



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
PPEQ - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

ARTHUR LIMA MACHADO DE SANTANA

RECUPERAÇÃO DE BIO-ÓLEO PROVENIENTE DO
RESÍDUO DO SISAL EM UM SISTEMA DE LEITO FIXO

Salvador – BA
2024

ARTHUR LIMA MACHADO DE SANTANA

**RECUPERAÇÃO DE BIO-ÓLEO PROVENIENTE DO
RESÍDUO DO SISAL EM UM SISTEMA DE LEITO FIXO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires

Coorientadora: Dra. Sirlene Barbosa Lima

Salvador – BA
2024

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete
Sinay Neves, Escola Politécnica - UFBA.

S232 Santana, Arthur Lima Machado de.

Recuperação de bio-óleo proveniente do resíduo do sisal em um sistema de leito fixo/ Arthur Lima Machado de Santana. – Salvador, 2024.

73f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires.

Coorientadora: Profa. Dra. Sirlene Barbosa Lima.

Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2024.

1. Sisal – resíduo vegetal. 2. Bio-óleo. 3. Biomassa. 4. Pirólise. I. Pires, Carlos Augusto de Moraes. II. Lima, Sirlene Barbosa. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 660.6




UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA




A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação
**“RECUPERAÇÃO DE BIO-ÓLEO PROVENIENTE DO RESÍDUO DO SISAL EM
UM SISTEMA DE LEITO FIXO”** de **ARTHUR LIMA MACHADO DE SANTANA**
como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Salvador, 15 de dezembro de 2023.


Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **CARLOS AUGUSTO DE MORAES PIRES**
Data: 23/04/2024 10:40:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. CARLOS AUGUSTO DE MORAES PIRES, UFBA
Presidente (Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **SIRLENE BARBOSA LIMA**
Data: 23/04/2024 10:21:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. SIRLENE BARBOSA LIMA, UNEB
Examinadora Externa à Instituição (Coorientadora)

Documento assinado digitalmente
 **ROBERTO BATISTA DA SILVA JUNIOR**
Data: 22/04/2024 16:32:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. ROBERTO BATISTA DA SILVA JUNIOR, SENAI/CIMATEC)
Examinador Externo à Instituição

Documento assinado digitalmente
 **ROSANGELA REGIA LIMA VIDAL**
Data: 15/12/2023 18:02:30-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. ROSANGELA REGIA LIMA VIDAL, UFBA
Examinadora Interna

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão à minha esposa, Elane, e aos meus pais, Plínio e Rejane, pelo amor e apoio incondicional que tornaram possível a minha jornada acadêmica.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Engenharia das Reações Químicas (LERQ) que tive a satisfação de fazer parte e aprender.

Aos professores Dra. Sirlene Barbosa Lima e ao Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires pela orientação e coorientação, sempre disponíveis e prestativos.

Ao PPEQ (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) por todo suporte necessário para minha caminhada.

À CAPES pelo incentivo à pesquisa.

RESUMO

Diversos esquemas de sistemas de recuperação do bio-óleo proveniente de pirólise rápida são encontrados na literatura, sendo que a maioria deles envolvem trocadores de calor e/ou precipitadores eletrostáticos. Porém, existem bio-óleos que possuem elevada taxa de incrustação, o que torna sua coleta difícil por métodos convencionais. Este é o caso do bio-óleo do resíduo sólido do sisal que possui uma das maiores viscosidades e ponto de fluidez já estudados. O objetivo desse trabalho é avaliar um novo processo de recuperação de bio-óleo proveniente do resíduo sólido do sisal, baseado em uma série de leitos fixos, acoplados a trocadores de calor casco e tubo. O novo sistema de recuperação minimizou as incrustações a partir da redução de curvas acentuadas e de conexões, que são as principais responsáveis por este evento. Este sistema possui dois trocadores de calor, seguido de cinco vasos em série, que contém os leitos, e acompanhados a mais dois trocadores de calor. O primeiro tipo de experimento foi realizado com leitos de esferas de vidro, cuja recuperação do bio-óleo incrustado no leito foi realizada a partir do escoamento do fluido previamente aquecido; já o segundo tipo de experimento foi conduzido em leitos de água, cujo bio-óleo acumulado foi conduzido para o exterior da planta juntamente com o líquido. Foram realizados uma série de operações em uma planta piloto de pirólise rápida baseadas em planejamentos fatoriais compostos centrais, buscando verificar a eficiência dos sistemas em diferentes temperaturas e vazões de biomassa. Além disso, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), cromatografia gasosa acoplado ao detector por espectrometria de massas (CG/MS) e ressonância magnética nuclear (RMN) nas amostras de bio-óleo de resíduo de sisal e água obtidos, a fim de estudar a capacidade de separação química de cada um dos sistemas. Os resultados desse trabalho mostraram que o método de recuperação baseado em leitos fixos de esferas de vidro obteve o melhor rendimento de bio-óleo (15,08% a 550 °C e 1,556 kg/h), sem apresentar quaisquer tipos de instabilidades operacionais devido às incrustações no sistema. Por outro lado, não houve diferenças químicas significativas na composição das amostras de bio-óleo entre os leitos. Já com o leito d'água, o rendimento foi baixo (6,8%) e, apesar de recuperar espécies hidrofílicas na fase aquosa, gerou uma quantidade significativa de efluentes líquidos. O método de recuperação através de leitos de esferas se mostrou promissor, principalmente no que tange a eficiência, redução drásticas de

incrustações e ausência de efluentes líquidos, se comparado com o sistema de coluna d'água.

Palavras-chave: Pirólise rápida, resíduo do sisal, recuperação do bio-óleo, leito fixo.

ABSTRACT

Several designs for bio-oil recovery systems from rapid pyrolysis are found in the literature, most of which involve heat exchangers and/or electrostatic precipitators. However, there are bio-oils that have a high incrustation rate, which makes their collection difficult by conventional methods. This is the case of sisal solid residue bio-oil, which has one of the highest viscosities and pour point ever studied. The objective of this work is to evaluate a new bio-oil recovery process from sisal solid waste, based on a series of fixed beds, coupled to shell and tube heat exchangers. The new recovery system minimized incrustations from the reduction of sharp curves and connections, which are mainly responsible for this event. This system has two heat exchangers, followed by five vessels in series, which contain the beds, and accompanied by two more heat exchangers. The first type of experiment was carried out with glass spheres fixed-beds, whose recovery of the bio-oil in the beds was obtained by flow of previously heated fluid; the second type of experiment was conducted in water columns, whose accumulated bio-oil was conducted outside the plant together with water. A series of operations were carried out in a pilot plant for rapid pyrolysis based on central composite factorial designs, seeking to verify its efficiency at different temperatures and biomass flow rates. In addition, analyses of infrared spectroscopy (FTIR), gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS), and nuclear magnetic resonance (NMR) were performed on samples of sisal residue bio-oil and water obtained, in order to study the separation capacity of each system. The results of this work showed that the recovery method based on fixed beds of glass spheres obtained the best bio-oil yield (15.08% at 550 °C and 1.556 kg/h), without presenting any types of operational instabilities due to incrustations. On the other hand, there were no significant chemical differences in the composition of bio-oils between the beds. With the water bed, the yield was low (6.8%) and, despite recovering hydrophilic species in the aqueous phase, it generated a significant amount of liquid effluents. The method of recovery through sphere beds proved to be promising, especially with regard to efficiency, drastic reduction of incrustations and absence of liquid effluents, when compared to the water column system.

Keywords: Rapid pyrolysis, solid sisal residue, bio-oil recovery, fixed glass spheres beds.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição em % mássica de diferentes tipos de biomassa	19
Tabela 2 - Valores obtidos com análises imediata e elementar de alguns tipos de biomassa (base em % de matéria seca).....	22
Tabela 3 - Grupos funcionais e tipos de vibrações encontradas em amostras de bio-óleo do resíduo de sisal.....	30
Tabela 4 - Características do bio-óleo do resíduo de sisal em comparação a bio-óleos de outras fontes de biomassa	31
Tabela 5 - Variáveis e níveis adotados no planejamento fatorial	42
Tabela 6 - Parâmetros operacionais e rendimentos dos experimentos realizados	42
Tabela 7 - ANOVA dos dados experimentais referentes ao rendimento de bio-óleo.....	45
Tabela 8 - Distribuição mássica do bio-óleo ao longo dos vasos de recuperação	48
Tabela 9 - Resultados do ensaio com leitos d'água	50
Tabela 10 - Distribuição mássica de bio-óleo ao longo dos vasos borbulhadores	50
Tabela 11 - Identificação de picos dos cromatogramas e suas respectivas áreas relativas referentes ao ensaio 4 (leitos de esferas)	58
Tabela 12 - Espécies e suas respectivas áreas relativas e peso molecular das amostras do ensaio relativas ao leitos d'água.	59
Tabela 13 - Identificação de picos dos cromatogramas e suas respectivas áreas relativas das amostras de água referentes aos leitos d'água.	60
Tabela 14 – Espectro ¹ H RMN do bio-óleo coletado	63
Tabela 15 – Espectro ¹³ C RMN do bio-óleo.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Unidade pirólise rápida piloto (Jambeiro et al., 2018)	15
Figura 2 - Acúmulo de bio-óleo do resíduo do sisal em conexões e tubulações (testes preliminares).....	16
Figura 3 - Composição geral de biomassas lignocelulósicas.....	19
Figura 4 - Organização estrutural dos principais componentes na parede celular de fibra vegetal.....	20
Figura 5 - Curvas de TGA e DTG para Hemicelulose, Lignina e Celulose	21
Figura 6 - Planta de Sisal.....	23
Figura 7 - Máquina desfibrando folhas de sisal.....	25
Figura 8 - Planta operada via pirólise lenta pela Pacific Pyrolysis PtyLtd em Somersby, Austrália.	27
Figura 9 - Reator de pirólise intermediária.	27
Figura 10 - Espéctro de produtos na pirólise	29
Figura 11 - Espectros de FTIR da biomassa e bio-óleo do resíduo sólido do sisal.....	30
Figura 12 - Planta de pirólise com sistema de recuperação de precipitação eletrostática.....	34
Figura 13 - Planta piloto com ciclones de separação de névoa: (1) Alimentador; (2) Sistema com rosca de alimentação; (3) cilindro de nitrogênio; (4) Reator de leito fluidizado; (5) pré aquecedor; (6, 7) ciclones de separação de carvão; (8, 9) vasos coletores; (10, 11) condensadores; (12) ciclone separador de névoa.	35
Figura 14 - Resíduo de sisal antes e após secagem à 100°C por 4 horas.....	36
Figura 15 - Distribuição cumulativa da partícula de biomassa após moagem.	37
Figura 16 - Esquema da planta piloto de pirólise. (1) Cilindro de N ₂ ; (2) Silo/Rosca de injeção; (3) Forno; (4) Reator de leito fluidizado; (5) Ciclones; (6) Sistema de recuperação de bio-óleo.	38
Figura 17 - Sistema de recuperação de bio-óleo: trocadores de calor casco e tubo (1, 2, 8, 9); vasos com leitos fixos (3, 4, 5, 6, 7); Dispositivos para a junção dos trocadores de calor (10,11)	38
Figura 18 – Vaso de recuperação de leito fixo	39
Figura 19 – (a) Bio-óleo do resíduo de sisal coletado a partir de um leito de esferas de vidro. (b) Bio-óleo do resíduo de sisal coletado a partir e uma coluna d'água.....	41
Figura 20 – (a) Superfície de resposta dos efeitos de temperatura e vazão de biomassa. (b) Projeção em superfície das variáveis independentes.	47
Figura 21 - Bio-óleo recuperado nos vasos com água.....	51
Figura 22 - FTIR das amostras de bio-óleo de resíduo do sisal coletadas nos leitos fixos com esferas, ensaio 4.	52
Figura 23 - FTIR das amostras de bio-óleo do resíduo de sisal coletadas nos vasos do ensaio com leitos d'água.....	52
Figura 24 - FTIR das amostras de água coletada no ensaio com leitos d'água.	53
Figura 25 - Cromatogramas do bio-óleo do resíduo de sisal coletado nos quatro vasos de recuperação com leitos de esferas.....	55
Figura 26 - Cromatograma das amostras de bio-óleo do resíduo de sisal coletada nos vasos com leitos de colunas d'água.	56
Figura 27 - Cromatograma das amostras de água dos vasos de recuperação com leitos d'água.....	57
Figura 28 - Influência do peso molecular na recuperação dos componentes em cada leito de esferas.....	62

Figura 29 - Influência do ponto de ebulição na recuperação dos componentes em cada leito de esferas	62
Figura 30 – Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do bio-óleo do resíduo de sisal produzido nos vasos.	65

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

-	nível inferior da variável
+	nível superior da variável
CF	Carbono Fixo
CG/MS	Cromatografia Gasosa – Espectrômetro de Massa
df	Graus de liberdade
DTG	Análise Termogravimétrica Derivativa
FTIR	Espectrometria no Infra vermelho por transformada de Fourier
MS	Quadrados médios
MV	Matéria Volátil
P-valor	Nível de significância
R ²	coeficiente de determinação
R ² _{adj}	coeficiente de determinação ajustado
rpm	Rotação por minuto
RSM	Metodologia de Superfície de Resposta
SS	soma dos quadrados
T	Temperatura da reação
T(Q)	Termo quadrático do fator temperatura
TG	Análise Termogravimétrica
VB	Vazão mássica de biomassa
VB (Q)	termo quadrático do fator vazão de biomassa

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	14
1. INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVO	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
CAPÍTULO 2.....	18
2. REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	18
2.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	20
2.2.1 Análise térmica.....	20
2.2.2 Análise imediata	21
2.3 <i>AGAVE SISALANA</i>	22
2.3.1 Informações gerais.....	22
2.3.2 O sisal como matéria-prima para obtenção de fibras.....	24
2.3.3 O resíduo do sisal	25
2.4 PIRÓLISE	25
2.4.1 Pirólise lenta.....	26
2.4.2 Pirólise intermediária	27
2.4.3 Pirólise rápida.....	28
2.5 PROPRIEDADES DO BIO-ÓLEO DE SISAL	31
2.6 VARIÁVEIS OPERACIONAIS IMPORTANTES PARA A PIRÓLISE RÁPIDA	32
2.7 SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DE BIO-ÓLEO.....	34
CAPÍTULO 3.....	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 PREPARO DA BIOMASSA	36
3.2 PROCESSO DE PIRÓLISE EM PLANTA PILOTO	37
3.2.1 Planta Piloto	37
3.2.2 Sistema de recuperação do bio-óleo.....	38
3.2.3 Procedimento experimental	40
3.3 PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS.....	41
CAPÍTULO 4.....	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 RENDIMENTO DO BIO-ÓLEO – VASOS COM LEITOS DE ESFERAS.....	45
4.2 RENDIMENTO DO BIO-ÓLEO – VASOS COM COLUNAS D’ÁGUA.....	50
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS.....	51
5. CONCLUSÃO	66

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A busca de fontes alternativas de energia devido à crescente conscientização global dos impactos ambientais da utilização indiscriminada de combustíveis não renováveis tem sido alvo de diversos estudos acadêmicos nas últimas décadas. Nesse contexto, os biocombustíveis derivados de biomassa lignocelulósica assumem um papel importante devido ao seu caráter não-poluente e viabilidade econômica. Na cadeia produtiva do sisal (*Agave sisalana*), apenas aproximadamente 4% do peso das folhas é utilizado, enquanto os restantes 96% são descartados como resíduos orgânicos, tanto em forma líquida quanto sólida (BARRETO et al., 2020). Nessa perspectiva, esforços tecnológicos e científicos têm sido feitos para a produção e refino de bio-óleo provenientes de biomassa lignocelulósica, de maneira a substituir combustíveis não renováveis e reduzir impactos ambientais consequentes do acúmulo de resíduos orgânicos em processos produtivos (PATEL e KUMAR, 2016).

Um dos principais meios reconhecidos de transformação da biomassa em bio-óleo de forma ecologicamente correta, tecnologicamente promissora e com uma considerável vantagem em custo-benefício, é a pirólise rápida (MANZANO et al., 2021; ANSARI et al., 2021). Esse é um processo termoquímico no qual a matéria-prima sofre degradação térmica na ausência de oxigênio, sendo substituído por uma atmosfera gasosa inerte ou reativa (KOSTETSKYY e BROADBELT, 2020). Em geral, o bio-óleo é produzido em plantas de pirólise rápida equipadas com alimentador de biomassa (1), reator (2), ciclones (3), condensadores, sistemas de retirada de bio-óleo (4) e forno de aquecimento de gás inerte (5) (Figura 1). Apesar de ser uma tecnologia promissora, existem poucos estudos voltados a detalhes mais específicos da estrutura, princípios operacionais e estabilidade de plantas em escala comercial, principalmente voltados a resíduos lignocelulósicos agrícolas (SILVEIRA JUNIOR et al., 2021).

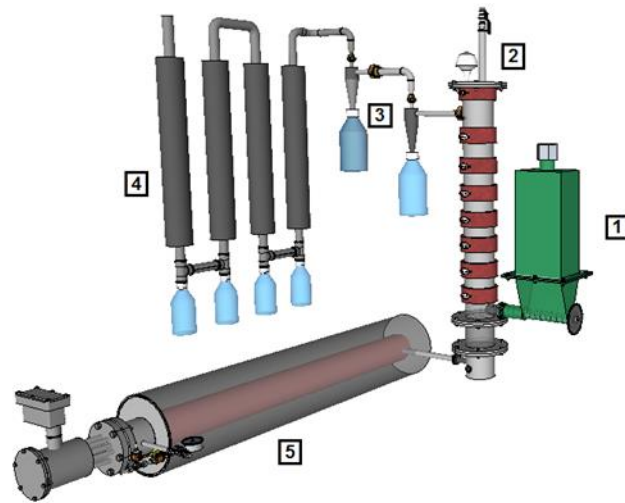


Figura 1 - Unidade pirólise rápida piloto (Jambeiro et al., 2018)

Bridgewater (2012) subdividiu a corrente gasosa proveniente da pirólise em aerossóis, vapores condensáveis e não condensáveis. Os vapores condensáveis podem ser transformados em líquido em um sistema de rápido resfriamento enquanto os aerossóis podem ser recuperados através da coalescência das microgotas. Diversos esquemas experimentais são encontrados na literatura e relatam a recuperação de bio-óleo de forma satisfatória através de, principalmente, operações em trocadores de calor e/ou precipitadores eletrostáticos (NHUCHHEN et al., 2018; AHMED et al., 2018; ALVAREZ et al., 2018; SOTOUDEHNIKARANI et al., 2019; CHANDRAN et al., 2020; PARK et al., 2019). Louwes et al. (2017) e Yan et al. (2018) relataram a utilização de equipamentos como, por exemplo, centrífuga e ciclone para essa finalidade. Entretanto, esses equipamentos não se mostraram mais eficientes do que o precipitador eletrostático que, apesar disso, necessita de uma fonte de alta tensão (por volta de 440 V AC) para operar (BRIDGWATER, 2012; QURESHI et al., 2018). Porém, existem bio-óleos que têm elevada taxa de incrustação, o que torna sua coleta difícil por métodos tradicionais. Este é o caso do bio-óleo do resíduo de sisal estudado por Pereira e Pires (2018), que possui uma das maiores viscosidades encontrada na literatura (353 –2699 mPa.s) e ponto de fluidez de 55 °C. Jambeiro et al. (2018) atribuíram essa alta viscosidade à abundância da lignina no resíduo de sisal, que deu a característica de óleo pesado a este produto.

Avaliações preliminares com recuperadores eletrostáticos, utilizados no mesmo sistema experimental de Jambeiro et al. (2018), também foram reportadas como ineficazes devido à rápida saturação do equipamento. Outros experimentos preliminares mostraram que o bio-óleo líquido era obtido preferencialmente em superfícies que oferecessem resistência ao escoamento dos gases e aerossóis, como nas curvas e conexões dos tubos e nas entradas e saídas dos equipamentos (Figura 2). Dessa forma, se faz necessário a exploração de métodos não convencionais para a recuperação de bio-óleos pesados como, por exemplo, o leito fixo.



Figura 2 - Acúmulo de bio-óleo do resíduo do sisal em conexões e tubulações (testes prliminares)

Tecnologias envolvendo leitos fixos são amplamente utilizados em diversas áreas da indústria química como esquemas de tratamento de efluentes (GENETHLIOU et al., 2020; ENAIME et al., 2020), armazenadores de calor solar (ESENCE et al., 2019) e produção de combustíveis (CHEW et al., 2020; DOU et al., 2017). Porém, a partir dos trabalhos científicos publicados até o momento, nenhum estudo com leito fixo foi desenvolvido para a recuperação de bio-óleo em plantas de pirólise, mesmo que os mecanismos de coalescência em leitos fixos tenham sido amplamente descritos na literatura (SPIELMAN e GOREN, 1970; TERRAZAS-VELARDE et al., 2009; VARMA et al., 1997; XIE et al., 2019).

1.1 OBJETIVO

Essa pesquisa tem como objetivo avaliar um novo processo de recuperação de bio-óleo de alta viscosidade, baseado em uma série de leitos fixos, com água ou esferas de vidro, acoplados a trocadores de calor casco e tubo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Avaliar estatisticamente os rendimentos do bio-óleo em um sistema de coleta com leito de esferas;
- ii) Avaliar quimicamente o bio-óleo produzido no sistema de coleta em leito de esferas;
- iii) Avaliação quimicamente o bio-óleo e a fase aquosa produzidas no sistema de leito de coluna d'água;
- iv) Comparar físico-quimicamente os sistemas de recuperação com leitos de esfera e com coluna d'água;

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Diferentes tipos de biomassa são extensamente abordados na literatura com o objetivo de avançar tecnologicamente, principalmente no campo da energia, já que são considerados promissores como fontes alternativas e ambientalmente amigáveis. A biomassa pode ter origem em florestas naturais em regeneração, plantações florestais, cultivo de culturas anuais, produção de algas ou nos resíduos provenientes de qualquer uma dessas fontes. Além disso, é possível obtê-la por meio de processos industriais, resíduos municipais ou operações de desmatamento (NUNES et al., 2020).

No que tange as biomassas lignocelulósicas, ou seja, aquelas provenientes de espécies vegetais, elas possuem composições que são dependentes de sua origem geográfica e parte física da planta (por exemplo: caule, folhas e raíz). A composição química dos vegetais pode ser dividida em polissacarídeos, lignina, extrativos e constituintes inorgânicos, sendo que os polissacarídeos são representados pela celulose, hemicelulose, pectina e amido. Os polímeros, como a celulose, hemicelulose e lignina, ganham destaque nesse tipo de biomassa por serem os três principais componentes de um vegetal (OGEDA; PETRI, 2010). A Tabela 1 exibe a composição de algumas amostras de biomassa lignocelulósicas em termos de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas.

Tabela 1 - Composição em % mássica de diferentes tipos de biomassa

Amostra	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	Referência
Bambu	45,8	23,9	14,5	-	WANG et al., 2021
Fibra de coco (mesocarpo)	47,7	25,9	17,8	0,8	RAVEENDRAN et al., 1995
Casca de coco (endocarpo)	36,3	25,1	28,7	0,7	RAVEENDRAN et al., 1995
Palha de arroz	33,9	25,6	10,2	11,8	GHAFFAR e FAN, 2013
Fibras do pseudocaule de bananeira	50,77	16,52	11,89	6,26	PAPPU et al., 2015
Resíduo de Sisal	12,26	1,13	20,87	16,28	PEREIRA e PIRES, 2017

Apesar das diferenças significativas dos teores dos principais elementos constituintes do vegetal de modo geral, os mais abundantes são a celulose e a hemicelulose, seguidas da lignina e cinzas, que possuem os mesmos percentuais (Figura 3). Porém, existem exceções a esta regra como, por exemplo, o resíduo de sisal, que tem a lignina como espécie de maior teor.

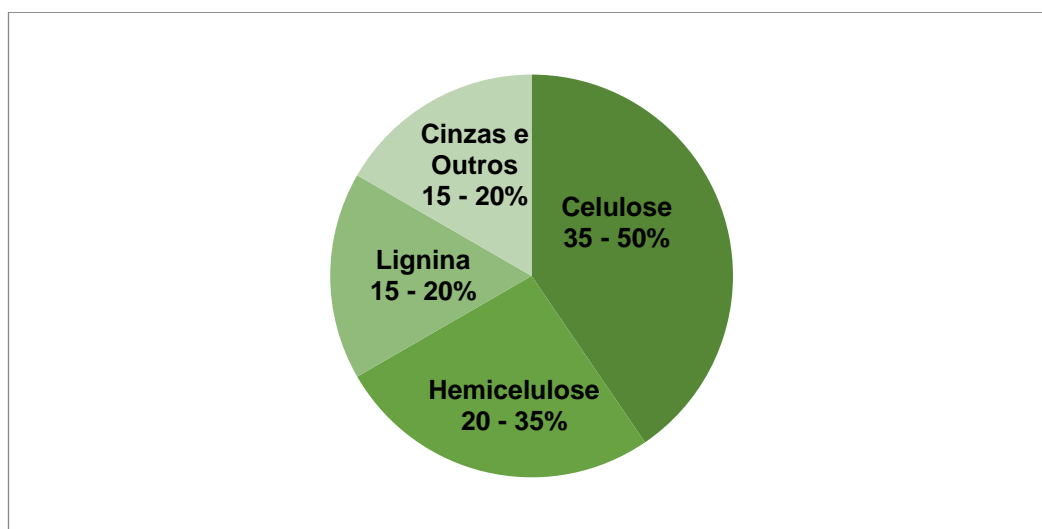


Figura 3 - Composição geral de biomassas lignocelulósicas

Fonte: Adaptado de Mood et al. (2013)

Essas cadeias poliméricas em geral se apresentam juntas na forma de fibras como exibido na Figura 4 (Da SILVA, et al., 2009).

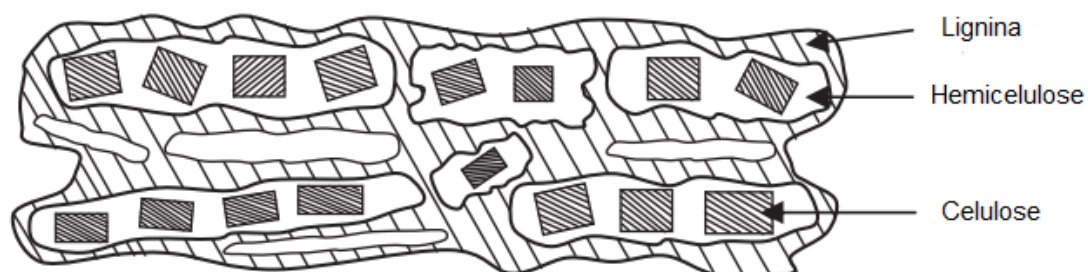


Figura 4 - Organização estrutural dos principais componentes na parede celular de fibra vegetal

Fonte: Adaptado de Kabir et al. (2012)

2.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Para a determinação das especificidades cinéticas e características estruturais de biomassas, é necessário a realização de análises físico-químicas. Os métodos mais convencionais de caracterização de amostras dessa natureza são: Análise térmica, análise imediata e análise elementar.

2.2.1 Análise térmica

Uma das técnicas mais estudadas para a avaliação do perfil de decomposição da biomassa lignocelulósica, e de grande importância para o planejamento de processos pirolíticos, é a termogravimetria (TGA). Essa análise corresponde a medidas de variação de massa com um aumento de temperatura. As informações obtidas através do TGA permitem uma análise do material através da determinação da cinética de degradação térmica (DHYANI; BHASKAR, 2018).

Além do TGA, outra ferramenta muito comum para avaliação da cinética da degradação térmica de biomassa é a DTG (Análise termogravimétrica diferencial), que representa o negativo da primeira derivada da curva do TGA como verificado na Equação (1) (CARRIER et al., 2011).

$$DTG = -d(m_o/m)/dt \quad (1)$$

O processo de degradação térmica da biomassa em atmosfera inerte (com presença do gás nitrogênio) pode ser dividido em três principais etapas: (I) Remoção de umidade e compostos voláteis leves a temperaturas menores que 120 °C; (II) Degradação da hemicelulose numa faixa de 220 – 315 °C e da (III) celulose à temperaturas entre 315 – 400 °C; (IV) Decomposição lentamente gradativa da lignina de temperatura ambiente até cerca de 900 °C (YANG et al., 2007; EL-SAYED; MOSTAFA, 2014). A Figura 5 mostra curva de pirólise em TGA e DTG da degradação de celulose, hemicelulose e lignina.

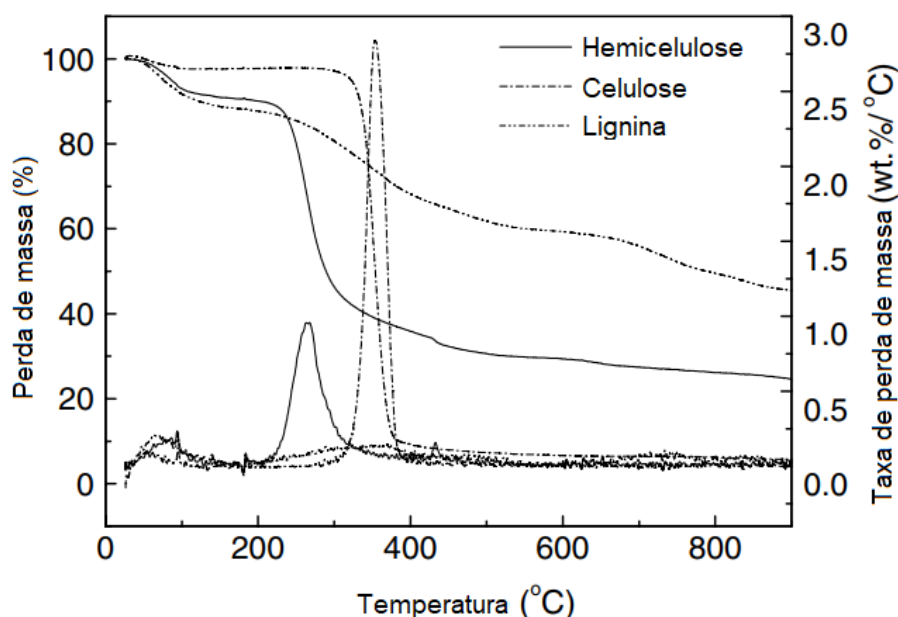


Figura 5 - Curvas de TGA e DTG para Hemicelulose, Lignina e Celulose

Fonte: Adaptado de Yang et al. (2007)

2.2.2 Análise imediata

A análise imediata é realizada para determinação de quatro frações essenciais da biomassa lignocelulósica, que correspondem a: (I) Umidade, (II) matéria volátil, com exceção de água, que são liberados da biomassa em altas temperaturas com ausência de oxigênio, (III) carbono fixo (matéria não-volátil) e (IV) cinzas (DHYANI; BHASKAR, 2018).

2.2.3 Análise elementar

Com relação a análise elementar, o interesse é a determinação da fração mássica correspondente aos elementos químicos presentes na biomassa, principalmente carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre (BALOGUN et al., 2019). A Tabela 2 exhibe dados de análises imediata e elementar de algumas biomassas lignocelulósicas.

Tabela 2 - Valores obtidos com análises imediata e elementar de alguns tipos de biomassa (base em % de matéria seca)

Biomassa	Análise imediata (%)			Análise elementar (%)				Referência
	MV ^a	CF ^b	Cinza	C	H	N	O	
Bagaço de cana de açúcar	81,50	13,30	5,20	43,79	5,96	1,69	43,36	Munir et al. (2009)
Endocarpo do Buriti	85,00	10,34	4,66	53,30	7,80	1,10	36,12	Guimarães et al. (2020)
Palha de carnaúba	64,97	14,17	9,23	44,43	5,34	2,25	46,17	Bizerra et al. (2023)
Casca de amendoim	67,68	4,50	15,86	41,38	5,75	2,30	50,57	Wang et al. (2021)
Semente de Açaí	79,93	18,68	1,39	46,04	6,77	7,99	38,38	Itai et al. (2014)

a - Material volátil, b - Carbono fixo.

2.3 AGAVE SISALANA

2.3.1 Informações gerais

A Agave sisalana (Figura 6), mais conhecido como sisal é uma planta pertencente à família Agavaceae, originária do México que, atualmente, se apresenta em diversas regiões semiáridas no mundo. O cultivo da mesma está principalmente

^a MV = Matéria Volátil

^b CF = Carbono Fixo

voltado à extração de fibras servindo de matéria prima para confecção de cordas, cestos e artesanato (NASCIMENTO et al., 2016).

O Brasil é, atualmente, o maior produtor de sisal em que, segundo dados estatísticos da *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAOSTAT), no ano de 2021 produziu cerca de 98.000 toneladas. Uma quantidade significativamente inferior ao encontrado nos anos 70, chegando a cerca de 300.000 toneladas (FAO, 2023) indicando um declínio dessa *commodity* ao longo das décadas ocasionado por fatores como: redução da competitividade no mercado mundial, baixos preços, falta de modernização laboral e inviabilidade financeira da prática de tratamentos culturais (LEITE, 2022; ALVES, 2017; DA SILVA, 2008).



Figura 6 - Planta de Sisal

Fonte: Debnath et al., 2010

Apesar desse declínio, o sisal ainda faz parte fundamental da economia de algumas regiões no Brasil, mais especificamente no estado da Bahia, que historicamente foi o pioneiro desse tipo de exploração sendo responsável por cerca de 90% da produção nacional de sisal (ALVES et al., 2017; CARVALHO; DIAS, 2012).

Atualmente, a região chamada “Região sisaleira” ou “Território do Sisal” na Bahia é constituído de 20 municípios habitados por cerca de 570.717 pessoas com uma densidade populacional de 28,3 habitantes/km² (Embrapa, 2021).

Historicamente, a região do sisal, apesar de ser importantíssima para a exploração dessa *commodity*, apresenta baixos índices de desenvolvimento humano municipal (IDH entre 0,5 à 0,6) que apontam elevada vulnerabilidade socioeconômica. Isso está associado a uma falta de investimentos e pouco incentivo empreendedor, tornando a situação ainda mais crítica.

2.3.2 O sisal como matéria-prima para obtenção de fibras

Cada folha da planta de Sisal produz cerca de 700 – 1400 fibras de 50 – 100 cm de comprimento tornando-se uma importante matéria prima para demandas de mercado mundial de fibras. Porém, em relação ao processo produtivo de extração propriamente dito, ele ainda é realizado em campo através de um maquinário primitivo chamado de “periquita” (SATYANARAYANA et al., 2007) (Figura 7). A precariedade das condições de trabalho somado a esse pouco desenvolvimento tecnológico do processo produtivo e a vulnerabilidade social da mão de obra, expõe os trabalhadores à altos riscos de lesões graves e problemas diversos de saúde ligados à ergonomia. Assim, aumentar o valor agregado do produto e subprodutos do processo é um desafio que, se realizado, consegue estimular financeiramente o setor e, conseqüentemente, desenvolver o ambiente de trabalho e evoluir tecnologicamente o processo produtivo.



Figura 7 - Máquina desfibrando folhas de sisal

Fonte: DA SILVA et al., 2008.

2.3.3 O resíduo do sisal

Apesar de produzir uma quantidade relativamente grande de fibras, cerca de 96% em peso da folha de sisal acaba se tornando resíduo em que, dessa parcela, 81% corresponde a resíduos líquidos e 19% a sólidos (DAMASCENO et al., 2015).

2.4 PIRÓLISE

Os processos de transformação de biomassa e resíduos em produtos de maior densidade energética podem ocorrer através de diversas formas, entre elas, via métodos térmicos, biológicos, mecânicos ou físicos (BRIDGWATER, 2012). Os tipos mais comumente estudados de conversão de biomassa são os processos termoquímicos de gaseificação e pirólise (DHAYANI; BHASKAR, 2018).

Segundo Dhyani e Bhaskar (2018), a pirólise é um termo atribuído a um tipo de reação endotérmica de despolimerização de matéria orgânica na ausência de oxigênio. Através da pirólise, é possível obter produtos com alto teor energético, o que

se mostra como um meio eficaz de transformar a biomassa em biocombustíveis. Durante esse processo, no entanto, a degradação dos principais componentes da biomassa não ocorre de maneira uniforme, sendo a taxa e a extensão dessa degradação dependentes das condições do próprio processo (WANG et al., 2020).

O bio-óleo produzido nesse tipo de reação é uma complexa mistura de compostos orgânicos, alguns dos quais têm alto valor agregado. Em sua composição, é encontrado, predominantemente, cerca de 80% de compostos polares e aproximadamente 20% de água (AMENAGHAWON al., 2021). Esse líquido contém diversos compostos e grupos funcionais distintos, como compostos fenólicos, ácidos carboxílicos, álcoois, hidroxicetonas, ésteres, hidroxialdeídos, açúcares / anidro açúcares, compostos oligoméricos provenientes da lignina, e derivados de anéis de furano/pirano (HU e GHOLIZADEH, 2020).

Existem três principais tipos de pirólise, as quais são classificadas segundo as condições operacionais do processo. Essas são: pirólises lenta, intermediária e rápida.

2.4.1 Pirólise lenta

A pirólise lenta é conduzida ao longo de um período de tempo consideravelmente longo, podendo chegar a vários dias. Geralmente, é realizada em temperaturas relativamente baixas, não excedendo 500 °C, e com taxas de aquecimento lentas, variando de 0,1 a 2 °C por segundo (FAHMY et al., 2020). Assim, a pirólise lenta opera em um período de tempo o suficiente para permitir reações de repolimerização maximizando produtos sólidos, dessa forma, se apresenta como um método focado na produção carvão e não de bio-óleo (KAN; STREZOV; EVANS, 2016). Um exemplo de sistema moderno focado na produção de carvão via pirólise lenta é a planta operada pela Pacific Pyrolysis Pty Ltd, como mostrado na Figura 8 (DOWNIE, et al. 2012):



Figura 8 - Planta operada via pirólise lenta pela Pacific Pyrolysis PtyLtd em Somersby, Austrália.

Fonte: DOWNIE, et al. 2012.

2.4.2 Pirólise intermediária

Uma pirólise intermediária ocorre em condições operacionais entre a pirólise rápida e lenta, caracterizada por temperaturas moderadas até 500 °C, tempo de residência da alimentação entre 0,5 – 25 minutos e 2 – 4s para residência dos vapores no sistema reacional (KEBELMANN et al., 2013). Um reator de pirólise intermediária (Figura 9) foi desenvolvido pelo Instituto Europeu de Pesquisa em Bioenergia (EBRI) na Universidade de Aston, este equipamento opera na faixa de temperatura de 400 a 500 °C, sendo impulsionado pela energia térmica obtida a partir do carvão produzido (DHAYANI; BHASKAR, 2018)



Figura 9 - Reator de pirólise intermediária.

Fonte: HORNUNG, et al. 2011.

2.4.3 Pirólise rápida

A pirólise rápida é uma tecnologia amplamente estudada que vem ganhando espaço devido ao crescente interesse na busca da produção de combustíveis líquidos alternativos provenientes da biomassa lignocelulósica. O processo tem como objetivo a maior formação de bio-óleo com um menor tempo de residência minimizando o craqueamento de moléculas orgânicas maiores e, conseqüentemente, evitando a formação de quantidades maiores de gases não-condensáveis (DHAYANI; BHASKAR, 2018).

Segundo Bridgwater (2012), as principais características da pirólise rápida são:

- i) Temperaturas de aquecimento e taxas de transferência de calor altas;
- ii) Controle da temperatura em torno de 500 °C maximizando o rendimento de bio-óleo;
- iii) Tempo de residência das espécies químicas no reator menor do que dois segundos, evitando a ocorrência de reações secundárias;
- iv) Remoção rápida de carvão, a fim de minimizar o craqueamento de compostos do vapor;
- v) Rápido resfriamento dos vapores de pirólise;

A Figura 10 mostra os rendimentos de compostos orgânicos, água, carvão e gás de processos térmicos pertinentes a transformação de biomassa.

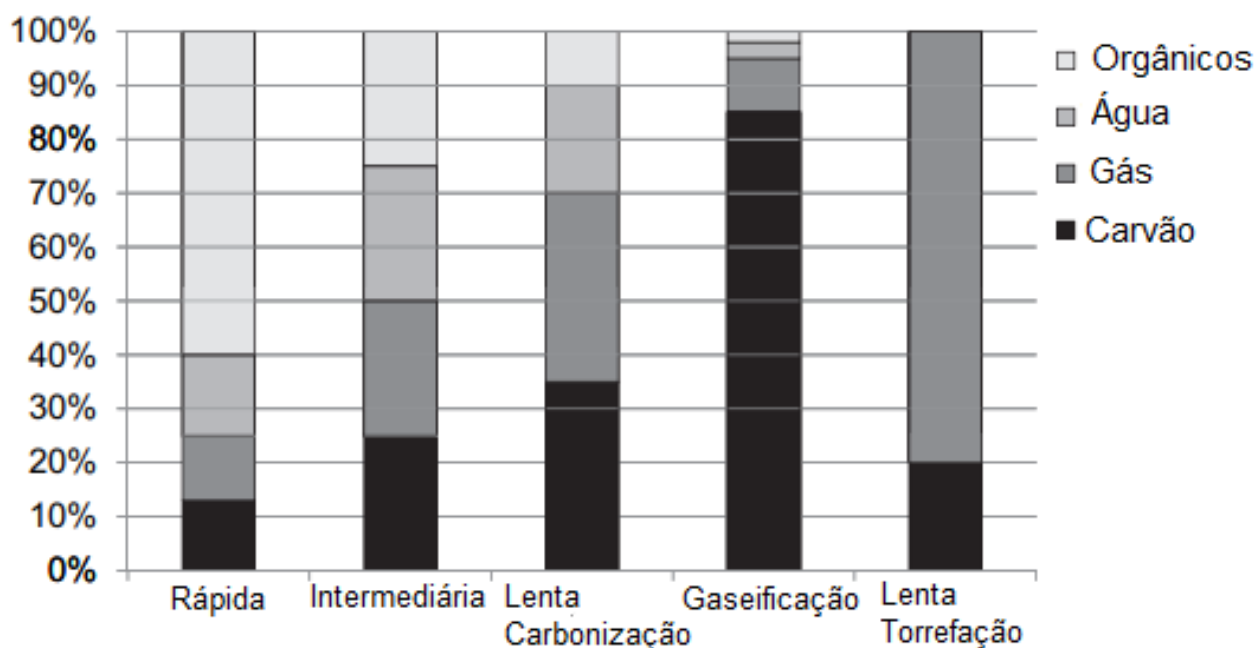


Figura 10 - Espéctro de produtos na pirólise

Fonte: Adaptado de Bridgwater (2012)

Em geral, estudos mostram uma diferença significativa na proporção das frações em função do tipo de reação pirolítica realizada. Por exemplo, enquanto a gaseificação produz uma quantidade maior de carvão, é observado em estudos de pirólise rápida a maior produção de orgânicos e, simultaneamente, a menor produção de carvão dentre esses tipos de reação. Portanto, objetivando uma produção de bio-óleo, por exemplo, a pirólise rápida é a reação mais indicada.

2.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO

Conforme observado por Pinheiro Pires et al. (2019), o bio-óleo de pirólise é rico em uma variedade de compostos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, álcoois, ésteres, anidro açúcares, compostos furânicos, fenólicos, aldeídos e cetonas, abrangendo uma ampla gama de pesos moleculares e funcionalidades. Jambeiro et al. (2018) apresentou espectros do FTIR (Figura 11) do resíduo sólido do sisal e do seu bio-óleo produzido por meio da pirólise rápida.

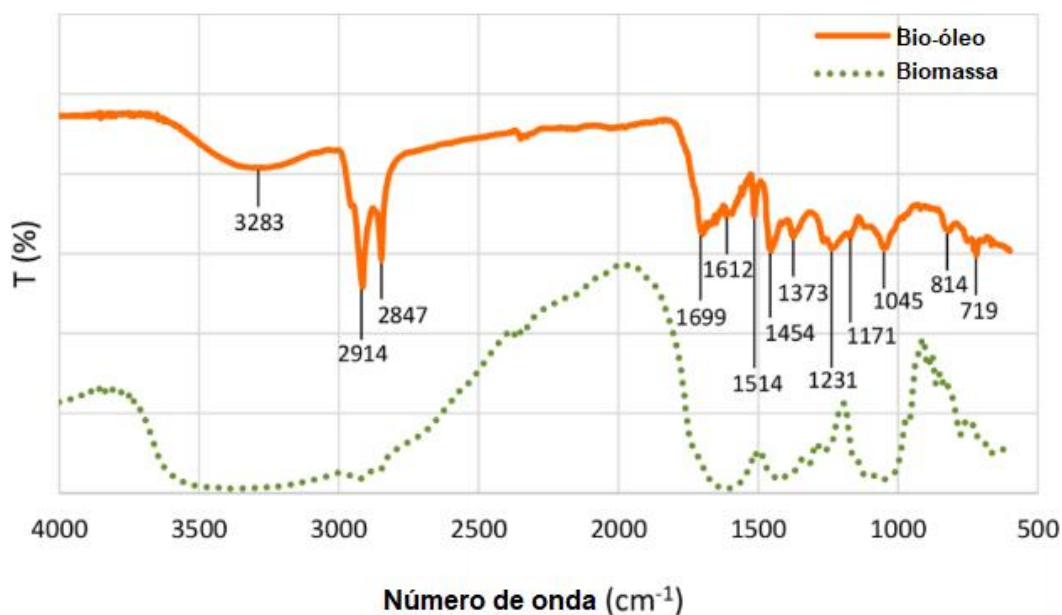


Figura 11 - Espectros de FTIR da biomassa e bio-óleo do resíduo sólido do sisal

As bandas observadas foram atribuídas aos grupos funcionais e tipos de vibração expostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Grupos funcionais e tipos de vibrações encontradas em amostras de bio-óleo do resíduo de sisal

Intervalo de número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Tipo de vibração
3600 – 3200	Água, fenóis, ácidos carboxílicos, impurezas na água, alcoóis	Alongamento O–H
3000 – 2800	Alcanos	Alongamento C–H
1750 – 1650	Cetonas, ésteres, grupos aldeídos	Alongamento C=O
1600 – 1450	Alcenos, aromáticos	Alongamento C=C
1300 – 950	Alcoóis, fenóis, ésteres e éteres	Alongamento C–O
900 – 690	Grupamento mono e policíclicos aromáticos substituintes	Dobramento O–H

Fonte: Jambeiro et al., 2018.

As principais bandas do espectro da amostra de bio-óleo de sisal foram observadas em seis intervalos de número de onda que podem ser atribuídos a uma série de grupos funcionais que incluem alcanos, ésteres, alcenos, fenóis, álcoois e aromáticos. Isso significa uma grande diversidade de espécies orgânicas que compõem o bio-óleo dessa biomassa.

2.5 PROPRIEDADES DO BIO-ÓLEO DE SISAL

Existem poucos trabalhos acadêmicos publicados que mostram as características físicas e químicas do bio-óleo extraído pelo resíduo de sisal. Jambeiro et al. (2018) realizou determinações acerca desse produto que, dentre as propriedades avaliadas, a alta viscosidade, típicas de bio-óleos pesados, se destaca. Segundo Pereira e Pires (2017) essa característica reológica é determinante para o estabelecimento de condições operacionais e projetos estruturais da planta pirólise, com o objetivo de evitar problemas em dispositivos de bombeamento devido à perda de carga e às incrustações nas paredes dos equipamentos. Na Tabela 4, é exibida as caracterizações físico-químicas desse tipo de bio-óleo, em comparação com bio-óleos provenientes de outras biomassas.

Tabela 4 - Características do bio-óleo do resíduo de sisal em comparação a bio-óleos de outras fontes de biomassa

Características	Resíduo de sisal	Eucalipto	Pó de serra de pinho
Densidade aparente (kg/m ³)	921,5	1229	1206
Valor calorífico bruto (kJ/kg)	35331	17000	16900
Ponto de fluidez (°C)	55	-42	-36
Análise imediata (% massa)			
Água	5,18	20,6	23,9
Cinzas	1,06	0,03	0,03
Análise elementar (% massa)			
C	72,7	42,3	40,6
H	9,6	7,5	7,6
O	15,3	50,1	51,7
N	2,4	0,1	<0,1
S	0,6	0,02	0,01
O/C	0,16	0,89	0,95

H/C

1,58

2,13

2,25

Fonte: Jambeiro et al. (2018)

As propriedades mais significativamente diferentes do bio-óleo do resíduo de sisal são o elevado ponto de fluidez (55 °C) e sua baixa proporção mássica de oxigênio (15,3 %). Além disso, seu valor calorífico bruto (35.331 kJ/kg) se mostrou maior do que diversos bio-óleos de diferentes biomassas como as de pó de arroz (16,5 MJ/kg) (CHANG, 2019), bambu-listrado (17,99 MJ/kg) (RUSCH et al., 2021) e casca de coco (16,70 MJ/ kg) (GHAFAR et al., 2020). Já com relação a % de água, os valores encontrados no bio-óleo de resíduo de sisal são menores do que a grande maioria dos bio-óleos estudados como os mostrados da Tabela 4. Sua relação de H/C encontrada (1,58) é similar a encontrada em petróleo, que varia de um valor um pouco maior que 1,0 para fração altamente aromática à 2,0 para fração altamente parafínica (KIM, 2016).

2.6 VARIÁVEIS OPERACIONAIS IMPORTANTES PARA A PIRÓLISE RÁPIDA

Os parâmetros operacionais dos sistemas reacionais de pirólise rápida podem alterar significativamente a composição do bio-óleo, bem como o rendimento das frações de carvão, líquido e gases não-condensáveis. Segundo Hoang et al. (2021), uma análise profunda das seguintes variáveis é de grande importância para a compreensão do processo de pirólise e de maneira geral, as principais variáveis são:

- Temperatura do processo
- Pressão de operação do reator
- Tempo de residência das fases sólidas e gasosas
- Taxa de aquecimento
- Propriedades iniciais da biomassa

A temperatura do processo está diretamente relacionada tanto à condição ótima de produtos líquidos (bio-óleo), sólidos (carvão) ou gasosos quanto à variedade de espécies químicas produzidas. Segundo Jambreiro et al. (2018), a correlação dos fatores de temperatura de reação e vazão de biomassa definem uma taxa de transferência de calor entre partículas do leito do reator e partículas de biomassa que determinam a eficiência de formação de voláteis primários. Assim, uma variação positiva ou negativa de temperatura, deixando fixa todas as outras variáveis, atua diretamente no rendimento de bio-óleo.

A pressão de operação também pode exercer influência na composição do produto final da pirólise. Qian et al. (2014) observou diferenças significativas de percentuais de oxigênio e poder calorífico superior do bio-óleo derivado de pó de arroz ao longo de pressões de operação de pirólise entre 0,1 e 5 MPa. Isso pôde ser explicado pela maior facilidade de desidratação e descarboxilação do bio-óleo a pressões superiores.

O tempo de residência dos gases no sistema reacional é uma variável importante no que se diz respeito ao rendimento de produtos líquidos ou gasosos. Segundo Bridgwater (2012) altas temperaturas ligadas a um longo período de residência aumenta a conversão de biomassa em gás, enquanto temperaturas moderadas com curtos tempo de residência são ótimos para a produção de bio-óleo.

As propriedades iniciais de biomassa como seu tamanho de partícula e composição em termos de celulose, hemicelulose e lignina, umidade e oxigênio determinam significativamente não só as propriedades físico-químicas do bio-óleo mas também as condições operacionais ótimas para produção do mesmo (ANSARI et al., 2019; MUTSENGERERE et al., 2019). Isso é evidente pela diversidade de estudos sobre pirólise rápida utilizando diferentes matérias-primas obtendo, com isso, uma grande variedade de produtos e pontos ótimos de rendimentos e configurações de plantas de produção.

Além de todos esses fatores mencionados, o planejamento do sistema reacional como a escolha do tipo de reator, dimensões dos equipamentos e número de etapas de separação gás-sólido e gás-aerossol também são determinantes para a qualidade e quantidade final de bio-óleo.

2.7 SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DE BIO-ÓLEO

Segundo Bridgwater (2012), os produtos da corrente gasosa da pirólise, após a retirada do carvão, é formada por gases condensáveis, gases não-condensáveis e aerossóis. Os gases condensáveis requerem um rápido resfriamento, a fim de evitar alterações das espécies por reações secundárias. Os aerossóis, por outro lado, requerem um sistema que promova aglomeração ou coalescência das micropartículas líquidas suspensas no meio gasoso. Os processos mais comuns de coleta de aerossóis em plantas de pirólise são baseados em recuperadores eletrostáticos e/ou trocadores de calor, como mostrados nas Figuras 12 e 13. Além disso, há registros de outros dispositivos menos convencionais como ciclone para separação de aerossóis como mostrado na planta piloto da Figura 13. Porém, pouco ou nenhum estudo foi desenvolvido para recuperar bio-óleo através de leitos fixos.

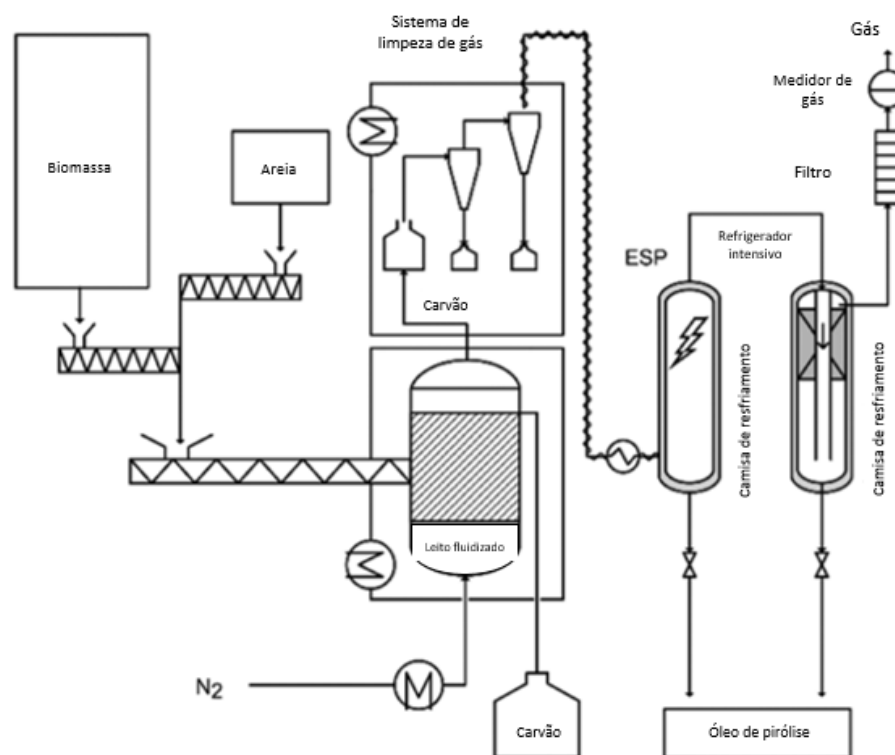


Figura 12 - Planta de pirólise com sistema de recuperação de precipitação eletrostática

Fonte: adaptada de TORR et al., 2020

A planta mostrada na Figura 12 mostra um processo de pirólise rápida esquematizado da seguinte maneira: introdução de biomassa no sistema por meio de

um alimentador; reação em leito fluidizado; separação de carvão via ciclone; recuperação de bio-óleo por meio de trocadores de calor arrefecidos com água; etapa posterior de captura de micropartículas de bio-óleo por meio de precipitadores eletrostáticos; saída de gases diretamente para análise em cromatografia gasosa.

A configuração mostrada na Figura 13 é de uma planta similar à apresentada na Figura 12 até o reator. A grande diferença está em seu processo de captura de bio-óleo por meio de um sistema de condensadores seguido de um ciclone separador de névoa. Dessa forma é possível coletar micropartículas de bio-óleo que ficaram na corrente gasosa, mesmo após a etapa de arrefecimento.

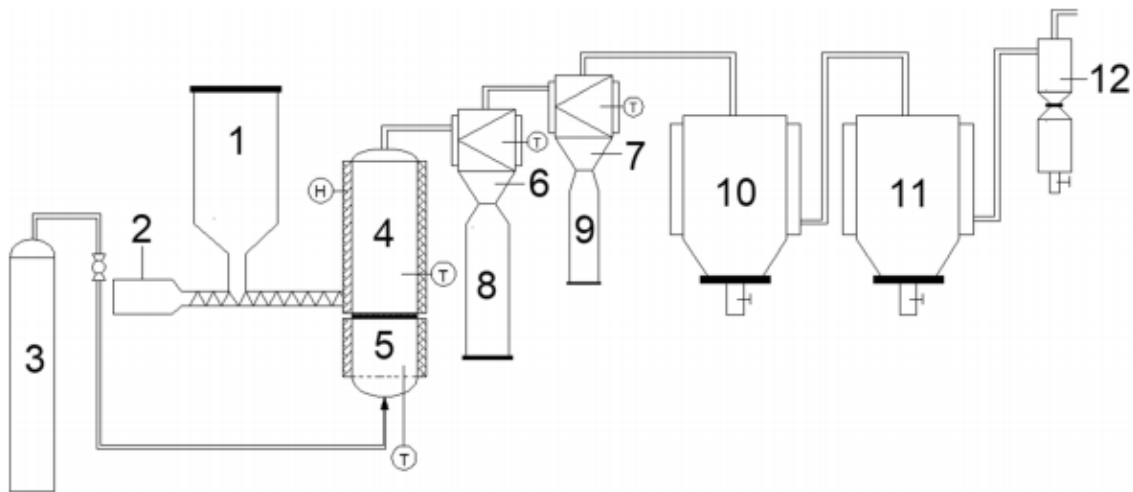


Figura 13 - Planta piloto com ciclones de separação de névoa: (1) Alimentador; (2) Sistema com rosca de alimentação; (3) cilindro de nitrogênio; (4) Reator de leito fluidizado; (5) pré aquecedor; (6, 7) ciclones de separação de carvão; (8, 9) vasos coletores; (10, 11) condensadores; (12) ciclone separador de névoa.

Fonte: Xia et al., 2020

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARO DA BIOMASSA

O resíduo do sisal (Figura 14) utilizado neste trabalho foi adquirido na região sisaleira da Bahia.



Figura 14 - Resíduo de sisal antes e após secagem à 100°C por 4 horas

Esse resíduo foi obtido a partir da raspagem mecânica da folha de sisal no processo de produção da fibra e a sua distribuição granulométrica foi a mesma descrita por Jambeiro et al. (2018). O armazenamento do resíduo ocorreu a uma temperatura abaixo de 0 °C em um freezer, para retardar os processos de degradação biológica da biomassa. Antes de alimentar a planta com a biomassa, ela foi seca em uma estufa a uma temperatura de aproximadamente 100 °C, por 4 horas. Em seguida, o material seco foi moído, a fim de evitar problemas no transporte do silo de armazenamento para o reator, obtendo-se um diâmetro médio de Sauter de 1,38 mm. A Figura 15 exibe a distribuição granulométrica após o processo de moagem da biomassa seca.

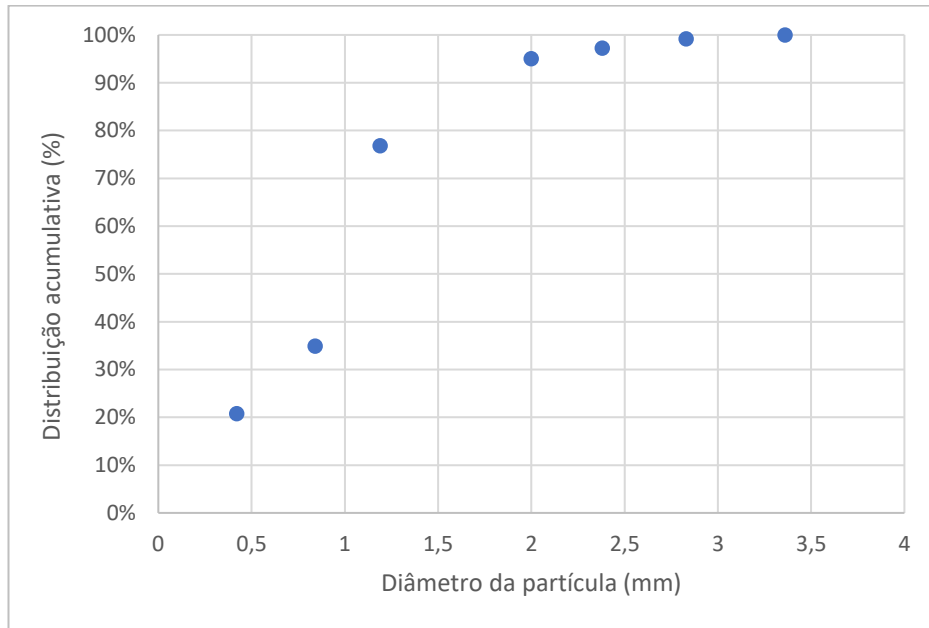


Figura 15 - Distribuição cumulativa da partícula de biomassa após moagem.

3.2 PROCESSO DE PIRÓLISE EM PLANTA PILOTO

3.2.1 Planta Piloto

A planta piloto de pirólise rápida é a mesma descrita por Jambeiro et al. (2018), com exceção da etapa de recuperação de bio-óleo, que é objeto de estudo dessa dissertação (Figura 16). A planta é composta por: (1) cilindro de nitrogênio; (2) silo de armazenamento da biomassa e rosca de injeção; (3) forno de aquecimento do gás fluidizante (Anluz); (4) reator de leito fluidizado constituído em aço inoxidável e termicamente isolado, com 110 cm de altura, 10 cm de diâmetro interno e envolto por três resistências de 1300 W; (5) dois ciclones em série, de aço inoxidável recobertos por isolante térmico e acoplados a coletores de vidro para a retenção de carvão e (6) sistema de recuperação de bio-óleo, com quatro trocadores de calor casco e tubo, intercalados, dois a dois, com cinco vasos coletores.

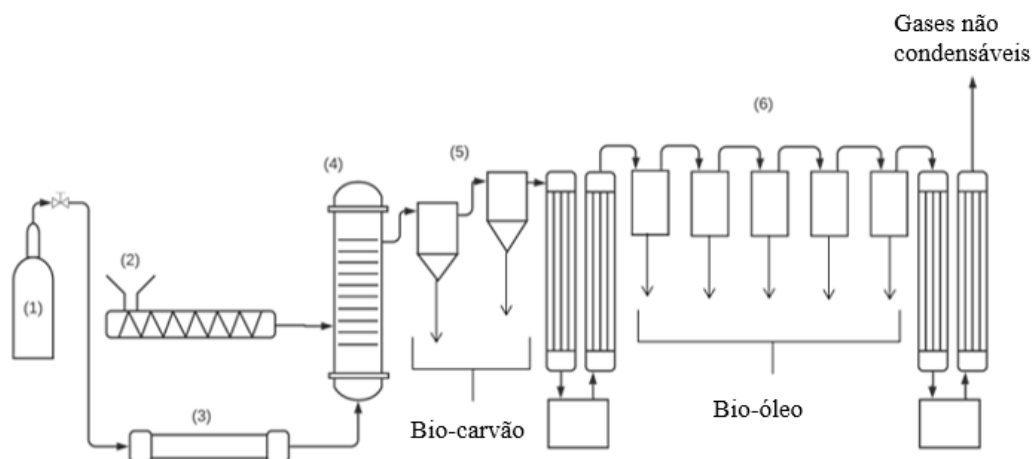


Figura 16 - Esquema da planta piloto de pirólise. (1) Cilindro de N₂; (2) Silo/Rosca de injeção; (3) Forno; (4) Reator de leito fluidizado; (5) Ciclones; (6) Sistema de recuperação de bio-óleo.

3.2.2 Sistema de recuperação do bio-óleo

O sistema de recuperação de bio-óleo proposto neste trabalho pode ser visto com mais detalhes na Figura 17.

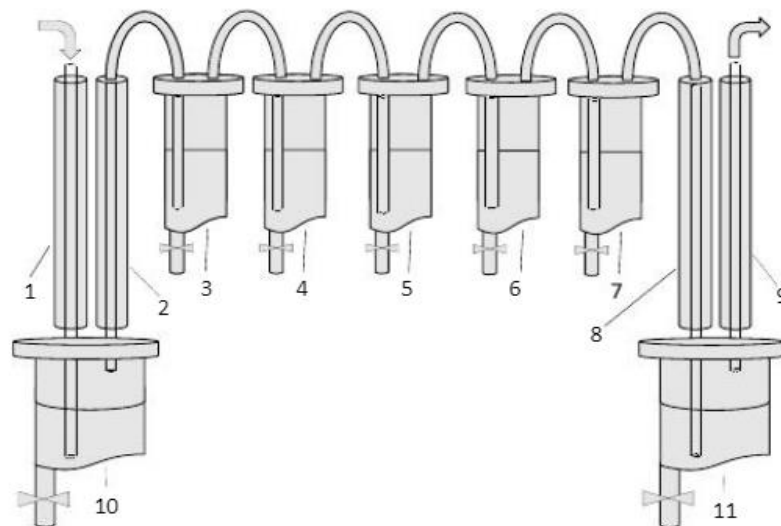


Figura 17 - Sistema de recuperação de bio-óleo: trocadores de calor casco e tubo (1, 2, 8, 9); vasos com leitos fixos (3, 4, 5, 6, 7); Dispositivos para a junção dos trocadores de calor (10,11)

Esse sistema pode ser usado para qualquer tipo de bio-óleo, principalmente aqueles que possuem viscosidades elevada e que não escoam facilmente em temperaturas próximas à ambiente. Ele possui a função natural de condensar os gases da pirólise, além de ser uma barreira que facilitará a coalescência das micropartículas líquidas do aerossol. O sistema de recuperação é formado por dois pares de trocadores de calor tipo casco e tubo (trocadores 1 e 2; 8 e 9) com comprimentos de 90 cm e diâmetros de 2,54 cm e 5,08 cm para o tubo interno e externo, respectivamente. A água é o fluido de resfriamento que escoam pelo casco a 9 °C. Além disso, o sistema possui cinco vasos construídos em aço inoxidável e dispostos em série (vasos 3, 4, 5, 6 e 7), que foram recheados com esferas de vidro de 2,0 cm de diâmetro, formando cinco leitos fixos (Figura 18) ou que continham colunas d'água de 15 cm de altura. Esses vasos são cilíndricos e geometricamente idênticos, com 40 cm de altura e 8 cm de diâmetro interno. Os trocadores de calor e os vasos foram conectados de maneira que não houvesse conexões e curvas acentuadas, tendo em vista a minimização de incrustações de bio-óleo nas partes internas do sistema de coleta. Os fundos dos vasos são angulares e estão conectados ao meio externo por válvulas esfera de ¾ in, por onde escoam o bio-óleo durante a coleta.

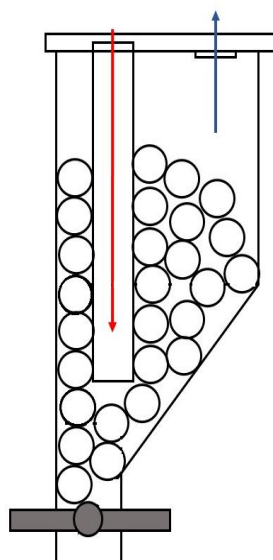


Figura 18 – Vaso de recuperação de leito fixo

3.2.3 Procedimento experimental

A biomassa do resíduo de sisal seca e triturada foi colocada no silo e fechado hermeticamente. Após isso, as resistências do forno e do reator foram ligadas e a válvula de ar foi totalmente aberta para promover a fluidização do leito de areia no reator. Neste mesmo instante, o sistema de resfriamento dos trocadores foi ligado. Um sistema de coleta de dados foi utilizado para registrar a temperatura, vazão de gás fluidizador e pressão do reator durante a operação da unidade. Quando a temperatura de reação foi atingida, a injeção de ar foi trocada pela de nitrogênio a uma vazão previamente determinada, de forma a garantir uma atmosfera inerte do meio reacional. Todas as reações foram realizadas com uma hora de duração. Durante a reação, os gases pirolíticos saem do reator juntamente com as partículas de carvão. O carvão é coletado em dois ciclones em série e o gás segue para o sistema de coleta de bio-óleo. Os gases condensáveis e aerossóis ficam retidos no sistema de coleta durante a reação e os gases não condensáveis saem da unidade de pirólise para serem descartados.

Após o término da reação, o carvão foi coletado, pesado e armazenado em sacos plásticos. O bio-óleo do resíduo do sisal retido nos leitos foram coletados, seguindo um uma operação específica de acordo com o tipo do leito, se de esferas ou de água. Nos leitos de esfera, o bio-óleo retido no leito foi coletado por escoamento (com a abertura da válvula) após os vasos terem sido aquecidos com uma resistência elétrica à uma temperatura ligeiramente acima do seu ponto de fluidez (60 °C). Nos leitos de coluna de água, o bio-óleo ficou retido na água, como partículas aglomeradas dispersas, que foram retirados dos vasos juntamente com a água após a abertura das válvulas. Enquanto a coleta do bio-óleo por leito de esfera produziu o fluido em apenas uma fase (Figura 19a), a coleta por coluna d'água gerou dois tipos de fluidos, um aquoso e outro oleoso (Figura 19b). Dessa forma, os vasos com leito fixo são nomeados de vasos de recuperação.

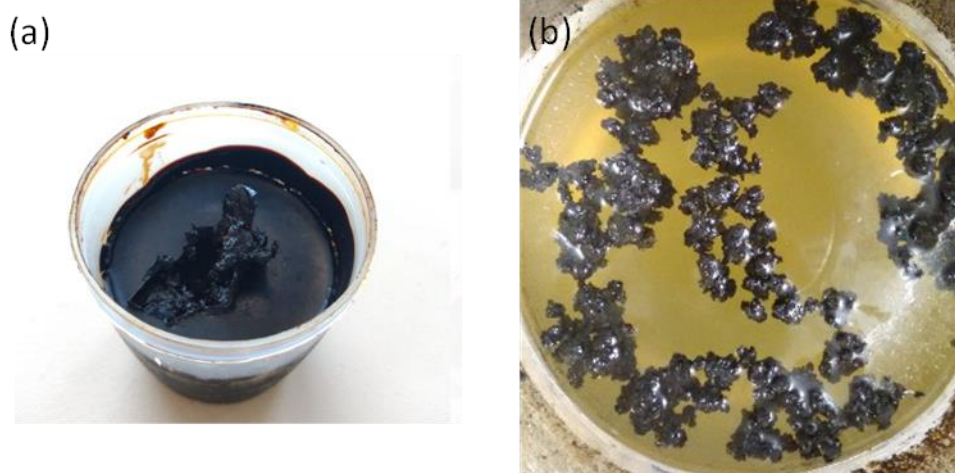


Figura 19 – (a) Bio-óleo do resíduo de sisal coletado a partir de um leito de esferas de vidro. (b) Bio-óleo do resíduo de sisal coletado a partir de uma coluna d'água.

3.3 PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS

Os rendimentos do bio-óleo, carvão e gases não condensáveis na pirólise do resíduo de sisal foram determinados com o objetivo de se avaliar o novo sistema de coleta em leito fixo. Neste estudo, foram avaliados os efeitos da temperatura de reação e vazão de alimentação da biomassa nos rendimentos dos produtos da pirólise. Os testes utilizados para este fim foram baseados na metodologia de planejamento composto central, com 22 testes referentes ao planejamento completo, 4 testes referentes aos pontos estrela e três testes referentes às repetições nos pontos centrais (MÄKELÄ, 2017).

A repetição de pontos centrais em detrimento da repetição em todos os ensaios permitiu uma redução no número total de reações, enquanto os pontos axiais possibilitaram conduzir efeitos de curvatura de ordens superiores. Os valores das variáveis independentes usadas neste trabalho e seus valores codificados são mostrados na Tabela 5. Os testes criados a partir das combinações das variáveis independentes encontram-se na Tabela 6, juntamente com os rendimentos de bio-óleo.

Tabela 5 - Variáveis e níveis adotados no planejamento fatorial

Variável	Nível				
	$-\sqrt{2}$	-1	0	+1	$+\sqrt{2}$
Temperatura de reação (°C)	429	450	500	550	571
Alimentação de biomassa (kg/h)	0,415	0,611	1,083	1,556	1,752

Tabela 6 - Parâmetros operacionais e rendimentos dos experimentos realizados

Experimentos	Temperatura de reação (°C)	Vazão de Biomassa (kg/h)	Rendimento de bio-óleo (%)
1	450(-1)	0,611(-1)	10,22
2	550(+1)	0,611(-1)	5,53
3	450(-1)	1,556(+1)	5,59
4	550(+1)	1,556(+1)	15,08
5	429(-1.41)	1,083(0)	11,70
6	500(0)	0,415(-1,41)	5,92
7	571(+1.41)	1,083(0)	9,64
8	500(0)	1,752(+1,41)	4,98
9	500(0)	1,083(0)	11,31
10	500(0)	1,083(0)	8,41
11	500(0)	1,083(0)	9,41

Os efeitos da vazão de nitrogênio no rendimento dos produtos da pirólise já foram estudados por Jambeiro (2018) e foram considerados não significativos estatisticamente, portanto, esta variável foi considerada constante (8 Nm³/h).

Devido à complexidade da relação entre o rendimento de bio-óleo e os parâmetros operacionais, foi realizada uma abordagem através da Metodologia de Superfície de Resposta (RSM). Esse método consiste em um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas usada para planejar experimentos com o objetivo de

otimizar uma resposta que é influenciada por várias variáveis independentes. (CHELLADURAI et al., 2021). O modelo polinomial encontrado é representado graficamente mostrando a influência dos fatores e suas interações na variável resposta. Com a Análise de Variância (ANOVA), é possível a determinação estatística da contribuição de cada um dos fatores principais por meio da significância dos mesmos. A ANOVA, por sua vez, é uma técnica estatística empregada para avaliar a variabilidade de uma resposta (Y) em relação a várias variáveis explicativas (X_1, X_2, \dots, X_n). Tanto em um modelo de regressão linear multivariada convencional quanto em uma análise de variância padrão, a ANOVA é utilizada para entender como a variabilidade na variável de resposta é atribuída às diversas variáveis explicativas (CAMPBELL e LAKENS, 2021). A significância dos parâmetros experimentais do modelo resultante da RSM é representada pelo p-valor, que indica a probabilidade de ocorrência de um determinado erro. Visto que a operação da pirólise rápida em escala piloto, associado ao processo de coleta de bio-óleo de alta viscosidade, são fontes de inúmeros erros e relações complexas de variáveis e efeitos, foi estabelecido um nível de significância de 90%. Ou seja, p-valor abaixo de 0,1 indicam que a variável operacional produz efeitos significativos e, por isso, essas variáveis devem ser consideradas no modelo.

Para o sistema de coleta por coluna d'água, foi utilizado os parâmetros operacionais ótimos encontrados por Miller (2018), cujo trabalho considerou um sistema de coleta de colunas d'água rudimentar acoplado à mesma planta piloto que foi utilizada nesta dissertação. Nesse caso, a pirólise ocorreu a uma temperatura de 450 °C, vazão de biomassa de 0,620 kg/h e vazão de nitrogênio de 8 Nm³/h.

2.4 CARACTERIZAÇÃO

2.4.1 FTIR

Grupos funcionais do bio-óleo foram identificados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) acoplado a um infravermelho de reflexão total atenuado (ATR-IR) PIKE MIRacle™ Single Reflection. Uma pequena fração das amostras foi colocada na unidade e os espectros foram obtidos usando um espectrômetro Shimadzu IRPrestige-21 com resolução de 16 cm⁻¹ e 32 varreduras.

2.4.2 CROMATOGRAFIA

A composição química das amostras de bio-óleo foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/MS) (Shimadzu GCMS-QP2010 Plus), utilizando uma coluna capilar DB-17ms, 60 m x 0,25 mm, com espessura de filme de 0,25 µm. As amostras foram diluídas em Tetraidrofurano (THF) para cerca de 40 ppm. A temperatura do injetor foi de 300 °C e 1 µL de amostra foi injetada manualmente no modo Split (1/50). A fase móvel foi de 1 mL/min de He. Os parâmetros do MS foram: modo de aquisição em varredura, faixa de massas entre 80 e 400 u.m.a. /seg, temperatura da linha de transferência de 280 °C e a energia de ionização eletrônica foi de 69,9 eV. A programação de temperatura do forno foi definida como: partindo de 50 °C, impôs-se uma taxa de 1,5 °C/min até 250 °C, permanecendo nesta temperatura por 5 min; elevou-se a temperatura mais uma vez a 5 °C/min até 310 °C, permanecendo nela por 5 min. O tempo total de análise foi de 155,33 min. A biblioteca NIST08 foi utilizada para a identificação das espécies.

2.4.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - RMN

As análises de RMN de ^1H e ^{13}C do bio-óleo foram realizadas por meio do espectrômetro Varian Inova 500. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3), que dissolveu de 40–50 mg de bio-óleo. Os espectros foram obtidos a partir da seguinte configuração: (^1H) - 500 MHz de frequência, 25 °C e largura de varredura de 12 ppm; e (^{13}C) - 125 MHz de frequência, 25 °C e largura de varredura de 220 ppm. Os espectros de RMN foram analisados com metodologia similar a desenvolvida pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável (HAPPS et al., 2021).

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RENDIMENTO DO BIO-ÓLEO – VASOS COM LEITOS DE ESFERAS

Para avaliar os rendimentos mássicos da pirólise e, principalmente, a efetividade dos sistemas de recuperação com leito fixo de esferas, foi usado o planejamento de experimentos para identificar os efeitos das variáveis temperatura de reação e alimentação de biomassa.

A Tabela 1 exibe a ANOVA, contendo a soma dos quadrados (SS), graus de liberdade (df), quadrados médios (MS) e o nível de significância (P-valor) das variáveis temperatura da reação (T) e vazão mássica de biomassa (VB), para o rendimento de bio-óleo.

Tabela 7 - ANOVA dos dados experimentais referentes ao rendimento de bio-óleo

Fator	SS	df	MS	p-valor	SS	df	MS	p-valor
T	0,452071147	1	0,45207	0,692856				
T (Q)	3,09779939	1	3,09780	0,354636	3,1040	1	3,10402	0,354259
VB	1,61138583	1	1,61139	0,479656				
VB (Q)	19,7337025	1	19,73370	0,094616	19,7102	1	19,71024	0,094713
T x VB	50,297011	1	50,29701	0,040538	50,2899	1	50,28990	0,040544
Falta-de-ajuste	14,4674	3	4,82245	0,325329	16,5480	5	3,30960	0,441373
Erro puro	4,3400	2	2,17000		4,3400	2	2,17000	
Total SS	101,1894	10			101,1894	10		
R ²	0,81				0,79			
R ² adj	0,63				0,71			

T(Q) - Termo quadrático do fator temperatura; VB (Q) - termo quadrático do fator vazão de biomassa.

O termo quadrático de vazão de biomassa e sua interação com a temperatura foram os únicos fatores que tiveram o P-valor abaixo de 0,1, sendo, portanto, estatisticamente significativos. Os termos com P-valor acima de 0,1 podem ser excluídos para um melhor ajuste no modelo. Porém, a temperatura de reação é uma variável importante para a compreensão de fenômenos de transferência de calor apresentados no sistema, além de que Jambeiro et al. (2018) observou sua relevância no modelo para os rendimentos de bio-óleo, envolvendo o mesmo sistema reacional. Como o P-valor da temperatura quadrática é menor do que o P-valor da temperatura, apenas a primeira foi considerada no modelo matemático da superfície de resposta.

O coeficiente de determinação (R^2) é usualmente utilizado como estimador da quantidade da variação da variável dependente explicada pela relação com as variáveis respostas. O valor de R^2 significa que a variação total em torno da média é explicada pela regressão, quanto menor for a soma quadrática dos resíduos (diferença quadrática entre o valor real e o valor calculado) maior será o R^2 e, conseqüentemente, melhor será o ajuste do modelo. O R^2 igual 0,81 significa que 19% das respostas do modelo foram explicadas pelo resíduo, que é formado pelos termos de falta de ajuste e erro puro do modelo. Porém, quando se verifica o p-valor do termo falta-de-ajuste, observa-se que ele está acima de 0,1 e, portanto, não é significativo. Então, o resíduo é explicado pelos erros aleatórios, cujos valores são elevados para plantas piloto e comerciais. O coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) deve antes levar em conta o número de preditores no modelo, permitindo comparar modelos com diferentes números de preditores. Ainda na Tabela 7, é mostrado que R^2_{adj} é igual a 0,63, quando todas as variáveis de teste foram consideradas. No entanto, o R^2_{adj} permaneceu mais próximo do R^2 quando as variáveis não significativas foram removidas do modelo ($R^2_{adj} = 0,71$). Esse percentual é comparável a outros coeficientes de determinação encontrados na literatura referentes a estudos sobre aplicações energéticas (LARSSON e RUDOLFSSON, 2012; SCHNEIDERMAN et al., 2015; PATEL et al., 2018; DANSO-BOATENG et al., 2015). Apesar disso, o R^2_{adj} indica que há uma correlação moderada entre os fatores e a variável resposta. Este valor pode ser explicado pelo fato da reação ter sido realizada em uma planta piloto, que está sujeita a diversas fontes de erros aleatório, comprometendo a determinação de uma correlação mais forte do modelo com os dados obtidos.

A Figura 20 mostra um comportamento parabólico entre a temperatura e a vazão de biomassa sobre o rendimento de bio-óleo. Os maiores rendimentos (de cerca de 12%) foram encontrados próximos da região do ponto central da vazão de biomassa para qualquer valor de temperatura dentro do domínio experimental. Os maiores rendimentos do modelo foram encontrados quando a temperatura foi de 550 °C e vazão mássica de biomassa entre 1000 e 1.400 kg/h. Essa variação na alimentação de biomassa e temperatura altera significativamente a taxa de transferência de calor entre partículas sólidas existentes no sistema reacional, modificando a composição dos produtos da pirólise e, portanto, implica em uma variação no rendimento de bio-óleo (SCHNEIDERMAN et al., 2015). Possivelmente, o aumento de vazão de biomassa, mantendo uma temperatura de reação constante, levou gradativamente a um ponto ótimo de transferência de calor sólido-sólido para a produção de gases pirolíticos próximo ao ponto central dos experimentos. Um posterior aumento dessa vazão deslocou as condições para fora desse ponto de ótima produção. Da mesma maneira, a variação positiva da temperatura da reação implicou num deslocamento gradativo para um ponto ótimo, porém de forma mais suave do que a variação da vazão de biomassa. Isso explica no formato elíptico da área de maior conversão na superfície de resposta.

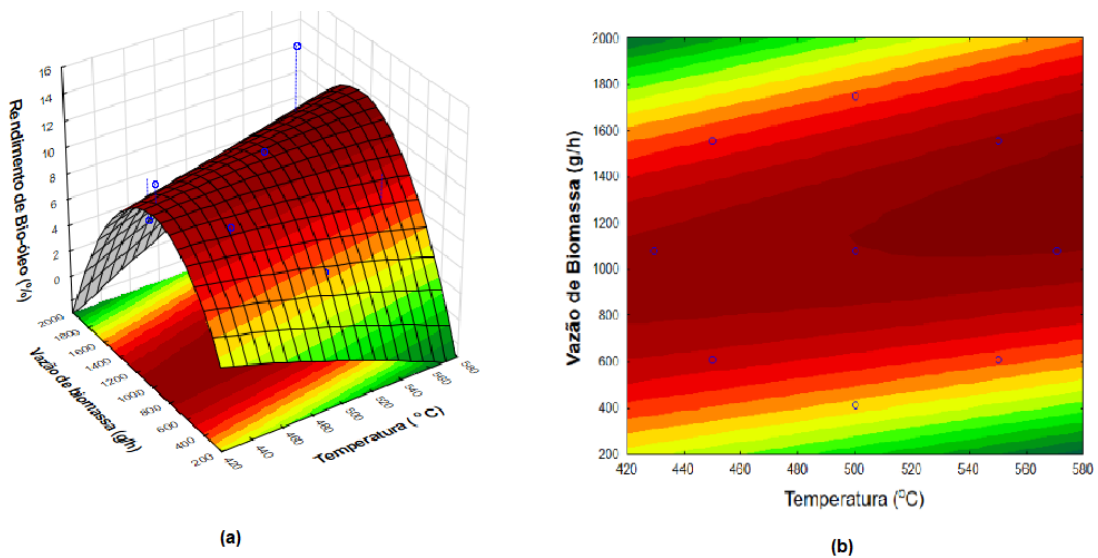


Figura 20 – (a) Superfície de resposta dos efeitos de temperatura e vazão de biomassa. (b) Projeção em superfície das variáveis independentes.

Jambeiro et al. (2018) obteve um rendimento máximo de bio-óleo um pouco maior do que foi encontrado neste trabalho (+2,33%). Porém, o sistema utilizado por aqueles autores apresentou um índice de incrustação elevado, requerendo uma recuperação manual de bio-óleo através da limpeza de peças que foram desmontadas da planta. De acordo com Pereira e Pires (2017), as incrustações causaram problemas significativos para o processo devido à elevada perda de carga produzida durante a pirólise, gerando produtos de composição mais heterogênea. Dessa forma, apesar de um rendimento menor obtido neste estudo, todo o bio-óleo foi recuperado no leito de esferas de vidro com frações desprezíveis de bio-óleo incrustado nos trocadores de calor. Este resultado mostrou que o novo equipamento de coleta reduziu as incrustações em locais indesejados da planta, diminuindo a perda de carga durante a reação.

Outro aspecto importante para ser levado em consideração no processo de recuperação é a distribuição do bio-óleo nos vasos de recuperação e suas composições químicas. Esta etapa do trabalho avaliou se o bio-óleo foi fracionado de acordo com o peso das moléculas em cada vaso ou se ele foi acumulado aleatoriamente no sistema de recuperação. Uma separação nessa etapa pode significar uma característica economicamente interessante, uma vez que o sistema pode produzir bio-óleo e ao mesmo tempo ser seletivo, por exemplo, a fenóis, que possuem diversas aplicações industriais (KIM, 2015).

A Tabela 8 mostra a massa do bio-óleo coletado ao longo dos vasos de recuperação dos 11 ensaios.

Tabela 8 - Distribuição mássica do bio-óleo ao longo dos vasos de recuperação

Ensaio	Massa de bio-óleo (g)				
	Vaso 1	Vaso 2	Vaso 3	Vaso 4	Vaso 5
1	62,44	-	-	-	-
2	33,78	-	-	-	-
3	80,63	-	-	-	-
4	83,73	46,12	99,95	4,79	-
5	108,6	18,12	-	-	-
6	24,55	-	-	-	-
7*	52,03	-	-	-	-
8*	71,29	-	-	-	-

9	117,43	5,03	-	-	-
10	91,12	-	-	-	-
11	101,86	-	-	-	-

* Devido a problemas de leitura de pressão durante a operação, os ensaios 7 e 8 tiveram durações de, respectivamente, 30 e 40 minutos. Os rendimentos foram corrigidos para esses tempos.

Essa distribuição pode estar associada a quantidade de bio-óleo produzida visto que os maiores rendimentos (ensaios 4, 5 e 9) também apresentaram maior distribuição entre os vasos. Isso pode indicar que a captura de bio-óleo da corrente gasosa por vasos posteriores aconteceu em decorrência da saturação do leito do primeiro vaso. Segundo os dados obtidos, essa distribuição em mais de um vaso pode ser obtida a partir de uma produção acima de 80 g. Porém, é requerido um estudo mais aprofundado para determinar uma faixa mais exata dessa quantidade de bio-óleo, uma vez que condições como pressão do sistema, disposição e uniformidade das esferas precisariam ser avaliadas. O comportamento esperado da distribuição de massa entre os vasos é que ela seja decrescente do vaso 1 em direção ao vaso 5 e isso aconteceu nos ensaios 5 e 9. Porém, o ensaio 4 não parece seguir esta lógica, quando se observa a massa no vaso 2 menor do que a massa no vaso 3. Uma possível explicação para esse comportamento anômalo é que houve a formação de caminhos preferenciais no vaso 2, já que a geometria interna dos vasos é a mesma e a quantidade e tamanho das esferas são semelhantes.

A falta de recuperação de bio-óleo no último vaso (5), bem como o percentual mássico coletado no penúltimo vaso (2% para o ensaio 4 e 0% para os restantes), indica que o sistema operou numa faixa abaixo de sua capacidade máxima de coleta. Ou seja, mesmo na melhor condição operacional da planta, não há saturação de todos os leitos do sistema. Isso sugere que o sistema de recuperação proposto neste estudo está superdimensionado em relação aos limites operacionais usados. Este superdimensionamento pode ser positivo para a unidade de pirólise, tendo em vista que a folga operacional apresentada garante um controle de emissões mais eficaz de compostos químicos, evitando o lançamento de espécies perigosas no meio ambiente.

4.2 RENDIMENTO DO BIO-ÓLEO – VASOS COM COLUNAS D'ÁGUA

As Tabelas 9 e 10 mostram os dados coletados no ensaio com leitos d'água formando um sistema de recuperação por borbulhamento. É observado na Tabela 9 que houve um rendimento total 6,8% de bio-óleo, representando uma redução de 55,7% em relação aos leitos com esferas. Além do rendimento do bio-óleo ter sido baixo com os leitos d'água, houve uma taxa elevada de incrustação, em que 16,55 g (39,94% do total) do bio-óleo produzido foi recuperado fora dos leitos, por meio da limpeza interna dos dispositivos e ligações. Além disso, uma quantidade elevada de água, relativa as dimensões da planta piloto, precisou ser utilizada, sendo que, ao final do processo, foi convertida em efluente líquido. Dessa forma, essa análise inicial indica uma grande desvantagem ambiental desse sistema se comparado ao leito de esferas, além de provavelmente aumentar os custos do processo.

Tabela 9 - Resultados do ensaio com leitos d'água

Ensaio com borbulhadores			
Recuperado em vasos	Massa de bio-óleo incrustado	Massa total de bio-óleo	Rendimento total da reação
24,89 g	16,55 g	41,45 g	6,8 %

Tabela 10 - Distribuição mássica de bio-óleo ao longo dos vasos borbulhadores

Massa de bio-óleo (g)					
Vaso 1	Vaso 2	Vaso 3	Vaso 4	Vaso 5	Total
5,43	3,80	4,19	4,94	6,54	24,89

A distribuição de bio-óleo ao longo dos vasos, conforme mostra a Tabela 10, foi mais uniforme do que a distribuição apresentada no sistema com leitos de esferas. A ausência dos caminhos preferenciais gerados pelas posições das esferas de vidro possivelmente tornou essa distribuição mais uniforme no sistema com água. Além disso, parte dos componentes do bio-óleo foram lixiviados para a fase aquosa, tornando a mensuração do rendimento mássico mais difícil. Isso pode ser observado

pela diferença entre as características físicas do produto encontrado entre o ensaio com borbulhadores (Figura 21) e dos ensaios com leito fixo (Figura 19a).



Figura 21 - Bio-óleo recuperado nos vasos com água

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS

A caracterização do bio-óleo coletado com o sistema de recuperação é importante para avaliar se há separação de espécies químicas ao longo dos vasos durante a operação. Para isso, o ensaio 4 do sistema com leitos de esfera foi escolhido para este estudo, uma vez que obteve o maior rendimento e a melhor distribuição do bio-óleo nos vasos de recuperação. Além disso, em relação ao sistema de recuperação com leitos d'água, foram selecionadas amostras de bio-óleo e água para serem caracterizadas, visando avaliar possíveis separações de espécies e realizar comparações qualitativas entre os leitos estudados.

Apesar da técnica de FTIR ser uma das mais utilizadas na caracterização de produtos de pirólise, a análise quantitativa não é comum para o bio-óleo devido à grande quantidade de compostos químicos existentes e sobreposição de curvas (STAŠ et al., 2020). Porém, as amostras de bio-óleo geralmente apresentam bandas em regiões semelhantes, cujas intensidades das transmitâncias podem ser diferentes. Este comportamento sugere que as amostras normalmente têm as mesmas espécies químicas, mas as quantidades podem variar (STAŠ et al., 2020).

Os bio-óleos de resíduo de sisal provenientes dos vasos de leite de esferas e dos vasos com coluna d'água foram analisados por FTIR a partir das Figuras 22, 23 e 24.

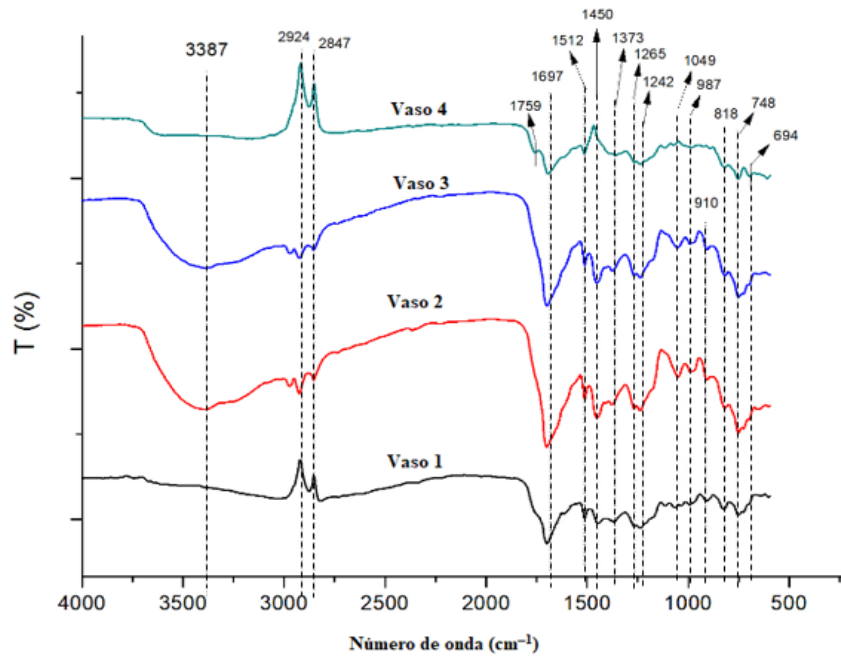


Figura 22 - FTIR das amostras de bio-óleo de resíduo do sisal coletadas nos leitos fixos com esferas, ensaio 4.

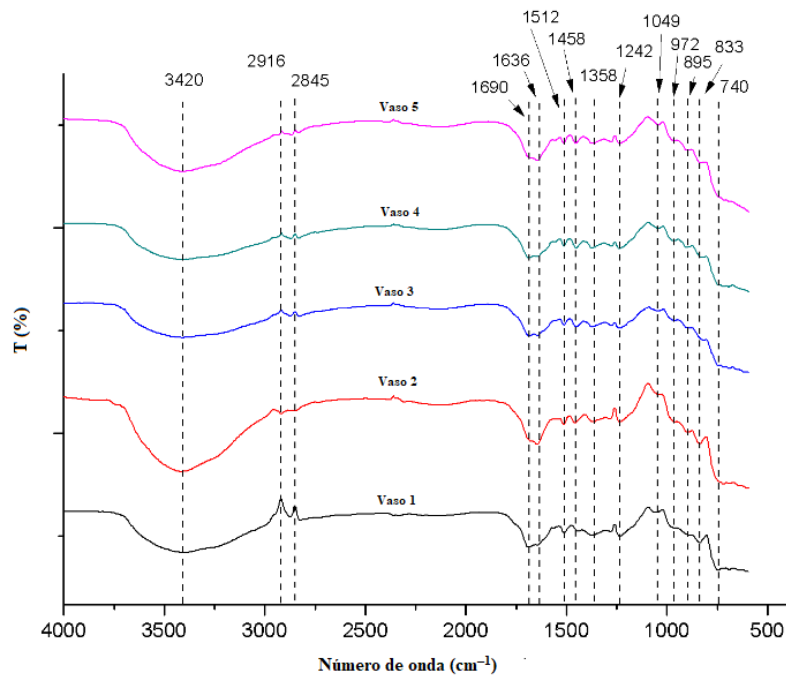


Figura 23 - FTIR das amostras de bio-óleo do resíduo de sisal coletadas nos vasos do ensaio com leitos d'água.

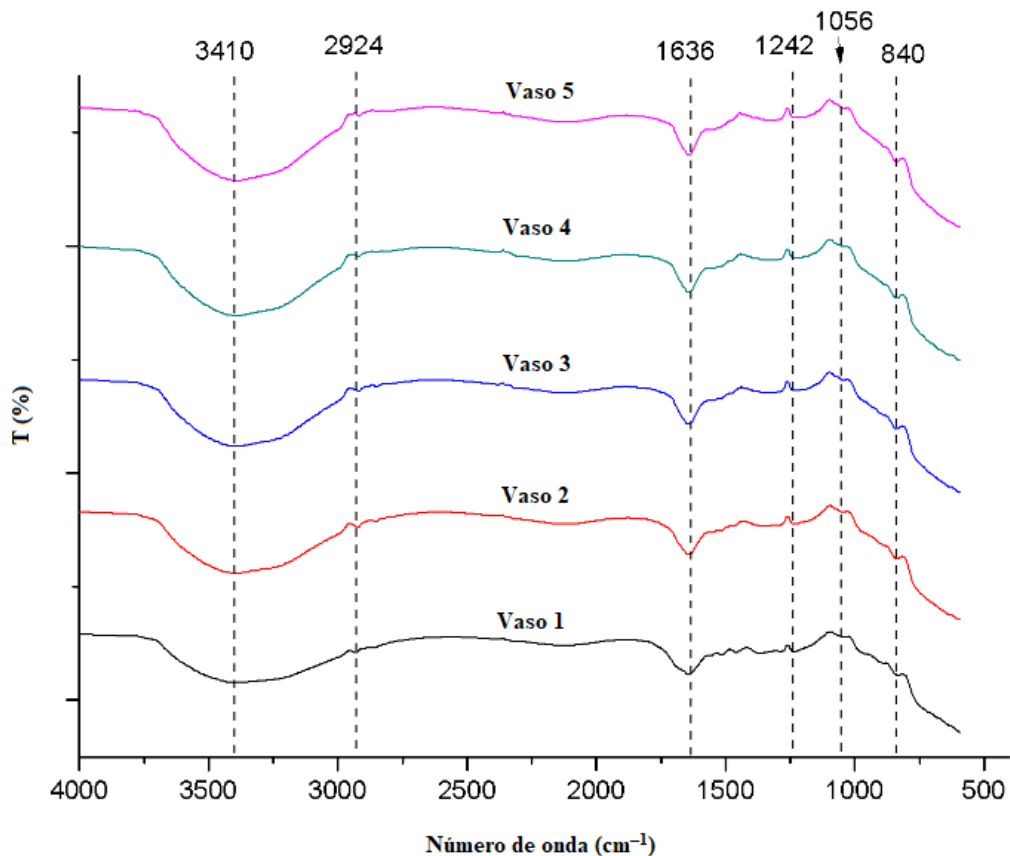


Figura 24 - FTIR das amostras de água coletada no ensaio com leitos d'água.

O pico largo observado entre 3600 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} é associado à vibração O–H que pode ser atribuído à água, fenóis, ácidos carboxílicos e álcoois (JAMBEIRO et al., 2018; CHANDRAN et al., 2020). Os picos de 2924 cm^{-1} e 2847 cm^{-1} são associados a estiramento C–H e atribuídos a alcanos. Houve uma variação da intensidade dessas bandas ao longo dos vasos nos ensaios com leito de esferas e de água sem nenhuma tendência observável. A banda de 2847 cm^{-1} não foi identificada nas amostras de água, indicando que não houve uma lixiviação significativa de alcanos para fase aquosa. O intervalo de 1750 cm^{-1} – 1650 cm^{-1} apresentam vibrações do tipo alongamento da ligação C=O. Indicando grupos funcionais de cetonas, ésteres e grupos aldeídos. Não houve uma variação considerável dessas bandas ao longo dos vasos para as amostras de água e bio-óleo coletado em colunas

d'água. Porém, o ensaio com leitos fixos mostrou bandas mais intensas nos vasos 2 e 3 do que nos vasos 1 e 4, indicando que compostos desses grupos funcionais são retidos de forma mais eficaz nos vasos intermediários do que em vasos das extremidades do sistema. Essa mesma distribuição, nos ensaios de leito fixo, também ocorreu nas bandas apresentadas entre 1600 cm^{-1} – 1450 cm^{-1} de vibrações do tipo alongamento da ligação C=C atribuído a aromáticos e alcenos. As bandas no intervalo de 1550 cm^{-1} – 1475 cm^{-1} também podem indicar presença de compostos nitrogenados devido à vibração – NO₂ (GAUTAM e CHAURASIA, 2020). Entre 1300 cm^{-1} – 950 cm^{-1} os picos apresentaram vibrações do tipo alongamento C–O indicando a presença de álcoois, fenóis, éteres e ésteres. Em 1265 cm^{-1} foi detectado banda atribuída a aminas aromáticas em função da vibração de alongamento C–N (intervalo de 1250 cm^{-1} a 1335 cm^{-1}) (KADLIMATTI et al., 2019). Houve uma maior intensidade dessa região do espectro das amostras nos vasos 2 e 3 no ensaio de leitos com esferas, indicando maior concentração de espécies com esses grupos funcionais na região intermediária do sistema de recuperação. Nas demais amostras não houve alterações significativas da intensidade de bandas nessa região. A banda associada a ligação N–O de nitroalcenos (normalmente apresentada em 1365 cm^{-1}) foi observada em 1373 cm^{-1} (KADLIMATTI et al., 2019). O último intervalo foi detectado entre 900 cm^{-1} – 690 cm^{-1} e está associado à vibração do tipo dobramento O–H atribuído aos grupos funcionais aromáticos mono substituídos e policíclicos. Nessa mesma região, apenas nos vasos 2 e 3 dos ensaios de leito fixo houve um aumento da intensidade de bandas nessa região em relação as demais amostras.

O bio-óleo dos vasos de recuperação foram analisados pela técnica de CG/MS buscando a identificação qualitativa dos principais monômeros presentes. Foram identificadas 15 espécies associadas aos picos mais significativos dos cromatogramas

das amostras de bio-óleo (Figuras 25 e 26) e mais 10 espécies nas amostras de água do ensaio com leitos de coluna d'água (Figura 27).

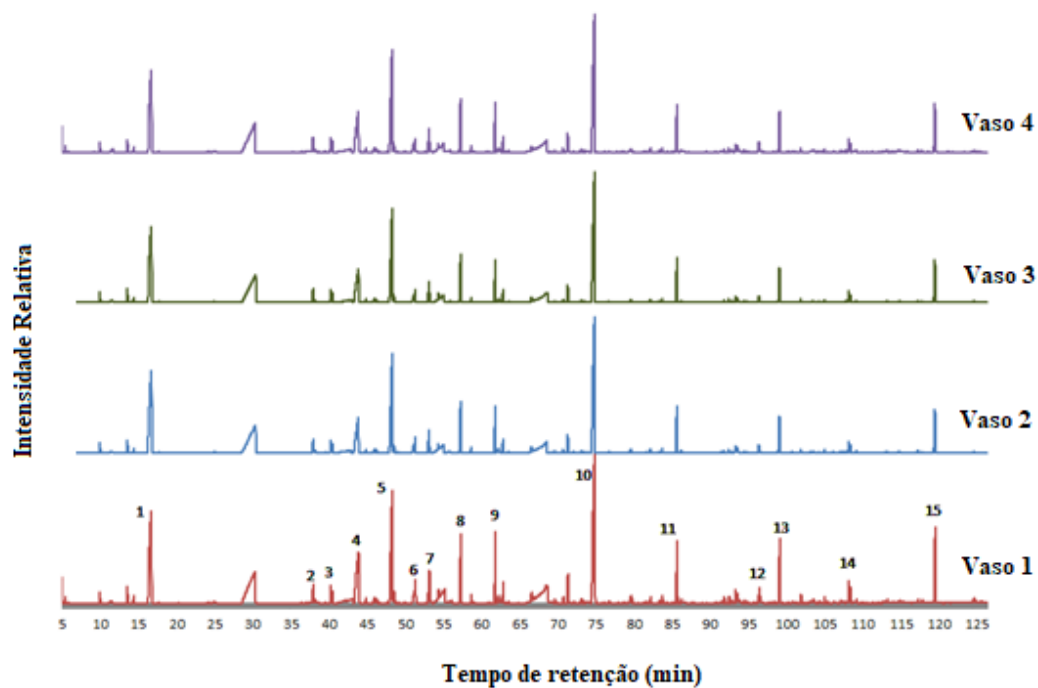


Figura 25 - Cromatogramas do bio-óleo do resíduo de sisal coletado nos quatro vasos de recuperação com leitos de esferas.

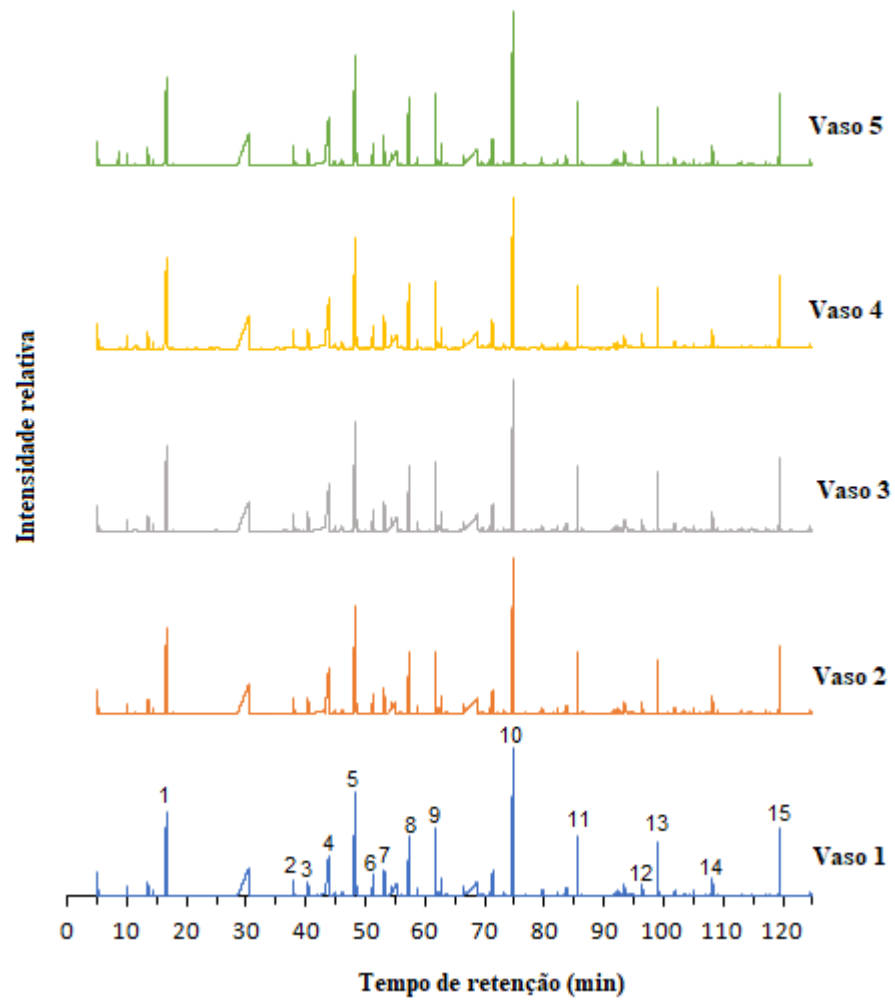


Figura 26 - Cromatograma das amostras de bio-óleo do resíduo de sisal coletada nos vasos com leitos de colunas d'água.

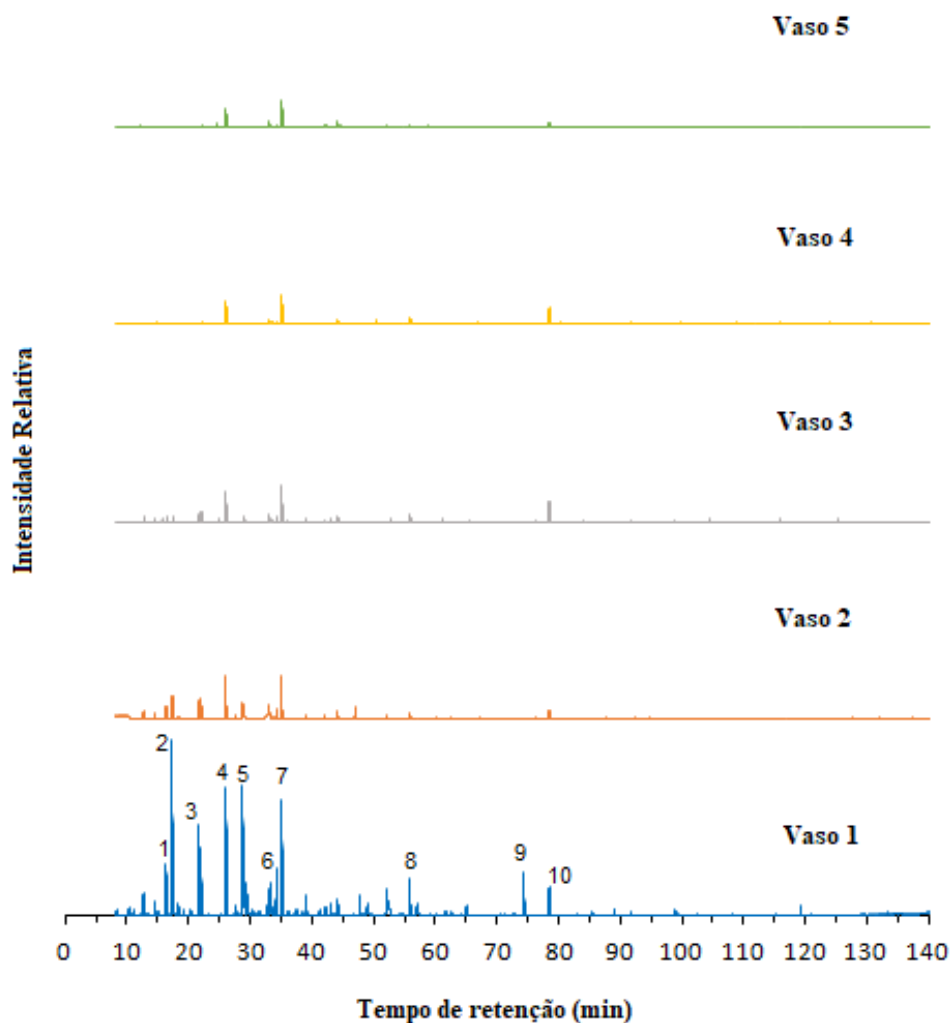


Figura 27 - Cromatograma das amostras de água dos vasos de recuperação com leitos d'água.

A lista os principais álcoois, cetonas, aminas, compostos nitrogenados e seus respectivos percentuais de áreas relativas das amostras dos quatro vasos de recuperação. As espécies apresentaram os mesmos grupamentos químicos identificados por meio do FTIR. O CG/MS das amostras de bio-óleo apontou os mesmos compostos químicos em todas as amostras variando apenas as áreas relativas das espécies em cada cromatograma.

Tabela 11 - Identificação de picos dos cromatogramas e suas respectivas áreas relativas referentes ao ensaio 4 (leitos de esferas)

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Molecular weight	% Área			
					V1	V2	V3	V4
1	16,724	1,3-Dioxolano-4-1, 2-(1,1-dimetilietil)-5-(1-metiletil)-, (2S-cis)-	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	186,25	13,38	16,46	16,33	16,03
2	37,92	n- ácido valérico cis-3-éster hexenil	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184,27	0,85	0,80	0,88	0,89
3	40,23	3-Octanol, 3-etil-	C ₁₀ H ₂₂ O	158,28	0,83	0,79	0,91	0,97
4	43,86	Hexano, 3-metoxi-	C ₇ H ₁₆ O	116,20	8,46	7,75	8,13	9,13
5	48,32	4-Isopropoxi-2-butanona	C ₇ H ₁₄ O ₂	130,18	12,94	13,73	14,55	14,77
6	51,3	Quinoxalina	C ₈ H ₆ N ₂	130,14	2,29	2,02	1,98	1,92
7	53,157	3-Pentanol, 2,2,4,4-tetrametil-	C ₉ H ₂₀ O	144,25	2,66	2,15	2,25	2,25
8	57,289	1,3-Dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	4,28	4,00	4,17	4,34
9	61,78	Ácido butanodióico, éster dipropílico	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202,25	3,58	3,06	3,05	3,27
10	74,88	Metil-2-O-metil,alfa,d-glicopirranose	C ₈ H ₁₆ O ₆	208,21	22,31	23,57	24,42	23,42
11	85,658	4-Fenil-3-butino-2-1	C ₁₀ H ₈ O	144,17	3,77	3,50	3,55	3,75
12	96,4	Benzonitrila, 4-etenil-	C ₉ H ₇ N	129,16	1,18	0,76	0,71	0,97
13	99,414	2-Etoxiquinolina	C ₁₁ H ₁₁ NO	173,21	3,79	2,67	2,82	3,06
14	108,162	Ácido succínico, 3,3-dimetilbut-2-il éster propílico	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	244,33	1,07	0,75	0,77	0,84
15	119,48	3-Etil-4-metil-3-heptanol	C ₁₀ H ₂₂ O	158,28	4,62	3,35	3,43	3,71
TOTAL					86,37	87,12	87,97	88,17

Essa variação observada nas amostras do ensaio 4 lista os principais álcoois, cetonas, aminas, compostos nitrogenados e seus respectivos percentuais de áreas relativas das amostras dos quatro vasos de recuperação. As espécies apresentaram os mesmos grupamentos químicos identificados por meio do FTIR. O CG/MS das

amostras de bio-óleo apontou os mesmos compostos químicos em todas as amostras variando apenas as áreas relativas das espécies em cada cromatograma.

A Tabela 11 indica diferenças de concentração das espécies nas amostras e, conseqüentemente, certo grau de separação promovido pelo sistema de recuperação. Além disso, o aumento do percentual de área relativa total das 15 principais espécies ao longo dos vasos, indica que quantidades menores de compostos totais foram detectadas. Ou seja, existe menor participação de espécies de menor expressão nesse percentual de área do cromatograma ao longo dos vasos. Isso pode apontar que a maioria das espécies menos expressivas são retidas no primeiro vaso uma vez que possui o menor percentual de área total dos compostos principais.

Tabela 12 - Espécies e suas respectivas áreas relativas e peso molecular das amostras do ensaio relativas ao leitos d'água.

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	% Área				
					V1	V2	V3	V4	V5
1	16,72	1,3-Dioxolano-4-1, 2-(1,1-dimetil-etil)-5-(1-metil-etil)-, (2S-cis)-	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	186,25	13,87	14,42	14,13	14,43	13,78
2	37,92	n- ácido valérico cis-3-éster hexenil	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184,27	0,82	0,80	0,85	0,89	0,87
3	40,23	3-Octanol, 3-etil-	C ₁₀ H ₂₂ O	158,28	0,77	0,81	0,72	0,92	0,78
4	43,86	Hexano, 3-metoxi-	C ₇ H ₁₆ O	116,20	6,55	8,02	8,00	8,70	7,50
5	48,32	4-Isopropoxi-2-butanona	C ₇ H ₁₄ O ₂	130,18	12,99	13,04	13,58	13,65	13,12
6	51,3	Quinoxalina	C ₈ H ₆ N ₂	130,14	2,42	2,02	2,08	2,28	2,07
7	53,16	3-Pentanol, 2,2,4,4-tetrametil-	C ₉ H ₂₀ O	144,25	2,29	2,19	2,40	2,68	2,31
8	57,29	1,3-Dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	4,14	4,08	4,25	4,27	4,19
9	61,78	Ácido butanodióico, éster dipropílico	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202,25	3,56	3,36	3,52	3,48	3,45
10	74,88	Metil-2-O-metil,alfa,d-glicopirranose	C ₈ H ₁₆ O ₆	208,21	24,00	23,41	23,16	22,22	22,70

11	85,66	4-Fenil-3-butino-2- 1	C ₁₀ H ₈ O	144,17	4,03	4,05	4,06	3,76	4,06
12	96,40	Benzonitrila, 4- etenil-	C ₉ H ₇ N	129,16	1,00	0,98	0,93	1,12	1,01
13	99,41	2-Etoxiquinolina	C ₁₁ H ₁₁ NO	173,21	3,46	3,41	3,48	3,60	3,44
14	108,16	Ácido succínico, 3,3-dimetilbut-2-il éster propílico	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	244,33	0,99	0,92	0,97	0,71	0,97
15	119,48	3-Etil-4-metil-3- heptanol	C ₁₀ H ₂₂ O	158,28	4,51	4,66	4,85	4,56	4,51
TOTAL					85,40	86,17	86,98	87,27	84,76

Nas amostras de bio-óleo coletadas nos leitos de coluna d'água (Tabela 12), não houve uma variação tão significativa das áreas relativas entre os vasos além de não existir uma tendência clara de aumento ou redução da concentração de espécies ao longo do sistema de recuperação. Porém, os cromatogramas das amostras de água em cada um dos vasos mostrou uma clara diferença na quantidade e concentração de espécies na fase aquosa. Isso aponta para uma maior remoção de espécies mais hidrofílicas pelo primeiro vaso, onde existe o primeiro contato da corrente gasosa com a água. As mesmas espécies remanescentes são capturadas pela fase aquosa, progressivamente, pelos demais vasos

Tabela 13 - Identificação de picos dos cromatogramas e suas respectivas áreas relativas das amostras de água referentes aos leitos d'água.

Pico	Tempo de retenção (min)	Composto	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	% Área				
					V1	V2	V3	V4	V5
1	16,36	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96,08	5,42	4,34	3,62	-	-
2	17,33	2-Ciclopenten-1-ona	C ₅ H ₆ O	82,04	15,07	9,85	-	-	-
3	21,57	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	C ₆ H ₈ O	96,13	6,75	6,51	4,55	-	-
4	26,08	Fenol	C ₆ H ₆ O	94,11	12,90	19,47	25,46	29,00	37,00
5	28,76	Ciclohexeno-3,5-diol, cis-	C ₆ H ₁₀ O ₂	114,14	12,50	6,38	-	-	-
6	33,12	Fenol, 2-metil-	C ₇ H ₈ O	108,13	2,24	3,22	4,38	4,57	9,90

7	35,14	Fenol, 4-metil-	C ₇ H ₈ O	108,13	9,88	16,05	25,60	31,13	40,79
8	55,93	2-Buten-1-ol, 2-metil-	C ₅ H ₁₀ O	86,13	3,62	2,79	6,61	-	-
9	74,4	1,3-Dioxolano-2-propanal, 2-metil-	C ₇ H ₁₂ O ₃	144,17	3,48	-	-	-	-
10	78,5	Fenol, 4-butil-	C ₁₀ H ₁₄ O	150,22	2,22	3,27	14,61	15,24	ND
TOTAL					74,08	71,88	84,83	79,94	87,69

As Figuras 28 e 29 mostram que não houve uma tendência clara de separação de espécies por ordem de peso molecular e ponto de ebulição. É importante notar que, ao longo do sistema de recuperação, existem diversos fenômenos físicos de transferências de massa envolvendo as interações dos gases, aerossóis e a superfície dos leitos. Além disso, a captura de aerossóis através dos leitos de esferas costumeiramente provoca bloqueios nos mesmos (HADLEY et al., 2012). Conseqüentemente, caminhos preferencias são apresentados para a passagem da corrente gasosa tornando o fator probabilístico de choques de partículas de aerossol no leito uma possível causa da semelhança qualitativa do bio-óleo, especialmente após o primeiro vaso de recuperação. Ou seja, partículas de aerossol de composição semelhante são capturadas em todos os vasos no qual houve recuperação de bio-óleo. No entanto, como o primeiro vaso representa o primeiro contato dos gases e aerossóis provenientes da pirólise com o leito de esferas, 8 das 15 principais espécies identificadas pelo CG/MS obtiveram destaque. Além disso, sua menor área da soma das 15 principais espécies (86,37%) identificadas pelo CG/MS, indica que outros compostos de concentrações menores são recuperados majoritariamente nesse primeiro contato com o leito. De acordo com os fatos apresentados, o sistema de recuperação por meio de leitos com esferas é muito bom para a recuperação de bio-óleo de viscosidade elevada, mas não pode ser considerado como um separador de espécies ou funções químicas. Por outro lado, o sistema com leitos d'água proporcionou um sistema de recuperação da fase oleosa de baixo rendimento, mas proporcionou a separação de espécies fenólicas no meio aquoso.

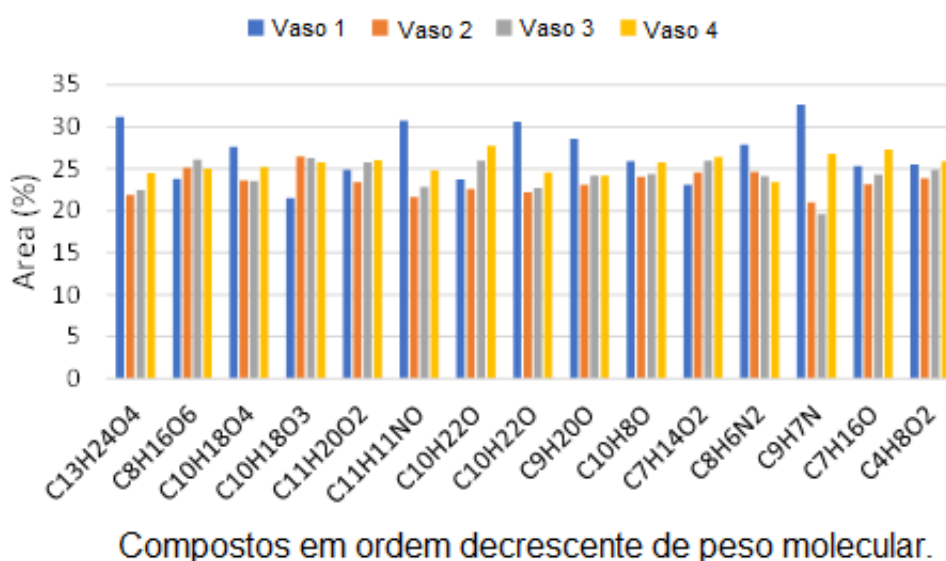


Figura 28 - Influência do peso molecular na recuperação dos componentes em cada leito de esferas.

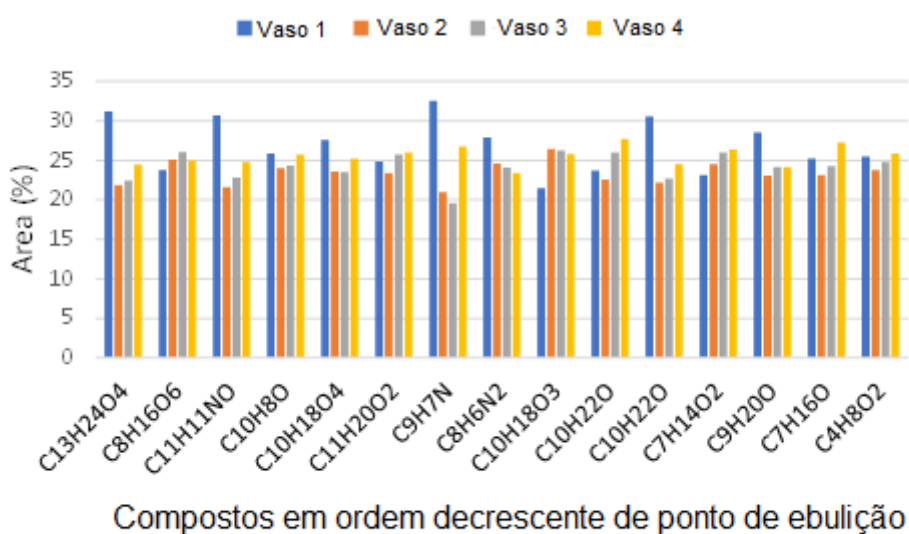


Figura 29 - Influência do ponto de ebulição na recuperação dos componentes em cada leito de esferas

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica analítica baseada nas propriedades magnéticas de núcleos específicos. No método convencional, estão incluídas as técnicas de RMN de ^{13}C e ^1H , que são importantes

para analisar as estruturas químicas que constituem o bio-óleo de pirólise (LIU, ZENG e WEI, 2022; ZHU, DENG e CHEN, 2021). A Figura 30 exibe os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do bio-óleo do resíduo de sisal que foram retidos nos vasos 1 à 4, a fim de incorporar na avaliação do sistema de recuperação as espécies de maior porte que não foram detectados pelo CG/MS.

Todos os espectros de ^1H e ^{13}C apresentaram os mesmos picos, os quais foram identificados como compostos alifáticos, açúcares anidros, álcoois, éteres, fenóis e compostos aromáticos. Os prótons e átomos de carbono alifáticos ligados a heteroátomos ou grupos insaturados foram identificados na faixa de 0.5 a 3.0 ppm (^1H) e de 10 a 55 ppm (^{13}C) e predominaram no bio-óleo em todos os vasos. No entanto, a distribuição dos prótons nos vasos aparenta ser aleatória, com variações mínimas (conforme indicado nas Tabela 14 e 15).

Tabela 14 – Espectro RMN de ^1H do bio-óleo coletado

Tipo de hidrogênio	Deslocamento químico (ppm)	Conteúdo de hidrogênio em cada espectro (%) ^a			
		Vaso 1	Vaso 2	Vaso 3	Vaso 4
Alifático	0,5–3,0	48,33	41,00	51,00	38,28
Açúcar anidro, Éteres	Álcool, 3,0–4,5	1,51	3,31	2,63	4,57
Fenóis / Olefinas	4,5–6,0	0,34	0,38	0,70	0,26
Aromáticos	6,0–8,5	3,50	4,91	4,27	3,87

^aExcluindo o sinal da água (3,7-3,3 ppm) e o sinal do solvente CDCl_3 (7,2 ppm).

Tabela 15 – Espectro RMN de ¹³C do bio-óleo

Tipo de carbono	Deslocamento químico (ppm)	Conteúdo de carbono em cada espectro (%) ^a			
		Vaso 1	Vaso 2	Vaso 3	Vaso 4
Alifático	10–55	23,99	41,27	23,56	27,53
Açúcar anidro, Álcool, Éteres	55–90	3,55			
Fenóis / Olefinas	90–105				
Aromáticos	105–160	7,89	6,45	2,56	8,81

^aExcluindo o sinal do solvente CDCl₃ (77 ppm)

Os grupos predominantes foram os alifáticos e os aromáticos, seguidos por Anidro açúcares, Álcoois, Éteres e Fenóis/Olefinas. Tanto os prótons quanto os átomos de carbono alifáticos associados a heteroátomos ou grupos insaturados foram identificados na faixa de 0,5 a 3,0 ppm (¹H) e de 10 a 55 ppm (¹³C), e demonstraram ser os mais abundantes em todos os vasos do bio-óleo. A faixa de prótons compreendida entre 3,0 e 4,5 ppm (¹H) e de 55 a 90 ppm (¹³C) é associada a grupos de hidroxilas e metoxi presentes em açúcares anidros ou álcoois (UZUN, et al., 2010) Essa origem foi atribuída a derivados de carboidratos. Esse resultado sugere um maior grau de quebra de carboidratos de cadeias longas, como, por exemplo, o Metil-2-O-metil.alfa.d- glicopiranoose, conforme evidenciado na análise de CG/MS (Tabela 11). Os picos na faixa de 4,5 a 6,0 ppm (¹H) e de 90 a 105 ppm (¹³C) correspondem a ligações de hidrogênio em grupos fenólicos, OH e olefinas não conjugadas (UZUN et al., 2010). Eles mostraram a menor intensidade em toda a região do próton e ficaram abaixo do limite de detecção para os átomos de carbono. O resíduo de sisal contém uma quantidade significativa de lignina em comparação com celulose e hemicelulose, o que geralmente resulta na presença de várias espécies fenólicas (JAMBEIRO et al., 2018). No entanto, a baixa intensidade dos picos nesta região sugere que as espécies fenólicas passaram por descarboxilação como resultado da despolimerização da lignina, levando à formação de hidrocarbonetos alifáticos (KUMAR et al., 2021). Os picos de prótons na faixa de 6,0 a 8,5 ppm e de carbono na faixa de 105 a 160 ppm

representam átomos de benzenoides e heteroaromáticos contendo oxigênio (O) e nitrogênio (N), e demonstraram uma distribuição bastante similar em todos os vasos.

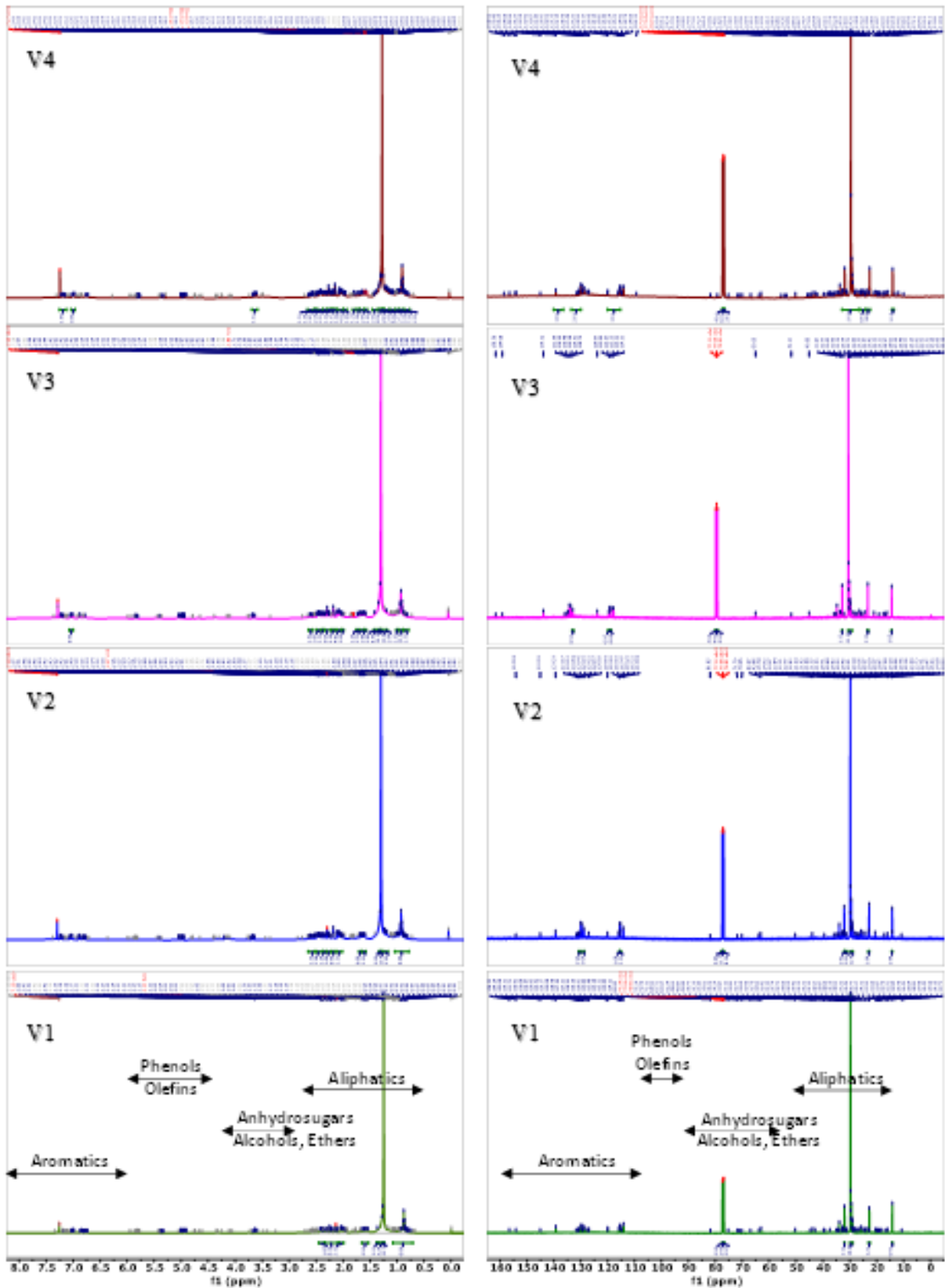


Figura 30 – Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do bio-óleo do resíduo de sisal produzido nos vasos.

A distribuição de prótons e átomos de carbono nos vasos parece ser aleatória, com variações mínimas para cada grupo químico. Os resultados de RMN confirmam de forma conclusiva que o sistema de coleta com esferas de vidro em leitos fixos não causa a separação das espécies químicas presentes no bio-óleo do resíduo de sisal. Por outro lado, esse sistema de coleta demonstrou ser eficaz na coleta do bio-óleo, uma vez que não foram identificadas moléculas aderidas no vaso 5.

5. CONCLUSÃO

Os rendimentos de bio-óleo do resíduo do sisal envolvendo os sistemas de recuperação em leitos de esferas e d'água foram de 15,08% (ensaio 4) e 6,8%, respectivamente. O melhor valor obtido com os leitos de esfera se aproxima daquele encontrado por Jambeiro et al. (2018), que encontrou 17,41%, apesar de que tenha sido às custas de instabilidades operacionais devido às incrustações nos dispositivos do sistema. Dessa forma, apesar de um rendimento menor observado neste estudo em comparação com o trabalho de Jambeiro et al. (2018), todo o bio-óleo foi recuperado no leito de esferas de vidro, com frações insignificantes de bio-óleo incrustadas ao longo da planta de produção. Com relação a recuperação com leitos d'água, é observado que sua operação tem como consequência baixo rendimento de bio-óleo e a geração de uma quantidade significativa de efluente líquido, tornando o processo de recuperação por esferas de vidro mais vantajosa ambientalmente e operacionalmente.

O modelo estatístico proveniente do planejamento fatorial realizado a partir de leitos de esferas de vidro ajudou a concluir que os maiores rendimentos (cerca de 12%) de bio-óleo foram encontrados próximos da região do ponto central da vazão de biomassa, para qualquer valor de temperatura dentro do domínio experimental. O maior rendimento no modelo foi encontrado quando a temperatura foi de 550 °C e vazão mássica de biomassa entre 1000 e 1400 kg/h.

Os resultados obtidos com espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), cromatografia gasosa acoplado ao detector por espectrometria de massas (CG/MS) e ressonância magnética nuclear (RMN) das amostras do processo de recuperação com esferas de vidro revelaram resultados semelhantes em termos de grupos funcionais químicos, com ligeiras variações nas áreas relativas das espécies em cada

espectrograma. No entanto, essas variações de intensidade não foram suficientes para indicar qualquer grau de separação das espécies ao longo dos vasos. Além disso, não foi identificada nenhuma tendência de separação com base no peso molecular ou ponto de ebulição. De forma semelhante, a análise por CG/MS das amostras de bio-óleo coletadas utilizando o método de leitos de colunas d'água não revelou variações significativas nas áreas relativas entre os vasos, nem evidenciou uma tendência clara de aumento ou diminuição da concentração de espécies ao longo do sistema de recuperação. No entanto, nos cromatogramas das amostras de água, em cada um dos leitos, foi observada uma maior remoção de espécies mais hidrofílicas no primeiro leito, onde ocorre o primeiro contato da corrente gasosa com a água. As mesmas espécies restantes são retidas pela fase aquosa nos demais leitos.

A recuperação de bio-óleo da corrente gasosa proveniente da pirólise rápida do resíduo do sisal por meios alternativos ainda é um desafio devido às características físicas excepcionais, principalmente quanto a sua altíssima viscosidade. Além disso, poucos ou nenhum estudo prévio foi realizado buscando identificar e otimizar formas não convencionais de captura, uma vez que métodos comumente encontrados na literatura (como conjunto de trocadores de calor e precipitadores eletrostáticos) não são compatíveis com o processo, ocasionando uma série de incrustações e, conseqüentemente, problemas operacionais. Porém o processo de recuperação através de uma série de leitos de esferas mostrou resultados promissores, principalmente no que tange a eficiência, redução drásticas de incrustações e ausência de efluentes líquidos, se comparado com o leito de colunas d'água.

REFERÊNCIAS

ABBASI, Tasneem; ABBASI, S. A. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 919-937, 2010.

ALVAREZ, Jon et al. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v. 128, p. 162-169, 2014.

ALVES, Adrielle Soares et al. Technical efficiency and the scale of sisal production in the state of Bahia (Brazil). Apuntes. **Revista de ciencias sociales**, v. 44, n. 81, p. 37-61, 2017.

AMENAGHAWON, Andrew N. et al. Biomass pyrolysis technologies for value-added products: a state-of-the-art review. **Environment, Development and Sustainability**, p. 1-55, 2021.

ANSARI, Khursheed B. et al. Recent developments in investigating reaction chemistry and transport effects in biomass fast pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 150, p. 111454, 2021.

ARAMIDEH, Soroush et al. Numerical simulation of biomass fast pyrolysis in an auger reactor. **Fuel**, v. 156, p. 234-242, 2015

BALOGUN, Kunle et al. Elemental analysis and combustion characteristics evaluation of Nigerian biomass resources. **International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)**, v. 10, n. 2, p. 1522-1527, 2019.

BARRETO, Stella M. A. G. et al. In vitro and in vivo antioxidant activity of Agave sisalana agro-industrial residue. **Biomolecules**, v. 10, n. 10, p. 1435, 2020.

BEZERRA, M. A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**. v. 76. n. 5. p. 965-977. 2008.

BIZERRA, Deiby et al. Carnauba Straw as Feedstock for Solid Biofuel Production. **Advances in Environmental and Engineering Research**, v. 4, n. 3, p. 1-13, 2023.

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

CAMPBELL, Harlan; LAKENS, Daniël. Can we disregard the whole model? Omnibus non-inferiority testing for R² in multi-variable linear regression and in ANOVA. **British Journal of Mathematical and Statistical Psychology**, v. 74, n. 1, p. 64-89, 2021.

CARRIER, Marion et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298-307, 2011.

CHANG, Siu Hua. Rice husk and its pretreatments for bio-oil production via fast pyrolysis: a review. **BioEnergy Research**, p. 1-20, 2019.

CHEN, Wei-Hsin; PENG, Jianghong; BI, Xiaotao T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 847-866, 2015.

DAMASCENO, Josilda CA et al. Sisal leaf decortication liquid residue for controlling *Meloidogyne javanica* in tomato plants. **Horticultura Brasileira**, v. 33, p. 155-162, 2015.

DANSO-BOATENG, Eric et al. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: effect of process conditions on product characteristics and methane production. **Bioresource technology**, v. 177, p. 318-327, 2015.

DA SILVA, Odilon Reny Ribeiro Ferreira et al. Cultivo do sisal no Nordeste Brasileiro. **Embrapa Algodão. Circular Técnica**, 2008.

DEBNATH, Mousumi et al. Biotechnological intervention of *Agave sisalana*: a unique fiber yielding plant with medicinal property. **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 4, n. 3, p. 177-187, 2010.

DHYANI, Vaibhav; BHASKAR, Thallada. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695-716, 2018.

DOWNIE, Adriana; VAN ZWIETEN, Lukas. Biochar: A coproduct to bioenergy from slow-pyrolysis technology. In: **Advanced Biofuels and Bioproducts**. New York, NY: Springer New York, 2012. p. 97-117.

EMBRAPA. Agência de Informação Embrapa. Disponível em:

<<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/sisal/arvore/CONT000gv5h5la902wx7ha0g934vgsxa2rop.html>>. Acesso em: 23 mai. 2021.

EMBRAPA. Agência de Informação Embrapa. Disponível em:

< <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/territorios/territorio-sisal/carcateristicas-do-territorio/populacao#:~:text=Autores&text=Com%20popula%C3%A7%C3%A3o%20estimada%20em%20570.717,28%2C3%20habitantes%2Fkm%C2%B2.> > Acesso em: 29 out. 2023.

FAO (2023). FAO statistics division. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/> (Acesso em: 02 dez. 2023).

FAHMY, Tamer YA et al. Biomass pyrolysis: past, present, and future. **Environment, Development and Sustainability**, v. 22, p. 17-32, 2020.

RUSCH, Fernando et al. Energy properties of bamboo biomass and mate co-products. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 6, p. 602, 2021.

GHAFFAR, H. et al. Coconut shell: thermogravimetric analysis and gross calorific value. **Proceedings of Mechanical Engineering Research Day**, v. 2020, p. 206-207, 2020.

GHAFFAR, Seyed Hamidreza; FAN, Mizi. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. **Biomass and bioenergy**, v. 57, p. 264-279, 2013.

GARCÍA-PÉREZ, Manuel; CHAALA, Abdelkader; ROY, Christian. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 65, n. 2, p. 111-136, 2002.

GRØNLI, Morten Gunnar; VÁRHEGYI, Gábor; DI BLASI, Colomba. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4201-4208, 2002.

GUIMARÃES, Munique Gonçalves et al. Green energy technology from buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) for Brazilian agro-extractive communities. **SN Applied Sciences**, v. 3, p. 1-13, 2021.

HADLEY, Trevor D. et al. The capture of aerosol in a granular moving bed. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 1, p. 52-62, 2012.

HAMMUEL, CHRINIUS et al. Phytochemical and antimicrobial screening of methanol and aqueous extracts of *Agave sisalana*. **Acta Pol Pharm**, v. 68, n. 4, p. 535-9, 2011.

HAPPS, Renee M. et al. Determination of Carbon Functional Groups in Pyrolysis Bio-Oils using ¹³C NMR: Laboratory Analytical Procedure (LAP). **National Renewable Energy Lab. (NREL)**, Golden, CO (United States), 2021.

HOANG, Anh Tuan et al. Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. **Fuel Processing Technology**, v. 223, p. 106997, 2021.

HORNUNG, Andreas; APFELBACHER, Andreas; SAGI, Sudhakar. Intermediate pyrolysis: a sustainable biomass-to-energy concept—biothermal valorisation of biomass BtVB process. **Journal of Scientific and Industrial Research**. 2011.

HU, Xun; GHOLIZADEH, Mortaza. Progress of the applications of bio-oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, p. 110124, 2020.

ITAI, Yuu et al. Numerical and experimental assessment of a downdraft gasifier for electric power in Amazon using açai seed (*Euterpe oleracea* Mart.) as a fuel. **Renewable energy**, v. 66, p. 662-669, 2014.

JAMBEIRO, Taiane A. et al. Fast pyrolysis of sisal residue in a pilot fluidized bed reactor. **Energy & fuels**, v. 32, n. 9, p. 9478-9492, 2018.

JOHANSSON, Ann-Christine et al. Characterization of pyrolysis products produced from different Nordic biomass types in a cyclone pilot plant. **Fuel processing technology**, v. 146, p. 9-19, 2016.

KABIR, M. M. et al. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 7, p. 2883-2892, 2012.

KAN, Tao; STREZOV, Vladimir; EVANS, Tim J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, 2016.

KEBELMANN, Katharina et al. Intermediate pyrolysis and product identification by TGA and Py-GC/MS of green microalgae and their extracted protein and lipid components. **Biomass and bioenergy**, v. 49, p. 38-48, 2013.

KIM, Sung Won. Pyrolysis conditions of biomass in fluidized beds for production of bio-oil compatible with petroleum refinery. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 117, p. 220-227, 2016.

KUMAR, Avnish et al. Py-GC/MS study of prot lignin with cobalt impregnated titania, ceria and zirconia catalysts. **Renewable Energy**, v. 172, p. 121-129, 2021.

LARSSON. S. H.; RUDOLFSSON. M. Temperature control in energy grass pellet production—Effects on process stability and pellet quality. **Applied energy**. v. 97. p. 24-29. 2012.

LEITE, Ana Carolina Nóbrega et al. Prospecção Tecnológica e Mapeamento do Sisal e Seus Subprodutos (1889-2022). **Cadernos de Prospecção**, v. 16, n. 5, p. 1700-1714, 2023.

LAPPAS, A. A. et al. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals. **Fuel**, v. 81, n. 16, p. 2087-2095, 2002. LAPPAS, A. A. et al. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals. **Fuel**, v. 81, n. 16, p. 2087-2095, 2002.

LIU, Fanxin; ZENG, Wujun; WEI, Yinglei. Nuclear magnetic resonance in chemical structures authentication and pyrolysis oil characterization. **Research Square**, 2022.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D. et al. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 562-574, 2013.

MANZANO, Manuel Nunez et al. Biomass fast pyrolysis in an innovative gas-solid vortex reactor: Experimental proof of concept. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 156, p. 105165, 2021.

MÄKELÄ. M. Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. **Energy Conversion and Management**. v. 151. p. 630-640. 2017.

MAKIBAR, Jon et al. Performance of a conical spouted bed pilot plant for bio-oil production by poplar flash pyrolysis. **Fuel processing technology**, v. 137, p. 283-289, 2015.

MARTÍNEZ ANGEL, Juan Daniel et al. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. **Química nova**, v. 32, p. 1110-1114, 2009.

MOOD, Sohrab Haghghi et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 77-93, 2013.

MUNIR, S. et al. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource technology**, v. 100, n. 3, p. 1413-1418, 2009.

MUTSENGERERE, S. et al. A review of operating parameters affecting bio-oil yield in microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 104, p. 328-336, 2019.

NASCIMENTO, Eduardo M. et al. Compactação ruminal e obstrução intestinal em bovinos, associadas ao consumo de Agave sisalana Perrine (Agavaceae). **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 36, p. 719-723, 2016.

NUNES, L. J. R.; CAUSER, T. P.; CIOLKOSZ, D. Biomass for energy: A review on supply chain management models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 120, p. 109658, 2020.

OGEDA, Thais Lucy; PETRI, Denise FS. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química nova**, v. 33, p. 1549-1558, 2010.

OSORIO, Jessi; CHEJNE, Farid. Bio-Oil Production in Fluidized Bed Reactor at Pilot Plant from Sugarcane Bagasse by Catalytic Fast Pyrolysis. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1-9, 2017.

PATEL, Himanshu et al. Study of Jatropha curcas shell bio-oil-diesel blend in VCR CI engine using RSM. **Renewable Energy**, v. 122, p. 310-322, 2018.

PATEL, Madhumita; KUMAR, Amit. Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1293-1307, 2016.

PEREIRA, Luis GG; PIRES, Carlos AM. Effect of Temperature on the Flow Profile of the Bio-oil Produced from the Fast Pyrolysis of Sisal Residue. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 3, p. 2871-2878, 2017.

PAPPU, Asokan et al. Advances in industrial prospective of cellulosic macromolecules enriched banana biofibre resources: A review. **International journal of biological macromolecules**, v. 79, p. 449-458, 2015.

PINHEIRO PIRES, Anamaria Paiva et al. Challenges and opportunities for bio-oil refining: A review. **Energy & fuels**, v. 33, n. 6, p. 4683-4720, 2019.

QIAN, Yangyang; ZHANG, Jie; WANG, Jie. Pressurized pyrolysis of rice husk in an inert gas sweeping fixed-bed reactor with a focus on bio-oil deoxygenation. **Bioresource technology**, v. 174, p. 95-102, 2014.

RAVEENDRAN, Karupiah; GANESH, Anuradda; KHILAR, Kartic C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel**, v. 74, n. 12, p. 1812-1822, 1995.

EL-SAYED, Saad A.; MOSTAFA, M. E. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). **Energy conversion and management**, v. 85, p. 165-172, 2014.

SANTOS, Edinusia Moreira Carneiro; SILVA, Onildo Araujo da. SISAL NA BAHIA - BRASIL. **Mercator (Fortaleza)**, Fortaleza, v. 16, e16029, 2017. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1984-22012017000100228&lng=en&nrm=iso>. Acessado em 29 Aug. 2018. Epub Feb 01, 2018. <http://dx.doi.org/10.4215/rm2017.e16029>.

SANTOS, Jener D.G.; ESPELETA, Alexandre F.; BRANCO, Alexsandro; DE ASSIS, Sandra A. Aqueous extraction of pectin from sisal waste. **Carbohydrate polymers**, v. 92, n. 2, p. 1997-2001, 2013.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, FERNANDO. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, 2007.

SCHNEIDERMAN, Steven J. et al. Quantifying second generation ethanol inhibition: Design of Experiments approach and kinetic model development. **Bioresource Technology**, v. 179, p. 219-226, 2015.

SHARMA, Abhishek; PAREEK, Vishnu; ZHANG, Dongke. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081-1096, 2015

SILVA, Rafael et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, p. 661-671, 2009.

SILVEIRA JUNIOR, Euripedes G. et al. Fast pyrolysis of peanut husk agroindustrial waste: intensification of anhydro sugar (levoglucosan) production. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1-13, 2021

TERRAPON-PFAFF, Julia C.; FISCHEDICK, Manfred; MONHEIM, Heiner. Energy potentials and sustainability—the case of sisal residues in Tanzania. **Energy for sustainable development**, v. 16, n. 3, p. 312-319, 2012.

TRIPATHI, Manoj; SAHU, Jaya Narayan; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467-481, 2016.

TORR, Kirk M. et al. Fast pyrolysis of pine wood pretreated by large pilot-scale thermomechanical refining for biochemical production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 49, p. 21294-21304, 2020.

UZUN, Başak Burcu et al. Synthetic fuel production from tea waste: characterisation of bio-oil and bio-char. **Fuel**, v. 89, n. 1, p. 176-184, 2010.

VASSILEV, Stanislav V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010.

WANG, Shurong et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in energy and combustion science**, v. 62, p. 33-86, 2017.

WANG, Shusen et al. Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the combustion behaviours of biomass under various oxygen concentrations. **Bioresource Technology**, v. 320, p. 124375, 2021.

WANG, Guanyu et al. A review of recent advances in biomass pyrolysis. **Energy & fuels**, v. 34, n. 12, p. 15557-15578, 2020.

XIA, Qian et al. Production of bio-oils enriched with aroma compounds from tobacco waste fast pyrolysis in a fluidized bed reactor. *Biomass Conversion and Biorefinery*, p. 1-9, 2020.

YANG, Haiping et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

ZHU, Dao-Yi; DENG, Zhi-Hua; CHEN, Si-Wei. A review of nuclear magnetic resonance (NMR) technology applied in the characterization of polymer gels for petroleum reservoir conformance control. **Petroleum Science**, v. 18, n. 6, p. 1760-1775, 2021.