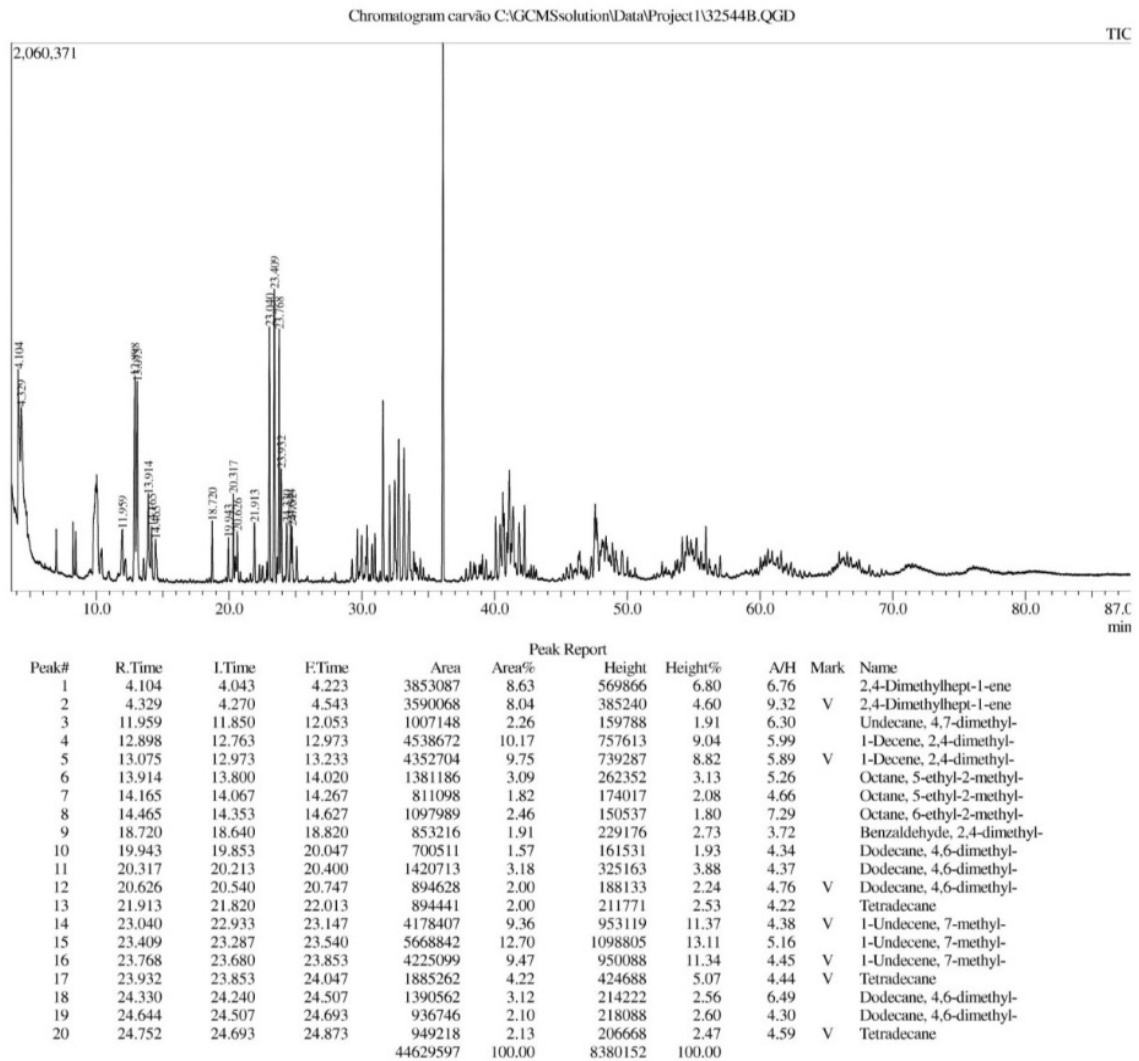
2

O teor de carbono no carvão foi de 63% e na biomassa de 44%.

5.3.2 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massa (CG-EM) do Carvão

A Figura 26 (amostra Cv1) apresenta o cromatograma de íons totais da fração sólida obtida durante a pirólise de bagaço da cana-de-açúcar.

Figura 26. Cromatograma de íons totais do carvão obtido durante a pirólise de bagaço de cana



Fonte: Elaboração própria, 2019.

A presença dos compostos identificados pode estar relacionada às características intrínsecas da biomassa em estudo e o cromatógrafo detectou compostos como 2,4-Dimethylhept-1-ene; 1-Decene, 2,4-dimethyl-; Octane, 5-ethyl-2-methyl-; Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-; Dodecane, 4,6-dimethyl-; Tetradecane; 1-Undecene, 7-methyl-; para a amostra Cv1. Para a amostra Cv2, foi possível identificar Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-; 1-Decanol, 2-hexyl-; Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester; 1-Decanol, 2-hexyl-; Pentadecafluorooctanoic acid, octadecyl ester; 11-Methyldodecanol; Hexacosane; 1-Heptanol, 2,4-diethyl-; Octatriacontyl pentafluoropropionate e n-Hexadecanoic acid.

Os ácidos carboxílicos benzênicos identificados nas amostras estão associados à fração de ácidos fúlvicos formados no processo de decomposição da matéria orgânica, na qual se

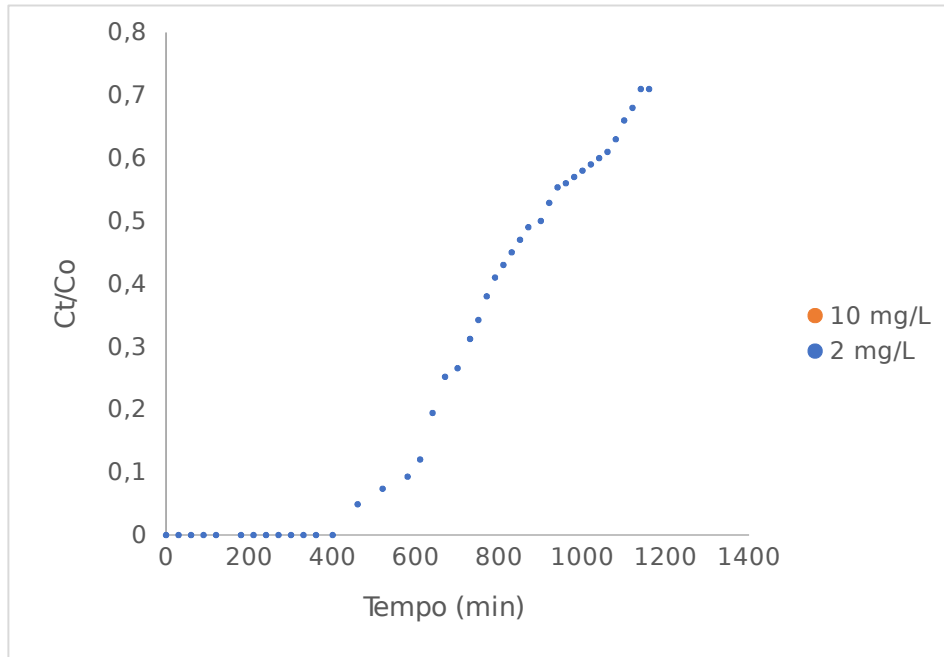
incluem a lignina e os ácidos graxos de baixo peso molecular (STEVENSON, 1994; SCHNITZER, 1999).

5.3.3 Teste de Adsorção de Azul de Metileno em Filtro de Carvão Ativado do bagaço da cana-de-açúcar

O carvão obtido nessa pesquisa pode ser empregado no tratamento de água, efluentes domésticos e industriais, bem como na purificação de gases.

A Figura 27 mostra as curvas de avanço de adsorção de azul de metileno. É possível verificar que o tempo de pausa diminui com o aumento da concentração de entrada do corante. Quando a concentração é de 10 mg/L, o início da saturação por moléculas de corante é em aproximadamente 250min; já para a concentração de 2 mg/L, a saturação é iniciada em 450 min; isso indica que com o aumento da concentração do corante, um avanço mais acentuado da curva foi obtido, orientando que os locais de adsorção foram ocupados mais rapidamente e um menor volume de solução poderia ser tratado. Então, com a diminuição da concentração inicial, originou uma curva de ruptura estendida, indicando que um volume maior de solução poderia ser tratado, já que um menor gradiente de concentração ocasiona um transporte mais lento por causa do menor coeficiente de difusão ou um menor coeficiente de difusão de massa (I. A.W. TAN et al., 2008 e J. GOEL et al., 2006 *apud* MAKRIGIANNI et al., 2017).

Figura 27. Curvas de avanço para concentrações de 2 mg/L e 10 mg/L, com vazão de 5mL/min.



Fonte: Elaboração própria, 2019.

Para a concentração de 2mg/L em 350 minutos, houve 100% de remoção de solução de azul de metileno, em 500 minutos a remoção foi de 95% e em 600 minutos, observou-se remoção de 92%; já para a concentração de 10mg/L, em 350 minutos houve remoção de 95%, quando a duração atingiu 500 minutos de duração, a remoção observada foi de 77,5% e em 600 minutos a remoção baixou para 60%. É importante ressaltar que esse teste é um experimento padrão adotado para a determinação da eficiência de carvão ativado, nesse sentido o carvão ativado do bagaço de cana de açúcar se mostrou eficiente para a adsorção de azul de metileno por apresentar remoção de 92% em 600 minutos e vazão de 5 mL/min.

A adsorção em concentrações baixas mostrou muita eficiência em outros trabalhos, (Azevedo,2014), teve 97% de eficiência da remoção do Azul de Metileno.

6. CONCLUSÕES

A caracterização física e química do bagaço da cana-de-açúcar é fundamental para conhecer a composição da biomassa e, assim, poder direcionar as suas aplicabilidades energéticas, dentre outras. O teor de cinzas está diretamente relacionado com a presença de substâncias minerais e nesta pesquisa foi 11,27%. O teor de material volátil encontrado foi de 73,78% e se refere a reatividade, isto é, a ignição da biomassa, e o carbono fixo foi de 14,95% e corresponde a formação de carvão produzido no final da reação. O valor da densidade de 0,059g/mL corresponde a proporcionalidade estoque energético da biomassa. A análise elementar apresentou 44,8% de carbono, 5,35% de hidrogênio, 0,38% de nitrogênio e 0,01% de enxofre para a biomassa *in natura*. Em relação à cinética de massa, houve uma redução da umidade de até 51% do material influenciado pela temperatura e do tempo de secagem, e é de suma importância para economia energética do processo pirolítico.

Os produtos da pirólise podem ser usados em diversas aplicações e conforme condições de processo conduzem a diferentes proporções destes materiais renováveis. O carvão foi pirolisado nas condições de 500° C e 550°C, com rendimentos 43,93% e 42,07%, respectivamente. O bió-óleo, por sua vez, obteve-se rendimento de 30,96% e 31,35% nas mesmas condições de processo supramencionadas.

Pelo modelo estatístico o maior rendimento de carvão foi observado no ensaio 8 (62,3%), sendo esse experimento operado a 360°C e tempo de reação de 45min, o que implica nas baixas temperaturas para favorecer a produção de carvão, altas temperaturas contribuem para a geração de gás. Já temperaturas moderadas e tempos de residência curtos são ideais para produção de líquidos.

Os teores de carbono foram expressivos e apresentou, aproximadamente, 69% de carbono contido na amostra de carvão de bagaço da cana-de-açúcar, obtidos no processo de pirólise, sendo este componente muito importante para prever o rendimento e a qualidade do carvão produzido.

Os testes de adsorção mostraram boa eficiência, apresentando 92% de remoção de Azul de metileno em 600 minutos, mostrando uma lenta saturação do carvão ativado, demonstrando um produto que pode ser muito bem utilizado como filtro no tratamento de efluentes.

Pelas análises dos resultados obtidos neste trabalho, evidenciou-se o potencial deste resíduo agrícola para diferentes aplicações e tecnologias de conversão.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar a influência da composição da celulose, hemicelulose e lignina da biomassa em processos termoquímicos.
2. Avaliar o poder calorífico do bagaço da cana-de-açúcar.
3. Desenvolvimento de uma escala piloto, com quantidades significativas de biomassa no processo de pirólise.
4. Estudar o rendimento da biomassa em um reator de batelada para comparação de rendimentos.

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004. Resíduos Sólidos – Classificação**. 2 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16849. Resíduos Sólidos Urbanos para fins Energéticos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2020.

ABOYADE, Akinwale O. *et al.* Non-isothermal Kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. **Thermochimica Acta**, v. 517, p. 81-89, 2011. DOI <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.035>

AGROPECUÁRIA 2D, 2010. Disponível em: <https://agropecuaria2d.blogspot.com/2010/05/cana-de-acucar-classificacao-cientifica.html>. Acesso em: 03 maio 2019.

AHMED, Islam I.; GUPTA, Ashwani. K. Sugarcane bagasse gasification: Global reaction mechanism of syngas evolution. **Applied Energy**, v. 91, p. 75-81, 2012. DOI <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.07.001>

AKHTAR, Javaid.; AMIN, NorAishah Saidina. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16 p. 5101-5109, 2012. DOI 10.1016/j.rser.2012.05.033

ALCARDE, André Ricardo. **Processamento da cana de açúcar**. Agência Embrapa de informação Tecnológica (AGEITEC), 2017. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/canadeaacucar/arvore/CONTAG01_102_22122006154841.html. Acesso em: 10 jun. 2019.

ALEXANDRE, Gerson Pereira. **Avaliação da produção de bio-óleo por termocatálise com óxido de cálcio de lodo de esgoto doméstico**. 2013. 124f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia), Universidade Federal do Tocantins, Programa de Pós-Graduação em Agroenergia, Palmas, 2013.

ALMEIDA, Bruno Oliviera de. **Viabilidade do aproveitamento de resíduos florestais – Piracicaba**. 2016. 96f. Dissertação (Mestrado), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, 2016.

ALMEIDA JÚNIOR, Agenor B. de; NASCIMENTO, Clístenes W. A.; SOBRAL, Márcio F.; SILVA, Fernando B. V.; GOMES, Wellington A. Fertilidade do solo e absorção de nutrientes em cana-de-açúcar fertilizada com torta de filtro. Campina Grande. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, vol. 15, nº. 10, 2011. DOI 10.1590/S1415-43662011001000003

ANDRADE, Raíssa Gabrielle Silva Araújo; MELO, Kátia Regina Brasil; SOLETTI, João Inácio; CARVALHO, Sandra Helena Vieira de; MEILI, Lucas. Caracterização do biocarvão obtido a partir da pirólise do endocarpo do coco (*Cocos Nucifera* L.). In: **Anais XII Congresso Brasileiro De Engenharia Química Em Iniciação Científica, 2017, São Carlos, SP**. Universidade de São Carlos - UFSCar - São Carlos, 2017.

FARIA, Wigor Souza; PROTÁSIO, Thiago de Paula; TRUGILHO, Paulo Fernando; PEREIRA, Bárbara Luísa Corradi; CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira; ANDRADE, Carlos Rogério, GUIMARÃES JUNIOR, José Benedito. Transformação dos resíduos lignocelulósicos da cafeicultura em pellets para geração de energia térmica. **Coffee Science**, v. 11. n. 1, p. 137-146, 2016.

AZEVEDO, Larissa Soares. **Síntese de Ativação e Caracterização do Carvão obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar e Avaliação da capacidade de Adsorção**. 2014. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

ASTM. American Society for Testing and Materials. ASTM D2415-66. Standard Test Method for ash Determination. United States, 1986.

ASTM. American Society for Testing and Materials. ASTM D3173-85. Standard Test of Humidity. United States, 1985.

ASTM. American Society for Testing and Materials. ASTM D5373. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. United States, 2002.

BALAT, Mustafa; BALAT, Mehmet; KİRTAY, Elif; BALAT, Havva. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 3147-3157, 2009.

BRASIL. **Resolução CONAMA N° 357/2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Disponível: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2018.

BRASIL. **Resolução CONAMA N° 430/2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de setembro de 2005. Disponível: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 15 dez. 2018.

BRASIL. **Resolução CONAMA N° 313/2002**. Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Disponível: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=335>. Acesso em: 15 jun. 2019.

BRASIL. **Lei N° 12.305/2010**. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Casa civil da Presidência da República, 2010.

BRASIL. **Decreto N° 7.404/2010**. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Casa Civil da Presidência da República, 2010.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Relatório Final. **Balanco Energético Nacional**. (BEN), 2017.

BRASIL. **Portaria Interministerial N° 274/2019**. Disciplina a Recuperação Energética dos Resíduos Sólidos Urbanos. Ministério do Meio Ambiente, 2019.

BRASILAGRO. SP: Conab realiza pesquisa da safra de cana-de-açúcar no Estado. Disponível em: <http://www.brasilagro.com.br/conteudo/sp-conab-realiza-pesquisa-da-safra-de-cana-de-acucar-no-estado-.html>. Acesso em: 11 jun. 2019.

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

BRIDGWATER, Anthony V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, 2003. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, Anthony V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 1-73, 2000.

BRIENS, Cedric; PISKORZ, Jaroslaw; BERRUTI, Franco. Biomass valorization for fuel and chemicals production – A review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 6, Review R2, 2008.

BROWN, Robert C. **Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power**. Série editorial Christian Stevens. 2 ed. John Wiley & Sons, 2011.

BROWN, M.E.; MARCIEJEWSKI, Marek; VYAZOVKIN, Sergey; NOMEN, Rosa. Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results. **Thermochimica Acta**, v. 355, p. 125-143, 2000.

BRUM, Sarah Silva Brum. Catalisadores de zircônia sulfatada e compósitos de carvão ativado/zircônia sulfatada para produção de biodiesel e etanol. 2010. 156f. Tese de Doutorado (Programa de Pós-graduação em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2010.

BULUSHEV, Dimitri A.; ROSS, Julian. R. H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. **Catalysis Today**, v. 171, p. 1-13, 2011.

CARVALHO, Murilo Barros de. **Avaliação do processo de ativação física e da capacidade de adsorção da fração sólida obtida a partir da pirólise de lodo de esgoto digerido doméstico**. 2012. 98f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia), Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.

CHAALA, Abdelkader.; ROY, Christian. Recycling of meat and bone meal animal feed by vacuum pyrolysis. 2003. **Environmental Science & Technology**. v. 37, n. 19, p. 4517–4522. DOI

CNPEN. Centro Nacional de Pesquisa de Energia e Materiais. 2017. Disponível: <https://cnpem.br/>. Acesso em: 15 dez. 2018.

COLEN, Aymara Gracielly Nogueira. **Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em processo de pirólise**. 2011. 159f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia), Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2011.

CONAB. Acompanhamento da safra Brasileira. Companhia Nacional de Abastecimento, 2012. **Apresenta informações sobre a safra da cana-de-açúcar 2012/2013**. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_04_10_09_19_04_boletim_de_cana.pdf . Acesso em: 25 ago. 2017.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S., GÓMEZ, E.O. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2008.

FERREIRA, Bruna Sousa; THOMAZ, André Gustavo de Brito Thomaz; REBELATO, Marcelo Giroto. Gerenciamento de Resíduos em uma Indústria Sucroenergética: Um Estudo de Caso. In: **Anais do V SINGEP International Symposium on Project Management, Innovation and Sustainability**, São Paulo, 20, 21 e 22 de novembro de 2016. INSS 2317-8302.

CROPS. In: Food and Agriculture Organization of The United Nations. Faostat. Rome: FAO, 2017. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Acesso em: ago. 2017.

CUNHA, L. B.; BOREL, Lidja Dahiane Menezes Santos.; LIRA, Taisa S.; ATAÍDE, Carlos Henrique.; BARROZO, Marcos Antonio de Souza. Parâmetros cinéticos da pirólise de resíduo de coco. In: **Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2017, São Carlos, SP. Universidade de São Carlos - UFSCar - São Carlos, 2017.

DA SILVA, R.V. S.; **Pirólise da torta de mamona como uma opção para este resíduo**. 2014. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal Fluminense, 2014.

DIAS, Mariana O. S., JUNQUEIRA, Tassia L., ROSSELL, Carlos Eduardo V., MACIEL FILHO, Rubens; BONOMI, Antonio. Evaluation of process configurations for second generation integrated with first generation bioethanol production from sugarcane. **Fuel Processing Technology**, p. 109, 84-89, 2013. DOI <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.041>

DINIZ, Juraci. **Conversão Térmica de casca de arroz à baixa temperatura: Produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. 2015. 185f. Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2015.

EXPORTAÇÕES. In: Brasil. Secretaria de Comércio Exterior. AliceWeb: sistema de análise das informações de comércio exterior. Brasília, DF: Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços, 2017. Disponível em: <http://mdic.gov.br/aliceweb> . Acesso em: maio 2017.

FARIA, Kátia Cristina Pereira; HOLANDA, José Nilson França de Holanda. Incorporação de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como uma matéria prima alternativa para cerâmica vermelha. **Revista Scielo**, v. 59, n. 351, jul./set., 2013. DOI <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000300019>.

FIGUEIREDO, Aneliése Lunguinho. **Pirólise termoquímica de pós de fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo**. 2011. 127f. Tese (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

FRAVET, Paulo Roberto Fávero de; SOARES, Rogério Augusto Brem; LANA, Regina Maria Quintão. Efeito de doses de torta de filtro e modo de aplicação sobre a produtividade e qualidade tecnológica da soqueira de cana-de-açúcar, **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras: Ed. UFLA, v. 34, n. 3, p. 618-624, maio/jun. 2010. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1413-70542010000300013&lng=en&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: out. 2017.

GOLDEMBERG, José. Atualidade e Perspectivas no Uso de Biomassa para Geração de Energia. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n.1, p. 15-28, 2017. DOI 10.21577/1984-6835.20170004

GREENHALF, C.E., NOWAKOWSKI, D.J., HARMS, A.B., TITLOYE, J.O., BRIDGWATER, A.V., 2012, “Sequential pyrolysis of willow SRC at low and high heating rates – Implications for selective pyrolysis”, **Fuel**, v. 93, p. 692-702.

GUARNIERI, Simone Francieli. **Alteração de atributos do solo devido ao emprego de biocarvão de frutos de Cocos nucifera L.** 2016. 44f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical), Universidade Federal de Mato Grosso, Programa de Pós-Graduação em Agricultura Tropical, Cuiabá, 2016.

HOJO, Liti Yojo Cruz Prieto; MARTINS, Carlos Humberto; NETO ANGELIS, Generoso de; TAVARES, Regina Granhen; NETO GORJON, André. Diagnóstico do Gerenciamento dos Resíduos da Indústria Sucroalcooleira. In: **Anais do III Simpósio de Pós-Graduação em Engenharia Urbana**, 7 e 8 de novembro de 2012.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Coordenação de Geografia. **A Geografia da cana-de-açúcar**. Rio de Janeiro: IBGE, 2017. 172p: Dinâmica territorial da produção agropecuária. ISBN 978-85-240-4443-4.

InfoEscola. **Cana-de-açúcar**. Disponível em: <https://www.infoescola.com/plantas/cana-de-acucar>. Acesso em: 10 nov. 2019.

IPEA. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas**. Relatório de Pesquisa, 2012. Disponível em: http://ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&id=18253. Acesso em: 12 jun. 2019.

JAIMES FIGUEROA, Jaiver Efren. **Processos termoquímicos para processamento de bagaço de cana-de-açúcar: pirólise em leito fixo e gaseificação em leito fluidizado**. 2015, 199f. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, São Paulo, 2015.

JAYARAMAN, Kandasamy; GÖKALP, Iskender. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of miscanthus and sewage sludge. **Energy Conversion and Management**, v. 89, 83-91, 2015. DOI <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.058>

KATYAL, Surinder; THAMBIMUTHU, Kelly; VALIX, Marjorie. Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics. **Renewable Energy**. Canada: Pergamon, v. 28, p. 713-725, 2003.

LANDELL, Marcos Guimarães de Andrade; CAMPANA, Mário Pércio; FIGUEIREDO, Perry; XAVIER, Mauro Alexandre; ANJOS, Ivan Antônio dos; DINARDO-MIRANDA, Leila Luci; SCARPARI, Maximiliano Salles; GARCIA, Julio Cesar; BIDÓIA, Márcio Aurélio Pitta; SILVA, Daniel Nunes da; MENDONÇA, Jeremias Rodrigues de; KANTHACK, Ricardo Augusto Dias; CAMPOS, Marcelo Ferraz de; BRANCALIÃO, Sandro Roberto; PETRI, Rômulo Henrique; MIGUEL, Paulo Eduardo Martins. **Sistema de multiplicação de cana-de-açúcar com uso de mudas pré-brotadas (MPB), oriundas de gemas individualizadas**. Campinas: Instituto Agronômico - IAC, 2012. 16 p. (Documentos IAC, n. 109). Disponível em:

http://www.udop.com.br/ebiblio/pagina/arquivos/2013_sistema_multiplicacao_cana_com_mudas_pre_brotadas.pdf. Acesso em: 13 jun. 2019.

LOMBARDI, Gabrielle Maria Romeiro; GIROTO, Vinícius Soares; LOMBARDI, Nicoly Maria Romeiro; PERES, Milena Moreira; SILVA, Sergio Delmar dos Anjos e; ALVES, Camila Elisa dos Santos; ABÍLIO, Amon Simões. Uso da palha de cana de açúcar como fonte de bioenergia versus a sua contribuição nutricional quando mantida no solo. *In: Anais do 7º Congresso Internacional de Bioenergia*, São Paulo – SP, 30 de outubro a 01 de novembro de 2012.

MAKRIGIANNI, Vasiliki; GIANNAKAS, Aris; HELA, Dimitra; PAPADAKI, Maria; KONSTANTINOU, Ioannis. Adsorption of methylene blue dye by pyrolytic tire char in fixed-bed column. **Desalination and Water Treatment**, v. 65, p. 346–358, 2017.

MACHADO, Marta Albuquerque. **Produção e Tratamento Catalítico de Bio-óleo Produzido a partir da Pirólise do Bagaço de Cana-de-Açúcar**. 2013. 125f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MELLO, Evaldo Cabral de. **A educação pela guerra: Leituras cruzadas de história colonial**. Penguin Classics. São Paulo: Companhia das Letras, 2014. ISBN 978-85-63560-98-8.

MELO, Vander de Freitas; ALLEONI, Luís Reynaldo F. **Química e Mineralogia do solo**. Parte II Aplicações. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.

MESQUITA, Fernando Campos. **Evolução da agricultura e transformações da técnica e das relações territoriais no cerrado goiano: a dimensão endógena da expansão da agroindústria canavieira**. 2015. 244f. Tese (Doutorado), Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015b. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/286570/1/Mesquita_FernandoCampos_D.pdf. Acesso em: maio 2019.

MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37-46, 2002.

MILEO, Patrícia Câmara. **Aplicações da celulose de palha de cana-de-açúcar: obtenção de derivados partindo de celulose branqueada e de biocompósitos com poliuretana obtida a partir de óleo de mamona (*Ricinus communis L.*)**. 2012. 114f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011. DOI 10.11606/D.97.2011.tde-24102012-120717

MF RURAL. **Bagaço De Cana-de-açúcar Entrega Em Todo o Brail**, 2016. Disponível: <https://www.mfrural.com.br/produtos/3-345/nutricao-animal-cana-de-acucar-bagaco>. Acesso em: 15 jun. 2019.

MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U.; STEELE, Philip H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 848-889, 2006.

MOORE, Paul H.; PATERSON, Aandrew H.; TEW, Thomas. **Sugarcane: the crop, the plant, and domestication**. In: MOORE, Paul H.; BOTHA, Frederik C. (Editores.). *Sugarcane: physiology, biochemistry and functional biology*. Ames: Wiley-Blackwell, p. 1-17, 2014.

MOUTTA, Rondinele de Oliveira. **Hidrólise ácida de palha de cana-de-açúcar para obtenção de hidrolisado hemicelulósico visando à utilização em processos de obtenção de bioetanol**. 2009. 101f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009. DOI 10.11606/D.97.2009.tde-22082013-084943

NOGUEIRA, Maria Aparecida Farias de Souza; GARCIA, Marli da Silva. Gestão dos resíduos do setor industrial sucroenergético: estudo de caso de uma usina no município de Rio Brillhante, Mato Grosso do Sul. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 17, n 17, p. 3275 – 3283, 2013. DOI <https://doi.org/10.5902/2236117010444>.

OGEDA, Thais Lucy; PETRI, Denise Freitas Siqueira. Hidrólise Enzimática de Biomassa. **Química Nova** [online], v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010. ISSN 0100-4042. DOI <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000700023>.

OLIVEIRA, Suellen Moreira; SILVA, Tania Nunes; PEREIRA, Raquela da Silva. A gestão sócio-ambiental e inovação no setor sucroalcooleiro: um estudo de caso na Pioneiros Bioenergia S/A. **Revista Pretexto**, v. 13, n. 2, p. 97 -114, 2012. DOI <https://doi.org/10.21714/pretexto.v13i2.1170>

PARADELA, F. M. R. **Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa**. 2012. 322f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica), Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

PEDROZA, Marcelo Mendes; SOUSA, João Fernandes; VIEIRA, Glaucia Eliza Gama; BEZERRA, Márcio. B. D., Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 108-115, 2014. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.009>

PEDROZA, Marcelo Mendes. Características químicas e pirólise de borra de petróleo: uma revisão. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. **Revista Científica do IFAL**, n. 2, v. 1, jan./jul. 2011.

PICCOLLA, Cristiano Dela. **Característica Química do Biocarvão Produzido**. 2013 (Dissertação de Mestrado), Escola Superior de Agricultura Luis de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba. DOI 10.11606/D.11.2013.tde-17122013-120242

PINHEIRO, Junior Cesar. **Análise da dinâmica das áreas ocupadas pela cultura canavieira no Brasil entre 1990 e 2013**: uma contribuição ao estudo do circuito espacial produtivo do setor sucroenergético. 2015. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

PIX FORCE. **Uso da cana-de-açúcar como fonte de energia** Disponível em <https://pixforce.com.br/>. Acesso em: 11 jun. 2019.

PROTÁSIO, Thiago de Paula; TRUGILHO, Paulo Fernando; CÉSAR, Antônia Amanda da; NAPOLI, Alfredo; MELO, Isabel Cristina Nogueira Alves de; SILVA, Marcela Gomes da. Babassu nut residues: potential for bioenergy use in the North and Northeast of Brazil. **SpringerPlus**, v. 3, n. 124, p. 1-14, 2014. DOI <https://doi.org/10.1186/2193-1801-3-124>

QUEIROZ, Antonio Marcos de. **Estruturas de governança no complexo agroindustrial sucroalcooleiro goiano**. 2016. 313f. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Economia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

RADLEIN, Desmond; QUIGNARD, Alain. A Short Historical Review of Fast Pyrolysis of Biomass. **Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP Energies nouvelles**, Dossier: Second and Third Generation Biofuels: Towards Sustainability and Competitiveness, v. 68, n. 4, p. 765-783, 2013. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst/2013162>

RAMIREZ, Nelzy Neyza Vargas. **Estudo do crescimento da microalga *Scenedesmus Sp.* em vinhaça**. 2013. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2013.

REBELATO, Marcelo Giroto. et al. Análise do desempenho ambiental das usinas sucroenergéticas localizadas na Bacia Hidrográfica do Rio Mogi Guaçu. **Revista Scielo, Engenharia Sanitária e Ambiental**, Vol.21, nº. 3. Rio de Janeiro, julho/setembro. 2016.

REIS, Aaliny Aparecida dos; MELO, Isabel Cristina Nogueira Alves de; PROTÁSIO, Thiago de Paula; TRUGILHO, Paulo Fernando; CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira. Efeito de local e espaçamento na qualidade do carvão vegetal de um clone de *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 19, n. 4, p. 497-505, 2012. DOI: 10.4322/loram. 2012.055.

REN 21. **Energias Renováveis**: Relatório da situação mundial, 2016. Disponível em: <https://www.ren21.net/wpcontent/uploads/2019/05/REN21_GSR2016_KeyFindings_port_02.pdf> Acesso em: 12 jun. 2019.

RODRIGUES, Andréia Marize; REBELATO, Marcelo Giroto; PAIXÃO, Renata Bombonato Strini; ZEVIANI, Caio Henrique. Gestão ambiental no setor sucroenergético: Uma análise comparativa. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia de Produção**, Florianópolis, v. 14, n. 4. p. 1481-1510, out./dez., 2014.

RODRIGUES, Maria Isabel; IEMMA, Antonio Francisco. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005.

ROSSETTO, Raffaella; SANTIAGO, Antonio Dias. **Plantio da cana-de-açúcar**. Brasília, DF: Agência Embrapa de Informação Tecnológica - Ageitec, 2015. Disponível em http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-deacucar/arvore/CONTAG01_33_711200516717.html. Acesso em: out. 2017.

SANCHEZ, Marta Elena; MENÉDEZ, J. Angel; DOMÍNGUEZ, Antonio; PÍS, José Juan; MARTÍNEZ, Olegário; CALVO, Luis Fernando; BERNAD, Pablo L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and Bioenergy**, v. 33. p. 933-940, 2009. DOI <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.02.002>

SANDGREN, Mats; STAHLBERG, Jerry; MITCHINSON, Colin. Structural and biochemical studies of GH family 12 cellulases: improved thermal stability, and ligand complexes. **Biophysics & Molecular Biology**, v. 89, p. 245-291, 2005.

SANTOS, Celênia Pereira, REIS, Ieda Nunes dos, MOREIRA, José Eduardo Borges; BRASILEIRO, Lílian Borges. Papel: como se fabrica? **Química Nova na Escola**, n. 14, nov., p. 3-7, 2001.

SANTOS, Fernando A.; QUEIRÓZ, José H. de; COLODETTE, Jorge L; FERNANDES, Sergio A.; GUIMARAES, Valéria M.; REZENDE, Sebastiao T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, 2012.

SCHNEIDER, Cristina Fernanda, SCHULZ, Deisnara Giane, LIMA, Paulo Ricardo, GONÇALVES JÚNIOR, Affonso Celso. Formas de gestão e aplicação de resíduos da cana-de-açúcar visando redução de impactos ambientais. **Revista Eletrônica Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, Edição especial, Mossoró – RN. v. 7, n. 5, p. 08-17, 2012.

SESSA, Thiago da Cruz. **Avaliação da Utilização da Cinza do Bagaço de cana-de Açúcar em concreto usando construções residenciais de menor impacto**. 2013. 89f. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Curso de Graduação em Engenharia Civil, Rio de Janeiro, 2013.

SEYE, Omar, CORTEZ, Luís Augusto Borbosa, GÓMEZ, Edgardo Olivares. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos, 3, Campinas, 2000. *In: Anais do 3º Encontro de Energia no Meio Rural*.

SCHNITZER, M. In: GHABBOUR, E. A. G.; DAVIES, G. (Eds.). **Understanding Humic Substances: Advanced Methods, Properties and Applications**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999.

SHIE, Je-Lueng; LIN, Jyh-Ping; CHANG, Ching-Yuan; LEE, Duu-Jong., WU, Chao Hsiung. Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds. **Resources Conservation and Recycling**, v. 39, p. 51-64, 2003.

SILVA, Jean Constantino Gomes da. **Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar**. 2017. 118f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis), Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis, João Pessoa, 2017.

SILVA, Andressa Ariane Souza e. **Efeito dos Diferentes Métodos de Tratamento do Bagaço de Cana-de-açúcar na Obtenção de Açúcares Fermentáveis por Conversão Enzimática**. 2008. 33p. Trabalho de Conclusão de Curso (Química Industrial), Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA, Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA, 2008.

SILVA, Vinícius Fernandes Nunes da. **Estudos de pré-tratamentos e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico**. 2009. 116f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010. DOI 10.11606/D.97.2010.tde-22082013-084521

SILVA, Janice da. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SILVA, Fabrício Machado. **Análise da aplicação da biomassa residual proveniente da agroindústria da soja para produção de materiais renováveis por meio de processo pirolítico**. 2018, 97f. Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental), Universidade de Ribeirão Preto, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Ribeirão Preto, 2018.

SILVA, Paulo Márcio Schein da; CARDOSO, Bárbara Françoise Cardoso; SHIKIDA, Pery Francisco Assis; BIRCK, Luiz Gilberto. Um estudo de caso da produção agrícola familiar de derivados de cana-de-açúcar em Assis Chateaubriand-PR. *In: Anais do Encontro de Economia Paranaense*, 11, 2014, Apucarana. Universidade Estadual do Paraná - Unespar, 2014. 18 p. Disponível em: <http://www.fecea.br/ecopar/uploads/2023-14-ECOPAR_-_Um_estudo_de_caso_da_producao_agricola_familiar.pdf>. Acesso em: out. 2017.

SILVEIRA, Alberto Jorge da Mota. **Viabilidade técnica da pirólise da biomassa do coco: produção de bioóleo, biocarvão e biogás**. 2018. 62f. Dissertação (Mestrado em energia da biomassa), Universidade Federal de Alagoas, Centro de Ciências Agrárias, Rio Largo, 2018.

SINNOTT, Alice Pereira. **A aplicabilidade da Lei nº. 12.305/10 sob o viés do princípio da responsabilidade compartilhada**. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2012.

SOUZA, Nilda Kenupp. **Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

SOUZA, Vinicius Castro; LORENZI, Harri. **Botânica Sistemática: guia ilustrado para identificação das famílias de Fanerógamas nativas e exóticas no Brasil, baseado em APG III**. [S.l: s.n.], 2012.

SOARES, Larissa Azevedo. Síntese, ativação e caracterização de carvão obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar e avaliação da capacidade de adsorção. 2014. 71f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2014.

STEVENSON, Frank J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley, 1994.

TRAMONTIN, Deise P.; PETERSON, Michael; PIZZOLO, Juliana P. Adsorção do Corante Básico (azul de metileno) por Carvão Ativado preparado a partir de Finos de Carvão. In: Anais do III CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL. Gramado RS, 2011.

TORRES, Nádia Hortense; SARTORI, Sérgio Birello; AMÉRICO, Juliana Heloisa Pinê; FERREIRA, Luiz Fernando Romanholo. Indústria sucroalcooleira: gestão de subprodutos. **Revista de Ciências Agro-Ambientais**, Alta Floresta-MT, v. 10, n. 2, p. 225-236, 2012.

VASSILEV, Stanislav V., BAXTER, David; ANDERSEN, Lars K., VASSILEVA, Christina G. An overview of the chemical composition of biomass, **Fuel**, v. 89, p. 913-933, 2010. DOI 10.1016/J.FUEL.2009.10.022

VAZ JUNIOR, Silvio (Editor). **Biorrefinarias: cenários e perspectivas**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, p. 175, 2011.

VAN de VELDEN, Manon; BAEYENS, Jan; BREMS, Anke; JANSSENS, Bart; DEWIL, Raf. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy* 2010, v. 35, n. 1, p. 232-242, 2010.

VICENTE, Fernanda Figueiredo. **Certificações e gestão de sustentabilidade em usina da cana-de-açúcar**. 2012. 74f. Dissertação (Mestrado Profissional em Agronegócios), Fundação Getúlio Vargas, Escola de Economia de São Paulo, São Paulo, 2012.

VIEIRA, Ana Carla. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. 2012. 56f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura), Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

VIEIRA, Glaucia Eliza Gama. Fontes alternativas de Energia: Processo aperfeiçoado de Conversão Térmica. 2004. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Niterói, 2004.

VITTI, Godofredo Cesar; MAZZA, Jairo Antonio. Planejamento, estratégias de manejo e nutrição da cultura de cana-de-açúcar. Piracicaba: **Potafos**, 2002. 16p. (Encarte técnico. Informações agronômicas, n. 97). Disponível em: [http://www.ipni.net/PUBLICATION/IA-BRASIL.NSF/0/504B40E488537AE083257AA2005EA7F6/\\$FILE/Encarte%2097.pdf](http://www.ipni.net/PUBLICATION/IA-BRASIL.NSF/0/504B40E488537AE083257AA2005EA7F6/$FILE/Encarte%2097.pdf). Acesso em: out. 2017.

WANG, Chang'an; ZHANG, Xiaoming; LIU, Yinhe; CHE, D. Pyrolysis and combustion characteristics of coals in oxyfuel combustion. **Applied Energy**, v. 97, p. 264-273, 2012.

WYMAN, Charles E.; DALE, Bruce E.; ELANDER, Richard T.; HOLTZAPPLE, Mark; LADISCH, Michel. R.; LEE, Y. Y. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1959-1966, 2005.

YVAZOYKIN SERGEY. Cinética isoconversional de processos termicamente estimulados. **Springer international publishing**, v. 11, p.123-145, 2015.

YANG, Si; WU, Mong Sin; W, Chuan-yu. Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. **Energy**, v. 66(C), p. 162-171, 2014.

ZHANG, Yi-Heng Percival. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, p. 367-375, 2008.

WORSTER, Donald. Transformações da terra: para uma perspectiva agroecológica na história. **Ambiente & Sociedade**, São Paulo: Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade - ANPPAS, v. 6, n. 1, p. 23-44, jan./jun. 2003. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1414-753X2003000200003&lng=en&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: out. 2017.