



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOÃO CARLOS SEGATTO LEITE

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE PIRÓLISE DE BIOMASSA ASSISTIDO POR
MICRO-ONDAS: MONTAGEM, CONTROLE E ANÁLISE DE VARIÁVEIS

CURITIBA

2021

JOÃO CAROS SEGATTO LEITE

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE PIRÓLISE DE BIOMASSA ASSISTIDO POR
MICRO-ONDAS: MONTAGEM, CONTROLE E ANÁLISE DE VARIÁVEIS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

L533d Leite, João Carlos Segatto
Desenvolvimento de processo de pirólise de biomassa assistido por micro-ondas: montagem, controle e análise de variáveis [recurso eletrônico] / João Carlos Segatto Leite – Curitiba, 2021

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi

1. Pirólise. 2. Biomassa. 3. Bagaço de cana. I. Universidade Federal do Paraná. II. Luz Junior, Fernando de Lima. III. Ramos, Luiz Pereira. IV. Lenzi, Marcelo Kaminski. V. Título.

CDD 543.57

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA
- 40001016056P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **JOÃO CARLOS SEGATTO LEITE** intitulada: **Desenvolvimento de processo de pirólise de biomassa assistido por micro-ondas: Montagem, controle e análise de variáveis**, sob orientação do Prof. Dr. LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Agosto de 2021.

Assinatura Eletrônica

30/08/2021 11:37:07.0

LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

30/08/2021 12:10:31.0

VINICYUS RODOLFO WIGGERS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU)

Assinatura Eletrônica

30/08/2021 11:36:44.0 MARCOS LÚCIO CORAZZA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Rua Cel. Francisco Heráclito dos Santos, s/nº - CURITIBA - Paraná - Brasil
CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3590 - E-mail: ppgeq@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 108903

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 108903

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela oportunidade de estar aqui.

À minha família, por entender a minha ausência em muitos momentos especiais devido à distância de mais de 700 km que me impediram de estar presente.

Ao meu orientador e amigo Luiz Fernando de Lima Luz Junior pelo incentivo a ser resiliente e não desistir nos momentos difíceis. Agradeço também à sua família pela qual tenho muito carinho.

À professora Lenir Basso Zanon, por me apresentar à iniciação científica e despertar em mim a paixão pela pesquisa. À professora Fernanda da Cunha Pereira, pelos conselhos sobre a vida acadêmica, assim como os demais professores do curso de Engenharia Química da UNIJUÍ pelos ensinamentos desenvolvidos durante o curso.

A todos os professores e colaboradores do PPGEQ - UFPR pelos ensinamentos e apoio durante todo o curso. À professora Regina Weinschutz, pelas conversas e conselhos e, principalmente, por abrir as portas do seu laboratório e fornecer todos os insumos necessários à realização deste projeto.

Ao Geraldo Batista da Paiva, o “mestre dos vidros” sempre disposto a ajudar, por contribuir com soluções brilhantes para a construção do reator de pirólise. Ao Alisson Daga, por colocar em prática todo o conhecimento em engenharia elétrica e colaborar com a configuração dos sistemas de controle.

Aos meus coorientadores Prof. Dr Luiz Pereira Ramos e Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi por mostrarem o caminho da pesquisa e por compartilharem o conhecimento e a experiência que lhes são inerentes.

À Maria Juliane Suota, uma pessoa maravilhosa que agradeço ao destino por ter conhecido, por sua paciência, dedicação e ajuda na realização deste trabalho, sem as quais não sei como eu poderia ter o êxito neste desafio.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia de Separação (LES) e ao CEPESQ - UFPR pela ajuda, pelas trocas de experiências e pelo acolhimento em seus espaços físicos.

Ao LAMIR - UFPR pela realização dos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Aos meus compadres Jeferson e Daniele e à pequena Laura, que me acolheram e foram a minha família durante o meu período em Curitiba.

RESUMO

O momento atual impõe o desafio de desenvolver tecnologias e processos que possam vir a minimizar a dependência de derivados do petróleo para obtenção de combustíveis e produtos químicos de plataforma com maior valor agregado. Nesse intuito, inúmeras pesquisas no âmbito acadêmico e industrial têm sido desenvolvidas para a utilização de biomassa como fonte de insumos e energia. A pirólise pode ser uma das maneiras mais eficientes para converter biomassa em produtos de maior valor energético como gás de pirólise, bio-óleo e biocarvão que podem ser obtidos a partir de biomassas lignocelulósicas por exemplo. Este estudo teve como objetivo implementar um sistema de pirólise de biomassa assistida por micro-ondas (MAP) com aquecimento híbrido utilizando como absorvedor de micro-ondas o carbeto de silício (SiC) na parte externa do reator e controlado de maneira automatizada a partir do uso da plataforma Arduino. Foram estudadas diferentes variáveis de processo que afetam os perfis de temperatura e rendimento das frações. E ainda, foram analisadas as frações líquidas e sólidas do processo com a finalidade de averiguar se o processo de pirólise foi efetivo no que tange a degradação térmica da biomassa. Como resultados foi obtido um sistema de pirólise capaz de operar até uma temperatura média de 550°C utilizando um reator de pirólise construído em vidro boro silicato controlado por um sistema de temperatura baseado em Arduino, utilizando um sensor termopar no interior da cavidade do forno e aquecimento híbrido utilizando SiC na parte externa do reator. O sistema apresentou uma ótima resposta as mudanças nas variáveis de processo sendo que com a análise dos perfis de temperatura e rendimento foi possível definir uma melhor condição de processo com os parâmetros de 100% de potência (644,70 Watts), 60 g de SiC e vazão de gás inerte de 3 L/h. Quanto ao rendimento foi obtido uma maior produção de fração líquida (51,33%) na condição de 551,6 °C na condição de processo definida anteriormente. As caracterizações dos líquidos de pirólise por GM-MS e de sólidos por FTIR e MEV em diferentes temperaturas mostram que o sistema foi capaz de obter produtos típicos de processo pirolítico, como a presença de monômeros como o guaiacol e siringol, eugenol presentes a fração líquida, já na fração sólida a análise de FTIR apresentou a minimização da presença do grupo O-H na medida em que a temperatura me comparação ao bagaço de cana-de- açúcar *in natura* e desta maneira confirmando a capacidade de pirólise do sistema de MAP desenvolvido. Quanto ao consumo energético mostrou-se que o consumo de energia elétrica aumenta com o incremento de temperatura. Foi observado que não é vantajoso operar em temperatura superior a 455,4 °C devido ao consumo de energia elétrica do sistema estudado ser 30,7 % maior o que o incremento do rendimento das frações.

Palavras-chave: Pirólise; Bagaço de cana-de-açúcar; Micro-ondas; Bio-óleo; Arduino; Absorvedor de micro-ondas

ABSTRACT

The current moment imposes the challenge of developing technologies and processes that can minimize the dependence on petroleum derivatives to obtain higher value-added platform fuels and chemicals. To this end, numerous academic and industrial researches have been developed to use biomass as a source of inputs and energy. Pyrolysis can be one of the most efficient ways to convert biomass into products with higher energy value, such as pyrolysis gas, bio-oil, and bio-coal. This study aimed to implement microwave-assisted biomass pyrolysis (MAP) system with hybrid heating using silicon carbide (SiC) as a microwave absorber on the outside of the reactor and controlled in an automated way from the use of the Arduino platform. Different process variables that affect the temperature and yield profiles of the fractions were studied. Furthermore, the liquid and solid fractions of the process were analyzed to ascertain whether the pyrolysis process was effective in terms of thermal degradation of the biomass. As a result, a pyrolysis system capable of operating up to an average temperature of 550°C was obtained using a pyrolysis reactor built in boron silicate glass controlled by a temperature system based on Arduino, using a thermocouple sensor inside the furnace cavity and hybrid heating using SiC on the outside of the reactor. The system showed an excellent response to changes in process variables. With the analysis of temperature and yield profiles, it was possible to define a better process condition with the parameters of 100% power (644.70 Watts), 60 g of Sic 3 L/h inert gas flow. As for the yield, higher production of liquid fraction (51.33%) was obtained under the condition of 551.6 °C in the process condition defined above. The characterization of pyrolysis liquids by GM-MS and solids by FTIR and MEV at different temperatures show that the system was able to obtain typical products of a pyrolytic process, such as the presence of monomers such as guaiacol and syringol, eugenol present in the liquid fraction, in the solid fraction, the FTIR analysis showed a minimization of the presence of the OH group as the temperature compared to the sugarcane bagasse in natura, thus confirming the pyrolysis capacity of the MAP system developed. As for energy consumption, it was shown that electrical energy consumption increases with increasing temperature. It was observed that it is not advantageous to operate at temperatures above 455.4 °C due to the consumption of electrical energy in the studied system being 30.7% greater than the increase in fractions yield.

Keywords: Pyrolysis; Sugarcane bagasse; Microwave; Bio-oil; Arduino; microwave absorber

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: CONSUMO MUNDIAL DE ENERGIA, POR TIPO E SETOR DE COMBUSTÍVEL.....	16
FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS COMPONENTES GENERALIZADOS DAS PAREDES CELULARES SECUNDÁRIAS DAS PLANTAS....	21
FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DE UMA HEMICELULOSE	22
FIGURA 4: ESTRUTURA MOLECULAR DA CELULOSE: (A) ESTEREOQUÍMICA E (B) PROJEÇÃO PLANAR DAS CADEIAS	22
FIGURA 5: ÁLCOOIS PERCURSORES DA LIGNINA	23
FIGURA 6: PRODUTOS DA CONVERSÃO TÉRMICA DE BIOMASSA.....	24
FIGURA 7: DIAGRAMA SIMPLIFICADO PARA UNIDADE DE PIRÓLISE TÍPICA:	26
FIGURA 8: COMPORTAMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DE CONSTITUINTES DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA EM DIFERENTES TEMPERATURAS	27
FIGURA 9: PARTES CONSTITUINTES DE UM MAGNETRON.....	29
FIGURA 10: COMPONENTES PRINCIPAIS DE UM FORNO DE MICROONDAS DOMÉSTICO.....	30
FIGURA 11: (A) ESQUEMA DE UM FORNO DE MICRO-ONDAS MONOMODO E (B) UM ESQUEMA DE UM FORNO DECAVIDADE MULTIMODO.....	31
FIGURA 12: FREQUÊNCIA E COMPRIMENTO DE ONDA DO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO	31
FIGURA 13: MECANISMO FUNDAMENTAL DO AQUECIMENTO POR MICROONDAS: (A) ROTAÇÃO DIPOLAR; (B) MIGRAÇÃO IÔNICA.....	32
FIGURA 14: INTERAÇÃO DAS MICRO-ONDAS COM OS MATERIAIS.....	33
FIGURA 15: COMPARAÇÃO DA IRRADIAÇÃO POR MICROONDAS (ESQUERDA) E AQUECIMENTO CONVENCIONAL (DIREITA)	34
FIGURA 16: DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE BIOMASSA ASSISTIDA POR MICROONDAS	36
FIGURA 17: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UMA CONFIGURAÇÃO TÍPICA DE MAP	37
FIGURA 18: DISTRIBUIÇÃO DO PRODUTO EM DIFERENTES	39
FIGURA 19: PERFIS DE TEMPERATURA DURANTE A PIRÓLISE ASSISTIDA O MAP EM DIFERENTES POTÊNCIAS DE MICRO-ONDAS.....	40
FIGURA 20: RENDIMENTO DE CADA FRAÇÃO DE PRODUTOS APÓS O MAP.....	41

FIGURA 21: (A) VALORES TAN δ DA BIOMASSA A DIFERENTES TEMPERATURAS, (B) PERFIL DE TEMPERATURA E TAXA DE AQUECIMENTO DO PROCESSO DE MAP	42
FIGURA 22: PERFIS DE TEMPERATURA DE MATÉRIA-PRIMA DE BIOMASSA COM E SEM ABSORVENTES DE MICRO-ONDAS	43
FIGURA 23: ABSORVEDOR NA PARTE EXTERNA DO REATOR (a); ABSORVEDOR INSERIDO NO MEIO REACIONAL (b).....	44
FIGURA 24: ESQUEMA DO SISTEMA MAP DESENVOLVIDO NESTE TRABALHO..	49
FIGURA 25: FORNO DOMÉSTICO DE MICRO – ONDAS	49
FIGURA 26: DIFERENÇA ENTRE O AQUECIMENTO COM A TECNOLOGIA INVERTER E CONVENCIONAL ON/OFF	50
FIGURA 27: SUPORTE DO REATOR DE ABSORVEDOR DE MICRO-ONDAS.....	51
FIGURA 28: ALGORITMO DO SISTEMA DE CONTROLE DO PROCESSOD E MAP....	52
FIGURA 29: ESQUEMA DE PROTEÇÃO DO TERMOPAR.....	53
FIGURA 30: PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	56
FIGURA 31: PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	56
FIGURA 34: VERSÕES I, II E III DOS SISTEMA DE MAP CONSTRUÍDOS.....	60
FIGURA 35: SISTEMA DE FIXAÇÃO DO RETOR DE PIRÓLISE	61
FIGURA 36: SUPORTE DE REATOR E REATORES APÓS PROCESSO	62
FIGURA 37: SISTEMA DE CONTROLE DO SISTEMA DE MAP	63
FIGURA 38: PROTEÇÃO E TERMOPAR.....	63
FIGURA 39: INTERFACE DE ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO DE MAP.....	64
FIGURA 40: EFICIÊNCIA DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS	65
FIGURA 41: PERFIS DE TEMPERATURA COM DIFERENTES MASSAS DE ABSORVEDOR.....	67
FIGURA 42: PERFIS DE TEMPERATURA COM DIFERENTES VAZÕES DE GÁS INERTE	68
FIGURA 43: PERFIS DE TEMPERATURA EM DIFERENTES POTÊNCIAS DE MICRO-ONDAS	69
FIGURA 44: ANÁLISE DOS PERFIS DE TEMPERATURA PONTO CENTRAL	70
FIGURA 45: RENDIMENTOS FRAÇÕES DO PONTO CENTRAL.....	70
FIGURA 46: COMPARTIVO ENTRE OS DIFRENTES PERFIS DE TEMPERATURA DA CONDIÇÃO ESCOLHIDA DE PROCESSO.....	72

FIGURA 47: ESTÁGIOS DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	73
FIGURA 48: RENDIMENTOS DAS FRAÇÕES EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE PIRÓLISE.....	73
FIGURA 49: CROMATOGRAMAS DA FRAÇÃO DICLOROMETANO OBTIDA PELA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	75
FIGURA 50: FRAÇÃO EXTRAÍDA ELUÍDA COM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA	78
FIGURA 51: REPRESENTAÇÃO DAS CLASSES DE COMPOSTOS PRESENTES NA FRAÇÃO DICLOROMETANO OBTIDA POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO (a) E FRAÇÃO ELUÍDA COM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (b)	81
FIGURA 52: FTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR <i>IN NATURA</i> (BC) E DOS CARVÕES RESULTANTES DA PIRÓLISE EM DIFERENTES TEMPERATURAS	83
FIGURA 53: MEV DA FRAÇÃO SÓLIDA EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E PROPORÇÃO DE AMPLIAÇÃO DA IMAGEM.....	84
FIGURA 54: MEV COM AMPLIAÇÃO DE 1000 X DAS FIBRAS POSICIONADAS EM CORTE PARA AS TEMPERATURAS DE 363,2°C (A) E 551,6°C (B)	85
FIGURA 55: PERFIS DE TEMPERATURA EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE DA BIOMASSA	86
FIGURA 56: RENDIMENTO DAS FRAÇÕES EM DIFERENTES PERCENTUAIS DE UMIDADE DA BIOMASSA.....	87
FIGURA 57: CORRELAÇÃO ENTRE CONSUMO DE ENERGIA E TEMPERATURA DE PROCESSO.....	90

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: REAÇÕES ENVOLVIDAS NA PIRÓLISE EM DIFERENTES TEMPERATURAS	27
TABELA 2: TAN δ VALORES DE ALGUNS MATERIAIS EM TEMPERATURA.....	32
TABELA 3: COMPARAÇÃO ENTRE AQUECIMENTO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E AQUECIMENTO ELÉTRICO CONVENCIONAL.....	34
TABELA 4: VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS PROCESSOS MAP VS.	37

TABELA 5: TAN δ DE ALGUNS ABSORVENTES DE MICRO-ONDAS NA FREQUÊNCIA DE 2,45 GHZ E TEMPERATURA AMBIENTE.....	44
TABELA 6: CONDIÇÕES UTILIZADAS NAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	57
TABELA 7: BALANÇO DE MASSA RESULTANTE DOS ESPERIMENTOS REALIZADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	66
TABELA 8: RENDIMENTO DAS FRAÇÕES EM DIFERENTES VAZÕES DE GÁS INERTE.....	68
TABELA 9 :COMPONENTES IDENTIFICADOS NA FRAÇÃO DICLOROMETANO OBTIDA PELA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	76
TABELA 10: COMPONENTES IDENTIFICADOS NA FRAÇÃO ELUÍDA COM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA	79
TABELA 11: COMPOSIÇÕES MÁSSICAS DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE EM DIFERENTES PERCENTUAIS DE UMIDADE DA BIOMASSA EM BASE ÚMIDA.....	87
TABELA 12: COMPOSIÇÕES MÁSSICAS DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE EM DIFERENTES PERCENTUAIS DE UMIDADE DA BIOMASSA EM BASE SECA.....	87
TABELA 13: OS VALORES DE POTÊNCIA E CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA PARA OS NÍVEIS DE 20 E 100%	88
TABELA 14: CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA EM CADA TEMPERATURA DE PIRÓLISE.....	89

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1: ESTUDOS RECENTES DE PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS...	45
QUADRO 2:CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇUCAR	48
QUADRO 3: TEMPERATURAS MÁXIMA DE PROCESSO, RENDIMENTOS DAS FRAÇÕES E SEUS RESPECTIVOS DESVIO-PADRÃO	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MAP - *Microwave-assisted pyrolysis*

FTIR - Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

Py-GC-MS - Pirólise analítica

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

TGA - Termogravimétrica

DTG – Termogravimétrica derivada

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ' - Constante dielétrica

ϵ'' – Fator de perda dielétrica

$\tan\delta$ - Tangente de perda dielétrica

W- Watts

kWh – kilo watt por hora

g – Gramas

” - Polegadas

s - Segundos

L - Litros

AC – Carvão ativado

MSW – Resíduos sólidos municipais

OLED - *Organic light-emitting diode*

USB - *Universal Serial Bus*

MHZ - Megahertz

PWM- *Pulse Width Modulation*

KB – Quilobyte

C/C++ - Linguagem de programação

μ F – Microfarads

Gt – Giga toneladas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	16
1.2 OBJETIVOS.....	18
1.2.1 Objetivo Geral	18
1.2.2 Objetivos Específicos	18
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1 BIOMASSA	20
2.1.1 Conceito.....	20
2.1.2 Biomassa lignocelulósica	21
2.1.2.1 Hemiceluloses	21
2.1.2.2 Celulose.....	22
2.1.2.3 Lignina.....	22
2.1.3 Bagaço de cana-de-açúcar	23
2.2 PROCESSOS TÉRMICOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA.....	23
2.3 PROCESSO DE PIRÓLISE	24
2.3.1 Pirólise de biomassa	26
2.3.1.1 Fração sólida.....	28
2.3.1.2 Fração líquida.....	28
2.3.1.3 Fração gasosa	28
2.4 FORNO DE MICRO-ONDAS	29
2.4.1 Conceitos fundamentais.....	29
2.4.2 Aquecimento por micro-ondas	33
2.5 PIRÓLISE DE BIOMASSA ASSITIDA POR MICRONDAS	35
2.5.1 Sistemas de medição de temperatura em cavidades de micro-ondas	38
2.5.2 Efeitos da temperatura.....	39
2.5.3 Efeitos da potência.....	40
2.5.4 Efeitos do tempo de residência.....	41
2.5.5 Efeitos da matéria-prima	42
2.5.6 Efeitos dos absorvedores de micro-ondas	43
2.5.6.1 O estado da arte: Processos de pirólise de biomassa assistido por micro-ondas.....	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES	47
3.1.1 Distribuição granulométrica e umidade.....	47

3.1.2 Caracterização da biomassa.....	47
3.2 MONTAGEM DO SISTEMA DE MAP.....	48
3.2.1 Modificações no forno de micro-ondas.....	49
3.2.2 Suporte do reator.....	50
3.2.3 Controle de processo.....	51
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	53
3.4 DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS ...	54
3.5 RENDIMENTO DAS FRAÇÕES.....	54
3.6 CONDIÇÃO OPERACIONAL ESCOLHIDA DE PROCESSO.....	55
3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE.....	55
3.7.1 Pré-tratamento fração líquida.....	55
3.7.2 Análise por GC-MS.....	57
3.7.3 Caracterização da fração sólida por espectrometria de infravermelho (FTIR).....	57
3.7.4 Caracterização da fração sólida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E UMIDADE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	59
4.2 MONTAGEM SISTEMA DE MAP.....	60
4.2.1 Reator de pirólise.....	61
4.2.2 Sistema de controle do processo.....	62
4.3 DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS ...	64
4.4 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO.....	65
4.4.1 Efeito da massa de absorvedor nos perfis de temperatura.....	66
4.4.2 Efeito da vazão de gás inerte sobre os perfis de temperatura.....	67
4.4.3 Efeito da potência micro-ondas sobre os perfis de temperatura.....	69
4.4.4 Análise do ponto central.....	69
4.5 CONDIÇÃO ESCOLHIDA DE PROCESSO.....	71
4.5.1 Temperatura de processo e rendimento.....	71
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE: FRAÇÃO LÍQUIDA.....	73
4.7 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO SÓLIDA PIRÓLISE.....	82
4.7.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	82
4.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fração sólida.....	84
4.8 ESTUDOS DO EFEITO DA UMIDADE SOBRE OS PERFIS DE TEMPERATURA E RENDIMENTO DAS FRAÇÕES.....	85

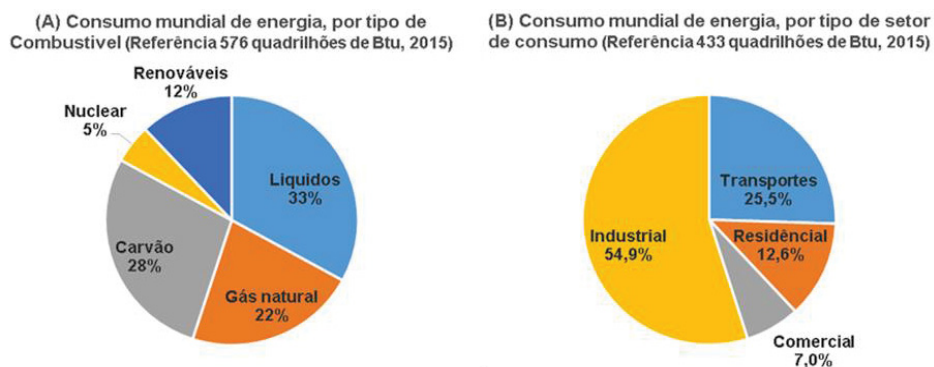
4.9 ANÁLISE DO CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA DO SISTEMA DE MAP	88
5 CONCLUSÕES.....	91
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	91
REFERÊNCIAS	92
ANEXO A.....	98
ANEXO B.....	105

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Os principais desafios da humanidade para uma sociedade energeticamente sustentável estão dedicados aos esforços em busca de alternativas para uma menor utilização de combustíveis fósseis. Atualmente, esses combustíveis na forma líquida, de gás natural e carvão suprem a matriz energética mundial em aproximadamente 83%, sendo que mais de 90% do consumo é atrelado ao uso industrial, aos setores de transportes e residencial, como é mostrado na FIGURA 1 (BROWN. C.B., 2018).

FIGURA 1: CONSUMO MUNDIAL DE ENERGIA, POR TIPO E SETOR DE COMBUSTÍVEL NO ANO DE 2015



FONTE: Adaptado de Brown (2018)

A utilização da energia varia de acordo com o estágio de desenvolvimento econômico e tecnológico de cada país, principalmente no quesito energia renovável. Uma das fontes de carbono orgânico e sustentável mais utilizadas para obtenção de energia renovável é a biomassa vegetal, que é a base para a produção de biocombustíveis líquidos como o biodiesel e o etanol, cujas tecnologias de produção estão consolidadas em se encontram em larga escala de produção (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

O termo biomassa se refere a matérias-primas oriundas de madeiras, culturas agrícolas, resíduos sólidos urbanos, da indústria alimentícia e da pecuária, além de plantas aquáticas como as algas. Dentre as fontes de biomassa citadas, merece destaque a biomassa lignocelulósica (madeira, gramas, resíduos agrícolas, etc.), que representa um recurso abundante e quase neutro na emissão de dióxido de carbono. A biomassa lignocelulósica é uma alternativa atrativa em termos ambientais e econômicos por viabilizar a produção de biocombustíveis de segunda geração a partir de fontes de biomassa não comestíveis (YIN, 2012).

Inúmeras tecnologias têm sido avaliadas e implementadas nas últimas décadas com a finalidade de valorizar a biomassa, potencializando a sua utilização como biocombustíveis e fonte de produtos químicos de plataforma. As tecnologias para a obtenção de produtos a partir de biomassa podem ser organizadas em duas principais rotas: a bioquímica e a termoquímica.

A via bioquímica envolve a aplicação de catalisadores biológicos como enzimas e microrganismos para a transformação da biomassa em combustíveis, produtos de alto valor agregado, gases, etc. (LUQUE *et al.*, 2012). Em contraste, os processos termoquímicos mais amplamente utilizados são a combustão, gaseificação, pirólise, reforma e conversões hidrotérmicas. Dentre tais técnicas, a pirólise é uma das plataformas mais estudadas devido ao seu potencial para a obtenção de produtos de valor agregado, como a vanilina, fenóis e antioxidantes, além de hidrocarbonetos renováveis (ZHANG, X. *et al.*, 2017). As tecnologias de transformação termoquímica são relativamente mais eficientes em termos energéticos, e mais flexíveis em relação a produtos e matérias-primas.

Um processo de pirólise típico consiste em aquecer a matéria-prima na ausência de oxigênio a temperaturas que variam de 400 a 600 °C, gerando produtos nas fases líquida, sólida e gasosa como bio-óleo, biocarvão e gases de pirólise, respectivamente. Todas as frações obtidas apresentam um grande potencial como fonte alternativa de energia e insumos químicos. No entanto, o bio-óleo tem atraído maior interesse nas últimas décadas devido ao baixo custo de obtenção e por ser um biocombustível líquido, mesmo com a necessidade de pós processamento e algumas limitações físico-químicas que impedem o seu uso direto (WANG; MALE; WANG, 2013).

O bio-óleo derivado do processo de pirólise de materiais lignocelulósicos é um líquido viscoso que tem em sua composição mais de 300 compostos oxigenados (MORTENSEN *et al.*, 2011). A sua composição é tipicamente formada por carboidratos e derivados furânicos, ácidos orgânicos, compostos carbonílicos e derivados de lignina. A composição e distribuição quantitativa desses compostos depende majoritariamente do tipo de biomassa e da forma como esta foi processada (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004). Por disso, a composição é variável e fortemente dependente da matéria-prima de origem, ou seja, da matriz lignocelulósica ou triglicerídica e das condições de pirólise.

O bio-óleo recém-produzido normalmente contém um alto teor de água que varia entre 15 a 30% em massa. Esta característica acarreta em um baixo poder calorífico, alta acidez (pH entre 2 e 2,5) e uma baixa destilabilidade. A presença de compostos oxigenados e os fatores mencionados contribuem para uma alta instabilidade do bio-óleo, sendo essa a principal diferença entre este biocombustível e os hidrocarbonetos derivados de fontes fósseis. Em

síntese, a alta acidez e reatividade, o baixo poder calorífico e a alta viscosidade dificultam a aplicação direta do bio-óleo como combustível de transporte (SIKARWAR *et al.*, 2016). Portanto, é clara a necessidade de produzir bio-óleos de qualidade e com propriedades similares aos hidrocarbonetos derivados do petróleo. Uma alternativa para isso é a submeter o bio-óleo a etapas de melhoramento, como reações de desoxigenação e craqueamento catalítico (ZHANG, X. *et al.*, 2017).

Os principais desafios no processamento de biomassa por pirólise se concentram na necessidade de melhoria dos rendimentos das fases de interesse, na qualidade do produto e na eficiência energética do processo. Neste contexto, a pirólise assistida por micro-ondas, ou *Microwave-assisted Pyrolysis* (MAP) é uma alternativa promissora, pois promove maior rapidez e eficiência ao processo devido ao aquecimento dielétrico proporcionado pelas micro-ondas (YIN, 2012).

Em vista desse cenário, o presente trabalho se baseou na montagem, configuração e operação de um sistema de pirólise assistido por micro-ondas para produção de bio-óleo a partir de biomassa. Além da montagem do equipamento, foi proposta uma estrutura de controle baseada em Arduino, e a otimização de condições operacionais para a maximização dos rendimentos de bio-óleo de biomassa lignocelulósica. Uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar devidamente caracterizadas foi escolhida como biomassa modelo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Realizar a montagem de um sistema de conversão termoquímica assistido por micro-ondas para a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, monitorado e controlado pelo *software* Arduino, avaliando as condições de processo como vazão de gás inerte, potência de micro-ondas e massa de absorvedor em busca da compreensão da efetividade do processo de pirólise expressa pelos rendimentos dos produtos de pirólise.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Projetar e construir um sistema de pirólise assistida por micro-ondas;
- Realizar a automação e controle da temperatura de processo através de uma interface computacional e controle de temperaturas baseado em Arduino;

- Analisar o rendimento da fração líquida, sólida e gás modificando variáveis operacionais como a temperatura do sistema e potência de micro-ondas, vazão de gás inerte e massa de absorvedor de micro-ondas;
- Quantificar e caracterizar o líquido de pirólise produzido na pirólise e avaliar a ocorrência da efetiva pirólise da biomassa.
- Avaliar e quantificar a fração sólida (biocarvão) quanto a seu aspecto superficial (MEV) e principais tipos de grupos funcionais (FTIR);

2 REVISÃO DE LITERATURA

Nesta seção serão abordados alguns conceitos fundamentais para o entendimento da metodologia utilizada no processo de obtenção de biocombustíveis e químicos de plataforma a partir da pirólise assistida por micro-ondas (MAP). Primeiramente, apresenta-se uma revisão sobre biomassa lignocelulósica e seu potencial como matéria-prima para processos de pirólise e suas transformações. Na sequência, são apresentados conceitos inerentes ao processo de radiação eletromagnética por micro-ondas e ao processo de pirólise assistido por micro-ondas.

2.1 BIOMASSA

2.1.1 Conceito

O termo biomassa pode ser conceituado como sendo qualquer material de origem vegetal que seja renovável em um período inferior a 100 anos. Recursos energéticos como carvão mineral, xisto betuminoso e petróleo, todos de origem vegetal, não são classificados como biomassa devido ao seu longo tempo de renovação (superior a 100 anos) (KLASS, 1998). Para Higman e Van der Burgt (2003), a biomassa é qualquer matéria virgem (bruta) derivada de organismos que estiveram vivos recentemente. Este conceito afasta a possibilidade de classificar combustíveis fósseis como biomassa, mesmo que também sejam de origem vegetal.

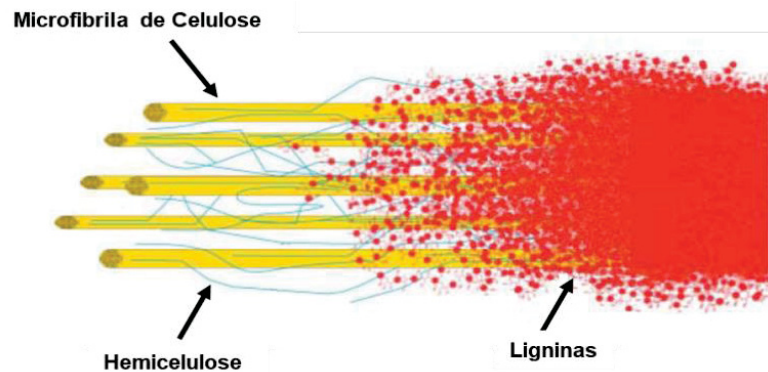
A biomassa pode ser obtida a partir de vegetais lenhosos (madeira e seus resíduos) oriundos de atividades florestais, vegetais não-lenhosos e resíduos orgânicos, nos quais se enquadram resíduos agrícolas, industriais e urbanos (CORTEZ; LORA; GÓMES, 2008). Além do cultivo de algas e microalgas.

O aproveitamento da biomassa para a geração de produtos químicos e biocombustíveis depende da sua disponibilidade, composição e propriedades químicas. Biomassas comestíveis normalmente têm carboidratos substâncias de reserva energética, e sua utilização se aplica na produção de biocombustíveis de primeira geração. Um exemplo desta utilização, é a produção de etanol combustível a partir da conversão de sacarose da cana-de-açúcar ou de amido de milho. Em contrapartida, a utilização de biomassas não alimentares como as lignocelulósicas resulta em combustíveis de segunda geração. Este tipo de biomassa é constituído majoritariamente de polissacarídeos (hemiceluloses e celulose) e lignina, que compõe a estrutura da parede celular (MARCHESSAULT, 1964).

2.1.2 Biomassa lignocelulósica

Três polímeros estruturais compõem majoritariamente a biomassa lignocelulósica (FIGURA 2), e correspondem a celulose, hemiceluloses e lignina, presentes nas faixas de 35-50%, 20-35% e 10-25% de sua massa seca, respectivamente. Estes valores dependem das características vegetais de cada espécie (SAHA, 2004).

FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS COMPONENTES GENERALIZADOS DAS PAREDES CELULARES SECUNDÁRIAS DAS PLANTAS



FONTE: Adaptado de Gomez, Steele-King, Mcqueen-Mason (2008)

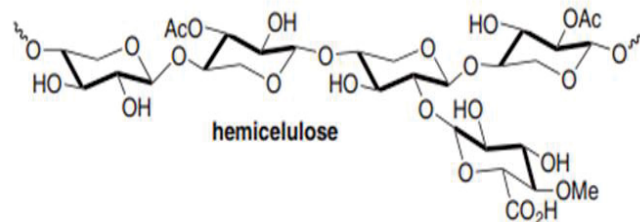
A lignocelulose se apresenta como um material compósito de alta rigidez e resistência à tração, características fornecidas por uma estrutura microfibrilar revestida por uma matriz de hemiceluloses e lignina, cuja função é a de agir como um elemento de agregação com propriedades pseudo-plásticas. Isso impede que as fibrilas entrem em contato umas com as outras e confere um certo nível de flexibilidade ao compósito (GOMEZ; STEELE-KING; MCQUEEN-MASON, 2008).

2.1.2.1 Hemiceluloses

As hemiceluloses correspondem a uma família de polissacarídeos que representam até 25% dos componentes da parede celular. Trata-se de um heteropolímero ramificado, cuja estrutura varia dependendo da fonte de biomassa. Em sua constituição, as hemiceluloses apresentam hexoses (manose, glucose, galactose), pentoses (xilose, arabinose) e ácidos glucurônico e 4-O-metilglucurônico. As hemiceluloses da parede celular primária são formadas por glucose e xilose, majoritariamente, enquanto a parede celular secundária contém principalmente xilose e arabinose (CHANG, 2007). A FIGURA 3 mostra uma representação estrutural de uma hemicelulose.

A interação de hemiceluloses com a celulose é realizada por uma rede intrincada de ligações de hidrogênio. No entanto, as cadeias laterais das hemiceluloses impedem a formação de um retículo cristalino mais forte e, por essa mesma razão, esses heteropolissacarídeos são mais acessíveis e mais solúveis do que a celulose (GOMEZ; STEELE-KING; MCQUEEN-MASON, 2008).

FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DE UMA HEMICELULOSE

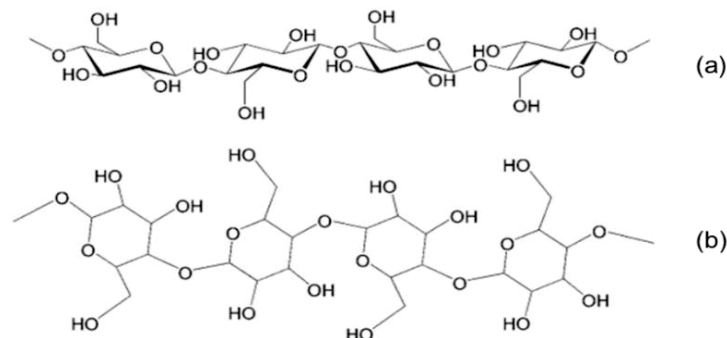


FONTE: Adaptado de Conab (2019)

2.1.2.2 Celulose

A celulose é classificada como um homopolissacarídeo linear formado por monômeros de D-glucose, ligados entre si por ligações β -1,4-glicosídicas (ARANTES; SADDLER, 2010). A FIGURA 4 ilustra a estereoquímica e a projeção planar das cadeias lineares de celulose.

FIGURA 4: ESTRUTURA MOLECULAR DA CELULOSE: (A) ESTEREOQUÍMICA E (B) PROJEÇÃO PLANAR DAS CADEIAS



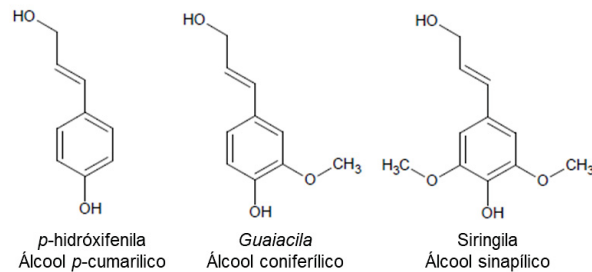
FONTE: Adaptado de Conab (2019).

2.1.2.3 Lignina

A lignina é o componente mais resistente da parede celular. A sua composição envolve essencialmente três monômeros fenilpropanoides oriundos dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico que se polimerizam por reações desidrogenativas (MARABEZI, 2009). Juntos, tais monômeros formam um polímero interconectado por uma variedade grande de ligações químicas. A estrutura e a composição da lignina, a exemplo da celulose e das hemiceluloses, depende do material de onde ela foi extraída (CHANG, 2007). Devido à essas características, a

lignina é classificada como uma macromolécula ramificada e amorfa, conforme indicado na FIGURA 5.

FIGURA 5: ÁLCOOIS PERCURSORES DA LIGNINA



FONTE: Adaptado de Marabezi (2009).

2.1.3 Bagaço de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar quanto a sua estrutura, é considerada um compósito de fibrilas formados por celulose e mantidas coesas por uma estrutura de hemicelulose e lignina. Sua morfologia se enquadra no grupo das gramíneas perenes e se apresenta como uma das mais importantes culturas na produção de açúcar e etanol, além de ser uma ótima fonte de biomassa (SILVA *et al.*, 2009).

Durante o período que corresponde a safra de cana-de-açúcar nos anos de 2018/1019, o Brasil produziu 620,44 milhões de toneladas de cana em uma área colhida de 8,59 milhões de hectares. Quanto ao processamento da safra foram produzidos 29,04 milhões de toneladas de açúcar, 33,14 milhões de litros de etanol, 9,56 bilhões de litros de etanol anidro, utilizado na mistura da gasolina e 23,58 bilhões de litros de etanol hidratado (CONAB, 2019)

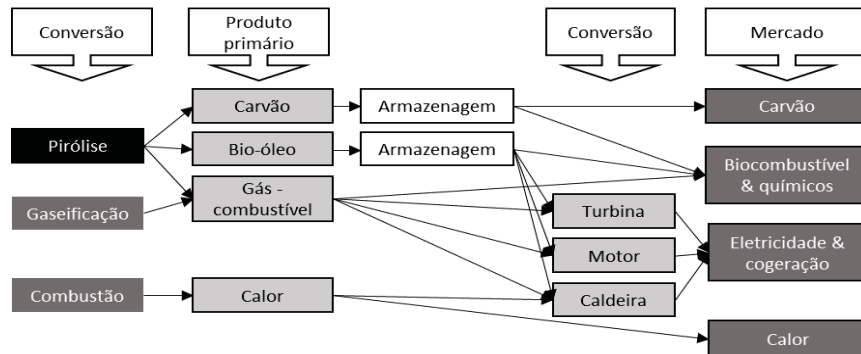
O aproveitamento da cana-de-açúcar para a produção de açúcar e etanol gera um subproduto fibroso denominado de bagaço de cana. Cerca de 60 a 90% deste bagaço é utilizado como fonte de energia nas próprias usinas. Desta maneira, há um excedente de bagaço de cana disponível para ser empregado na produção de derivados celulósicos, indústria de papel e celulose, construção de compósitos, biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado (ROCHA *et al.*, 2012).

2.2 PROCESSOS TÉRMICOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

Os processos de conversão termoquímica podem ser classificados de acordo com o teor de oxigênio do processo: combustão (oxidação completa), gaseificação (oxidação parcial) e pirólise (degradação térmica sem oxigênio). A FIGURA 6 resume os possíveis mercados para

os produtos oriundos dessas três alternativas tecnológicas para a conversão da biomassa (FERNANDEZ; ARENILLAS; ANGEL, 2011).

FIGURA 6: PRODUTOS DA CONVERSÃO TÉRMICA DE BIOMASSA



FONTE: Adaptado de Bridgwater (2011).

Comercialmente, a tecnologia mais estabelecida é a combustão, considerada uma solução ambiental e fonte de energia majoritária em países cuja economia esteja em desenvolvimento. A gaseificação é uma tecnologia investigada há muitos anos tanto em nível de bancada quanto em escala piloto, embora o número de unidades operacionais bem-sucedidas seja relativamente limitado. A pirólise, por sua vez, se configura como uma tecnologia emergente, que pode ser utilizada para a produção de combustíveis em um conceito integrado de biorrefinaria, ou diretamente na conversão de biomassa em um produto de maior poder calorífico e de fácil transporte, para uso na geração de calor, energia, biocombustíveis e produtos químicos (óleo pirolítico ou bio-óleo) em unidades separadas (BRIDGWATER, 2011).

2.3 PROCESSO DE PIRÓLISE

O processo de pirólise surgiu há milhares de anos. Há registros de que no Egito antigo os óleos pirolíticos eram utilizados para proteger e impermeabilizar a madeira dos cascos dos navios (GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017). Já no século XIX, foram desenvolvidas as tecnologias de recuperação de produtos oriundos da pirólise, como metanol e ácido acético, sendo que este tipo de processo industrial é considerado o precursor da tecnologia de refino de petróleo.

No final do século XIX, o refino de derivados de biomassa foi abandonado quase que totalmente com a descoberta de grandes reservatórios de petróleo, tonando tanto esse óleo cru como os seus derivados economicamente acessíveis e amplamente disponíveis para uso como fonte de combustíveis líquidos e gasosos. Com a crise do petróleo emergindo na década de

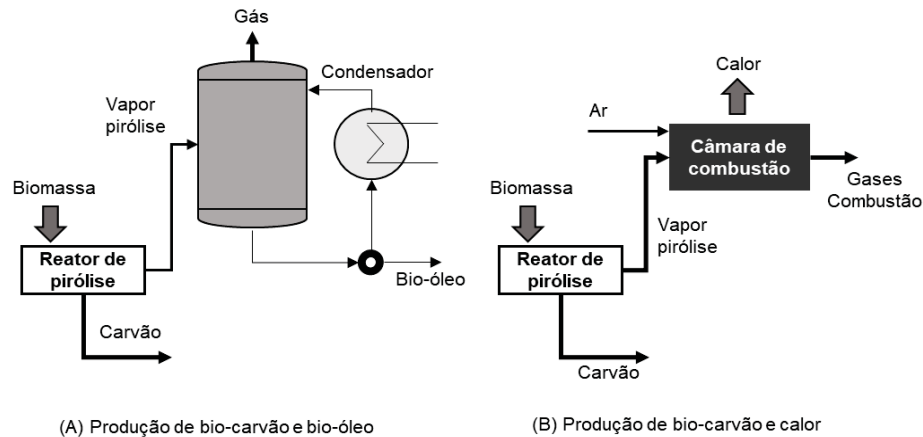
1970, a sociedade passou a reconsiderar a tecnologia de pirólise como promissora para reduzir a sua dependência por combustíveis de origem fóssil (GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017).

A heterogeneidade da biomassa vegetal é um importante parâmetro no desenvolvimento de sistemas pirolíticos, pois lignina, hemiceluloses e celulose degradam em diferentes temperaturas, logo apresentam diferentes velocidades e mecanismos de reação, que ocorrem em múltiplas etapas. Isso torna o processo de pirólise quimicamente complexo e sensível quanto à obtenção de parâmetros cinéticos simples das reações de desidratação, despolimerização, fragmentação, rearranjo e condensação (DICKERSON; SORIA, 2013).

O processo de pirólise depende de três parâmetros operacionais principais, sendo eles a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de permanência no reator. Um sistema de pirólise pode ser dividido em três subclasses: lenta, rápida e instantânea. A pirólise lenta é caracterizada por uma taxa de aquecimento menor de 1°C/s, faixa de temperatura de 300 a 700 °C e tempo de residência maior do que 450 s. A pirólise rápida abrange uma taxa de aquecimento de 10 a 300 °C/s, faixa de temperatura de 550 a 1250 °C e tempo de residência de 0,5 a 20 s. Já a pirólise instantânea (*flash*) ocorre em uma taxa de aquecimento superior a 1000 °C/s e opera em uma faixa de temperatura de 800 a 1300 °C com tempo de residência inferior a 0,5 s. Devido à possibilidade de conversão de uma maior gama de matérias-primas, as pirólises rápidas e *flash* são mais promissoras do que a pirólise lenta para a produção de bio-óleo (ZHANG, X. *et al.*, 2017).

Quando um sistema de pirólise se integra a outros processos autônomos de grande potencial de processamento, como as biorrefinarias, ocorre o incremento dos lucros e da sustentabilidade da unidade, devido à diversificação de produtos resultantes da pirólise, como os insumos de valor agregado e os combustíveis. As unidades de pirólise podem ser macroscopicamente classificadas naquelas que produzam biocarvão, bio-óleos e gases de pirólise (usando pirólise rápida) ou apenas calor e biocarvão (usando pirólise lenta). Na FIGURA 7 é apresentado o *layout* de um processo simples de pirólise e seus principais produtos (ZAMAN *et al.*, 2017).

FIGURA 7: DIAGRAMA SIMPLIFICADO PARA UNIDADE DE PIRÓLISE TÍPICA:
 A) PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO E BIOCOMBUSTÍVEL B) BIOCÁRVÃO E CALOR



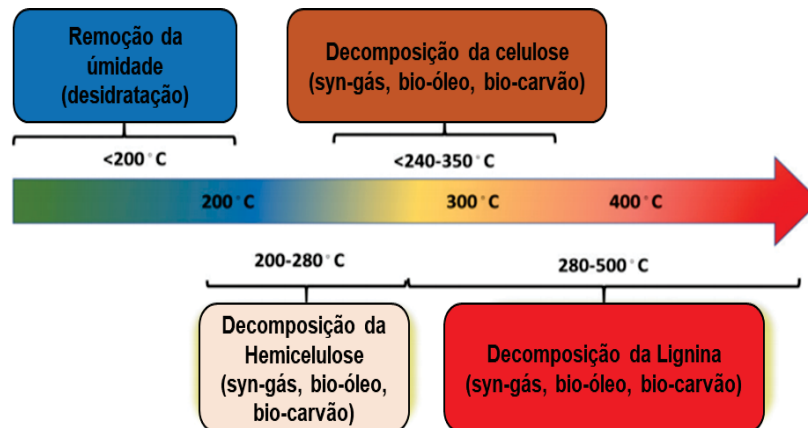
FONTE: Adaptado de Zaman *et.al*, (2017).

2.3.1 Pirólise de biomassa

A atmosfera inerte (livre de oxigênio) é fundamental em sistemas de pirólise. Os gases mais utilizados nessa função são nitrogênio, dióxido de carbono e argônio. As reações químicas envolvidas são complexas e possuem diversas etapas até se chegar a produtos como biocarvão, bio-óleo e gases de síntese. Durante a decomposição térmica, os principais gases emitidos incluem hidrogênio, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e vapor de água. Em um fluxo contínuo, os materiais orgânicos presentes na biomassa iniciam o processo de decomposição entre de 350 a 550 °C e podem prosseguir até 700 a 800 °C, dependendo da matéria-prima e das condições de pirólise. Vale ressaltar que na pirólise assistida por micro-ondas estas temperaturas podem ser consideravelmente inferiores (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999; BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

Durante a decomposição térmica, macromoléculas são gradualmente convertidas em um fluxo de gases e vapores condensáveis (óleos e alcatrão) e uma fase sólida denominada carvão de pirólise ou biocarvão. O processo pode ser otimizado para a obtenção de uma fase específica em maior quantidade (gás, carvão, óleo) dependendo da temperatura, tempo, taxa de aquecimento, tipos de precursores e configuração do reator. Além disso, o teor de umidade da biomassa também desempenha um papel importante nos processos de pirólise, e esse deve estar em torno de 10% durante o processo de pirólise rápida. O teor de umidade é um parâmetro que altera o rendimento dos produtos. Altos teores de umidade levam principalmente a produtos líquidos, e umidades baixas não favorecem a produção de bio-óleo. Na FIGURA 8 é ilustrado o comportamento esperado da decomposição de biomassa lignocelulósica em diferentes temperaturas (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999).

FIGURA 8: COMPORTAMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DE CONSTITUINTES DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA EM DIFERENTES TEMPERATURAS



FONTE: Adaptado de Zaman *et.al*, (2017).

Em temperaturas inferiores a 450 °C sob aquecimento lento, o produto principal é o biocarvão, enquanto temperaturas superiores a 800°C favorecem a formação de produtos gasosos. A fração de bio-óleo é preferencialmente produzida em temperaturas intermediárias e com taxas de aquecimento elevadas. No decorrer deste processo, a liberação de materiais voláteis ocorre entre 250 a 300 °C em uma proporção 10 vezes maior no que em temperaturas mais altas subsequentes (LANZETTA; DI BLASI, 1998).

A pirólise, de forma oposta aos processos exotérmicos de combustão e gaseificação, segue uma via reacional endotérmica. Por isso, é um grande desafio atingir grandes rendimentos de bio-óleo nos processos pirolíticos. Algumas das possíveis decomposições e o rendimento de produtos de biomassa durante a pirólise são apresentados na TABELA 1 (JAHIRUL *et al.*, 2012).

TABELA 1: REAÇÕES ENVOLVIDAS NA PIRÓLISE EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Temperatura	Tipo de reação	Produtos finais
Inferior a 350 °C	Perda de umidade, despolimerização, geração de radicais livres	Produção de grupos carbonila e carboxila, liberação de CO e CO ₂ , formação de biocarvão
Entre 350 °C e 450 °C	Substituição por quebra da cadeia glicosídica do polissacarídeo	Produção de alcatrão contendo levoglucosana, anidridos e oligossacarídeos
Acima de 450 °C	Desidratação, rearranjo e fissão de unidades de açúcar	Produção de acetaldeído, glioxalina e acroleína
Acima de 500°C	Ocorre uma mistura de todos os processos acima	Ocorre uma mistura de todos os produtos citados acima
Condensação	Os produtos não saturados condensam e impregnam-se a o carvão	Resíduo de carvão altamente reativo contendo radicais livres presos

FONTE: Adaptado de Jahirul *et. al*, (2012).

2.3.1.1 Fração sólida

O carvão de pirólise (biocarvão) é um material carbonáceo composto majoritariamente por carbono elementar oriundo da decomposição térmica de compostos orgânicos, que pode ser reduzido a nanopartículas durante as reações da fase gasosa secundária. Esse resíduo carbonáceo desempenha um importante papel no processo de pirólise, pois seu conteúdo mineral oriundo da matéria-prima original pode interagir como catalisador nas reações heterogêneas e/ou heterogêneas desenvolvidas durante o processo de pirólise (MENÉNDEZ *et al.*, 2010).

Algumas das principais utilizações do biocarvão na indústria são apresentadas a seguir: (i) combustível sólido para caldeiras na forma de *pellets* ou em mistura com outros materiais, (ii) matéria-prima para a produção de carvão ativado, (iii) matéria-prima para produção de nanofilamentos de carbono, (iv) matéria-prima para gaseificação, (v) matéria-prima para a produção de catalisadores com alta área superficial que podem ser utilizados em capacitores eletroquímicos, etc. (FERNANDEZ; ARENILLAS; ANGEL, 2011).

2.3.1.2 Fração líquida

A fração líquida proveniente da pirólise é uma mistura complexa de compostos orgânicos que podem conter espécies inorgânicas em menor quantidade. No processamento da biomassa, a fração líquida (bio-óleo) é altamente oxigenada e complexa, quimicamente instável e com baixa miscibilidade em combustíveis convencionais. Por isso, é necessário um processamento adicional para torna-lo utilizável como combustível e evitar a formação de borras via reação de condensação (DEMIRBAŞ, 2002).

As principais aplicações industriais do bio-óleo são: (i) combustível para geradores de energia, (ii) matéria-prima de insumos químicos e resinas, (iii) matéria-prima para a produção de levoglucosan, (iv) ligante para peletização e briquetagem de resíduos orgânicos combustíveis, (v) utilização para conservação de madeiras, (vi) aditivo de óleo diesel para motores a combustão interna, e (vii) matéria-prima para a produção de adesivos. Uma grande vantagem do óleo de pirólise é que ele pode ser armazenado e transportado, logo, não precisa ser utilizado no local de produção (FERNANDEZ; ARENILLAS; ANGEL, 2011).

2.3.1.3 Fração gasosa

O gás oriundo do processo de pirólise é composto majoritariamente por H_2 , CO , C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 , e C_2H_6 , dentre outros. Gases como o CO_2 também podem estar presentes em

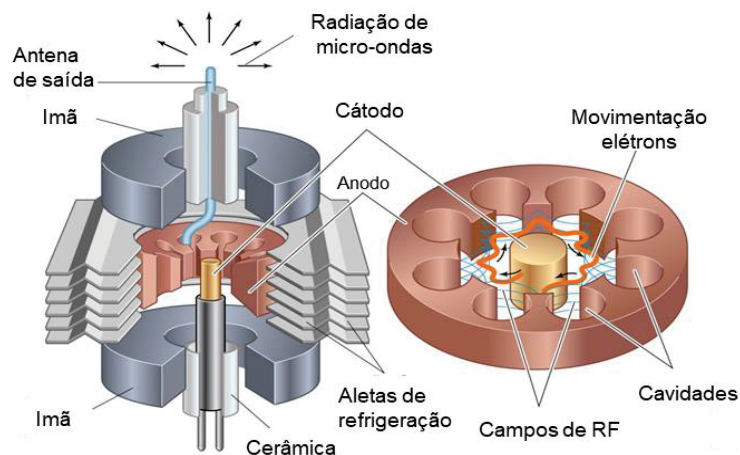
concentrações muito baixas, além de gases poluentes como SO_2 e NO_x . O gás produzido na pirólise pode ser utilizado como: (i) queima direta em caldeiras como gás de combustão, (ii) combustível (em grande maioria Diesel) para motores de grupos geradores de eletricidade e turbinas a gás. O gás de pirólise que contenham quantidades significativas de monóxido de carbono e hidrogênio podem ser utilizados como gás de síntese (*syngas*). Gases de síntese com alta relação H_2/CO são desejáveis para a produção de hidrogênio que, por sua vez, pode ser utilizado na síntese da amônia e em reações de hidrogenação. Vale ressaltar que esta relação pode ser aumentada durante a reação de troca de água-gás para a remoção de CO (FERNANDEZ; ARENILLAS; ANGEL, 2011).

2.4 FORNO DE MICRO-ONDAS

2.4.1 Conceitos fundamentais

As micro-ondas foram inicialmente utilizadas em telecomunicação antes e durante a segunda guerra mundial, como radar e em sensoriamento. A irradiação eletromagnética é gerada a partir do magnetron (FIGURA 9), componente desenvolvido pelos pesquisadores Randall and Booth, da Universidade de Birmingham. Este é principal componente do radar (MINGOS; BAGHURST, 1991).

FIGURA 9: PARTES CONSTITUINTES DE UM MAGNETRON

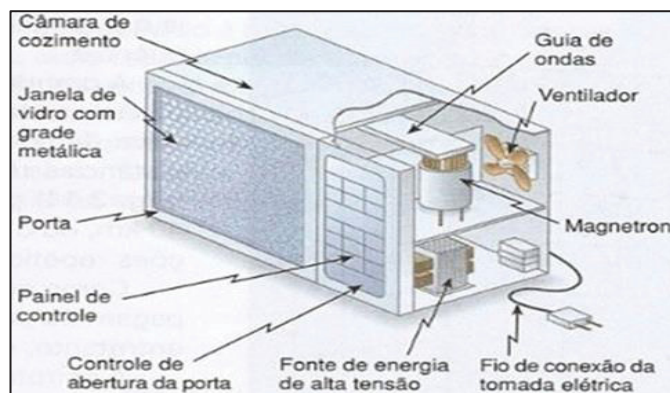


FONTE: Electrical Library.com¹

¹ <http://www.electricalibrary.com/2018/05/03/como-funciona-um-forno-de-micro-ondas/>; Acesso em : 20/03/2020

A tecnologia das micro-ondas é utilizada atualmente em fornos de micro-ondas domésticos, industriais e laboratoriais, que possuem três principais componentes: (i) fonte que gera a radiação eletromagnética (magnetron), (ii) linhas de transmissão da radiação eletromagnética (guia de ondas) e (iii) área de aplicação onde a energia do micro-ondas é transferida ao material (cavidade). Para que a geração do campo eletromagnético seja suficiente para aquecer efetivamente um material, é importante que o projeto do forno de micro-ondas seja otimizado. A FIGURA 10 ilustra o princípio de funcionamento e as principais partes constituintes de um forno de micro-ondas (CHAN; READER, 2000).

FIGURA 10: COMPONENTES PRINCIPAIS DE UM FORNO DE MICROONDAS DOMÉSTICO



FONTE: Saber Ciência ²

O desenho da cavidade de aplicação de micro-ondas é um ponto crítico do processo, pois os gradientes de temperatura no material a ser aquecido dependem da distribuição dos campos elétricos dentro da cavidade. Desta maneira, é comum a presença de espalhadores de micro-ondas ou pratos giratórios, para que se obtenha uma maior homogeneidade de campo elétrico e por consequência um melhor aquecimento. Os equipamentos de micro-ondas se dividem em dois grupos conforme o tipo de distribuição das ondas no interior da cavidade de aquecimento: (i) micro-ondas com cavidade multimodo (forno de micro-ondas doméstico), (ii) micro-ondas com cavidade monomodo (equipamentos industriais ou laboratoriais. Na FIGURA 11 se observa um esquema de um forno de micro-ondas multimodo à esquerda (Fig 11b) e à direita um esquema de cavidade monomodo (Fig 11a) (CHAN; READER, 2000).

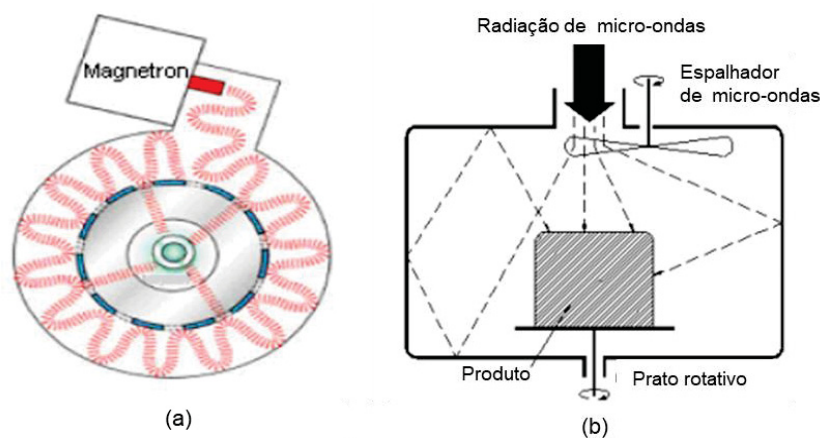
As micro-ondas são, de modo geral, radiações eletromagnéticas não ionizantes compostas por campos elétricos e magnéticos. No espectro eletromagnético representado na FIGURA 12, pode ser observado que as micro-ondas estão entre o espectro dos raios

² <https://www.sabreletrica.com.br/funcionamento-forno-microondas>; Acesso em 20/03/2020

infravermelhos e das ondas de rádio, e, portanto, têm comprimento de onda entre 0,01 metro até 1 metro, que corresponde às frequências entre 0,3 a 300 GHz respectivamente (ZHANG, Y. *et al.*, 2017).

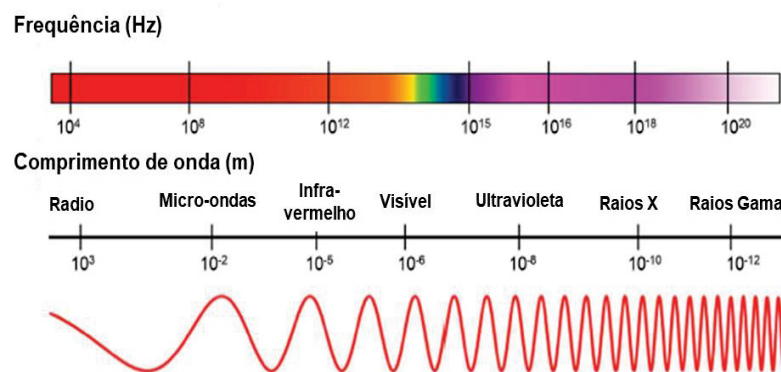
A região do espectro que compreende as micro-ondas é compartilhada por telefones celulares e outros equipamentos de comunicação. Por isso, para evitar interferências, os fornos de micro-ondas domésticos e a maioria dos reatores para síntese química são operados a 2,45 GHz, correspondendo ao comprimento de onda de 12,25 cm (ZHANG, Y. *et al.*, 2017).

FIGURA 11: (A) ESQUEMA DE UM FORNO DE MICRO-ONDAS MONOMODO E (B) UM ESQUEMA DE UM FORNO DECAVIDADE MULTIMODO



FONTE: Adaptado de Taylor (2005).

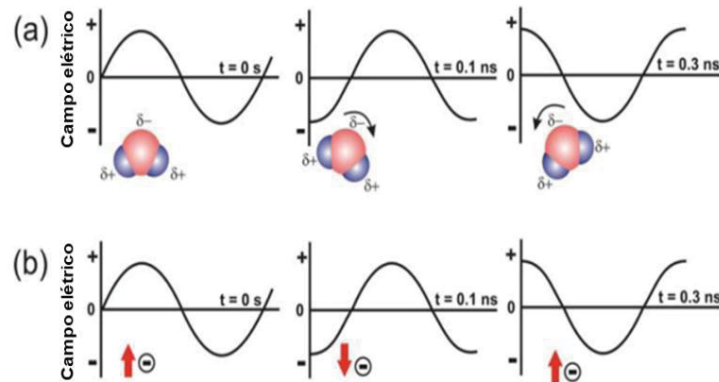
FIGURA 12: FREQUÊNCIA E COMPRIMENTO DE ONDA DO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO



FONTE: Adaptado de Zhang *et al.*, 2017.

O aquecimento por micro-ondas consiste em dois mecanismos, o de migração iônica e de polarização dipolar. O aquecimento é atribuído principalmente ao alinhamento dos dipolos (FIGURA13(a)) ou íons (FIGURA 13(b)) no campo elétrico. Esses fenômenos podem ser observados na FIGURA 13.

FIGURA 13: MECANISMO FUNDAMENTAL DO AQUECIMENTO POR MICROONDAS: (A) ROTAÇÃO DIPOLAR; (B) MIGRAÇÃO IÔNICA



FONTE: Adaptado de Zhang *et al.*, (2017^a).

Em razão da radiação eletromagnética produzir um campo oscilante, os dipolos ou íons tentam se alinhar continuamente no campo elétrico. Com dependência do tempo e dos fenômenos de orientação e desorientação em relação a frequência de radiação, quantidades diferentes de calor podem ser produzidas através do atrito molecular dielétrico, ou seja, se o dipolo não tiver tempo suficiente para realinhar ou acompanhar o ritmo de mudanças do campo elétrico, nenhum aquecimento irá ocorrer na matéria (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010).

Dois parâmetros definem as propriedades dielétricas das substâncias: (i) constante dielétrica ϵ' , que descreve a habilidade de polarização no campo elétrico, e a (ii) perda dielétrica ϵ'' , que indica a eficiência na qual o campo eletromagnético é convertido em calor. A relação entre estes dois parâmetros define a tangente de perda dielétrica de cada substância e é dada pela equação 1:

$$\text{tang}\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1)$$

Este fator de perda reflete a capacidade de um material de converter energia eletromagnética em calor, ou seja, quanto maior a tangente de perda maior é a capacidade de conversão de energia eletromagnética em calor. Esta relação pode ser observada na TABELA 2 que apresenta a tangente de perda de alguns materiais (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010).

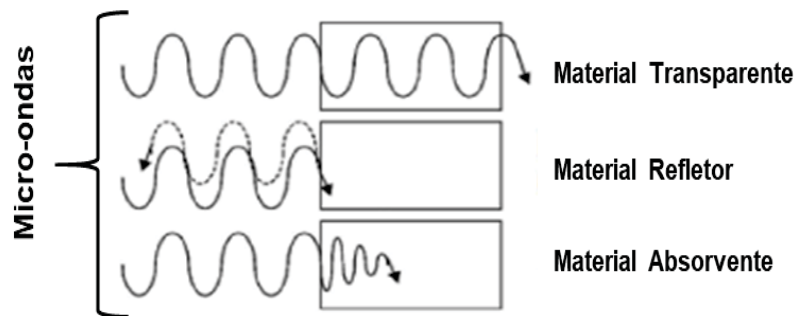
TABELA 2: TAN δ VALORES DE ALGUNS MATERIAIS EM TEMPERATURA AMBIENTE E 2,45 GHz

Matéria-prima	tang δ	Matéria-prima	tan δ
Madeira de pinho	0,19	Lodo de fábrica de celulose	0,08
Polipropileno	0,0003 – 0,0004	Hemiceluloses	0,062
Polietileno	0,0001–0,0002	Lignina	0,052
Água	0,12	Celulose	0,035

FONTE: Adaptado de (ZHANG, Y. *et al.*, (2017).

Analisando a resposta de diferentes materiais a irradiação de micro-ondas, não é possível realizar uma comparação direta, pois alguns materiais são parcialmente passíveis de aquecimento por micro-ondas. De acordo com a resposta a interação das micro-ondas pode-se caracterizar os materiais em três grupos: (i) transparentes, quando as micro-ondas passam pelo material sem perdas de energia (exemplo, quartzo, teflon, etc.), (ii) condutores, quando as micro-ondas não penetram e são refletidas (metais), e (iii) absorvedores, quando as micro-ondas não transpõem o material e as radiações são absorvidas pelos materiais (água, óleos, etc.). A FIGURA 14 representa esquematicamente os três grupos de materiais supracitados (ZHANG, X. *et al.*, 2017).

FIGURA 14:INTERAÇÃO DAS MICRO-ONDAS COM OS MATERIAIS



FONTE: Adaptado de Zhang *et al.*, (2017).

2.4.2 Aquecimento por micro-ondas

O aquecimento promovido pela radiação de micro-ondas é diferente do processo “convencional” (TABELA 3). O aquecimento convencional depende da condutividade térmica do material, e acontece por difusão de calor da parte externa do material para o centro por mecanismos de convecção, condução e radiação. As diferenças entre os processos de aquecimento convencional e por micro-ondas são evidenciadas na TABELA 3 e ilustradas na FIGURA 15.

As duas amostras de óleo na FIGURA 15 foram submetidas ao tempo de um minuto de aquecimento, e geraram diferentes perfis de temperatura. A irradiação por micro-ondas (à esquerda) eleva a temperatura de todo o volume simultaneamente, enquanto no aquecimento convencional (à direita), a parede do recipiente é aquecida primeiro, e isso gera uma desuniformidade no aquecimento (KAPPE, 2004).

Ao comparar o sistema de aquecimento convencional com o de micro-ondas, o segundo apresenta a vantagem de ser um aquecimento seletivo, sem contato com a amostra, onde há a transferência de energia em vez da transferência de calor, e por isso ocorre de forma

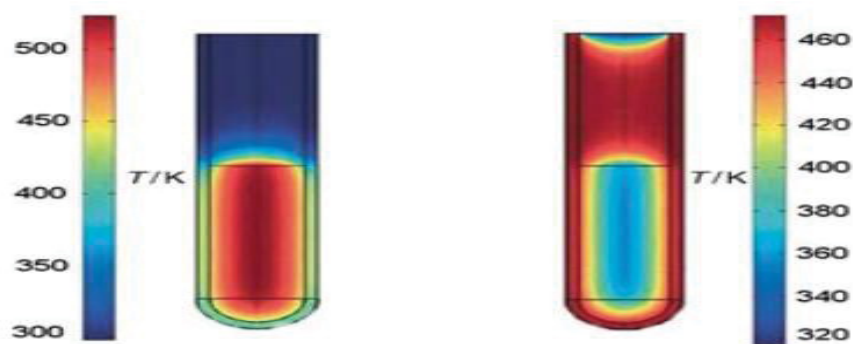
rápido e volumétrica. Por estes motivos o aquecimento por micro-ondas é considerado mais seguro e com maior possibilidade de controle e automação (MENÉNDEZ *et al.*, 2010).

TABELA 3: COMPARAÇÃO ENTRE AQUECIMENTO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E AQUECIMENTO ELÉTRICO CONVENCIONAL

Aquecimento por micro-ondas	Aquecimento elétrico convencional
Conversão de energia	Transferência de energia
Aquecimento uniforme, molecular e volumétrico	Aquecimento superficial por condução, convecção e radiação
Pontos quentes	Sem pontos quentes
Rápido e eficiente	Lento, ineficiente e limitado
Alta eficiência em conversão de eletricidade	Baixa eficiência em conversão de eletricidade
Seletividade	Sem seletividade
Depende da propriedade do material	Menos dependente da propriedade do material
Aquecimento preciso e controlável	Menor controle sobre o aquecimento
Processo flexível	Pouca flexibilidade de processo
Equipamento portátil	Dificuldade de portabilidade de equipamentos
Baixa quantidade de contaminantes	Alta quantidade de contaminantes
Menor inércia térmica e resposta mais rápida	Maior inércia térmica e resposta mais rápida

FONTE: Adaptado de Zhang *et al.*, (2017).

FIGURA 15: COMPARAÇÃO DA IRRADIAÇÃO POR MICROONDAS (ESQUERDA) E AQUECIMENTO CONVENCIONAL (DIREITA)



FONTE: Adaptado de Kappe (2004).

A capacidade de penetração das micro-ondas pode depender das propriedades microestruturais dos materiais, e por consequência, alterar a taxa de aquecimento. Por exemplo, a profundidade de penetração na água é de 1,4 cm na frequência de 2,45 GHz a temperatura de 25 °C, em comparação na temperatura de 90 °C a penetração é aumentada para 5,7 cm. O vidro de quartzo tem uma profundidade de penetração de micro-ondas que pode chegar até a 160 m,

já a profundidade de penetração na biomassa será dependente da densidade, do teor de água e da composição (MUSHTAQ; MAT; ANI, 2014).

Tendo em vista as características da irradiação das micro-ondas e da receptividade em diferentes materiais, observa-se que a eficiência de conversão da energia elétrica em energia de micro-ondas é de aproximadamente 85% e 50% para as frequências de 0,915 GHz e 2,45 GHz, respectivamente. Ao comparar as frequências de 0,915 GHz e 2,45 GHz, a primeira pode oferecer uma boa alternativa para a possibilidade de aumento de escala dos processos. Nesse caso, a profundidade de penetração é muito maior em comparação com as irradiações de 2,45 GHz, pois o comprimento de ondas é 0,328 metros de 0,915 GHz e 0,122 metros para a frequência de 2,45 GHz (MUSHTAQ; MAT; ANI, 2014). Vale ressaltar que o fenômeno depende das propriedades do material a ser aquecido.

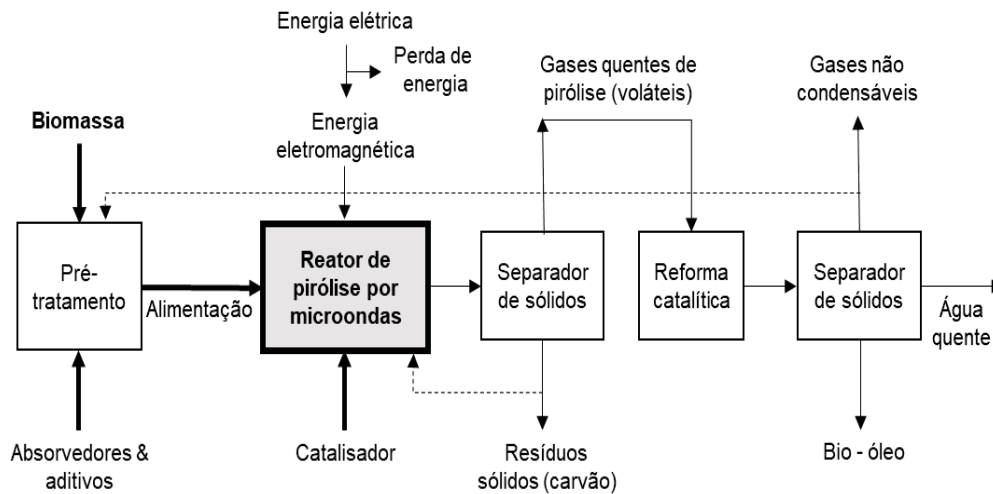
2.5 PIRÓLISE DE BIOMASSA ASSISTIDA POR MICRONDAS

Devido as características ímpares do aquecimento dielétrico provocado pela irradiação eletromagnética de micro-ondas, é esperada uma maior qualidade dos produtos de pirólise e também elevada eficiência do processo em relação ao aquecimento convencional.

Bridgwater e Peacocke (2000) e Vamvuka (2011), exploraram as particularidades dos processos de pirólise rápida por aquecimento convencional e assistido por micro-ondas. O processo de pirólise convencional consiste nas seguintes principais etapas: (i) recepção, preparação e armazenamento de matéria-prima, (ii) pré-tratamento da matéria-prima (secagem, moagem), (iii) reator para pirólise com alta capacidade de aquecimento e elevada taxa de transferência de calor, criterioso controle de temperatura, capacidade de rápido resfriamento dos vapores pirolíticos, (iv) separador de fase sólida para segregar o carvão e as cinzas, e (v) sistema de condensação para coleta de líquidos oriundos do processo de vaporização, coleta do líquido pirolítico. Dependendo do produto final de interesse, os vapores de pirólise podem ser submetidos a um processo de reforma catalítica.

O processo de pirólise assistido por micro-ondas está representado na FIGURA 16. Assim como a pirólise convencional, a presença de um catalisador para a reforma dos gases antes do processo de condensação pode ser uma boa alternativa para a produção de hidrocarbonetos, pois a utilização de catalisadores pode promover a desoxigenação do líquido de pirólise.

FIGURA 16: DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO DE PIROLÍSE DE BIOMASSA ASSISTIDA POR MICROONDAS



FONTE: Adaptado de Yin (2012).

Um dos principais pontos positivos do MAP é a sua maior flexibilidade de matérias-primas. Dentre eles, merecem destaque a transformação de biomassa, resíduos orgânicos e resíduos sólidos urbanos em polímeros e produtos químicos de plataforma. O processo de MAP pode ser utilizado como uma técnica de destinação final de resíduos oriundo processos com alto potencial poluidor pois, ao pirolisar um passivo ambiental, este é reduzido a níveis menores, com menor custo de destinação final.

Os polímeros e produtos químicos de plataforma citados também poderiam ser produzidos pelas rotas de pirólise convencional, no entanto, a irradiação de micro-ondas oferece uma vantagem significativa quanto ao controle de aquecimento pois, o sistema tem a capacidade de inicialização e desligamento do aquecimento de uma maneira mais precisa, pois o controle de processo é capaz de manipular o tempo, temperatura e potência de geração de micro-ondas (LUQUE *et al.*, 2012).

Na TABELA 4 são apresentadas algumas vantagens e desvantagens dos processos de MAP e de pirólise convencional. A comparação destaca as potencialidades dos dois processos em aspectos diferentes, por exemplo, no que tange a eficiência de aquecimento, o MAP consegue pirolisar em faixas de temperatura inferiores a pirólise convencional, sem que ocorra decréscimo na qualidade do produto final, no entanto seu custo de implementação é maior e a tecnologia não é amplamente utilizada em grande escala. Não é possível apontar comparativamente qual é melhor processo sem que tenha sido definido qual o produto alvo e também a escala na qual o processo irá operar.

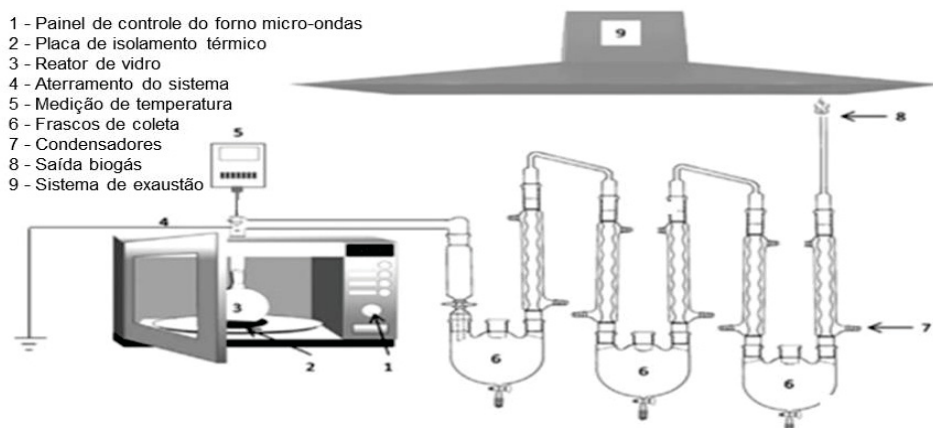
TABELA 4: VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS PROCESSOS MAP VS. PIRÓLISE CONVENCIONAL

MAP		Pirólise convencional	
Vantagens	Desvantagens	Vantagens	Desvantagens
Maior variedade e qualidade de produtos;	Processo de medição de temperatura;	Flexibilidade de matéria-prima, produtos bem desenvolvidos e fácil aumento de escala;	Produtos de qualidade inferior;
Redução significativa de energia (temperatura de processo: 150 – 300 °C);	Dificuldade de aumento de escala do processo e retorno de investimento;	Possibilidade de processo contínuo e em larga escala;	Elevado consumo de energia devido a processo com temperaturas superiores a 600 °C;
Menor necessidade de pré-tratamento da matéria-prima;	Falta de homogeneidade em grande escala e dificuldade de reprodutibilidade de produtos devido a diferença de matéria-prima;		
Possibilidade de processo contínuo e múltiplas unidades;			

FONTE: Adaptado de Luque *et.al.* (2012).

Uma configuração básica em escala de bancada de um sistema de pirólise assistido por micro-ondas é composta por um forno de micro-ondas, reator de vidro (preferencialmente quartzo), sistema de monitoramento de temperatura, condensadores e dispositivos de coleta de produtos (líquido, gás) e um sistema capaz de proporcionar uma atmosfera inerte, pela injeção de um gás não reativo no sistema (N_2 , He, Ar, etc.) ou mediante o uso de vácuo. Um diagrama esquemático é apresentado na FIGURA 17 (ZHANG, Y. *et al.*, 2017).

FIGURA 17: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UMA CONFIGURAÇÃO TÍPICA DE MAP



FONTE: Adaptado de Zhang et al. (2017).

No processo de aquecimento de biomassa, a temperatura do reator aumenta de forma significativa em um curto espaço de tempo. Inicialmente a biomassa é seca, e posteriormente ocorre a decomposição em forma de vapor e carvão. No momento que os vapores passam pelo sistema de resfriamento, os componentes condensáveis são obtidos por pelo contato com o condensador e são coletados nos frascos em estado líquido (bio-óleo). Os gases de pirólise (não

condensáveis) saem do sistema em forma de gás, mas podem ser coletados para processamento posterior como matéria-prima para produção de combustível e energia (ZHANG, Y. *et al.*, 2017).

O reator pode atingir temperaturas superiores a 300 °C. E alguns materiais como lã de rocha e fibra de cerâmica são essenciais para isolar termicamente a cavidade do forno de micro-ondas e evitar a perda de calor. É indicado que os tubos e conexões entre o reator e o primeiro condensador sejam termicamente isolados, para evitar a adesão dos compostos voláteis ao longo dos tubos e conexões. No entanto, essa aderência não pode ser totalmente evitada, podendo configurar uma limitação do processo. Tais compostos voláteis aderidos nas superfícies podem ser contabilizados no rendimento da fração líquida ou sólida. Na corrente gasosa que sai do reator, além dos gases condensáveis que irão formar o bio-óleo, também são expelidos sólidos particulados que ao final são contabilizados no balanço de massa como rendimento (ZHANG, Y. *et al.*, 2017).

2.5.1 Sistemas de medição de temperatura em cavidades de micro-ondas

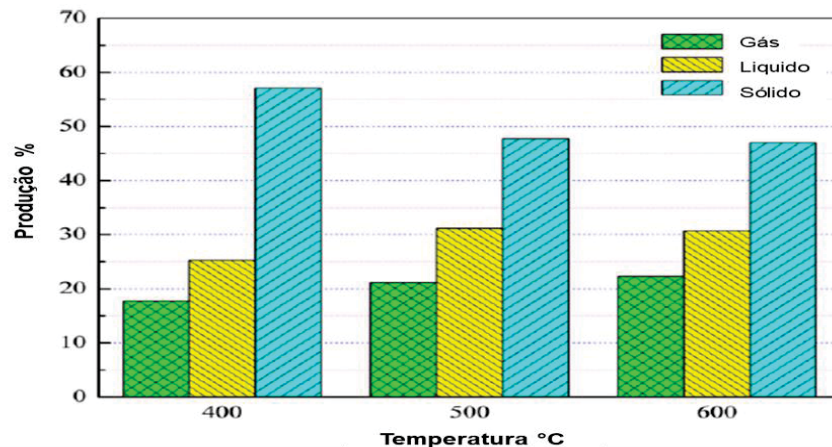
O monitoramento e o controle da taxa de aquecimento e da temperatura são de suma importância para no processo de MAP. Tais variáveis têm influência direta no rendimento do processo e na composição dos produtos. Devido às características eletromagnéticas relativas ao aquecimento por micro-ondas, mensurar a temperatura *in situ* em uma cavidade de micro-ondas é um grande desafio. Dispositivos como sondas de fibra óptica e sensores de infravermelho não sofrem interferência eletromagnéticas, no entanto o seu uso é limitado. O primeiro devido ao alto custo, e o segundo, devido à realização da medição de temperatura ser na superfície, é necessária uma “janela” transparente para que se possa medir a temperatura da amostra, sendo este um ponto limitante para a utilização (WANG; MALE; WANG, 2013).

Uma alternativa amplamente utilizada e estudada são sondas termopares, devido a possibilidade de entrar em contato físico com a amostra e apresentar um tempo rápido de resposta a variação de temperatura. No entanto, é necessário que os termopares não estejam aterrados (contato físico) com o sistema de micro-ondas, pois a irradiação eletromagnética gera interferência e danos à sonda. Outro fator limitante é que o termopar pode agir como uma “antena” gerando pontos de concentração de energia e apresentando uma maior temperatura na região ao redor do termopar (MOTASEMI; AFZAL, 2013).

2.5.2 Efeitos da temperatura

A temperatura é uma das principais variáveis de controle do processo de pirólise, pois é ela que define a taxa de aquecimento, e isto gera um impacto considerável no produto final. Em processos de MAP a biomassa se decompõe em temperaturas mais baixas que na pirólise convencional (TIAN *et al.*, 2011). No estudo desenvolvido por ZHAO *et al.* (2012) no qual foi realizada a pirólise de biomassa por MAP, são comparados os rendimentos dos produtos sob diferentes temperaturas de pirólise (400, 500 e 600 °C), os resultados deste processo de são expostos na FIGURA 18.

FIGURA 18: DISTRIBUIÇÃO DO PRODUTO EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE PIRÓLISE



FONTE: Adaptado de Zhao et al (2012)

É verificado que o aumento da temperatura (FIGURA 18) de 400 °C para 500 °C diminuiu o rendimento da fração sólida de 56,2% para 46,3% em massa. Na temperatura de 600 °C não foi observado mudança significativa de massa de sólidos em relação a temperatura de 500 °C. No que tange a fase gás, com o aumento da temperatura, o rendimento aumenta gradativamente. Para a fase líquida, o rendimento é maior quando a temperatura passa de 400 °C para 500 °C. Também foi observado que o aumento no rendimento ao elevar de 500 para 600 °C foi pequeno, o que evidencia a importância de dimensionar e otimizar o processo com foco no produto (fase) de interesse.

Bu *et al.* (2012) estudaram o rendimento de bio-óleo (em base úmida) na pirólise de biomassa de árvores coníferas (*Douglas fir*), em temperaturas que variaram de 316 a 1784 °C. No momento em que a temperatura aumentou de 316 °C para 400 °C o rendimento de bio-óleo aumentou de 32,3% para 38,8% em massa. Este aumento no rendimento da fração líquida ocorreu em razão da volatilização, despolimerização e descarboxilação. Esses fenômenos são devidos: (i) à maior energia envolvida nas reações químicas com o aumento da temperatura, (ii)

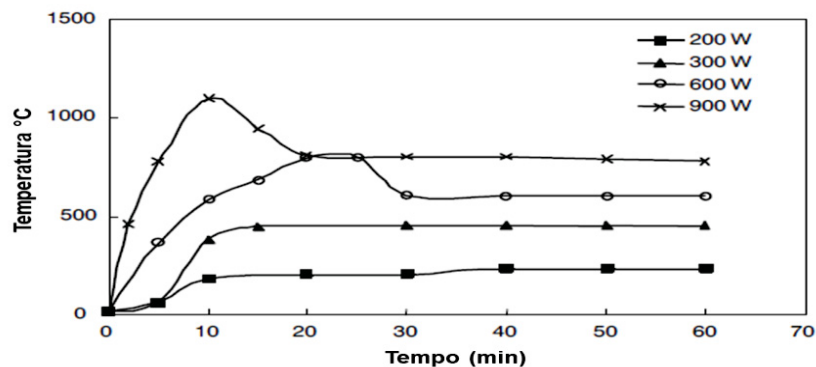
à quebra das ligações orgânicas mais fortes na biomassa e consequente liberação de maior volume de condensáveis para compor o bio-óleo.

2.5.3 Efeitos da potência

A aplicação de diferentes potências de irradiação altera substancialmente o perfil de temperatura de pirólise, uma vez que a potência aumenta a densidade de micro-ondas na cavidade e, por consequência, a absorção de energia pelo material aumenta tornando mais intensa a interação entre o campo eletromagnético e o material sob irradiação (HU; MA; CHEN, 2012).

Taxas de aquecimento mais elevadas são obtidas com maiores potências. Na FIGURA 19 são apresentados perfis de temperatura de um processo de MAP de palha de milho onde 50 gramas de palha foram submetidos a diferentes potências de micro-ondas, que variam de 200 a 900 watts sendo que os picos de temperaturas foram de 210 °C e 1100 °C, respectivamente (YU; RUAN; STEELE, 2009).

FIGURA 19: PERFIS DE TEMPERATURA DURANTE A PIRÓLISE ASSISTIDA O MAP EM DIFERENTES POTÊNCIAS DE MICRO-ONDAS

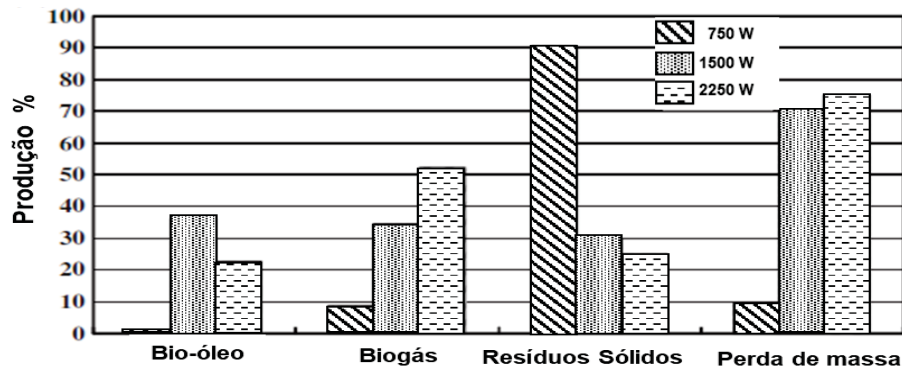


FONTE: Adaptado de Yu; Ruan; Steele (2009).

No estudo desenvolvido por Hu, *et al.* (2012) foram pirolisados 30 gramas de microalgas do tipo *Chlorella Vulgaris* por MAP em três níveis de potência de micro-ondas (750 W, 1500 W e 2250 W). Foi observado que ao aumentar a potência de micro-ondas de 750 W a 2250 W o rendimento de sólidos diminui gradualmente, e o rendimento de gás e a perda total de massa da amostra aumentaram continuamente. A tendência de aumento da fração gasosa é mais significativa. O rendimento do bio-óleo apresenta um comportamento de maior rendimento na potência de 1500 W (35,86%). A razão para o comportamento de baixo rendimento de óleo abaixo de 1500 W é que o material não absorveu quantidade de micro-ondas

suficiente para se decompor (neste caso a hemicelulose). Acima de 1500 W a diminuição no rendimento da fração líquida é causada pelo craqueamento secundário do bio-óleo em gases incondensáveis, desta forma favoreceu a formação de maior quantidade de resíduo sólido (HU; MA; CHEN, 2012). Os resultados da análise realizada na produção de cada fração (sólido, líquido, gás) são apresentados na FIGURA 20.

FIGURA 20: RENDIMENTO DE CADA FRAÇÃO DE PRODUTOS APÓS O MAP



FONTE: Adaptado de Adaptado de Hu, Ma, Chen (2012a).

2.5.4 Efeitos do tempo de residência

Assim como a potência, o tempo de interação entre as micro-ondas e a matéria-prima é fundamental para que o processo ocorrer de maneira efetiva. Tempos pequenos não proporcionam o aquecimento necessário e tempos excessivos modificam as características de produtos desejados. A FIGURA 19 mostrada anteriormente evidenciou o perfil de temperatura para diferentes potências e tempos (ZHANG, X. *et al.*, 2017).

Bu et al. (2012) estudaram o rendimento de bio-óleo usando MAP de palha de milho com diferentes tempos de residência. Ao aumentar o tempo de residência de 1,27 para 12 minutos o rendimento da fração de óleo aumentou de 31,48 para 37,04% em massa. Este acréscimo no rendimento reitera que com um maior tempo, as reações envolvidas na pirólise conseguem ter seu pleno desenvolvimento e mais compostos voláteis podem ser liberados da biomassa ou do carvão para formar a fração condensável que resulta em bio-óleo. Quando o tempo de residência é aumentado de 12 para 14,73 minutos, o rendimento de bio-óleo diminuiu de 37,04 para 24,29% em massa (BU *et al.*, 2012; MAMAEVA *et al.*, 2016).

Ao analisar as particularidades de cada matéria-prima é possível definir um tempo de residência ideal para o processo de MAP, dependendo do produto alvo de interesse. Para a obtenção de maior fração de bio-óleo, os tempos de permanência utilizados estão

principalmente na faixa de 6 a 12 minutos (ABDUL AZIZ *et al.*, 2013; BU *et al.*, 2012; WANG; MALE; WANG, 2013).

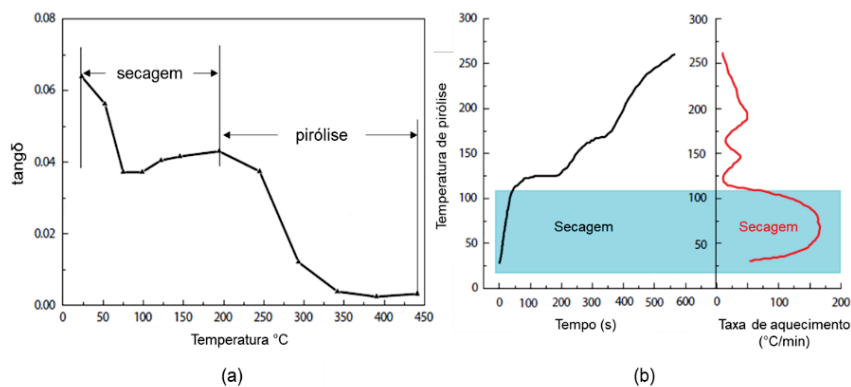
2.5.5 Efeitos da matéria-prima

Os parâmetros operacionais do processo de MAP, taxa de aquecimento, tempo de residência e temperatura, dependem majoritariamente da capacidade de absorção de micro-ondas da matéria-prima. A capacidade de conversão de micro-ondas em aquecimento em determinado material é regida pelo valor de $\tan \delta$, que por sua vez é sensível ao teor de umidade da matéria-prima, pois a água tem um valor de $\tan \delta$ bastante elevado (0,12) (DAWOOD; EL-DEFTAR, 2002).

Omar *et al.* (2011) realizaram estudos sobre a $\tan \delta$ de um cacho de uvas (sem frutas) com diferentes teores de umidade. Eles concluíram que o aumento da umidade de 18% para 48% (aumento de 150%), a $\tan \delta$ aumentou em 80%, ou seja, de 0,30 para 0,54. Essa variação aumentou significativamente a capacidade de aquecimento da matéria-prima utilizada (OMAR *et al.*, 2011). Ao passo que o aquecimento por micro-ondas se desenvolve, a temperatura da matéria-prima aumenta e o conteúdo de umidade é reduzido, diminuindo a absorção das irradiações de micro-ondas (MOTASEMI *et al.*, 2014).

Na FIGURA 21(a) são apresentados valor de $\tan \delta$ de uma gramínea (*Panicum virgatum*) durante o processo de aquecimento por micro-ondas. Foi observada uma diminuição na $\tan \delta$ de 0,064 para 0,003 no decorrer do aquecimento de 23 °C até 400 °C. Esta queda é motivada pelo fato de que ao aquecer a matéria-prima a $\tan \delta$ decai e por consequência a conversão de energia em calor é menor (FIGURA 21 (b)) (ZHANG *et al.*, 2017).

FIGURA 21: (A) VALORES TAN δ DA BIOMASSA A DIFERENTES TEMPERATURAS, (B) PERFIL DE TEMPERATURA E TAXA DE AQUECIMENTO DO PROCESSO DE MAP



FONTE: Adaptado de MOTASEMI *et al.* (2014).

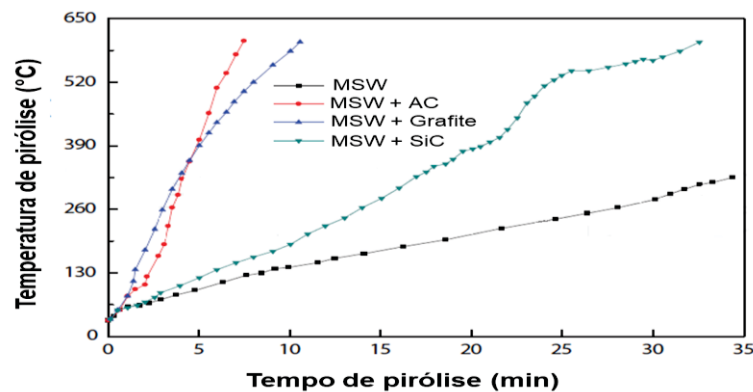
2.5.6 Efeitos dos absorvedores de micro-ondas

De maneira geral, as matérias-primas advindas de biomassa são fracos absorvedores de micro-ondas, ou seja, não são bons conversores de energia eletromagnética em calor. Portanto, não é possível aquecer determinadas biomassas até altas temperaturas. Para aquecer a biomassa até a temperatura ideal de pirólise é necessário adicionar absorvedores exógenos para que a conversão de energia seja suficiente (MENÉNDEZ *et al.*, 2010).

Os absorventes mais comumente utilizados nos processos de MAP são o carvão ativado (AC), o carbeto de silício (SiC), carvão e o grafite. Além disso, outros materiais como pneus e óleos usados, também podem ser utilizados como bons absorvedores de micro-ondas (SURIAPPARAO; VINU, 2015b; UNDRI *et al.*, 2014).

Geralmente as matérias-primas lignocelulósicas apresentam $\tan \delta$ entre 0,0001 - 0,22, já os absorvedores possuem valores mais altos entre 0,08 – 1,05. Pode ser adequado misturar os absorvedores às matérias-primas lignocelulósicas aumentando assim a taxa de aquecimento, e diminuindo significativamente o tempo de residência. Na FIGURA 22 são apresentados os perfis de temperatura para o processo de MAP de resíduo sólido urbano (MSW) a uma potência de 450 W na presença dos absorvedores AC, grafite e SiC (SURIAPPARAO; VINU, 2015a).

FIGURA 22: PERFIS DE TEMPERATURA DE MATÉRIA-PRIMA DE BIOMASSA COM E SEM ABSORVENTES DE MICRO-ONDAS



FONTE: Adaptado de Zhang et al. (2017b).

O processo atingiu 325 °C em um tempo de 34 minutos com uma taxa de aquecimento de 8,3 °C/min sem a utilização de absorvedores. Já com a utilização de carvão ativado como absorvedor o sistema atingiu o patamar de 305 °C no tempo de 7,5 min, ou seja, com uma taxa de 75,9 °C/min (SURIAPPARAO; VINU, 2015a).

A TABELA 5 são apresentados valores de $\tan \delta$ de alguns absorvedores de micro-ondas utilizados para pirólise de biomassa assistida por micro-ondas.

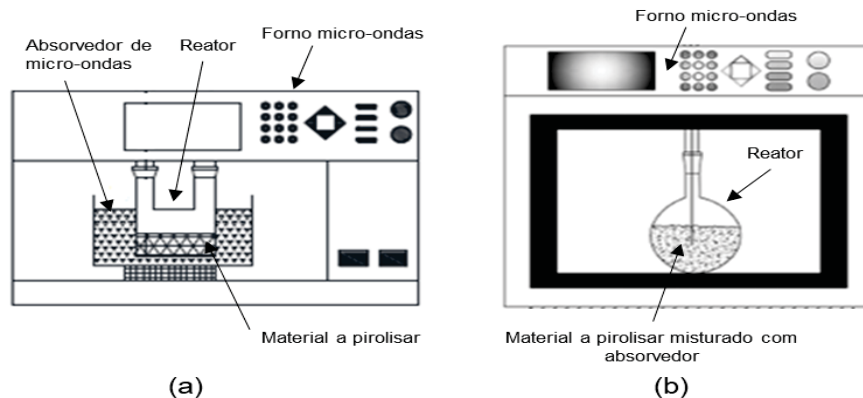
TABELA 5: TAN δ DE ALGUNS ABSORVENTES DE MICRO-ONDAS NA FREQUÊNCIA DE 2,45 GHZ E TEMPERATURA AMBIENTE

Absorvente de micro-ondas	$\tan \delta$
SiC	0,02 - 1,05
Carvão ativado	0,62
Carvão vegetal úmido	0,30
Carbono	0,28
Bio-carvão	0,20
Grafite	0,10 - 0,17
Carvão vegetal desidratado	0,13

FONTE: Adaptado de Zhang et al. (2017b)

O desenho dos sistemas de MAP pode variar quando à utilização de absorvedores, com relação ao local de utilização do absorvedor, que pode ser inserido na parte interna do reator de pirólise, misturado com a matéria a ser pirolisada (FIGURA 23(b)) ou em um recipiente externo ao reator. Desta forma, o absorvedor não entra em contato direto com o material a ser pirolisado (FIGURA 23(a)) e, por consequência, evita reações indesejadas entre a matéria-prima e o absorvedor.

FIGURA 23: ABSORVEDOR NA PARTE EXTERNA DO REATOR (a); ABSORVEDOR INSERIDO NO MEIO REACIONAL (b)



FONTE: Adaptado de Duan *et al.*, (2017); Fan *et al.* (2018)

2.5.6.1 O estado da arte: Processos de pirólise de biomassa assistido por micro-ondas

No QUADRO 1 são apresentadas diferentes biomassas e os principais parâmetros de processo envolvidos. Essa variedade traz a ideia de que um sistema de pirólise com capacidade comercial precisa ter uma boa dinâmica de adaptação a diferentes matérias-primas e condições de processo para que se possa obter os produtos de interesse.

QUADRO 1: ESTUDOS RECENTES DE PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

Biomassa	Metodologia/sistema	Principais resultados	Autor (s)
Casca de amendoim e microalgas	Amostra: 6 g Absorvedor: FeO ₄ Gás inerte: N ₂ Potência micro-ondas: 390 – 700 W Temperatura do processo: 1015 °C Três estágios de condensadores Medição de temperatura: Termopar	Rendimentos de bio-óleo de 27,7% e 11,0% em peso para a microalga e casca de amendoim, respectivamente.	Wang et. al (2015)
Resíduos de cogumelo	Amostra: 200 g Absorvedor: Carvão ativado Gás inerte: Utiliza sistema de vácuo Um estágio de condensador Medição de temperatura: Termopar	Rendimento de bio-carvão de até 36% com uma grande área de adsorção e menor porcentagem de água (4% em peso).	Lam et.al (2018)
Mistura de óleo lubrificante e água do mar	Amostra: 50 g Absorvedor: Carvão ativado Gás inerte: N ₂ Potência micro-ondas: 800 W Temperatura do processo: 600 °C Dois estágios de condensadores Medição de temperatura: Termopar	Razões mais altas de absorvedor/resíduo (C/W) produz maior taxa de aquecimento, rendimento de até 66% em peso de óleo; Óleo constituído majoritariamente de hidrocarbonetos C5-C15;	Mahari et. al (2017)
Casca de palmeira, cavacos de madeira e resíduos de amido	Amostra: 10 g Absorvedor: Não utilizou Gás inerte: N ₂ Potência micro-ondas: 1000 W Temperatura do processo: 250 - 390 °C Medição de temperatura: Infravermelho	FTIR mostraram a presença de grupos como fenol, álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos;	Abdul aziz <i>et al</i> (2012)
Resíduos de papel de escritório	Amostra: 150 g Absorvedor: Não utilizou Gás inerte: Utiliza sistema de vácuo Potência micro-ondas: 1200 W Temperatura do processo: < 200° C Três estágios de condensadores	Rendimentos de bio-óleo das fases orgânica e aquosa são 19% e 23%, respectivamente. Os produtos revelaram ampla quantidade de carboidratos, aromáticos e porções contendo carbonila.	Zhang et. al (2015)
Lignina	Amostra: 20 g Absorvedor: carvão ativado, carvão de pirólise (próprio processo) Gás inerte: N ₂ Potência micro-ondas: 480 W Temperatura do processo: 600 °C Dois estágios de condensadores Medição de temperatura: Termopar	Rendimento de bio-óleo máximo de 66% em peso, com > 90% de seletividade para fenóis foram obtidos com 10 g de lignina: 90 g de carvão ativado.	Yerray a et. al (2018)

FONTE: O autor (2021).

A tecnologia de MAP ainda se encontra em fase de “amadurecimento”, portanto, cada estudo tem suas particularidades e é otimizado para a matéria-prima a ser pirolisada. Assim, a ideia de desenvolver de um equipamento que priorize a versatilidade ganha cada vez mais força.

O sistema proposto seguiu os princípios elencados por estudos anteriores mostrados no QUADRO 1. Os diferenciais do trabalho foram o monitoramento da temperatura em tempo real realizado através de um sistema baseado na plataforma Arduíno, a utilização de absorvedores de micro-ondas na parte externa do reator de pirólise sem contato com a amostra e a utilização de um reator confeccionado em vidro borossilicato. Além disso, este trabalho

concentrou uma extensa gama de informação envolvendo a montagem do sistema de MAP, na análise dos perfis de temperatura de maneira integrada e na oportunidade de explorar a pirólise de um resíduo agroindustrial amplamente disponível no país (o bagaço de cana-de-açúcar), além de uma cuidadosa caracterização dos produtos de pirólise.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção do trabalho estão apresentados os materiais e as metodologias utilizadas na confecção do sistema de MAP. Primeiramente, foram apresentadas as matérias-primas, os insumos e suas características. Em seguida está descrita a metodologia de montagem do sistema e seus respectivos materiais utilizados. Por fim, foi abordada a metodologia dos experimentos e as estratégias para a qualificação e quantificação dos produtos de pirólise.

3.1 MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES

O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* é oriundo de processos de produção de açúcar, etanol e energia. O carvão de silício (SiC) utilizado como absorvedor de micro-ondas foi fornecido pela Saint-Gobain com granulometria de 40 Mesh e grau de pureza 98,85%. O gás de promoção de atmosfera inerte utilizado foi o nitrogênio (N₂) com grau de pureza de 99,998%, fornecido pela empresa White Martins. O isolante térmico utilizado na confecção do suporte do reator é produzido a partir de um bloco de isolante térmico produzido em cordierita.

Os solventes a coleta da fração líquida foram o diclorometano e a acetonitrila. Para a caracterização por GC-MS e FTIR foram utilizados o brometo de potássio e sulfato de sódio anidro em grau analítico (P.A.) fornecidos pela Merck. Os reagentes não passaram por nenhuma etapa de purificação.

3.1.1 Distribuição granulométrica e umidade

A moagem do bagaço de cana-de-açúcar foi realizada em um moinho de facas com tela de 1 mm. A distribuição granulométrica foi realizada com a utilização de um conjunto de peneiras com abertura Tyler/Mesh de 28, 48, 100, 200, 250 e 400, instaladas em um agitador de peneiras da marca Granutest por um período de 10 minutos. A massa de bagaço de cana-de-açúcar utilizada foi de 30 g. Após a realização da moagem e determinação granulométrica, o bagaço-de-cana-de açúcar foi acondicionado em embalagens plásticas hermeticamente fechadas. Após a moagem foi determinado o percentual de umidade em balança de infravermelho segundo a norma NREL/TP-510-42621.

3.1.2 Caracterização da biomassa

Os ensaios de caracterização do bagaço de cana-de-açúcar descritos no QUADRO 2 foram realizados após processo secagem de 168 horas em temperatura ambiente. A caracterização do bagaço foi previamente realizada pelo grupo de pesquisa (CEPESQ) para utilização em diferentes projetos.

QUADRO 2: CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Componente	Técnica	Norma	Valor determinado (%)
Cinzas	Gravimetria	NREL/TP-510-42622	4,00 ± 0,10
Extraíveis totais	Extração água e etanol	NREL/TP-510-42619	8,00 ± 0,20
Anidroglicose	CLAE	NREL/TP-510-42618	35,9 ± 0,84
Anidroxilose	CLAE	NREL/TP-510-42618	21,26 ± 0,75
Anidroarabinose	CLAE	NREL/TP-510-42618	1,52 ± 0,30
Lignina total	Gravimetria (lignina insolúvel)	NREL/TP-510-42618	22,4 ± 0,37
	Ultravioleta (lignina Solúvel)	NREL/TP-510-42617	
Grupo Acetil	CLAE	NREL/TP-510-42618	4,57 ± 0,37
Soma			96,75

FONTE: Estudos internos CEPESQ- UFPR (2020).

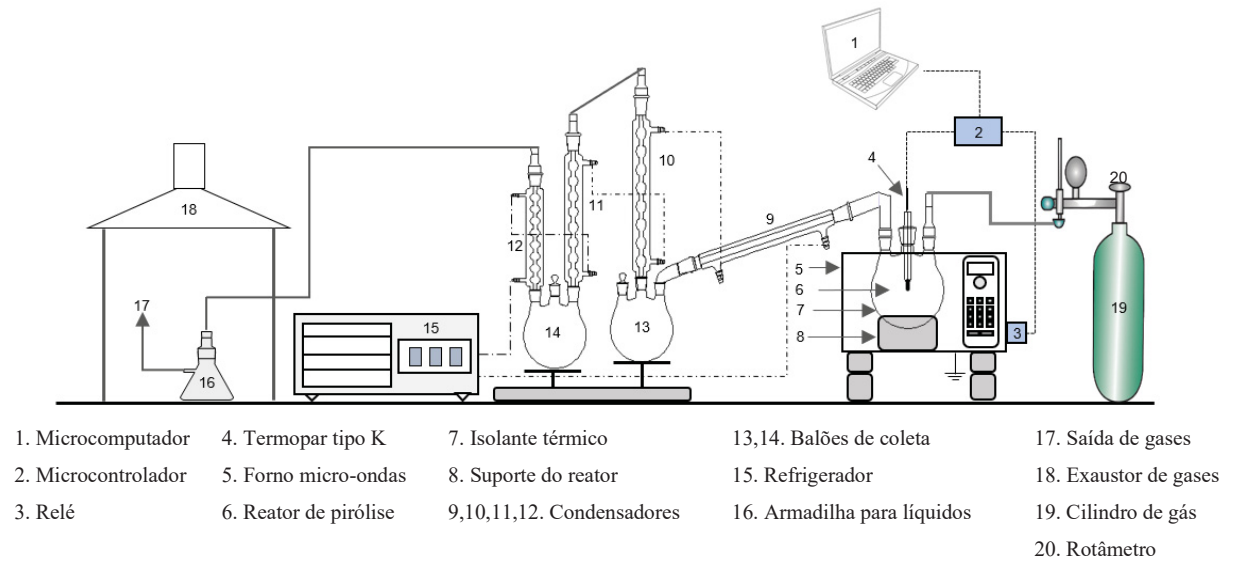
3.2 MONTAGEM DO SISTEMA DE MAP

O sistema de MAP de escala laboratorial foi montado com um forno de micro-ondas doméstico, um banho termostático, sistema reação e coleta de produtos elaborado com vidrarias tradicionais de laboratório. Um sistema de controle de processos automatizado de baixo custo baseado na plataforma Arduino também foi utilizado.

O reator de pirólise e os frascos de coleta da fração líquida são balões de fundo redondo de 3 vias com juntas esmerilhadas 24/40 produzidos em vidro boro silicato com capacidade volumétrica de 500 e 1000 mL. O sistema de refrigeração foi concebido com 3 condensadores do tipo bola com 400, 500 e 600 mm de comprimento e um condensador reto de 400 mm. O resfriamento foi promovido usando um banho termostático TE – 184 da marca TECNAL.

O sistema de injeção de gás inerte ao meio reacional foi realizado com um cilindro de nitrogênio (N₂) e o controle de vazão de entrada de gás foi realizado através de um rotâmetro da marca VEB Prüfgeräte-Werk Medingen (Sr a63054). Dentre os autores estudados como base para projetar o sistema de MAP são destacados os trabalhos desenvolvidos por Zhao *et al.* (2010); Fernandez, Arenillas e Angel (2011); ZHAO *et al.* (2010); e Panasonic (2021). A partir destes estudos e com os recursos disponíveis concebeu-se o sistema apresentado esquematicamente na FIGURA 24.

FIGURA 24: ESQUEMA DO SISTEMA MAP DESENVOLVIDO NESTE TRABALHO



FONTE: O autor (2021).

3.2.1 Modificações no forno de micro-ondas

Neste trabalho utilizou-se um forno micro-ondas com tecnologia inverter da marca Panasonic modelo NN -S52BH (FIGURA 25) com potência nominal de micro-ondas de 900 W, frequência de operação de 2,45 GHz e volume da cavidade de micro-ondas de 28 L.

FIGURA 25: FORNO DOMÉSTICO DE MICRO – ONDAS

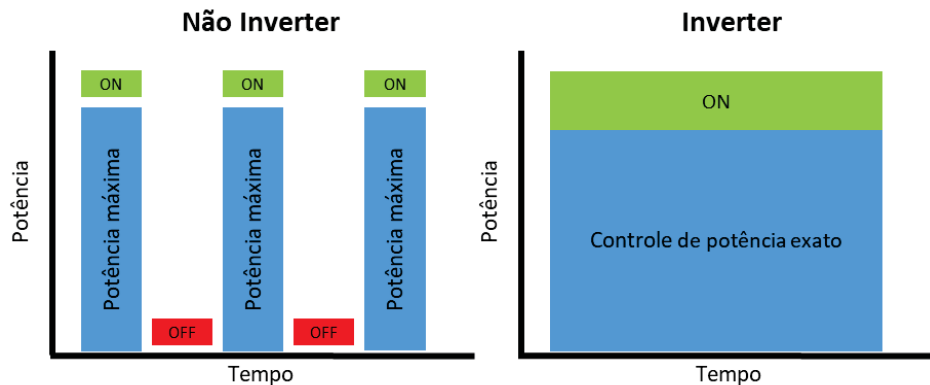


FONTE: O autor (2021)

É importante destacar que a tecnologia inverter utilizada no forno NN-S52BH difere da utilizada nos demais fornos de micro-ondas pois consiste em um controle de potência por meio da alteração da tensão aplicada ao magnetron, já a potência de micro-ondas em fornos convencionais é realizada por um sistema ON/OFF do magnetron em determinados intervalos de tempo.

A FIGURA 26 apresenta a diferença entre as duas tecnologias. Na prática a tecnologia inverter é capaz de manter o gerador de micro-ondas ligado de maneira contínua e, com isso, o aquecimento é realizado de maneira mais homogênea.

FIGURA 26: DIFERENÇA ENTRE O AQUECIMENTO COM A TECNOLOGIA INVERTER E CONVENCIONAL ON/OFF



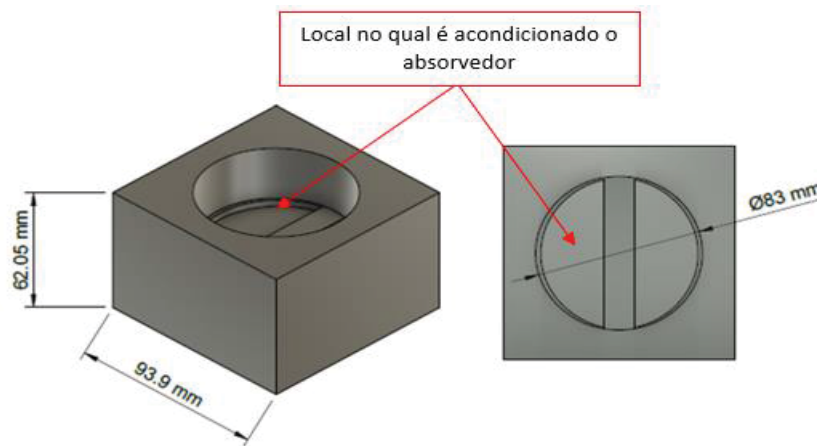
Fonte: Adaptado de Zhao *et al.*, (2010).

Durante a construção do equipamento foram pesquisadas metodologias para que o mesmo pudesse realizar a pirólise com segurança e eficiência. Dentre as modificações realizadas, uma das mais importantes e que merece atenção quanto a segurança, se refere as perfurações no forno. O forno utilizado tem a sua cavidade construída com material metálico e condutor. O mesmo opera em uma faixa de frequência fixa de 2,45 GHz, logo é possível, segundo o trabalho de Mushtaq, Mat e Ani (2014), realizar orifícios com até 12,2 centímetros de diâmetro dentro de um limite seguro. Nas modificações realizadas no forno, nenhuma perfuração com diâmetro superior a 4 cm foi realizada, portanto, o sistema manteve a segurança, já que o tamanho dos orifícios foi bem inferior ao limite acima citado.

3.2.2 Suporte do reator

O suporte do reator e absorvedor de micro-ondas apresentado na FIGURA 27 foi confeccionado a partir de um bloco de isolante térmico produzido em cordierita. Em sua configuração, realizou-se a usinagem do material de tal forma que o absorvedor não tivesse contato físico com a parte inferior do reator e, também, evitar a formação de pontos de aquecimento (denominados *hot-spots*) durante o aquecimento.

FIGURA 27: SUPORTE DO REATOR DE ABSORVEDOR DE MICRO-ONDAS



FONTE: O autor (2021).

3.2.3 Controle de processo

O sistema de medição da temperatura do processo foi construído utilizando um microcontrolador Arduino MEGA 2560, termopar tipo K não aterrado produzido em Alumel e Chromel, módulo conversor MAX6675 com variação de temperatura de $\pm 2,25$ °C, relé de estado sólido SSR25 da marca Fotek (25 A - 24 a 380Vac) e um display OLED (*Organic Light-Emitting Diode*) I2C de 0,96 polegadas.

A lógica de programação foi desenvolvida em linguagem C/C++ e armazenada no microcontrolador através da Arduino IDE (*Integrated Development Environment*). No microcontrolador MEGA 2560 são programadas as condições para o acionamento e interrupção do relé, tratamento de dados vindos do termopar, lógica de envio de dados para o display *OLED* e planilha em EXCEL por meio da interface PLX-DAQ fornecida pela Parallax Inc.

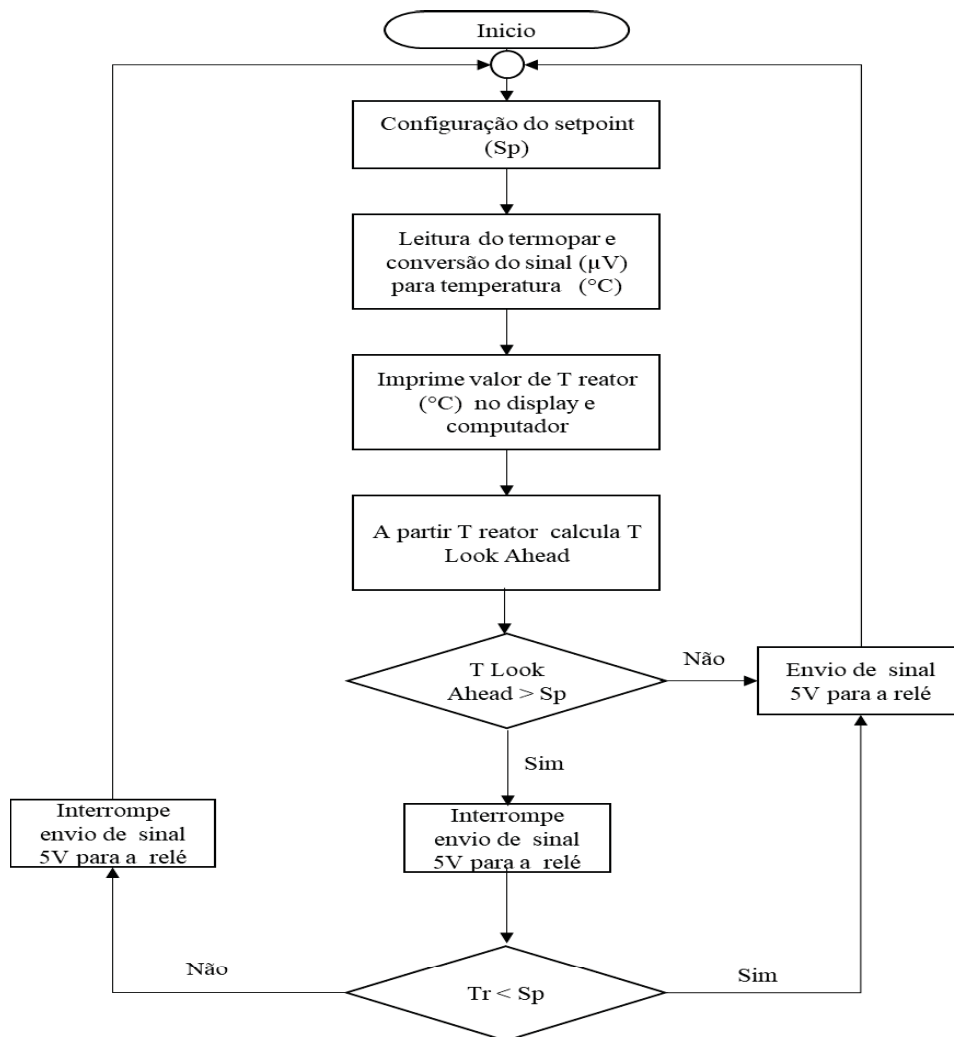
A estratégia de controle “ON/OFF” foi utilizada para o controle do processo devido a sua arquitetura simplificada de software e hardware. Esta estratégia tem como um ponto não favorável a característica de atribuir um “erro” entre a temperatura configurada, denominada *setpoint* desejado e a temperatura real, ou seja, a temperatura do sistema pode ultrapassar de maneira significativa o *setpoint* devido ao desenvolvimento da pirólise e elevada inércia térmica que ocorre em determinados estágios da reação.

Com a finalidade de minimizar esta limitação supracitada de controle, foi desenvolvida uma modelagem matemática que realiza a predição da temperatura futura chamada neste trabalho de “*T look ahead*”, ou seja, o sistema realiza a leitura da temperatura atual e multiplica por um fator pré-determinado, este valor resultante é utilizado no sistema para comparação com o valor de *setpoint*. No caso de o valor de temperatura exceder o especificado, o magnetron é desligado. Uma vez que o sistema atingiu o *setpoint*, o religamento do magnetron não é mais

atrelado ao valor predito ($T_{look\ ahead}$) e, sim, à temperatura real do sistema, seguindo uma lógica é recorrente.

Na FIGURA 28 é apresentado o algoritmo que controla a temperatura do processo de pirólise.

FIGURA 28:ALGORITMO DO SISTEMA DE CONTROLE DO PROCESSOD E MAP



FONTE: O autor (2021).

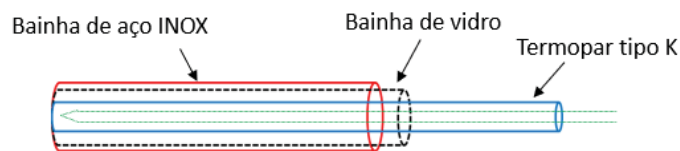
A lógica de funcionamento inicia com a inserção de um valor de *setpoint*, a leitura de um sinal elétrico advindo do termopar, a análise lógica deste valor de temperatura e a tomada de decisão entre interromper ou não o envio do sinal de 5V para a relé, que no caso da interrupção deste sinal desliga o magnetron. Se o processo não atingir o *setpoint* desejado o sistema continua o envio do sinal de 5V para a relé e por consequência o magnetron continua ligado.

Um grande desafio elencado na literatura é a utilização de termopar para medição de temperatura no interior de cavidade de micro-ondas. Para que o termopar pudesse ser utilizado no interior do forno, foram realizadas modificações no sistema de medição baseadas nos estudos

de Ramaswamy, Raghavan (1998) e Van De Voort et al. (1987). Esses autores propuseram o isolamento do termopar com um “escudo” metálico. Assim, as irradiações eletromagnéticas não entraram em contato com o termopar e conseqüentemente não o danificam, com isso, os desvios nas leituras são minimizados.

Neste trabalho foi confeccionada uma proteção utilizando um tubo de aço inox 304 com 170 mm de comprimento e diâmetro interno e externo respectivamente de 7 e 9 mm conectado junto à carcaça do forno de micro-ondas. No interior do tubo metálico foi utilizado um tubo de vidro borossilicato medindo 175 mm de comprimento e diâmetro interno e externo de 4 e 6,5 mm, respectivamente. Uma extremidade foi fechada com a finalidade de promover o isolamento físico entre a parte metálica externa e o termopar que é inserido no interior do tubo de vidro (FIGURA 29).

FIGURA 29: ESQUEMA DE PROTEÇÃO DO TERMOPAR



FONTE: O autor (2021)

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar as principais influências das variáveis no processo de pirólise primeiramente foi realizado um planejamento fatorial 2^4 com triplicata no ponto central. O objetivo foi determinar a condição de processo com melhor rendimento mássico da fração do líquido de pirólise. A variável dependente foi determinada como o rendimento do processo (frações sólida, líquida e gasosa) e como variáveis independentes a temperatura (250, 350 e 450 °C), a potência de micro-ondas (40, 70 e 100%), a massa de absorvedor de micro-ondas (0 g, 30 g e 60 g) e vazão de gás nitrogênio (3 L/h, 6 L/h e 9 L/h).

A identificação de cada experimento foi realizada com os dados das variáveis de cada teste, por exemplo, o código 450-100-60-3 se referente ao ensaio com temperatura programada de 450°C, 100% de potência de micro-ondas, 60 g de absorvedor e 3 L/h de vazão de gás inerte.

As variáveis tempo de processo de pirólise e a massa de bagaço de cana-de-açúcar foram fixadas em respectivamente em 23 minutos e 30 g para todos os experimentos. Após o sistema atingir a temperatura predefinida, a potência de micro-ondas é reduzida para 20% da capacidade máxima do equipamento através de uma intervenção manual no painel de controle

do equipamento. O sistema de circulação de água de resfriamento nos condensadores foi mantido entre $2 \pm 1,5$ °C com a utilização de um banho termostático.

A rotina operacional de cada teste consistiu em (a) pesar os balões de coleta e junções antes do processo de pirólise; (b) acionar o sistema de refrigeração e aguardar até atingir a temperatura de 2 °C; (c) adicionar 30 g de biomassa no reator; (d) montar o reator e as respectivas conexões no interior da cavidade do forno; (e) realizar a purga com gás inerte por 5 minutos e após este tempo ajustar o fluxo de gás para o fluxo desejado; (f) realizar o processo de pirólise por 23 minutos; (g) aguardar o sistema esfriar por 10 minutos e após coletar a fração líquida com auxílio de solvente (acetonitrila ou diclorometano); (h) limpar as tubulações e conexões; (i) pesar as conexões e balões; (j) aguardar o reator atingir a temperatura ambiente; (k) pesar o reator (balão) para determinar a massa da fração sólida.

3.4 DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS

O processo de aferição e potência utilizado foi baseado no estudo de Fernandez, Arenillas e Angel (2011). A massa de água, que originalmente era de 1000 g neste estudo foi redefinida para 500 gramas devido a limitação de capacidade do sistema de reação.

A metodologia consistiu em adicionar 500 g de água destilada no reator e realizar o aquecimento da água nos níveis de potência 100, 70, 40 e 20 %. O processo de aquecimento é realizado até a água atingir a temperatura de 100 °C \pm 2. Durante o processo é necessário realizar a medição dos valores de temperatura e armazenar guardar os mesmos para posterior elaboração de um gráfico de dispersão e sua respectiva equação da reta.

A metodologia de cálculo é representada a seguir pela equação 2, que é equivalente a formulação do trabalho térmico advindo da primeira lei da termodinâmica.

$$W = \frac{Q}{t} = \frac{Q_{0,50 \text{ kg água}}}{t} = \frac{1046,5 \text{ (j)}}{\text{inclinação da equação da reta (s)}} \quad (2)$$

Onde W é a potência em watts, Q (1046,5 joules) é a quantidade de calor em joules equivalente a massa de 0,5 kg de água, e t é o tempo de aquecimento em segundos.

3.5 RENDIMENTO DAS FRAÇÕES

A determinação do rendimento das frações sólida, líquida e gasosa de pirólise foram respectivamente realizados por pesagem do reator antes e depois do processo (fração sólida),

coleta da fração líquida nos condensadores e balão de coleta 01 e 02, a fração de gás foi determinada por diferença (massa de entrada menos fração líquida e sólida).

Para auxiliar na coleta da fração líquida aderida aos condensadores e tubulações foram utilizados como solventes a acetonitrila e o diclorometano. As massas de solvente foram descontadas do cálculo de rendimento no caso da acetonitrila, ou eliminado por rota-evaporação no caso do diclorometano.

3.6 CONDIÇÃO OPERACIONAL ESCOLHIDA DE PROCESSO

Para definir a condição ótima de processo foi utilizado o planejamento experimental citado anteriormente no item 3.3. Foi considerada como condição ótima de processo a combinação de variáveis que apresentou o melhor rendimento da fração líquida.

Após definida a melhor condição de processos foram realizadas pirólises em diferentes temperaturas de *setpoint* (250, 350, 450 e 550 °C), com a finalidade de entender o efeito direto da temperatura no rendimento do processo, nos perfis de temperatura e na composição da fração líquida.

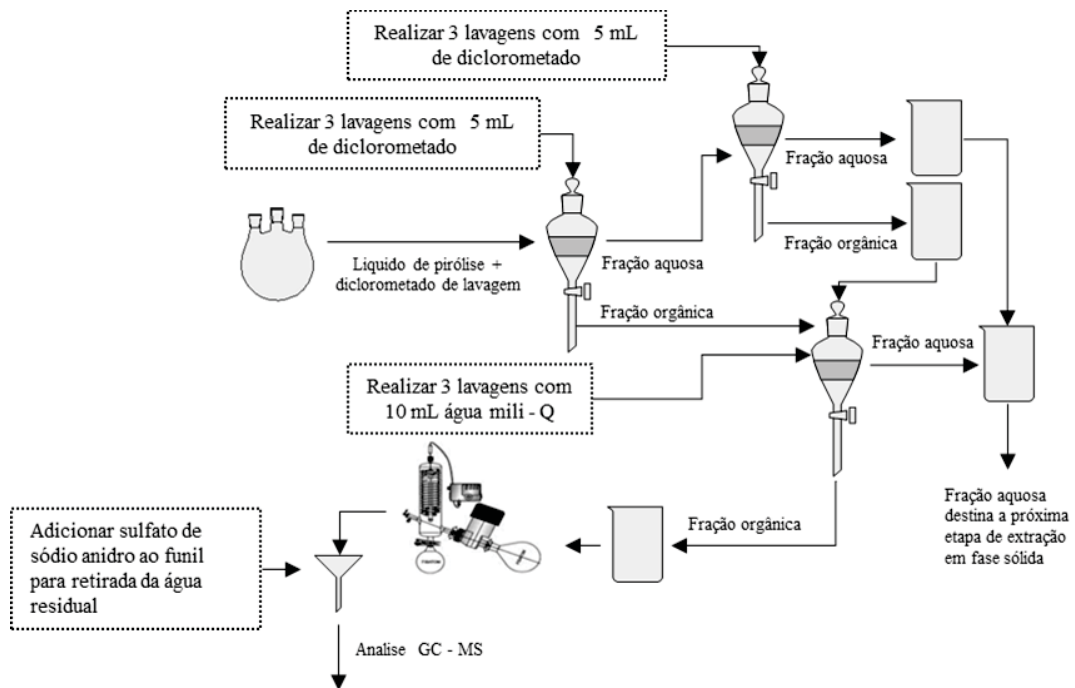
3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE

3.7.1 Pré-tratamento fração líquida

O líquido de pirólise se constituiu de porções oleosas visivelmente não solúveis no restante do material e foi extraído por duas vias. A primeira foi uma extração líquido-líquido com diclorometano (DCM), para a separação dos compostos orgânicos da parte aquosa da mistura. Esta fração foi denominada de “fração extraída em diclorometano pela extração líquido-líquido”. A fração aquosa remanescente foi submetida a uma extração em fase sólida (do inglês, *solid phase extraction* - SPE) utilizando um cartucho C18, e denominada de “fração extraída eluída com diclorometano pela extração em fase sólida” (FIGURAS 30 e 31).

Na FIGURA 30, o líquido pirolítico é inserido em um funil de separação de 100 mL e as lavagens com diclorometano e água são realizadas de maneira sequencial. Subsequente à etapa de lavagem com água mili-Q, a fração orgânica foi rota-evaporada por 15 minutos a 40 °C e 700 mmHg. Em seguida, a fração orgânica foi pesada em balança analítica para o cálculo da massa obtida no processo de pirólise. Após a extração líquido-líquido, a fração orgânica foi derivatizada com trimetilsililtrifluoroacetamida (BSTFA) e analisada por GC-MS em concentração de 100 ppm.

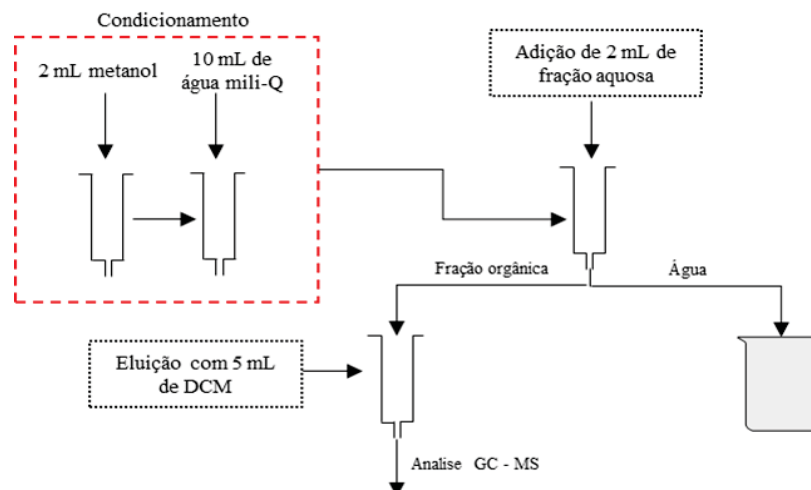
FIGURA 30: PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO



FONTE: O autor (2021).

Em seguida, foi feita a extração em SPE (FIGURA 31). Na primeira etapa o cartucho foi condicionado com metanol e água Mili-Q, depois foram adicionados 2 mL da fração aquosa obtida na etapa 1 (FIGURA 30) com o auxílio de uma seringa. A fração não retida no cartucho é majoritariamente água. Os compostos orgânicos retidos no cartucho foram eluídos posteriormente com DCM. Uma alíquota de 1,5 mL dessa fração foi acondicionada em um vial, derivatizada com 50 μ L de BSTFA e analisada por GC-MS.

FIGURA 31: PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA



FONTE: O autor (2021)

3.7.2 Análise por GC-MS

Os compostos contidos nos extratos foram identificados em um cromatógrafo GC-MS QP-2010 (Shimadzu), contendo uma coluna capilar VF-5MS (95% metilpolisiloxano e 5% fenil) poli-dimetil siloxano com 5% de grupos fenila) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de fase estacionária.

As condições cromatográficas são apresentadas na TABELA 6.

TABELA 6: CONDIÇÕES UTILIZADAS NAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

Parâmetro	Configuração GC-MS
Injetor/modo de injeção	Split/splitless – modo de split 1:10
Temperatura do injetor	280°C
Volume injetado	1 μL
Fase móvel/fluxo	Hélio – 1mL/min ⁻¹
Rampa de temperatura	50°C (2 min) – 5°C/min – 280°C (2 min)
Voltagem do detector	Reativo ao <i>tuning</i> do equipamento
Temperatura da interface	280 °C
Taxa de aquisição de dados	25 espectros por segundo

FONTE: Adaptado de Maciel (2011).

Os componentes das frações solúveis e insolúveis em diclorometano foram analisados pela integração automática dos picos pelo *software GC-MS Solution*. Foram integrados 60 picos majoritários da amostra oriunda da fração líquido-líquido e 80 picos da fração extraída por SPE, cuja abundância percentual foi superior a 1%, sendo estes tabelados e organizados em classes. Os componentes com índice de similaridade inferior a 80% (definido pela biblioteca NIST 11) não foram identificados, mas as suas áreas percentuais foram consideradas.

A maioria dos compostos foi identificada por comparação de seus espectros de massa com dados da espectroteca NIST. Vale ressaltar que esta forma de identificação é uma alternativa aceitável para amostras com complexidade composicional como os bio-óleos, no entanto, é sabido que é necessária a comprovação dos compostos através da injeção de padrões verdadeiros, como foi feito para alguns dos compostos.

3.7.3 Caracterização da fração sólida por espectrometria de infravermelho (FTIR)

Os grupos funcionais do biocarvão (fração sólida da pirólise) e do bagaço de cana-de-açúcar foram determinados por FTIR, em um espectrofotômetro BRUKER, modelo Vertex 70.

Os espectros foram coletados no modo transmitância com resolução de 2 cm^{-1} e aquisição de 32 varreduras. A preparação das pastilhas de KBr obedeceram a razão material:KBr de 1:100 (m/m).

3.7.4 Caracterização da fração sólida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

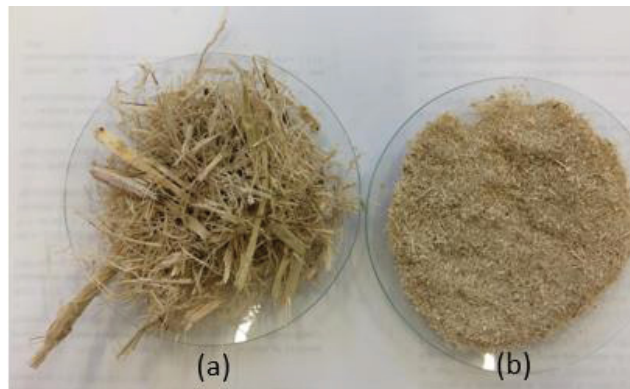
A morfologia da sua superfície dos biocarvões foi caracterizada aplicando-se potencial de aceleração na faixa de 5 kV para imageamento. As amostras de biocarvão foram metalizadas com Au/Pd (*sputtering*), e analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL JSM-6010LA) disponível no Instituto Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E UMIDADE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

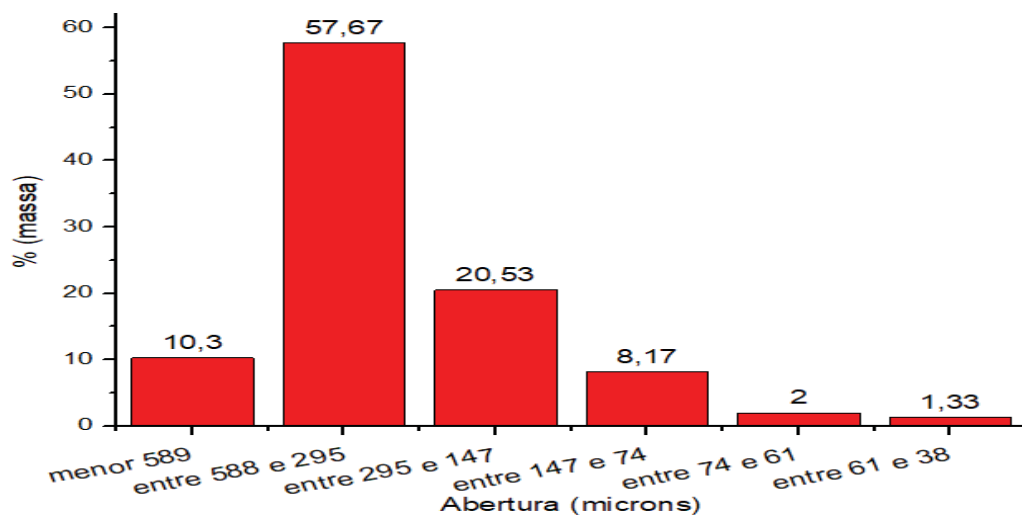
Após a secagem, o bagaço-de-cana-de-açúcar apresentou umidade de $13,2 \pm 1,5$ %. O aspecto do material está mostrado na FIGURA 32 (a) e (b), antes e depois da moagem, respectivamente. A distribuição granulométrica majoritária apresentou partículas entre 28 e 48 Tyler Mesh, conforme a FIGURA 33. Vale ressaltar que o material foi moído na sua forma integral.

FIGURA 32: BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR ANTES E DEPOIS DA MOAGEM



FONTE: O autor (2021)

FIGURA 33: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR APÓS MOAGEM

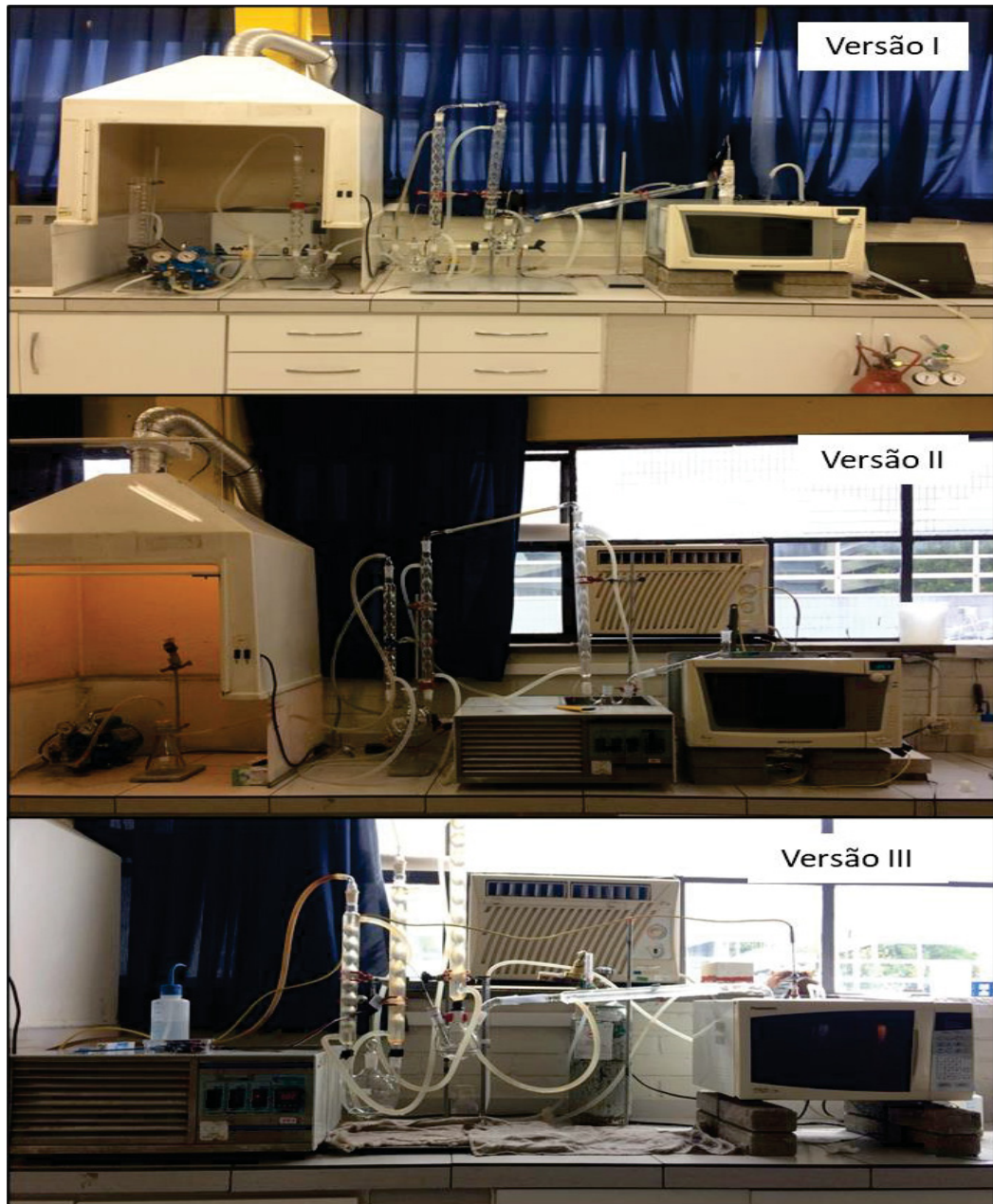


FONTE: O autor (2021)

4.2 MONTAGEM SISTEMA DE MAP

Três configurações do sistema de MAP foram montadas e testadas nesta pesquisa. Na FIGURA 34 são apresentadas as versões I, II e III, entretanto, os resultados produzidos neste trabalho foram obtidos utilizando a versão III do sistema.

FIGURA 32:VERSÕES I, II E III DOS SISTEMA DE MAP CONSTRUÍDOS



FONTE: O autor (2021).

A principal mudança do sistema II em relação ao I foi a adição do banho termostático, esta ação proporcionou uma melhor eficiência do sistema de refrigeração dos materiais condensáveis.

Na versão III, o sistema de vácuo promotor de atmosfera inerte foi substituído por gás nitrogênio. Outra grande evolução da versão II do sistema foi a utilização do suporte de reator, a mudança da posição do banho termostático, sendo que o mesmo não foi mais atualizado como local de resfriamento por imersão do balão de coleta 01.

O sistema III foi escolhido como definitivo pois apresentou resultados mais robustos e confiáveis na medição da temperatura, melhor eficiência de refrigeração e a possibilidade de reutilização dos reatores, pois até a versão II não era possível realizar mais de uma pirólise com o mesmo reator.

4.2.1 Reator de pirólise

O reator de pirólise foi concebido para proporcionar um arranjo de fácil montagem e com baixa perda térmica. Na FIGURA 34 se observa o isolamento térmico e o sistema de fixação do reator feito pelo auxílio de grampos na sua parte superior. Na parte inferior está mostrado o suporte no qual o absorvedor (SiC) está acondicionado.

FIGURA 33: SISTEMA DE FIXAÇÃO DO RETOR DE PIRÓLISE



FONTE: O autor (2021).

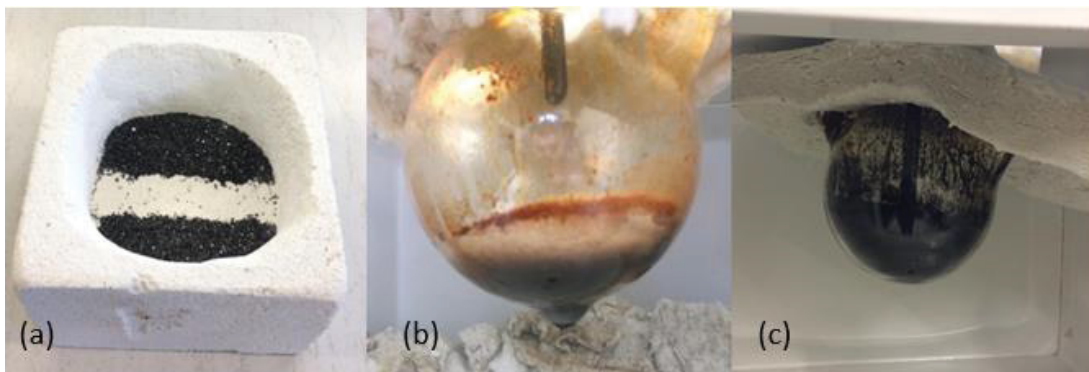
A maioria dos sistemas de MAP em escala laboratorial encontrados na literatura utilizam reatores de quartzo, devido a sua baixa dilatação térmica e estabilidade estrutural em temperaturas de até 1630 °C. Neste trabalho o objetivo foi realizar pirólises em temperaturas inferiores a 600 °C, por isso o reator de vidro borossilicato foi empregado. Além disso, este reator apresentou menor custo e maior disponibilidade comercial.

Ao usar o absorvedor de micro-ondas disposto no formato de uma “cama” no suporte do reator observou-se a formação de pontos quentes (“*hot-spots*”) durante a pirólise na região de contato físico do absorvedor com o reator. Esses pontos quentes podem atingir mais de 800 °C, danificando irreversivelmente o reator e impossibilitando a condução do experimento. Vários reatores foram danificados durante o desenvolvimento da melhor configuração do experimento.

A solução para essa limitação foi desenhar um novo suporte de reator no qual o absorvedor foi acondicionado no seu interior de modo a formar dois retângulos paralelos à saída do guia de ondas (FIGURA 36 (a)). Esta configuração de suporte de reator reduziu a formação de pontos quentes, principalmente na parte central do suporte, impedindo o contato do reator com o absorvedor. É fato que ocorre uma transferência de calor mais lenta, porém não menos efetiva. Na FIGURA 36 (a) são apresentados o suporte do reator, e o reator danificado (b) antes dos referidos ajustes e (c) preservado, com a utilização do novo arranjo do suporte. Fica evidenciado o efeito positivo resultante do novo suporte, que evitou deformações e danos estruturais aos reatores.

É importante frisar que após cada pirólise o reator é submetido a um aquecimento em um forno mufla a 380 °C, desta forma a estrutura do vidro se acomoda novamente e não ocorre o efeito de trinca no reator.

FIGURA 34: SUPORTE DE REATOR E REATORES APÓS PROCESSO



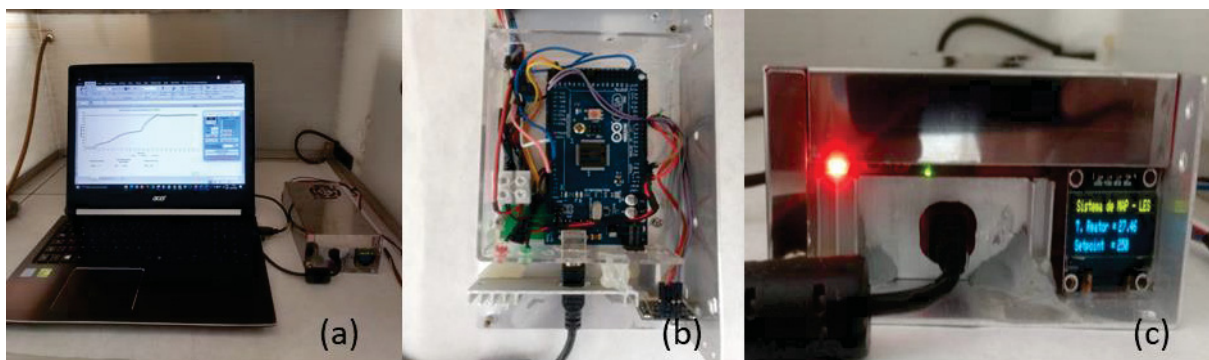
FONTE: O autor (2021).

4.2.2 Sistema de controle do processo

A parte física do sistema de controle foi montada como descrito na seção 3 utilizando sensores e controladores de baixo custo baseados na plataforma Arduino. A suscetibilidade do sistema a interferências eletromagnéticas foi solucionada com o aterramento da unidade junto ao sistema de aterramento do prédio.

O sistema e MAP desenvolvido permite o controle e acompanhamento integral do processo pelo operador por meio de uma interface computacional, que registra os dados em uma planilha do EXCEL e IDE do Arduíno (FIGURA 37 (a)). Os componentes eletrônicos do Arduíno foram isolados pelo acondicionamento em uma caixa metálica, para evitar interferências eletromagnéticas (FIGURA 37 (b)). Outra maneira de acompanhar o processo é através do display (FIGURA 37 (c)) instalado junto ao sistema de controle. Neste display é possível ver a temperatura da pirólise em tempo real e também a temperatura de *setpoint* programada.

FIGURA 35: SISTEMA DE CONTROLE DO SISTEMA DE MAP



FONTE: O autor (2021)

A medição de temperatura utilizando termopares em sistema de micro-ondas é susceptível à interferência do campo eletromagnético. Na (FIGURA 38) são apresentados o escudo de aço inox utilizado e a bainha de vidro que faz o isolamento entre o termopar e o escudo metálico. Esse sistema de proteção resolveu a limitação das interferências acarretadas no sistema de medição. A proteção realizada no termopar e o sistema de aterramento desse escudo se mostraram eficientes.

FIGURA 36: PROTEÇÃO E TERMOPAR

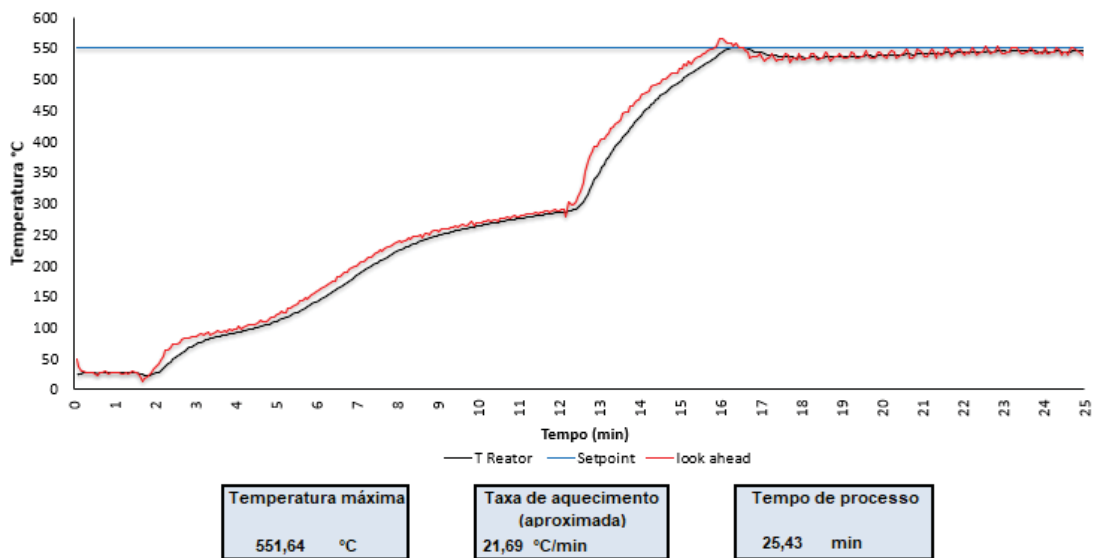


FONTE: O autor (2021).

O gráfico da FIGURA 39 apresenta o registro de um processo de pirólise de bagaço-de-cana-de-açúcar com *setpoint* de 550 °C. Fica evidenciada a ação do controle preditivo de

processo (linha vermelha) denominado “*look ahead*”. Esse recurso desenvolvido colabora para manter a temperatura programada (*setpoint*) desligando o sistema de aquecimento automaticamente. Neste experimento, as temperaturas máxima e mínima atingidas após o desligamento do processo foram respectivamente 551,6 e 334,8 °C. O decréscimo de temperatura que ocorre após o *setpoint* é atrelado ao fato de que a potência é reduzida para 20%, ou seja, em razão desta menor potência o sistema tem dificuldade de atingir novamente o *setpoint*. Uma maneira de corrigir esta limitação é aplicar uma maior potência de micro-ondas após atingir o *setpoint* neste caso específico do teste com *setpoint* de 500 °C.

FIGURA 37: INTERFACE DE ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO DE MAP



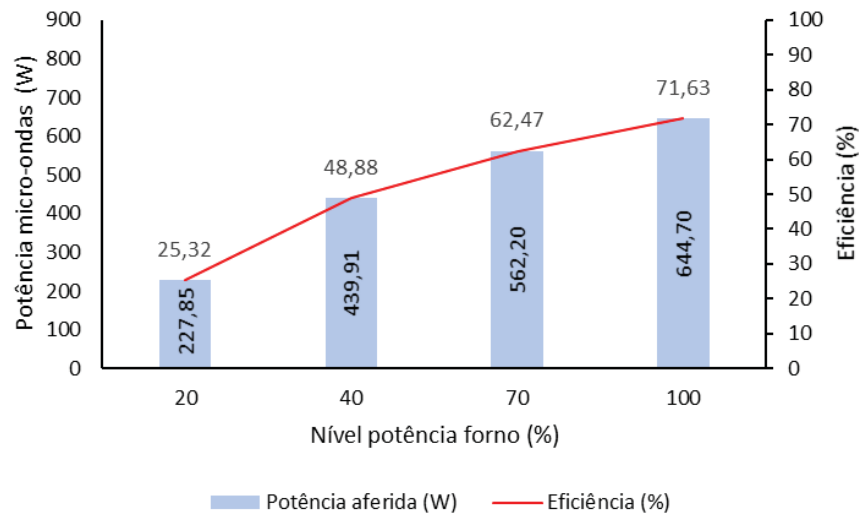
FONTE: O autor (2021).

4.3 DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS

A potência do micro-ondas foi testada em triplicata nos níveis de 20, 40, 70 e 100% para definir a eficiência do sistema conforme o cálculo a equação 02 (item 3.4).

O gráfico da FIGURA 40 apresenta a potência de micro-ondas em watts e a eficiência, que resultaram da comparação entre a potência nominal do micro-ondas e os dados obtidos em cada potência testada. Foi evidenciado que a potência nominal do forno de micro-ondas não é a mesma “entregue” à massa em aquecimento, logo, é importante dimensionar o sistema de geração de micro-ondas para a potência de interesse.

FIGURA 38:EFICIÊNCIA DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS



FONTE: O autor (2021).

4.4 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

Os resultados obtidos na execução do planejamento fatorial 2^4 expressaram a forma como cada variável afetou o rendimento das frações. Neste estudo, o rendimento da fração líquida resultante da pirólise foi a variável dependente a ser otimizada.

A ordem decrescente dos rendimentos obtidos está mostrada na TABELA 7. A condição de processo que gerou o maior rendimento de líquido (50,67 %) foi a 464,7 °C, potência de 644,70 W, massa de SiC de 60 g, 3 L/h de vazão de gás inerte e “*look ahead*” de 7. A taxa de aquecimento que é considerada até o ponto de maior temperatura de pirólise foi de 31,9 °C/min. Em contraponto, o menor rendimento de líquido foi observado na condição de 230,2 °C, potência de 439,21 W, massa de SiC de 0 g, 9 L/h de vazão de gás inerte, taxa de aquecimento de 9,8 °C/min e “*look ahead*” de 7. Portanto, a temperatura do processo foi influenciada pela potência e pelo absorvedor de micro-ondas (TABELA 7).

Exceto o experimento do ponto central, que utilizou 30 g de SiC, os experimentos executados sem o absorvedor de micro-ondas não atingiram o *setpoint*. Somente no experimento 250-100-0-3 foi atingida a temperatura superior à do *setpoint* (252,2 °C).

O rendimento das frações é influenciado pela combinação de diferentes parâmetros. Isso foi confirmado utilizando a massa máxima de absorvedor (60 g no teste 450-40-60-3) e a potência de 40%. Essas condições não favoreceram o sistema a atingir o *setpoint*, apesar de o experimento apresentar o segundo maior rendimento de fração líquida.

TABELA 7: BALANÇO DE MASSA RESULTANTE DOS ESPERIMENTOS REALIZADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Código do experimento	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Fração sólida (%)	Fração líquida (%)	Fração gás (%)
450-100-60-3	464,7	31,9	24,0	50,6	25,3
450-40-60-3	376,7	16,2	30,6	48,6	20,6
450-40-60-9	464,5	22,7	26,3	46,6	27,0
450-100-60-9	456,4	25,1	24,3	46,0	29,6
250-40-60-9	262,9	13,9	38,0	42,0	20,0
350-70-30-6	313,8	13,4	38,6	41,0	20,3
250-100-60-3	271,2	34,7	46,3	40,0	13,6
250-40-60-3	254,3	15,7	40,0	38,3	21,6
350-70-30-6	287,6	12,3	51,3	34,6	14,0
350-70-30-6	282,5	12,1	46,3	34,3	19,3
250-100-60-9	266,8	20,0	42,3	33,3	24,3
450-100-0-3	277,1	11,9	60,6	27,3	12,0
450-40-0-9	218,0	9,5	63,3	25,3	11,3
450-100-0-9	280,7	12,0	64,0	25,3	10,6
450-40-0-3	249,9	10,7	62,3	24,0	13,6
250-40-0-3	243,1	10,4	63,3	23,6	13,0
250-100-0-3	252,2	21,5	69,6	19,3	11,0
250-100-0-9	249,6	11,6	73,6	17,0	9,3
250-40-0-9	230,2	9,8	75,3	15,3	9,3

FONTE: O autor (2021).

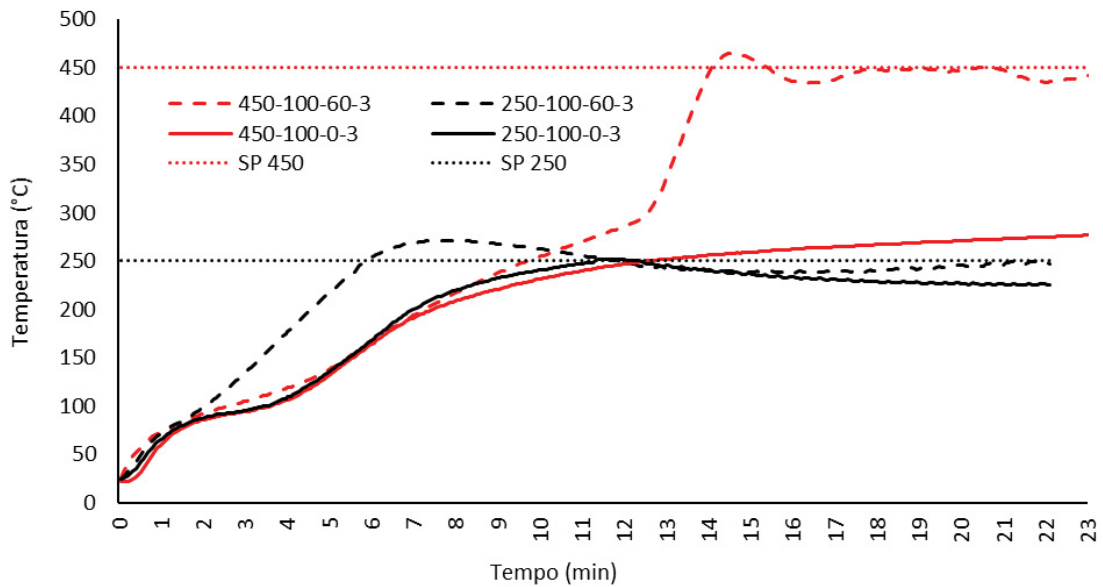
Os dados da TABELA 7 revelaram as condições de processo empregadas para maximizar o rendimento de fração líquida. No entanto, pelo experimento 250-40-0-9 é possível obter um ótimo rendimento da fração sólida (75,3%) empregando 230,2 °C, 40% de potência de micro-ondas, 9 L/h de vazão de gás e taxa de aquecimento de 9,8 °C/min. Esta comparação ressalta a importância de definir a fração de interesse para depois otimizar o processo.

4.4.1 Efeito da massa de absorvedor nos perfis de temperatura

Os perfis de aquecimento por MAP apresentados na FIGURA 41 mostram a eficiência do absorvedor SiC (60 g) em atingir as temperaturas de *setpoint* de 250 e 450 °C. O SiC permite que o sistema continue a aquecer e atinja o terceiro estágio de pirólise citado por Zhao *et al.* (2010). Neste caso, a transferência de energia continua através da fonte de calor (absorvedor) e da absorção da energia das micro-ondas.

Fernandez *et al.* (2011) evidencia que os absorvedores em sistema de MAP são os principais responsáveis por modificar os perfis de temperatura e a taxa de aquecimento. Este comportamento foi observado na FIGURA 41, onde nos experimentos executados sem absorvedor tiveram uma menor taxa de aquecimento (*setpoint* de 250 °C) ou nem atingiram a temperatura programada (*setpoint* de 450 °C).

FIGURA 39: PERFIS DE TEMPERATURA COM DIFERENTES MASSAS DE ABSORVEDOR



FONTE: O autor (2021).

A taxa de aquecimento e rendimento da fração líquida no experimento 450-100-60-3 foi de 31,9 °C/min e 50,6%, respectivamente. O experimento sem a presença de absorvedor apresentou valores 11,9 °C/min e 27,33%. Foi observado que o rendimento da fração líquida possui maior dependência da temperatura do que da taxa de aquecimento. Uma maior taxa de aquecimento não necessariamente resulta em maior quantidade de líquido (TABELA 7).

4.4.2 Efeito da vazão de gás inerte sobre os perfis de temperatura

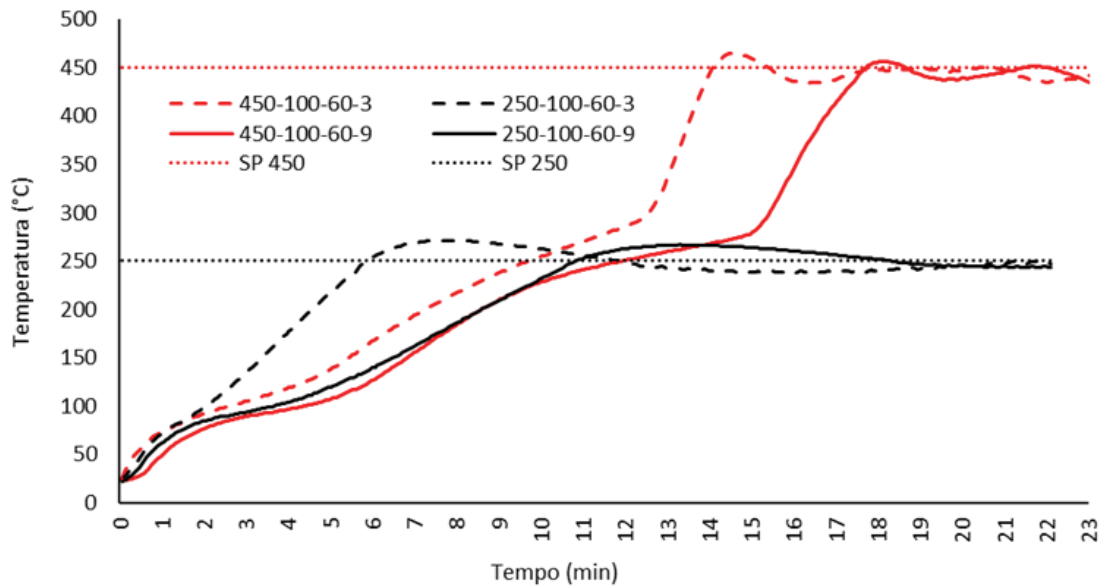
As vazões de gás inerte empregadas acarretam diferentes tempos de residência do gás de pirólise no reator e afetam a dinâmica de temperatura e o rendimento de cada fração. Nos perfis de temperaturas expostos na FIGURA 42 se observa que uma menor vazão de gás inerte promove um menor tempo para atingir a temperatura configurada. O *setpoint* de 450 °C foi atingido em 14 minutos na vazão de 3 L/h. Para a vazão de 9 L/h o tempo foi de 17 minutos. O mesmo comportamento é observado para a condição de *setpoint* de 250°C.

Na FIGURA 42 e TABELA 8 são apresentados os resultados de ensaios realizado nas mesmas condições para as temperaturas de 250 e 450 °C, 100% de potência (644,70 W), massa de SiC de 60g, 3 e 9 L/h de vazão de gás inerte.

Os tempos mais longos para atingir a temperatura de *setpoint* podem ser explicados pelo maior tempo de residência do gás no reator e são confirmados pelos dados TABELA 8. A injeção de gás inerte a temperatura ambiente é um fator que colabora para a redução da taxa de

aquecimento e, por consequência, aumenta o tempo para atingir a temperatura definida para o experimento.

FIGURA 40: PERFIS DE TEMPERATURA COM DIFERENTES VAZÕES DE GÁS INERTE



FONTE: O autor (2021).

TABELA 8: RENDIMENTO DAS FRAÇÕES EM DIFERENTES VAZÕES DE GÁS INERTE

Código do experimento	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Fração sólida (%)	Fração líquida (%)	Fração gás (%)
450-100-60-3	464,8	31,9	24,0	50,6	25,3
450-100-60-9	456,4	25,1	24,3	46,0	29,6
250-100-60-3	271,2	34,7	46,3	40,0	13,6
250-100-60-9	266,8	20,0	42,3	33,3	24,3

FONTE: O autor (2021)

A menor vazão de gás inerte promoveu o maior rendimento da fração líquida. Em contraste, a maior vazão mesmo em menores temperaturas levou a um maior rendimento do gás de pirólise. Este fenômeno pode ser explicado pelo menor tempo de permanência dos gases de pirólise no sistema e pelo arraste dos gases para a fase vapor devido à dificuldade de condensação.

Parihar et al. (2007) utilizou bagaço de cana-de-açúcar em uma reação de pirólise e estudou a relação da vazão de N_2 e temperatura. Os dados obtidos foram semelhantes aos deste estudo, onde a condição de 450 °C com as vazões de gás de arraste de 50 e 200 mL/min renderam 51,1 e 46,2 % respectivamente de fração líquida.

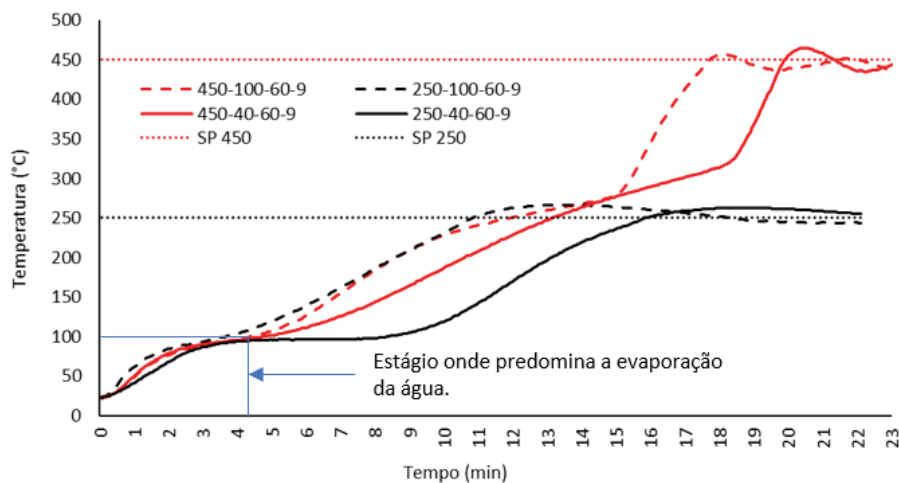
A temperatura máxima do processo em menores vazões de gás inerte foi maior, quando comparando com a condição de maior vazão de gás inerte. Este comportamento pode ser

entendido como um efeito do gás nitrogênio que tem a sua temperatura reduzida na saída do cilindro devido ao efeito de expansão. Uma estratégia que poderia ser realizada para diminuir este efeito é o aquecimento do gás inerte.

4.4.3 Efeito da potência micro-ondas sobre os perfis de temperatura

Os resultados apresentados na FIGURA 43 foram obtidos a 250 e 450 °C, 9L/h de gás inerte, 60 g de absorvedor e níveis de potências de 40 e 100%. Nas potências mais elevadas foi necessário um tempo menor para atingir a temperatura desejada. No entanto, abaixo de 100 °C as diferentes potências empregadas não influenciam os perfis de temperaturas. Isso porque durante a etapa de desidratação da biomassa a interação entre as moléculas de água e as micro-ondas é muito intensa e não depende da potência aplicada. O perfil de cada condição é melhor definido após a desidratação e varia com a potência aplicada.

FIGURA 41: PERFIS DE TEMPERATURA EM DIFERENTES POTÊNCIAS DE MICRO-ONDAS



FONTE: O autor (2021).

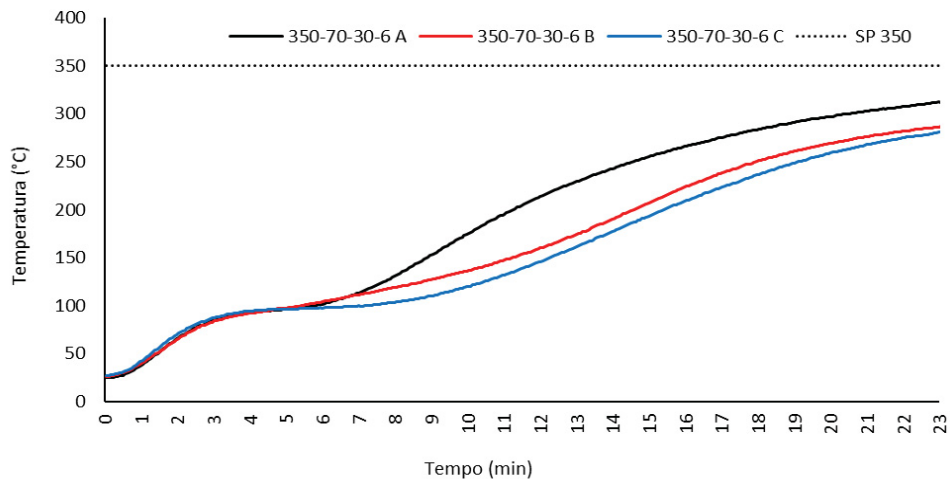
4.4.4 Análise do ponto central

Na FIGURA 44 são apresentados os perfis de temperatura do experimento no ponto central em triplicata, ou seja, 350 °C de *setpoint*, 70% de potência (562,20 W), 30 g de absorvedor e 6 L/h de gás inerte.

Os testes A, B e C da condição 350-70-30-6 não atingiram o *setpoint* no tempo máximo de processo definido como 23 minutos. Isso se deve às menores quantidades de absorvedor e de potência e à maior vazão de gás inerte quando comparado a condição de processo em que foram atingidas temperaturas superiores a 350 °C. As temperaturas de processo atingidas foram de

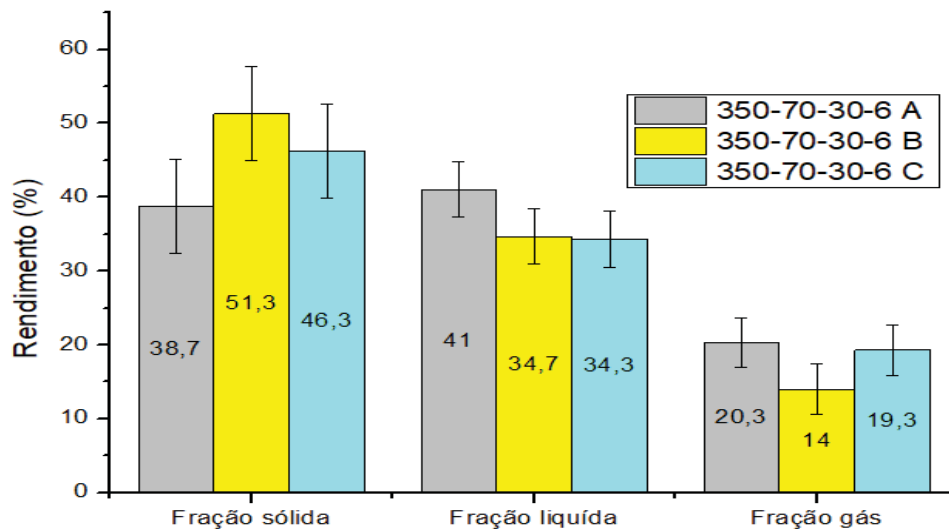
313,8 °C; 287,6 °C; 282,5 °C e as taxas de aquecimento foram de 13,4; 12,3; 12,1 °C/min respectivamente para a condição A, B e C. Vale ressaltar que o perfil A foi o que apresentou maior diferença comparado aos demais, atingindo a maior taxa de aquecimento e temperatura final. O experimento A também apresentou o maior rendimento de fração líquida (FIGURA 45). Comparativamente, os experimentos B e C apresentaram resultados semelhantes. As diferenças nos perfis podem ser atribuídas às sutis diferenças de geometria dos reatores utilizados, os quais não são perfeitamente idênticos devido à produção artesanal. As pequenas diferenças podem ser uma distância desigual entre a extremidade do termopar o fundo do reator, e também entre o suporte de reator. Salienta-se que este último tem uma altura fixa em relação à base da cavidade do forno de micro-ondas.

FIGURA 42: ANÁLISE DOS PERFIS DE TEMPERATURA PONTO CENTRAL



FONTE: O autor (2021)

FIGURA 43: RENDIMENTOS FRAÇÕES DO PONTO CENTRAL



FONTE: O autor (2021)

4.5 CONDIÇÃO ESCOLHIDA DE PROCESSO

A execução dos experimentos previstos no planejamento experimental permitiu a compreensão de como as variáveis manipuladas influenciaram os perfis de temperatura e rendimento dos produtos. A condição de processo escolhida a de 100% de potência (644,70 Watts), 60 g de Sic, temperatura máxima de 464,8 °C e vazão de gás inerte de 3 L/h. O rendimento das frações sólida, líquida e gás foram 24,0 %, 50,7 % e 25,3 %, respectivamente.

4.5.1 Temperatura de processo e rendimento

As condições de processo definidas acima (item 4.5) foram empregadas em experimentos de pirólises realizados em triplicata nas temperaturas de 250, 350, 450 a 550 °C. No QUADRO 03 da página seguinte estão apresentados os resultados de temperatura máxima e rendimento do processo e seus respectivos desvios padrão.

QUADRO 3: TEMPERATURAS MÁXIMA DE PROCESSO E RENDIMENTOS DAS FRAÇÕES

Código do experimento	Temperatura máxima (°C)	Desvio padrão	Fração sólida (%)	Desvio padrão	Fração líquida (%)	Desvio padrão	Fração gás (%)	Desvio padrão
250-100-60-3 A	271,2	3,7	46,3	2,2	40,0	2,9	13,6	0,7
250-100-60-3 B	269,3		49,5		35,5		14,8	
250-100-60-3 C	276,4		45,3		41,0		13,6	
350-100-60-3 C	381,0	11,0	38,3	1,7	42,5	1,5	19,1	0,7
350-100-60-3 D	383,5		34,9		45,4		19,6	
350-50-60-3 E	363,2		36,7		45,1		18,1	
450-100-60-3 A	458,4	1,5	22,3	3,2	45,0	1,3	32,6	4,5
450-100-60-3 B	455,3		28,8		47,6		23,5	
450-100-60-3 D	456,5		25,7		46,4		27,8	
550-100-60-3 A	551,6	5,2	23,0	0,5	51,3	0,7	25,6	0,4
550-100-60-3 B	555,5		23,0		50,5		26,3	
550-100-60-3 C	545,1		23,8		49,8		26,3	

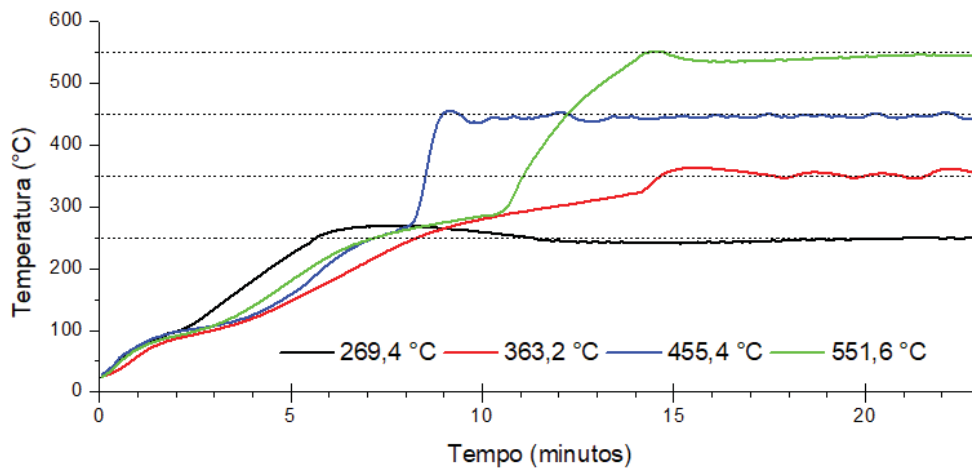
FONTE: O autor (2021)

Os experimentos de menor desvio da temperatura programada foram a 269,3 °C, 363,2 °C, 455,4 °C e 551,6 °C executados a 100% de potência. Apenas o experimento de 350-50-60-3, conduzido em potência inferior devido à dificuldade de atingir o *setpoint* com a

utilização de 100% de potência. Nestes ensaios foram feitas as análises dos perfis de temperatura, rendimento e análises cromatográficas.

Observa-se na FIGURA 46 que os desvios de temperatura além do *setpoint* foram de 19,3 °C, 13,2 °C, 5,3 °C e 1,6 °C, respectivamente, para as temperaturas programadas de 250, 350, 450 e 550 °C.

FIGURA 44: COMPARTIVO ENTRE OS DIFRENTES PERFIS DE TEMPERATURA DA CONDIÇÃO ESCOLHIDA DE PROCESSO

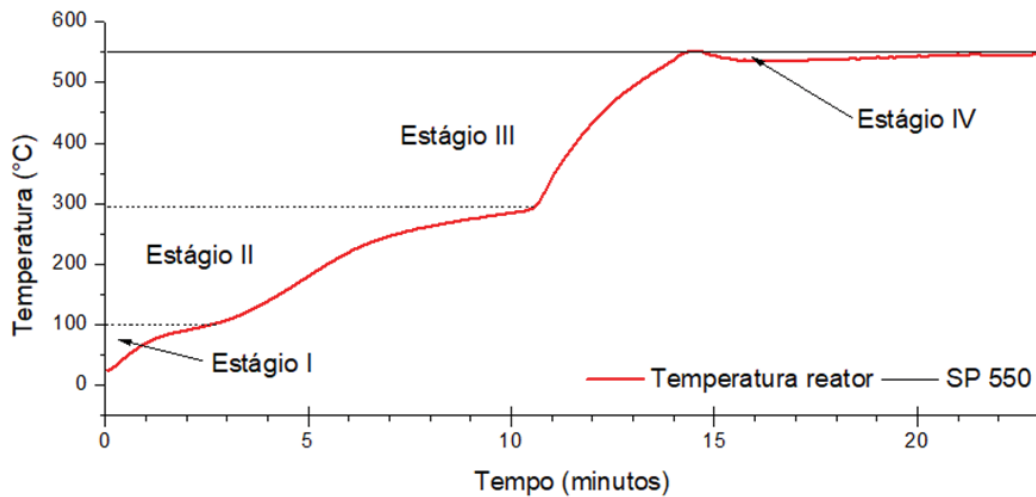


FONTE: O autor (2021)

O controle da temperatura é sensível às reações de pirólise, que ocorre em etapas distintas. Zhao *et al.* (2010) pirolisou sabugos de milho, e obteve uma curva de MAP constituída de 4 estágios. No primeiro ocorre a evaporação da água até 100 °C; o segundo estágio é o de pré-pirólise, entre 180 a 200 °C; e no terceiro, a temperatura aumenta rapidamente e a perda de massa é bastante rápida; e, por fim, no quarto estágio o sistema alcança um equilíbrio térmico. Estes comportamentos descritos foram observados na maioria dos experimentos descritos neste trabalho. O teste realizado com o *setpoint* de 550 °C mostra claramente as etapas descritas por Zhao *et al.* (2010), e é um indicativo de que o sistema de MAP desenvolvido reproduz com bastante acurácia os resultados da literatura (FIGURA 47).

Uma alternativa implementada para melhorar controle de processo é modificar o fator de correção para cada temperatura de forma proporcional. Neste trabalho, o fator de predição (alfa) foi de 7,5 para todos os experimentos, cujo parâmetro foi desenvolvido na seção 3.2.3 (*look ahead*) e está apresentado na FIGURA 47.

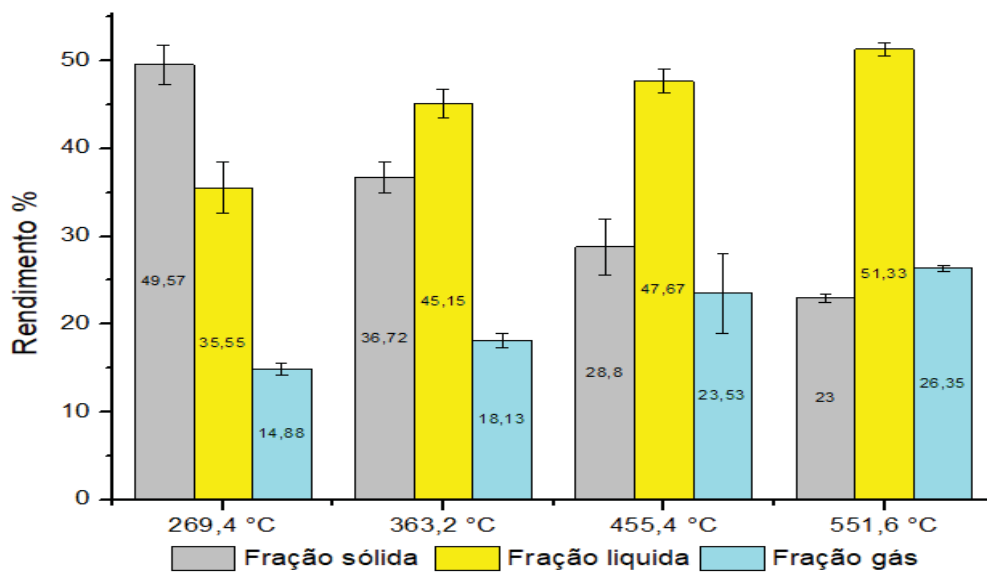
FIGURA 45: ESTÁGIOS DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR



FONTE: O autor (2021)

Na FIGURA 48 são apresentados os rendimentos das frações para as temperaturas analisadas (metodologia de cálculo de rendimento desenvolvido no item 3.5). É possível observar que à medida que a temperatura aumenta o rendimento das frações líquido e gás apresentam um acréscimo. Para a fração sólida, ocorre um decréscimo do rendimento.

FIGURA 46: RENDIMENTOS DAS FRAÇÕES EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE PIRÓLISE



FONTE: O autor (2021)

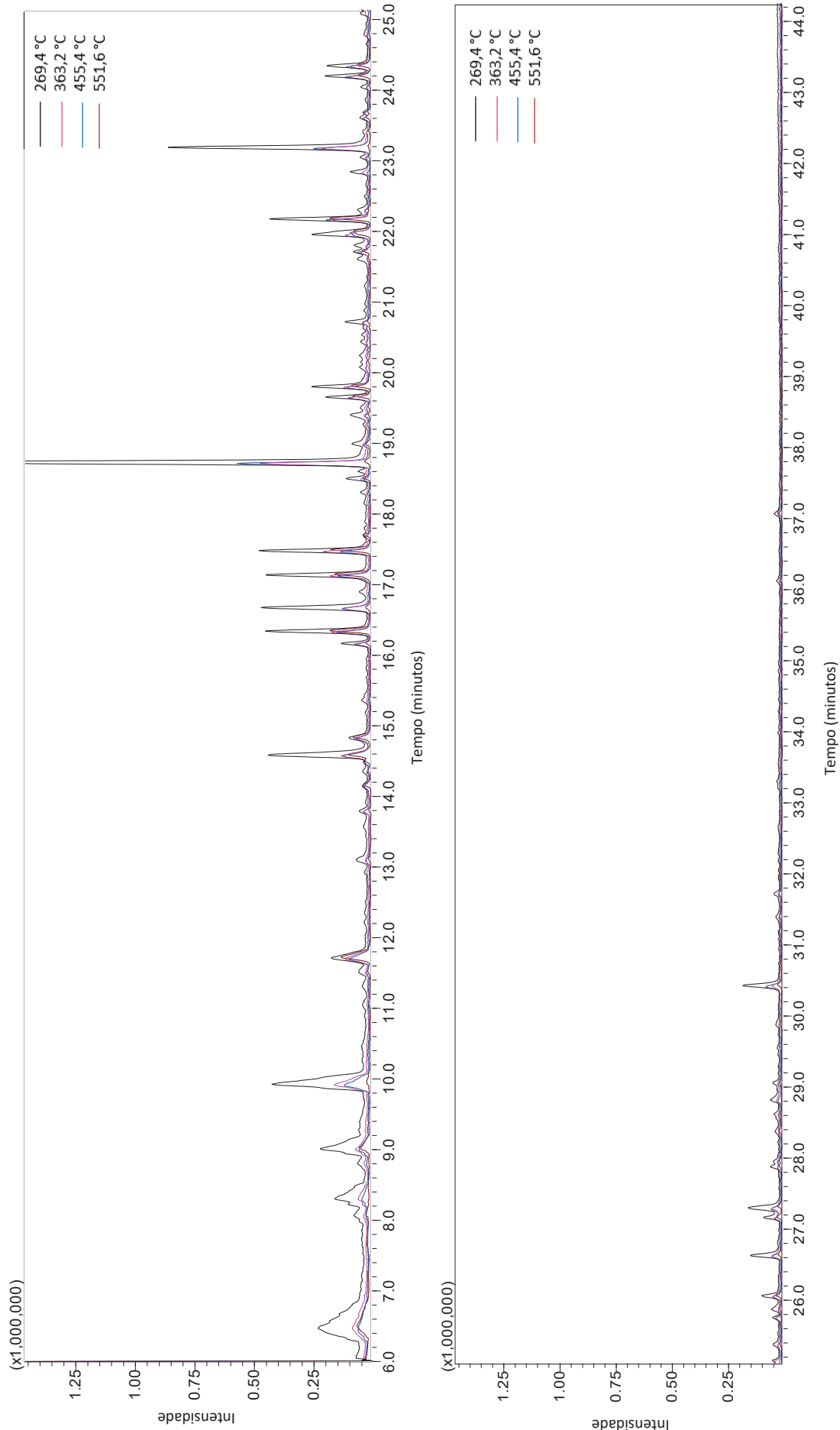
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE: FRAÇÃO LÍQUIDA

Durante a pirólise da biomassa ocorre a quebra das ligações carbono - carbono e a formação de ligações carbono - oxigênio. Estas reações são majoritariamente de redução

(formação de carbono), oxidação e hidrólise da biomassa (geração majoritária de carboidratos, aldeídos, cetonas, fenóis e ácidos carboxílicos) (CORTEZ L. A. B.; LORA; GÓMEZ, 2008). Tais componentes são frequentemente caracterizados por cromatografia em fase gasosa.

Os cromatogramas obtidos da fração extraída em diclorometano pela extração líquido-líquido nas condições de pirólise discutidas no item 4.5 são mostrados na FIGURA 49. A quantificação realizada por percentual de área do cromatograma é apresentada na TABELA 9. Ainda, no ANEXO A são apresentados os cromatogramas dos 60 picos integrados e identificados pela espectroteca NIST 11 e a tabela que expressa a complexidade composicional das amostras. De forma análoga, na FIGURA 50 são apresentados os cromatogramas da fração eluída com DCM pela extração em SPE das referidas amostras. A quantificação está apresentada na TABELA 10 e no ANEXO B são apresentados os cromatogramas e, também, a tabela com os 80 picos integrados e identificados pela biblioteca NIST 11. Os componentes foram organizados por classes (Tabela 9) e a ilustrados na FIGURA 51, sendo (a) a fração de DCM obtida por extração líquido-líquido; e (b) a fração eluída com diclorometano pela extração por SPE.

FIGURA 47: CROMATOGRAMAS DA FRAÇÃO DICLOROMETANO OBTIDA PELA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO



FONTE: O autor (2021).

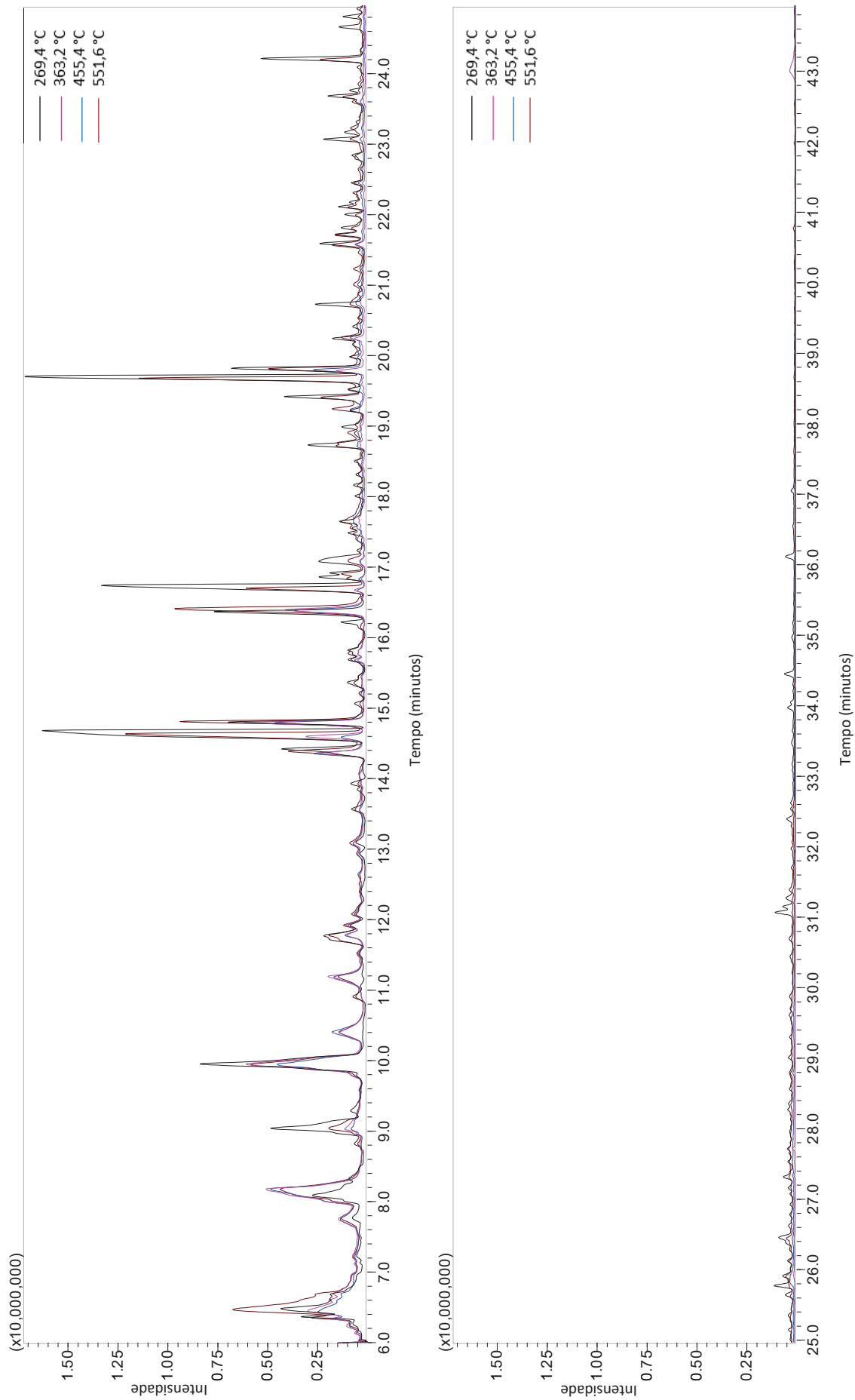
TABELA 9 :COMPONENTES IDENTIFICADOS NA FRAÇÃO DICLOROMETANO OBTIDA PELA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Classes	Nome do componente	269,4 °C		363,2 °C		455,4 °C		551,6 °C	
		área (%)	simil. (%)*	área (%)	simil. (%)*	área (%)	simil. (%)*	área (%)	simil. (%)*
Aldeídos	Vanilina	3,17	84	4,09	83	-	-	-	-
	Similaridade inferior a 80%	-	-	-	-	2,35	-	-	-
	Somatório	3,17		4,09		2,35			
Alcoois	Álcool furfurílico	9,55	93	10,21	91	8,08	91	-	-
	Similaridade inferior a 80%	-	-	-	-	5,19	-	6,14	-
	Somatório	9,55		10,21		13,26		6,14	
Cetonas	Similaridade inferior a 80%	-	-	-	-	1,90	-	-	-
	3-etilfenol	4,62	89	6,17	86	4,05	85	8,46	84
	Siringol	4,10	92	4,49	89	5,57	90	8,77	87
	Fenol	2,87	94	6,39	90	5,29	90	11,32	89
	2-metóxi-5 -metilfenol	2,45	90	3,16	89	3,20	89	3,63	86
	2-metoxifenol	-	-	-	-	-	-	1,81	88
	3-metoxifenol	-	-	2,59	88	2,52	88	4,44	87
	Catecol	-	-	-	-	4,23	80	-	-
Fenóis	Hidroquinona	-	-	-	-	-	-	3,11	93
	Eugenol	1,42	91	-	-	1,44	90	-	-
	Benzenodiol	1,54	94	2,09	94	2,44	95	-	-
	Siringaldeído	-	-	-	-	1,36	83	-	82
	4-Metilfenol	-	-	-	-	-	-	1,31	87
	Guaiacol	4,54	95	5,67	93	4,83	92	8,58	91
	4-metilcatecol	-	-	-	-	1,70	90	5,45	90
	Similaridade inferior a 80%	32,34	-	19,02	-	16,36	-	1,29	-
	Somatório	53,89		49,58		52,99		59,48	
Ácidos	2 trans, ácido hexanóico	4,93	81	-	-	-	-	-	-
	Ácido sórbico	4,42	81	-	-	-	-	-	-
	Ácido alfa-cetóisocaproico	-	-	3,55	85	-	-	4,87	84
	Ácido butanóico -2-oxo	-	-	-	-	3,08	84,00	-	-
	Similaridade inferior a 80%	3,69	-	5,11	-	7,44	-	12,33	-
	Somatório	13,04		8,66		10,52		17,20	
Aminas	Similaridade inferior a 80%	-	-	5,30	-	-	-	-	-
Hidro-carbonetos	2,2-Dimetil-1-propano	4,24	84	-	-	-	-	-	-
	Similaridade inferior a 80%	-	-	-	-	-	-	1,60	-
	Somatório	4,24						1,60	

Classes	Nome do componente	269,4 °C		363,2 °C		455,4 °C		551,6 °C	
		área (%)	simil. (%)*	área (%)	simil. (%)*	área (%)	simil. (%)*	área (%)	simil. (%)*
Outros	3,4,4-Trimetil-1,2-dioxetano-3-metano	5,82	81	-	-	-	-	-	-
	1-Hidróxi-3-metil-3-buteno-2-one	3,15	80	-	-	-	-	-	-
	Similaridade inferior a 80%	7,14	-	22,16	-	18,98	-	15,59	-
	Somatório	16,11		22,16		18,98		15,59	

FONTE: O autor (2021).

FIGURA 48: FRAÇÃO EXTRAÍDA ELUÍDA COM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA



FONTE: O autor (2021)

TABELA 10: COMPONENTES IDENTIFICADOS NA FRAÇÃO ELUÍDA COM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

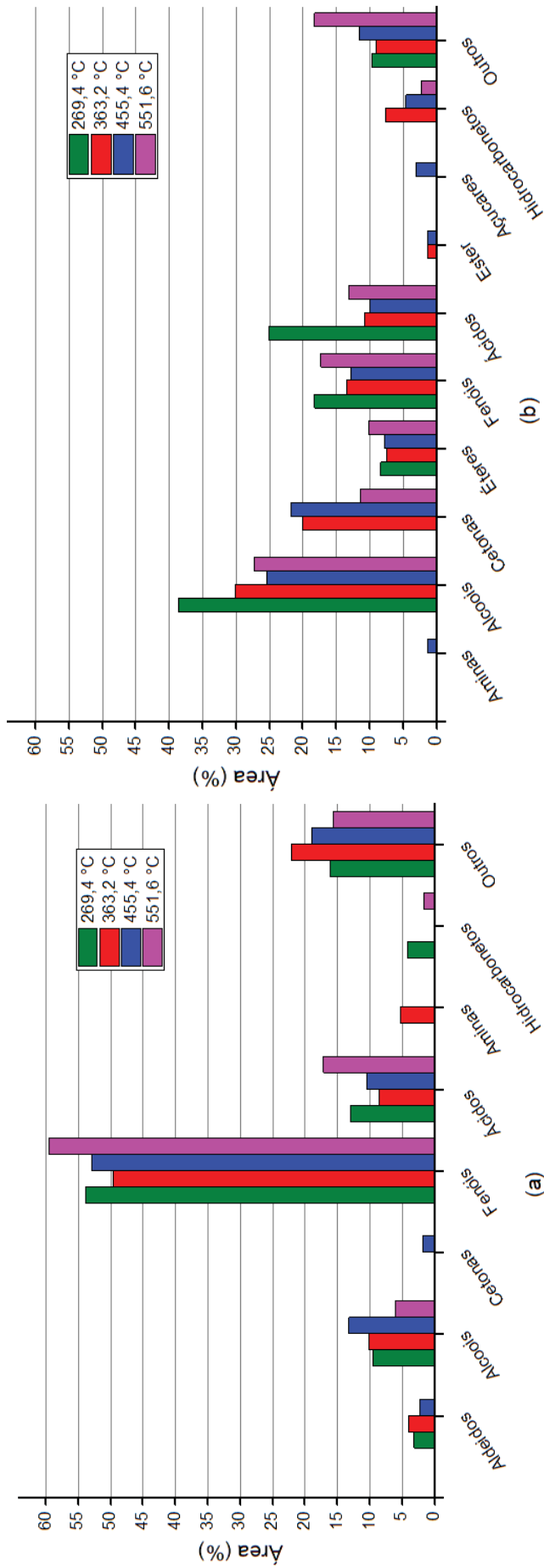
Classe	Nome do componente	269,4 °C		363,2 °C		455,4 °C		551,6 °C	
		área (%)	simil. (%)*	área (%)	simil. (%)*	área (%)	simil. (%)*	área (%)	simil. (%)*
Aminas	Similaridade inferior a 80%	-	-	-	-	1,37	-	-	-
	3,4,4-Trimetil-1,2-dioxetano-3-metanol	-	-	6,13	87	5,20	87	-	-
	2-metil propanol	-	-	-	-	-	-	1,84	85
	2,2-Dimetil-1-propano	5,62	83	3,82	83	3,13	83	-	-
Alcoois	2-metil-1-butanol	-	-	1,81	89	-	-	2,37	-
	Álcool tetraidrofurfúrico	-	-	1,37	94	-	-	-	-
	4-Metil-3-heptanol	-	-	-	-	-	-	1,55	83
	2-Metil-2-Propanol	2,62	80	-	-	1,29	82	-	-
	Álcool furfúrico	10,71	91	14,09	87	10,55	86	9,28	88
	2-Metil-5-octin-4-ol	19,69	82	2,95	83	1,52	82	9,90	82
	Similaridade inferior a 80%	-	-	-	-	3,76	-	2,37	-
	Somatório	38,63	-	30,17	-	25,45	-	27,30	-
Cetonas	Butanona	-	-	1,42	-	-	-	-	-
	2-furanona	-	-	-	-	4,67	-	1,48	90
	1,2-ciclopentanodiona	-	-	16,66	82	15,78	84	-	-
	6-Oxabiciclo[3.1.0]hexan-2-ona	-	-	-	-	-	-	9,91	81
	3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopenteno-1-ona	-	-	1,95	91	1,37	90	-	-
	Somatório	-	-	20,03	-	21,82	-	11,40	-
Éteres	Furfúril furano	4,25	81	5,53	81	4,63	81	6,65	80
	Similaridade inferior a 80%	4,11	-	2,02	-	3,17	-	3,55	-
	Somatório	8,37	-	7,55	-	7,80	-	10,20	-
	3-metil-hidroxi-benzeno	2,65	81	-	-	-	-	-	-
Fenóis	Siringol	-	-	-	-	1,46	90	-	-
	fenol	1,37	91	1,95	81	-	-	-	-
	2-Metil-1-fenil-2-propanol	-	-	1,53	81	-	-	-	-
	hidroquinona	12,72	97	5,68	96	4,68	95	9,18	82
	Benzenodiol	-	-	-	-	-	-	6,90	97
	Siringaldeído	1,53	95	-	-	1,80	94	-	-
	Similaridade inferior a 80%	-	-	4,32	-	4,91	-	1,29	-
Somatório	18,27	-	13,47	-	12,86	-	17,37	-	

Classe	Nome do componente	269,4 °C		363,2 °C		455,4 °C		551,6 °C	
		área (%)	simil. (%)*	área (%)	simil. (%)*	área (%)	simil. (%)*	área (%)	simil. (%)*
Ácidos	2 trans, ácido hexanóico	11,03	85	-	-	-	-	3,70	86
	ácido sórbico	5,00	86	-	-	-	-	-	-
	Ácido cetovalérico	-	-	-	-	1,82	81	-	-
	Ácido Butanóico	-	-	3,82	90	1,36	87	2,96	91
	Ácido propanóico	-	-	-	-	2,70	86	-	-
	Ácido Pentanóico	-	-	3,05	84	-	-	-	-
Outros	ácido furano-2-carboxílico	-	-	2,46	80	-	-	-	-
	Similaridade inferior a 80%	9,07	-	1,46	-	4,14	-	6,53	-
	Somatório	25,10	-	10,79	-	10,02	-	13,19	-
	Ester	-	-	1,34	-	1,40	84	-	-
Açúcares	2,3-Butenodiol monoacetato	-	-	-	-	3,07	85	-	-
	2,3-Anidro-d-manosân	-	-	-	-	4,59	95	2,27	94
Hidro-carbonetos	Metilciclopentano	-	-	5,22	95	-	-	-	-
	Similaridade inferior a 80%	-	-	2,43	-	-	-	-	-
	Somatório	-	-	7,66	-	4,59	-	2,27	-
Outros	Etil 17-hidroxi-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecano-1-oatoate	3,15	84	-	-	-	-	13,36	83
	2,3-dimetoxi-N,N,N',N'-tetrametilbutano-1,4-diamina	-	-	4,01	83	4,61	84	2,28	83
	2-acetoxiacetato	1,71	90	-	-	2,92	91	2,64	80
	Similaridade inferior a 80%	4,78	-	4,98	-	4,10	-	-	-
	Somatório	9,64	-	8,99	-	11,63	-	18,28	-

* similaridade segundo biblioteca NIST 11

FONTE: O autor (2021)

FIGURA 49: REPRESENTAÇÃO DAS CLASSES DE COMPOSTOS PRESENTES NA FRAÇÃO DICLOROMETANO OBTIDA POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO (a) E FRAÇÃO ELUÍDA COM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (b)



FONTE: O autor (2021)

Os componentes químicos identificados nos cromatogramas e apresentados nas TABELAS 9 e 10 constituem um líquido de composição complexa, o que era esperado tendo em vista a degradação térmica de biomassa lignocelulósicas. A presença de cetonas, aldeídos, álcoois, furfural e furanos na fração líquida como um todo é decorrente da decomposição da fração celulósica (SUN, P. *et al.*, 2011). A degradação da lignina pode ser observada devido à presença de derivados aromáticos, fenóis principalmente (YORGUN; YILDIZ, 2015).

A fração diclorometano obtida por extração líquido-líquido é constituída majoritariamente por substâncias de natureza fenólica, em grande parte de baixa massa molecular, provenientes da lignina. Dentre estes, pode-se destacar o guaiacol, siringol e eugenol. Compostos derivados das reações primárias da lignina como 3-etilfenol, 2-metóxi fenol, 3-metóxi fenol também foram identificados. Outros compostos derivados da termodegradação da celulose e hemicelulose e foram identificados nas frações analisadas, dentre os quais merece destaque o álcool furfurílico, que foi comprovado por um padrão verdadeiro.

A fração eluída com DCM pela extração SPE é formada majoritariamente por álcoois, cetonas, fenóis e ácidos. Estes compostos diferem da fração solúvel em diclorometano (obtida por extração líquido-líquido), que é rica em compostos fenólicos. Os álcoois são provenientes principalmente das porções hidroxiladas presentes na matriz lignocelulósica. Observa-se uma maior concentração destes em temperaturas mais baixas (269,4 °C), e a medida que a temperatura aumenta, a formação dos álcoois é menor.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO SÓLIDA PIRÓLISE

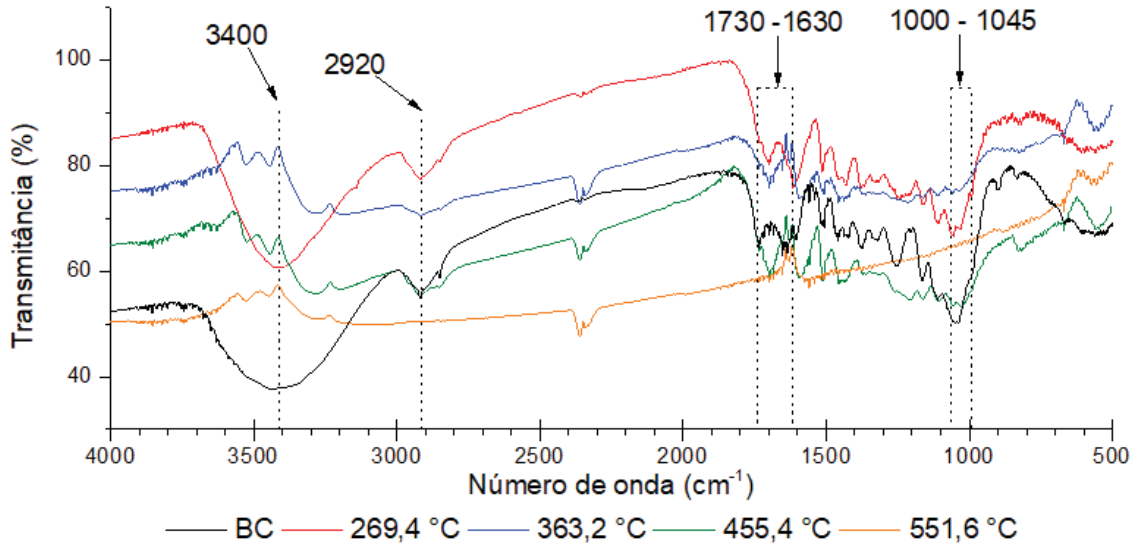
A fração sólida foi caracterizada por FTIR para a determinação dos principais grupos funcionais, e por MEV para identificar alterações superficiais devidas à variação de temperatura. Nos tópicos a seguir são apresentados os resultados e discussão dos ensaios supracitados.

4.7.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR revelou o comportamento dos grupos funcionais diante do estresse térmico em diferentes temperaturas de pirólise, que levaram ao decréscimo das estruturas aromáticas e à despolimerização. Na FIGURA 52 são apresentados os perfis das frações sólidas

obtidas em diferentes temperaturas de pirólise, e também para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, onde estão registradas as bandas dos principais grupos funcionais.

FIGURA 50: FTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR *IN NATURA* (BC) E DOS CARVÕES RESULTANTES DA PIRÓLISE EM DIFERENTES TEMPERATURAS



FONTE: O autor (2021)

A banda larga em 3400 cm⁻¹ indica a presença de estiramento da ligação O-H presente em fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos. Nos espectros apresentados, foi verificado que o bagaço de cana *in natura* teve a maior presença deste grupo funcional, e à medida que a temperatura de pirólise foi maior, o grupo O-H diminuiu, até que em 551,64 °C esta banda é praticamente anulada.

As bandas em 2920 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ são características de vibrações simétricas e assimétricas na ligação C-H e da presença de alcanos alifáticos, e têm seu desaparecimento gradual com o aumento da temperatura de pirólise e consequente desidratação e desidrogenação dos componentes celulósicos (SUN, L. *et al.*, 2018).

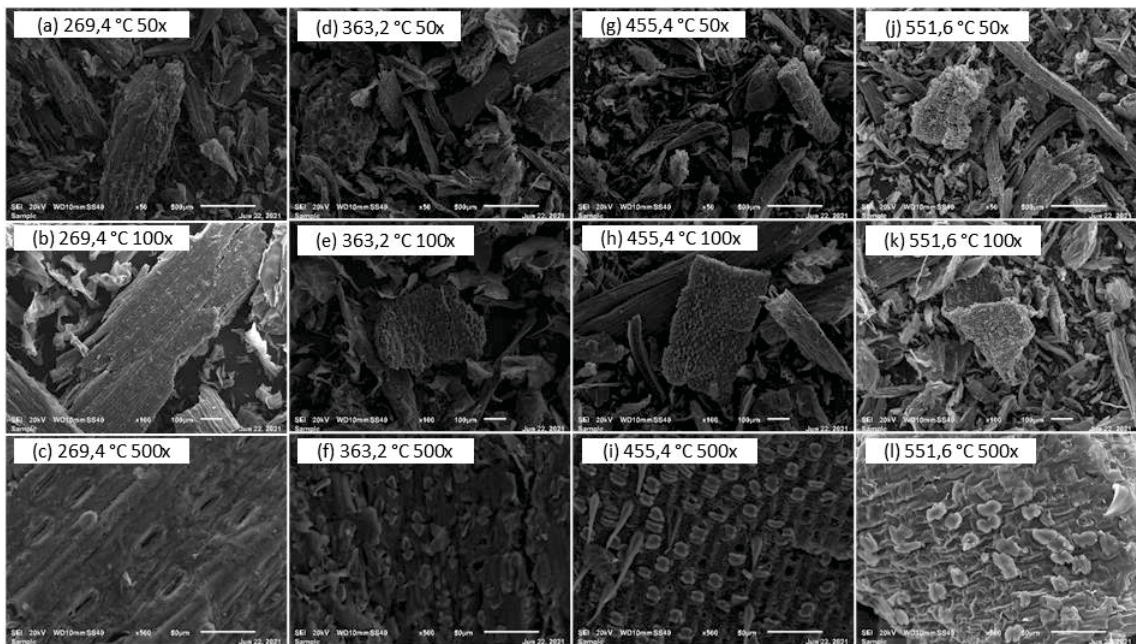
Bandas registradas entre 1730 e 1630 cm⁻¹ indicam grupos carbonila. A vibração das ligações duplas C=O, no caso em 1695 cm⁻¹ provavelmente entre hemiceluloses, e as bandas na região de 1600 cm⁻¹ são associadas a presença de lignina, pelos estiramentos de anéis aromáticos. Na região de entre 1000-1045 cm⁻¹ são característicos do estiramento das ligações C-O provenientes da celulose e hemicelulose e também são atribuídos aos estiramentos de ligações CH = CH na lignina. É evidente a diminuição das bandas de compostos oxigenados a medida em que a temperatura aumenta (SUN, L. *et al.*, 2018). Portanto, foi mostrado por FTIR

que em regimes de temperatura mais elevados, ocorre uma maior decomposição de biomassa, e que a temperatura é uma variável importante na definição do produto de interesse.

4.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fração sólida

A MEV auxiliou na caracterização das superfícies da fração sólida produzida (biocarvão) pela pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes temperaturas de pirólise. As microscopias obtidas foram organizadas em ordem alfabética de “a” até “l” com um de aumento de 50, 100 e 500 vezes (FIGURA 53).

FIGURA 51: MEV DA FRAÇÃO SÓLIDA EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E PROPORÇÃO DE AMPLIAÇÃO DA IMAGEM



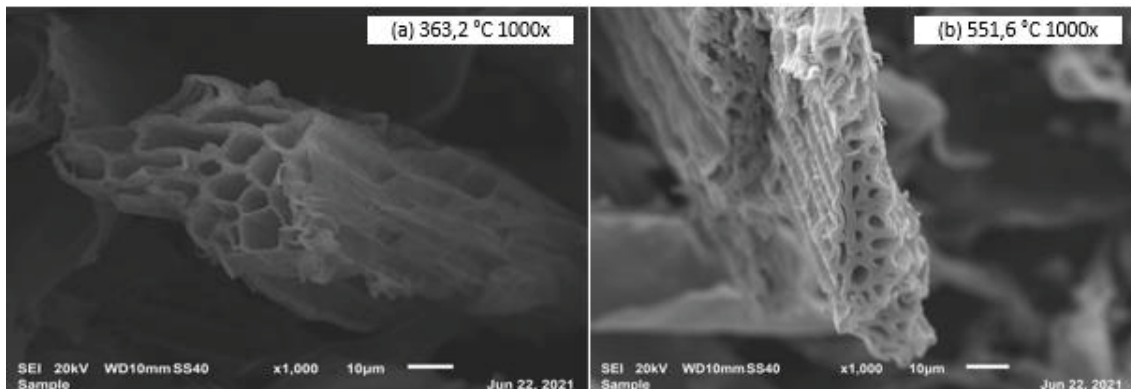
FONTE: O autor (2021).

Alguns biocarvões preservaram a estrutura de estômatos e vasos. Entretanto, com um aumento de 500 x (FIGURA 53 c,f,i,l) se observa a formação de erupções dos estômatos que são mais abundantes em carvões obtidos em temperaturas mais elevadas. O fenômeno indica, provavelmente, a saída de material volátil durante a pirólise.

Não foi observada uma grande formação de poros na superfície dos carvões. Um dos fatores que colaborou para esta ausência expressiva de poros nas imagens foi o posicionamento horizontal as fibras do material na confecção da lâmina para análise de MEV.

Na FIGURA 54, com uma ampliação de 1000 x, a partir de um corte transversal da fibra, é observada a formação de poros nas amostras de pirólise de 363,2 °C e 551,6 °C (FIGURA 54 (a) e (b), respectivamente). Comparativamente, nas amostras produzidas nas demais temperaturas não foi possível identificar fibras com a orientação favorável à observação dos poros.

FIGURA 52: MEV COM AMPLIAÇÃO DE 1000 X DAS FIBRAS POSICIONADAS EM CORTE PARA AS TEMPERATURAS DE 363,2°C (A) E 551,6°C (B)



FONTE: O autor (2021).

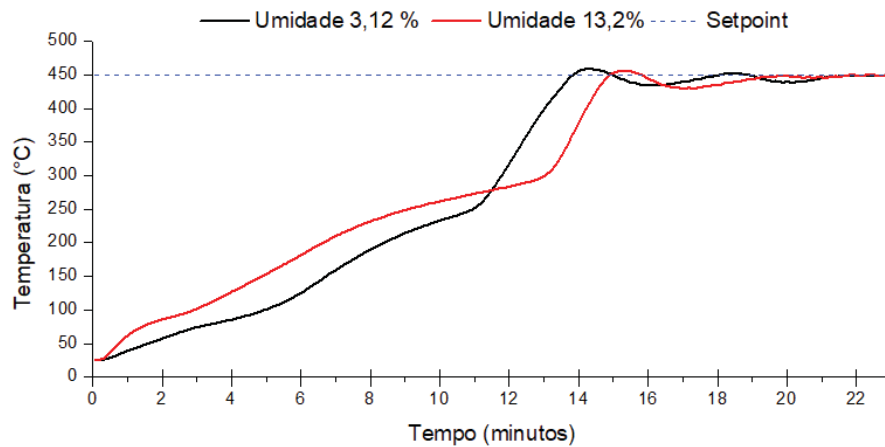
4.8 ESTUDOS DO EFEITO DA UMIDADE SOBRE OS PERFIS DE TEMPERATURA E RENDIMENTO DAS FRAÇÕES

As amostras pirolisadas neste trabalho apresentaram um percentual de umidade de 13,2 %. O efeito da umidade da biomassa no perfil de temperatura e no rendimento das frações (principalmente na fração de líquido) foi estudado fazendo um experimento com bagaço seco. Este bagaço foi obtido por secagem em estufa por 36 horas, quando atingiu a massa constante e a umidade final de 3,12 %.

Duas condições de pirólises foram testadas. Os parâmetros de processo foram mantidos (tempo de pirólise de 23 minutos, 100% de potência (644,70 Watts), 60 g de SiC, temperatura de *setpoint* de 450 °C e vazão de gás inerte de 3 L/h), variando apenas o teor de umidade (3,12 %).

Na FIGURA 55 são apresentados os perfis de temperatura nas diferentes condições de umidade. A biomassa mais úmida produziu uma taxa de aquecimento até o *setpoint* (450°C) de 30,14 °C/min, enquanto que a condição de menor umidade teve uma taxa de aquecimento de 32,5 °C/min, cerca de 7,8% maior.

FIGURA 53: PERFIS DE TEMPERATURA EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE DA BIOMASSA



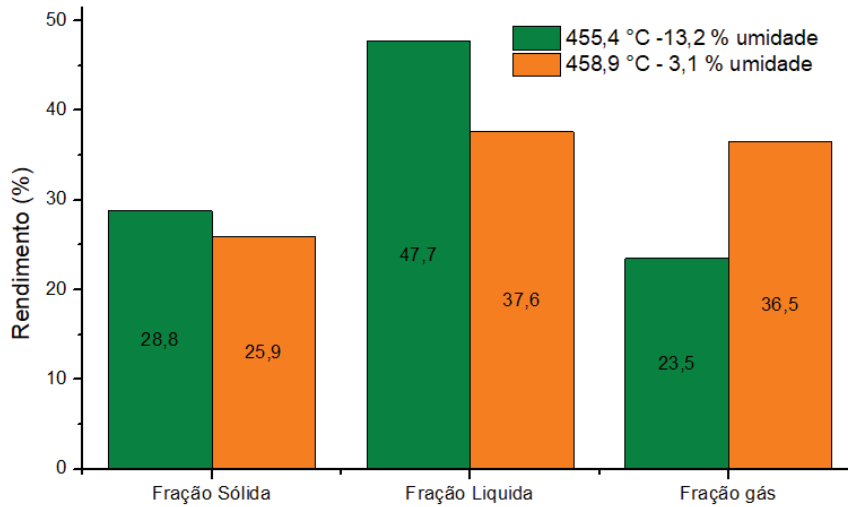
FONTE: O autor (2021).

A taxa de aquecimento maior da biomassa mais úmida observado na FIGURA 55 pode ser explicado pela interação do campo eletromagnético ser “dividida” entre a água e o absorvedor. Na condição de menor umidade a energia direcionada para o absorvedor é maior, logo ocorre o tempo de aquecimento é maior porem esta condição atingiu o *setpoint* antes da biomassa com maior umidade. Outros fatores que acarretam as diferenças de perfil/comportamento de aquecimento da biomassa são o calor latente da água e o equilíbrio de fases no sistema podem explicar os diferentes perfis de temperatura.

Quanto aos rendimentos obtidos nesse estudo comparativo, observa-se que a fração sólida apresentou a menor diferença de rendimento dentre as demais frações. O rendimento da fração líquida, como esperado, é menor na condição com menor umidade, ao passo que a fração gás rendeu mais na amostra de menor umidade (FIGURA 56).

Nas TABELA 11 e 12 são apresentadas as distribuições mássicas entre as duas condições de umidade do processo de pirólise. Na TABELA 12 os resultados são apresentados em base seca.

FIGURA 54: RENDIMENTO DAS FRAÇÕES EM DIFERENTES PERCENTUAIS DE UMIDADE DA BIOMASSA



FONTE: O autor (2021).

TABELA 11: COMPOSIÇÕES MÁSSICAS DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE EM DIFERENTES PERCENTUAIS DE UMIDADE DA BIOMASSA EM BASE ÚMIDA

Entrada de biomassa (g)	Fração sólido (%)	Fração líquido (%)	Fração solúvel em DCM * (%)	Fração insolúvel em DCM* (%)	Fração gás (%)
30,00	28,80	47,67	31,33	68,67	23,53
30,00	25,90	37,57	47,67	52,33	36,53

* Solvente Diclorometano

FONTE: O autor (2021).

TABELA 12: COMPOSIÇÕES MÁSSICAS DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE EM DIFERENTES PERCENTUAIS DE UMIDADE DA BIOMASSA EM BASE SECA

Entrada de biomassa (g)	Biomassa descontando o teor de umidade (g)	Fração sólido (%)	Fração líquido (%)	Fração solúvel em DCM * (%)	Fração insolúvel em DCM* (%)	Fração gás (%)
30,00	26,04	33,18	54,92	31,33	68,67	11,90
30,00	29,06	26,73	38,78	47,67	52,33	34,49

* Solvente Diclorometano

FONTE: O autor (2021).

Nas frações líquidas obtidas das amostras com diferentes teores de água observa-se o rendimento de 10,1 % a mais para a amostra de maior umidade, equivalente à massa de água eliminada na secagem para a amostra mais seca (TABELA 11). Em base seca, os rendimentos diferem em 15,42% (TABELA 12).

Ao comparar os rendimentos da fração líquida entre as TABELAS 11 e 12, é observado que o rendimento da fração líquida na condição de maior umidade passa de 47,67 % para 54,92%, já na condição de menor umidade a variação é de 37,57 % para 38,78%.

Em síntese, a pirólise do bagaço com teor de água mais baixo produz uma fração líquida mais rica em compostos fenólicos de menor polaridade, mas por exigir uma etapa adicional de secagem, certamente pode contribuir negativamente com a viabilidade econômica do processo.

4.9 ANÁLISE DO CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA DO SISTEMA DE MAP

O consumo de eletricidade do processo foi estimado a partir da medição de corrente e voltagem do sistema de MAP, nos níveis de potência de 100 e 20% (TABELA 13). Estes níveis de potência representam a etapa prévia de aquecimento e a manutenção da temperatura após atingir o *setpoint*, respectivamente. Além disso, foi utilizado o fator de correção de potência mínimo 0,92 estipulado pela Resolução Normativa 414 de 9/09/2010 da ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) (ANEEL, 2010).

É importante salientar que no nível de 20% de potência o sistema de micro-ondas opera em regime de liga e desliga, ou seja, a potência gerada pelo magnetron é de 100 %, porém em ciclos de 7,8 segundos que se alternam entre magnetron ligado e desligado. A energia elétrica consumida foi calculada dividindo o tempo total do processo pelo tempo de cada ciclo que o sistema fica ligado (7,8 segundos), no caso da potência de 20% aplicada após o *setpoint*.

TABELA 13: OS VALORES DE POTÊNCIA E CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA PARA OS NÍVEIS DE 20 E 100%

Nível de potência	Corrente(A)	Voltagem (V)	Potência aparente (VA)	Potência consumida (W)	Consumo de energia (kW/h)
100%	10,6	120,8	1282,9	1180,2	1,18
50 %	8,3	122,5	107,98	936,5	0,94
20%	6,5	123,0	800,7	736,6	0,37*

*considerando somente o ciclo de tempo ligado

FONTE: O autor (2021).

Foi considerado o valor médio de R\$/kWh 0,094 (valor de referência da companhia paraense de energia - COPEL para uma modalidade tarifa azul, bandeira vermelha e horário de ponta a partir da Resolução Homologatória ANEEL N° 2.886, de 22 de junho de 2021)³.

Os consumos de energia estimados para cada condição de pirólise realizada estão descritos na TABELA 14.

TABELA 14: CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA EM CADA TEMPERATURA DE PIRÓLISE

<i>Setpoint</i> (°C)	Temperatura de processo (°C)	Consumo de energia elétrica em kWh	Consumo de energia em kWh por kg de bagaço de cana-de-açúcar	Custo estimado de energia elétrica para cada kg de bagaço de cana-de-açúcar pirolisado (R\$)
250	269,4	0,22	7,33	0,70
350*	363,2	0,28	9,33	0,89
450	455,4	0,26	8,67	0,82
550	551,6	0,34	11,33	1,08

*este ensaio foi conduzido em 50% de potência até o *setpoint* e após foi conduzido a 20% de potência

FONTE: O autor (2021).

Verificou-se, como era esperado, um maior consumo energético para as pirólises executadas em temperaturas mais elevadas. No caso do experimento de 350 °C, o maior consumo de energia pode ser explicado pelo fato do mesmo ter sido conduzido por 14,64 minutos com 50% de potência e 8,36 na potência de 20%, logo o tempo para atingir a temperatura foi maior e no caso da condução a 50% de potência o consumo do equipamento é somente 30% menor que na potência de 100%.

O experimento de *setpoint* de 450 °C que permaneceu em 100% de potência por 8,98 minutos e 14,02 minutos em 20%, esta diferença de tempo entre os experimentos de 350 e 450 °C justifica a diferença de consumo em uma menor temperatura de *setpoint*.

Na FIGURA 57 é apresentada a correlação entre a temperatura de processo e o consumo de energia. Nessa análise foi desconsiderado o experimento de 363,22 °C por ter sido conduzido a 50% de potência. Dessa forma, optou-se por manter somente os testes com a mesma relação de potência (100 e 20%).

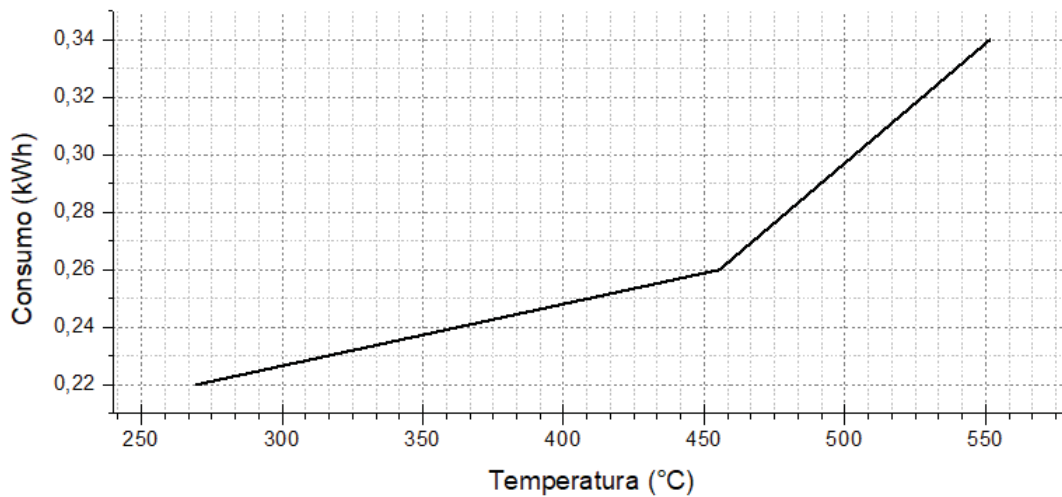
³ Disponível em:

[https://www.copel.com/hpcopel/root/sitearquivos2.nsf/arquivos/tabela_tarifas/\\$FILE/Tabela%20tarifas.pdf](https://www.copel.com/hpcopel/root/sitearquivos2.nsf/arquivos/tabela_tarifas/$FILE/Tabela%20tarifas.pdf);
Acesso em 19/08/2021

O gráfico da FIGURA 57 evidencia um comportamento linear em entre os intervalos de temperatura, no entanto, a inclinação da reta indica uma tendência de maior consumo de energia elétrica quando o processo é conduzido em temperaturas superiores a 455,38 °C.

Para uma análise de custo de processo e definição de parâmetros experimentais é necessário definir um produto de interesse e considerar a viabilidade energética. Por exemplo, houve um aumento da energia elétrica necessária de 30,7 % para pirolisar o bagaço a 551,6 °C do que a 455,4 °C, com um consumo de 11,3 e 8,67 kWh, respectivamente.

FIGURA 55: CORRELAÇÃO ENTRE CONSUMO DE ENERGIA E TEMPERATURA DE PROCESSO



FONTE: O autor (2021).

Considerando os produtos obtidos, da temperatura de 455,4 °C para a de 551,6 °C houve um decréscimo de 25,22 % na fração sólida, e um aumento no rendimento de fração líquida e gasosa de apenas 7,13% e 10,70 %, respectivamente. Portanto, no sistema MAP desenvolvido, é mais viável pirolisar bagaço de cana a 455,4 °C se o interesse está voltado para a fração líquida, já que a pirólise a 551,6 °C levou a um maior consumo energético e não aumentou significativamente o rendimento. Vale ressaltar que esta conclusão está baseada nas quantidades dos produtos e não na sua composição química.

5 CONCLUSÕES

Um sistema de MAP foi desenvolvido a partir de materiais tradicionais de laboratório para operar em temperaturas inferiores a 600 °C, e ampliou os horizontes no que tange o tema de conversão térmica de biomassa, especialmente a pirólise.

O uso da plataforma Arduino para o controle de processo foi uma tecnologia eficiente e de baixo custo, que atendeu de forma excelente a necessidade da medição de temperatura no interior do forno de micro-ondas.

O suporte de aquecimento híbrido com o absorvedor SiC na parte externa do reator apresentou uma capacidade de aquecimento uniforme, eficiente e reproduzível. Esta configuração diminuiu a ocorrência de *hot-spots*, que podem gerar dificuldades no controle da temperatura, além de danos irreversíveis no reator. Vale ressaltar que a formação de *hot-spots* é relatada com muita frequência em estudos de MAP.

Foi concluído que a melhor condição para pirolisar bagaço de cana neste reator, com foco para a obtenção de líquidos deve ser conduzida com 100% de potência (644,70 Watts), 60 g de SiC, temperatura máxima de 551,6 °C e vazão de gás inerte de 3 L/h.

A caracterização dos produtos de pirólise (fração sólida e líquida) confirmou a eficiência do sistema de MAP para a produção carvão e líquido de pirólise.

Quanto ao consumo energético, ficou evidenciado que há um incremento esperado de consumo de energia elétrica com o aumento da temperatura. E ainda, é necessária um estudo mais aprofundado de viabilidade econômica quando se deseja operar em temperatura superior a 455,6 °C devido ao consumo de energia elétrica do sistema ser maior o que o incremento do rendimento das frações.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Desenvolver um sistema de alimentação de biomassa para operar em modo contínuo;
- Aprimorar o controle de processo usando outras estratégias de controle;
- Adaptar o sistema para realizar a adição de catalisadores com a finalidade de promover processos de desidrogenação visando a obtenção de hidrocarbonetos *drop in*;

REFERÊNCIAS

- ABDUL AZIZ, Sharifah Mona *et al.* Bio-oils from microwave pyrolysis of agricultural wastes. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 106, p. 744–750, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.10.011>
- ANEEL. **Resolução Normativa ANEEL no 414, de 9 de setembro de 2010**. [S. l.: s. n.], 2010. Disponível em: www.aneel.gov.br.
- ARANTES, Valdeir; SADDLER, Jack N. **Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis**. [S. l.: s. n.], 2010. Disponível em: <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/4>. Acesso at: 25 Mar. 2020.
- BILECKA, Idalia; NIEDERBERGER, Markus. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, [s. l.], v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b9nr00377k>
- BRIDGWATER, A v. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. [s. l.], 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>. Acesso at: 12 Mar. 2020.
- BRIDGWATER, A. v.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 30, n. 12, p. 1479–1493, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5). Acesso at: 12 Mar. 2020.
- BRIDGWATER, A. v.; PEACOCKE, G. V.C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 1–73, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6). Acesso at: 12 Mar. 2020.
- BROWN. C.B. **World energy consumption by fuel type and sector, 2018**. [S. l.], 2018.
- BU, Quan *et al.* **A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis**. [S. l.: s. n.], 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.089>
- CHAN, Tse V.Chow Ting; READER, Howard C. Understanding microwave heating cavities. **Published in 2000 in Boston Mass) by Artech house**, [s. l.], 2000.
- CHANG, Michelle CY. Harnessing energy from plant biomass. **Current Opinion in Chemical Biology**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 677–684, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2007.08.039>. Acesso at: 25 Mar. 2020.
- CONAB. **Acompanhamento da Safr de cana-de-açucar Brasileira -V. 5 - SAFRA 2018/19 N.4 - Quarto levantamento | ABRIL 2019**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>.

CORTEZ L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Ed. Unicamp, 2008.

CORTEZ, Luiz Augusto Barbosa; LORA, Electo Eduardo Silva; GÓMES, Edgardo Olivares. Biomassa para energia. **Editora Unicamp**, [s. l.], p. 1–29, 2008. Disponível em: <https://doi.org/8526807838>. Acesso at: 24 Mar. 2020.

CZERNIK, S; BRIDGWATER, A v. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. [s. l.], 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef034067u>. Acesso at: 14 Mar. 2020.

DAWOOD, Kamal M; EL-DEFTAR, Moteaa M. **Microwave-assisted C-C cross-coupling reactions of aryl and heteroaryl halides in water** *General Papers ARKIVOC*. [S. l.: s. n.], 2002.

DEMIRBAŞ, Ayhan. Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 43, n. 14, p. 1801–1809, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00137-6](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00137-6). Acesso at: 16 Mar. 2020.

DICKERSON, Theodore; SORIA, Juan. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. **Energies**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 514–538, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en6010514>. Acesso at: 12 Mar. 2020.

FERNANDEZ, Yolanda; ARENILLAS, Ana; ANGEL, J. Microwave Heating Applied to Pyrolysis. *In: ADVANCES IN INDUCTION AND MICROWAVE HEATING OF MINERAL AND ORGANIC MATERIALS*. [S. l.]: InTech, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/13548>. Acesso at: 15 Mar. 2020.

GARCIA-NUNEZ, J. A. *et al.* **Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review**. [S. l.]: American Chemical Society, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00641>. Acesso at: 12 Mar. 2020.

GOMEZ, Leonardo D.; STEELE-KING, Clare G.; MCQUEEN-MASON, Simon J. **Sustainable liquid biofuels from biomass: The writing's on the walls**. [S. l.: s. n.], 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2008.02422.x>. Acesso at: 24 Mar. 2020.

HIGMAN E VAN DER BURGT. **Gasification**. 1. ed. Massachussets: Elsevier, 2003.

HU, Zhifeng; MA, Xiaoqian; CHEN, Chunxiang. A study on experimental characteristic of microwave-assisted pyrolysis of microalgae. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 107, p. 487–493, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.095>

- HUBER, George W.; IBORRA, Sara; CORMA, Avelino. **Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering.** [S. l.: s. n.], 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
- JAHIRUL, Mohammad I. *et al.* **Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review.** [S. l.]: MDPI AG, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en5124952>. Acesso at: 14 Mar. 2020.
- KAPPE, C Oliver. Synthetic Methods Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. **Angew. Chem. Int. Ed**, [s. l.], v. 43, p. 6250–6284, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.200400655>. Acesso at: 16 Mar. 2020.
- KLASS, Donald L. Energy Consumption, Reserves, Depletion, and Environmental Issues. *In*: BIOMASS FOR RENEWABLE ENERGY, FUELS, AND CHEMICALS. [S. l.: s. n.], 1998. p. 1–27. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-012410950-6/50003-9>
- LANZETTA, Mario; DI BLASI, Colomba. Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 44, n. 2, p. 181–192, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00079-X). Acesso at: 12 Mar. 2020.
- LUQUE, Rafael *et al.* **Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: The way forward?.** [S. l.]: The Royal Society of Chemistry, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c1ee02450g>. Acesso at: 14 Mar. 2020.
- MACIEL, Gabriela Pereira da Silva. **Dissertação de Mestrado UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ESTUDO DA FRAÇÃO AQUOSA PROVENIENTE DA PIRÓLISE DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR.** [S. l.: s. n.], 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/40480>. Acesso at: 19 Jul. 2021.
- MARABEZI, Karen. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar.** 2009. São Carlos, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/D.75.2009.tde-07102009-100309>
- MARCHESSAULT, R. H. The chemistry of wood, B. L. Browning, ed., Interscience, New York, 1963. x + 689 pp. Illus. \$25.00. **Journal of Polymer Science Part A: General Papers**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 2013–2014, 1964. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pol.1964.100020442>
- MENÉNDEZ, J A *et al.* **Microwave heating processes involving carbon materialsJ.A. Menéndez) Final version published in Fuel Processing Technology.** [S. l.: s. n.], 2010.

MINGOS, D. Michael P.; BAGHURST, David R. **Tilden Lecture: Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry.** [S. l.]: The Royal Society of Chemistry, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/CS9912000001>. Acesso at: 15 Mar. 2020.

MORTENSEN, P. M. *et al.* **A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels.** [S. l.]: Elsevier, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>. Acesso at: 14 Mar. 2020.

MOTASEMI, F. *et al.* Microwave dielectric characterization of switchgrass for bioenergy and biofuel. **Fuel**, [s. l.], v. 124, p. 151–157, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.085>

MOTASEMI, F.; AFZAL, Muhammad T. **A review on the microwave-assisted pyrolysis technique.** [S. l.]: Elsevier Ltd, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.008>

MUSHTAQ, Faisal; MAT, Ramli; ANI, Farid Nasir. **A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production.** [S. l.]: Elsevier Ltd, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.073>. Acesso at: 16 Mar. 2020.

OMAR, Rozita *et al.* Characterization of empty fruit bunch for microwave-assisted pyrolysis. **Fuel**, [s. l.], v. 90, n. 4, p. 1536–1544, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.023>

PANASONIC. **Tecnologia Inverter – a nova forma de cozinhar - Panasonic Portugal.** [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.panasonic.com/pt/consumer/eletrodomesticos-learn/micro-ondas/tecnologia-inverter-a-nova-forma-de-cozinhar.html>. Acesso at: 16 Jan. 2021.

PARIHAR, M. F. *et al.* An experimental study on pyrolysis of biomass. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 85, n. 5 B, p. 458–465, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1205/psep07035>

ROCHA, G. J.M. *et al.* Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 35, n. 1, p. 274–279, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.010>

SAHA, Badal C. Lignocellulose Biodegradation and Applications in Biotechnology. *In*: [S. l.: s. n.], 2004. p. 2–34. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/bk-2004-0889.ch001>

- SIKARWAR, Vineet Singh *et al.* **An overview of advances in biomass gasification.** [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ee00935b>. Acesso at: 14 Mar. 2020.
- SILVA, Rafael *et al.* **Aplicações de fibrAs lignocelulósicas nA química de polímeros e em compósitos** *Quim. Nova.* [S. l.: s. n.], 2009.
- SUN, Lei *et al.* Adsorption Studies of Dimetridazole and Metronidazole onto Biochar Derived from Sugarcane Bagasse: Kinetic, Equilibrium, and Mechanisms. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 765–777, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0986-5>
- SUN, Peiqin *et al.* Analysis of liquid and solid products from liquefaction of paulownia in hot-compressed water. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 52, n. 2, p. 924–933, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.08.020>
- SURIAPPARAO, Dadi v.; VINU, R. Bio-oil production via catalytic microwave pyrolysis of model municipal solid waste component mixtures. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 71, p. 57619–57631, 2015a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ra08666c>
- SURIAPPARAO, Dadi v.; VINU, R. Resource recovery from synthetic polymers via microwave pyrolysis using different susceptors. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 113, p. 701–712, 2015b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.04.021>
- TIAN, Yu *et al.* Estimation of a novel method to produce bio-oil from sewage sludge by microwave pyrolysis with the consideration of efficiency and safety. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 102, n. 2, p. 2053–2061, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.082>
- UNDRI, Andrea *et al.* Fuel from microwave assisted pyrolysis of waste multilayer packaging beverage. **Fuel**, [s. l.], v. 133, p. 7–16, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.092>
- WANG, Huamin; MALE, Jonathan; WANG, Yong. **Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds.** [S. l.: s. n.], 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cs400069z>. Acesso at: 14 Mar. 2020.
- YIN, Chungen. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 120, p. 273–284, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.016>. Acesso at: 14 Mar. 2020.
- YORGUN, Sait; YILDIZ, Derya. Slow pyrolysis of paulownia wood: Effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization. **Journal of Analytical and Applied**

- Pyrolysis**, [s. l.], v. 114, p. 68–78, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.003>
- YU, F; RUAN, R; STEELE, P. MICROWAVE PYROLYSIS OF CORN STOVER. **Transactions of the ASABE**, [s. l.], v. 52, n. 5, p. 1595–1601, 2009.
- ZAMAN, Chowdhury Zaira *et al.* Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste. *In: PYROLYSIS*. [S. l.]: InTech, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/intechopen.69036>
- ZHANG, Xuesong *et al.* **An overview of a novel concept in biomass pyrolysis: microwave irradiation**. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7SE00254H>
- ZHANG, Yaning *et al.* Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass for Bio-Oil Production. *In: SAMER, Mohamed (org.). Pyrolysis*. Rijeka: IntechOpen, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/67442>
- ZHAO, Xiqiang *et al.* A microwave reactor for characterization of pyrolyzed biomass. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 104, p. 673–678, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.137>
- ZHAO, Xiqiang *et al.* Microwave pyrolysis of corn stalk bale: A promising method for direct utilization of large-sized biomass and syngas production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 89, n. 1, p. 87–94, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.06.001>

ANEXO A

**TABELA A1: COMPONENTES IDENTIFICADOS NA FRAÇÃO EXTRAÍDA EM DICLOROMETANO
PELA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA TEMPERATURA DE 266,3°C**

Pico	Tr. *	área (%)	Simil. (%)**	Nome sugerido do composto
1	6,47	4,79	81	1,2-Dioxetane, 3,4,4-trimethyl[(trimethylsilyl)oxy]methyl]-
2	6,58	1,46	68	Butanoic acid, trimethylsilyl ester
3	6,68	1,37	78	Butanoic acid, trimethylsilyl ester
4	8,06	0,67	81	2-Butenoic acid, tert-butyldimethylsilyl ester
5	8,23	0,55	80	3-Methyl-2-buten-1-ol, trimethylsilyl ether
6	8,30	2,59	80	3-Buten-2-one, 3-trimethylsilyloxy-
7	8,49	0,24	73	2-Butenoic acid, tert-butyldimethylsilyl ester
8	9,01	3,49	84	Silane, (2,2-dimethylpropoxy)trimethyl-
9	9,93	7,86	93	Silane, (2-furanylmethoxy)trimethyl-
10	11,51	0,49	83	(Trimethylsilyl)methyl butyrate
11	11,71	2,36	94	Silane, trimethylphenoxy-
12	13,11	0,52	81	1-Penten-3-one, 4(R)-t-butyldimethylsilyloxy-
13	13,80	0,30	77	Pentanoic acid, 2-oxo-, trimethylsilyl ester
14	14,59	4,45	77	2-Methyl-4-trimethylsilyloxyoct-5-yne
15	14,83	0,74	93	Silane, trimethyl(3-methylphenoxy)-
16	16,17	0,82	77	2-Ketohexanoic acid, trimethylsilyl ester
17	16,34	3,64	81	2,4-Hexadienoic acid, tert-butyldimethylsilyl ester, (E,E)-
18	16,67	4,06	81	2-Hexenoic acid, trimethylsilyl ester
19	16,90	0,35	70	Cyclohexene, 3-benzyl-1-(trimethylsilyloxy)-
20	17,14	3,74	95	2-Methoxyphenol trimethylsilyl ether
21	17,48	3,81	89	3-Ethylphenol, trimethylsilyl ether
22	18,50	0,65	80	Phloroglucinol, trimethylsilyl ether
23	18,60	0,19	77	Phloroglucinol, tert-butyldimethylsilyl ether
24	18,73	17,98	71	1-Phenyl-1-(trimethylsilyloxy)ethylene
25	19,00	0,44	88	3-Trimethylsilyloxy-2-methylpyran-4-one
26	19,40	0,55	77	2-Pentenoic acid, 2-[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester
27	19,66	1,26	94	1,2-Benzenediol bis(trimethylsilyl) ether
28	19,80	2,02	90	2-Methoxy-5-methylphenol, trimethylsilyl ether
29	20,44	0,22	66	Silane, [(p-chlorobenzyl)oxy]trimethyl-
30	20,72	0,59	81	2-Butenedioic acid (E)-, bis(trimethylsilyl) ester
31	21,61	0,40	87	Benzaldehyde, 4-[(trimethylsilyl)oxy]-
32	21,71	0,47	92	4-Methylcatechol, bis(trimethylsilyl) ether
33	21,81	0,53	79	2-Ketoisocaproic acid, trimethylsilyl ester
34	21,96	2,61	84	Benzaldehyde, 3-methoxy-4-[(trimethylsilyl)oxy]-
35	22,18	3,38	92	2,6-Dimethoxyphenol, trimethylsilyl ether
36	22,32	0,48	73	2-Hydroxyisocaproic acid, trimethylsilyl ester
37	22,85	0,61	85	Bis(2-furfuryl)disulfide
38	23,05	0,23	77	Trimethyl(n-octyl)silane
39	23,19	7,22	66	(-)-1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolin-6-ol-1-carboxylic acid, 7-methoxy-1-methyl-, methyl ester
40	23,43	0,19	77	2-Hydroxyphenethyl alcohol, di(trimethylsilyl) ether
41	23,61	0,30	77	2-Hydroxyphenethyl alcohol, di(trimethylsilyl) ether
42	24,04	0,23	91	Silane, [2-methoxy-4-(1-propenyl)phenoxy]trimethyl-
43	24,20	1,44	76	4-Hydroxythiophenol, S-trimethylsilyl-, trimethylsilyl ether
44	24,35	1,44	63	2,4-Dimethylbenzenethiol, S-trimethylsilyl-
45	25,09	0,26	77	2-furfuryl 2-oxo-3-pentyl disulfide
46	25,16	0,22	84	4,6-Dioxoheptanoic acid, tris-(O-trimethylsilyl)-
47	25,37	0,19	77	Silane, [2-methoxy-4-(1-propenyl)phenoxy]trimethyl-
48	25,75	0,21	78	4-Methylcatechol, bis(trimethylsilyl) ether
49	25,87	0,36	94	Benzaldehyde, 3-methoxy-4-[(trimethylsilyl)oxy]-
50	26,06	0,61	85	Benzaldehyde, 3,5-dimethoxy-4-[(trimethylsilyl)oxy]-

51	26,63	1,17	91	Silane, [2-methoxy-4-(1-propenyl)phenoxy]trimethyl-
52	27,16	0,67	80	Benzoic acid, 3-methyl-2-trimethylsilyloxy-, trimethylsilyl ester
53	27,30	1,57	71	Benzoic acid, 2-[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester
54	27,88	0,30	65	Silane, [2-methoxy-4-(1-propenyl)phenoxy]trimethyl-
55	27,96	0,19	73	Acetic acid, [4-methoxy-3-(trimethylsilyloxy)phenyl]-, methyl ester
56	28,82	0,39	77	4-Hexylphenol, trimethylsilyl ether
57	29,06	0,19	60	Silane, [2-methoxy-4-(1-propenyl)phenoxy]trimethyl-
58	30,43	1,54	64	Silane, [2-methoxy-4-(1-propenyl)phenoxy]trimethyl-
59	31,71	0,20	72	3,5-Dimethoxymandelic acid, di-TMS
60	37,07	0,20	94	Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester

* tempo de retenção em minutos

** percentual de similaridade segundo biblioteca NIST 11

TABELA A2: COMPONENTES IDENTIFICADOS NA FRAÇÃO EXTRAÍDA EM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA TEMPERATURA DE 363,2 °C

Pico	Tr. *	área (%)	Simil. (%)**	Nome sugerido do composto
1	6,04	0,85	67	5-Cyclopropylcarbonyloxypentadecane
2	6,48	4,17	78	Silanamine, N,1,1,1-tetramethyl-N-(trimethylsilyl)-
3	6,58	1,11	65	4-Methylvaleric acid, trimethylsilyl ester
4	6,71	1,30	73	Propanoic acid, 2-methyl-, trimethylsilyl ester
5	8,23	0,28	74	3-Methyl-2-buten-1-ol, trimethylsilyl ether
6	8,30	0,86	76	(2-Methyl-but-3-enyl-2-oxy)-trimethyl-silane
7	8,33	1,34	54	2-Methyl(tetramethylene)silyloxypropane
8	8,45	0,45	56	3-Hexanone, 6-methoxy-2-methyl-
9	8,81	0,42	72	Diazomethane, bis-(trimethylsilyl)-
10	9,00	2,80	85	2-Ketoisocaproic acid, trimethylsilyl ester
11	9,92	8,04	91	Silane, (2-furanylmethoxy)trimethyl-
12	11,05	0,29	63	2-Butenoic acid, 2-methyl-, trimethylsilyl ester, (E)-
13	11,30	0,25	43	2-Methyl-6-hepten-3-ol
14	11,49	0,65	80	(Trimethylsilyl)methyl butyrate
15	11,70	5,03	90	Silane, trimethylphenoxy-
16	13,10	0,49	77	4-(Trimethylsilyloxy)-3-penten-2-one
17	13,78	0,50	80	Butanoic acid, 3-methyl-2-oxo-, trimethylsilyl ester
18	14,14	0,87	89	Silane, trimethyl(2-methylphenoxy)-
19	14,35	0,35	78	2-Furancarboxylic acid, trimethylsilyl ester
20	14,49	0,92	89	Silane, trimethyl(3-methylphenoxy)-
21	14,57	4,14	75	2-Methyl-4-trimethylsilyloxyoct-5-yne
22	14,82	2,04	88	Silane, trimethyl(3-methylphenoxy)-
23	16,16	1,42	79	2-Ketohexanoic acid, trimethylsilyl ester
24	16,33	4,03	79	2,4-Hexadienoic acid, tert-butyltrimethylsilyl ester, (E,E)-
25	16,66	2,79	79	2-Hexenoic acid, trimethylsilyl ester
26	17,12	4,47	93	2-Methoxyphenol trimethylsilyl ether
27	17,47	4,86	86	3-Ethylphenol, trimethylsilyl ether
28	17,68	0,42	68	1-Cyclopentene, 3-methylene-1-trimethylsilyloxy-
29	18,16	0,28	62	2,3-Dimethylphenol, trimethylsilyl ether
30	18,49	0,72	79	Phloroglucinol, trimethylsilyl ether
31	18,71	11,97	71	1-Phenyl-1-(trimethylsilyloxy)ethylene
32	18,98	0,46	84	3-Trimethylsilyloxy-2-methylpyran-4-one
33	19,27	0,25	62	Benzeneacetic acid, trimethylsilyl ester
34	19,39	0,46	77	2-Butenedioic acid (E)-, bis(trimethylsilyl) ester
35	19,50	0,57	67	Acetophenone, 3'-(trimethylsilyloxy)-
36	19,64	1,65	94	1,2-Benzenediol bis(trimethylsilyl) ether
37	19,79	2,49	89	2-Methoxy-5-methylphenol, trimethylsilyl ether
38	20,23	0,33	61	2-Heptenoic acid, trimethylsilyl ester
39	20,70	0,55	79	2-Butenedioic acid (E)-, bis(trimethylsilyl) ester
40	21,70	0,72	93	4-Methylcatechol, bis(trimethylsilyl) ether

41	21,95	3,22	83	Benzaldehyde, 3-methoxy-4-[(trimethylsilyl)oxy]-
42	22,16	3,54	89	2,6-Dimethoxyphenol, trimethylsilyl ether
43	22,29	0,49	71	2-Ketoisocaproic acid, trimethylsilyl ester
44	22,83	0,76	85	Propanethioic acid, S-(2-furanylmethyl) ester
45	23,03	0,51	77	Silane, tetramethyl-
46	23,18	5,07	64	1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolin-6-ol-1-carboxylic acid, 7-methoxy-1-methyl-
47	23,31	0,35	73	4,6-Dioxoheptanoic acid, tris-(O-trimethylsilyl)-
48	23,39	0,28	72	Silane, tetramethyl-
49	23,59	0,54	75	Silane, [bicyclo[4.2.0]octa-3,7-diene-7,8-diylbis(oxy)]bis[trimethyl-
50	23,68	0,36	78	2-Hydroxyphenethyl alcohol, di(trimethylsilyl) ether
51	24,19	1,91	77	4-Hydroxythiophenol, S-trimethylsilyl-, trimethylsilyl ether
52	24,33	1,98	65	Benzeneethanamine, 2-methoxy-4-[(trimethylsilyl)oxy]-
53	25,14	0,49	83	4,6-Dioxoheptanoic acid, tris-(O-trimethylsilyl)-
54	25,74	0,35	79	4-Methylcatechol, bis(trimethylsilyl) ether
55	26,05	0,69	83	Benzaldehyde, 3,5-dimethoxy-4-[(trimethylsilyl)oxy]-
56	26,62	0,79	89	Silane, [2-methoxy-4-(1-propenyl)phenoxy]trimethyl-
57	27,15	0,57	78	Benzoic acid, 3-methyl-2-trimethylsilyloxy-, trimethylsilyl ester
58	27,29	0,96	76	Benzoic acid, 2-[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester
59	28,81	0,32	74	4-Hexylphenol, trimethylsilyl ether
60	30,42	1,23	61	2-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-ethoxyethanol, bis(trimethylsilyl)-

* tempo de retenção em minutos

** percentual de similaridade segundo biblioteca NIST 11

**TABELA A3: COMPONENTES IDENTIFICADOS NA FRAÇÃO EXTRAÍDA EM DICLOROMETANO
PELA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA TEMPERATURA DE 455,4 °C**

Pico	Tr. *	área (%)	Simil. (%)**	Nome sugerido do composto
1	6,04	0,76	72	2-Butyne-1,4-diol, diformate
2	6,42	1,12	63	Silane, [(1-ethyldecyl)oxy]trimethyl-
3	6,44	0,53	58	Mucic acid
4	6,51	1,24	60	Silanamine, N,1,1,1-tetramethyl-N-(trimethylsilyl)-
5	6,54	0,54	45	Methylene, bis(3-phenyl-2-propenylidenaminox)-
6	6,59	0,75	61	Silane, (1,1-dimethylpropoxy)trimethyl-
7	6,69	1,18	72	Butanoic acid, trimethylsilyl ester
8	8,29	1,50	79	3-Buten-2-one, 3-trimethylsilyloxy-
9	8,87	0,34	33	4,4,6-Trimethyl-2-[m-chlorophenylamino]-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazine
10	8,99	2,44	84	Butanoic acid, 2-oxo-, trimethylsilyl ester
11	9,12	0,42	49	Methyl 2,6-anhydro-.alpha.-d-altroside
12	9,91	6,39	91	Silane, (2-furanylmethoxy)trimethyl-
13	11,50	0,40	81	Silane, trimethyl[(3-methylpentyl)oxy]-
14	11,70	4,19	90	Silane, trimethylphenoxy-
15	13,09	0,57	79	4-(Trimethylsilyloxy)-3-penten-2-one
16	13,78	0,74	78	Pentanoic acid, 2-oxo-, trimethylsilyl ester
17	14,14	0,82	88	Silane, trimethyl(2-methylphenoxy)-
18	14,49	0,67	80	Silane, trimethyl(4-methylphenoxy)-
19	14,57	4,10	76	Cyclopentene, 3-methyl-1-(trimethylsilyloxy)-
20	14,82	1,99	88	Silane, trimethyl(3-methylphenoxy)-
21	16,15	1,35	77	2-Ketohexanoic acid, trimethylsilyl ester
22	16,33	3,71	77	Cyclohexene, 3-methyl-1-(trimethylsilyloxy)-
23	16,66	3,36	79	2-Hexenoic acid, trimethylsilyl ester
24	17,12	3,82	92	2-Methoxyphenol trimethylsilyl ether
25	17,46	3,20	85	3-Ethylphenol, trimethylsilyl ether
26	17,67	0,57	66	1-Cyclopentene, 3-methylene-1-trimethylsilyloxy-
27	18,49	0,59	78	Cyclohexene, 3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)-
28	18,72	12,93	70	1-Phenyl-1-(trimethylsilyloxy)ethylene
29	18,97	0,59	82	3-Trimethylsilyloxy-2-methylpyran-4-one
30	19,39	0,40	78	2-Butenedioic acid (Z)-, bis(trimethylsilyl) ester
31	19,49	0,35	68	Methyl 4-tert-butyl-thiobenzoate

32	19,64	1,93	95	1,2-Benzenediol bis(trimethylsilyl) ether
33	19,79	2,53	89	2-Methoxy-5-methylphenol, trimethylsilyl ether
34	20,20	0,34	49	Menbutone
35	20,70	0,51	79	2-Butenedioic acid (E)-, bis(trimethylsilyl) ester
36	21,61	0,33	74	Benzaldehyde, 4-[(trimethylsilyl)oxy]-
37	21,70	1,35	93	4-Methylcatechol, bis(trimethylsilyl) ether
38	21,78	0,34	70	2-Ethylacetoacetate, O,O'-bis(trimethylsilyl)-
39	21,98	3,35	80	3,6-Bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadiene
40	22,16	4,41	90	2,6-Dimethoxyphenol, trimethylsilyl ether
41	22,28	0,59	77	2-Ketoisocaproic acid, trimethylsilyl ester
42	23,17	5,79	65	1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolin-6-ol-1-carboxylic acid, 7-methoxy-1-methyl-
43	23,59	0,71	82	2-Hydroxyphenethyl alcohol, di(trimethylsilyl) ether
44	23,68	0,49	80	Silane, [bicyclo[4.2.0]octa-3,7-diene-7,8-diylbis(oxy)]bis(trimethyl-
45	24,18	2,42	77	4-Hydroxythiophenol, S-trimethylsilyl-, trimethylsilyl ether
46	24,33	2,36	65	Benzeneethanamine, 2-methoxy-4-[(trimethylsilyl)oxy]-
47	25,36	0,43	73	Acetamide, N-(trimethylsilyl)-N-[4-[(trimethylsilyl)oxy]phenyl]-
48	25,74	0,61	75	Benzoic acid, 2-[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester
49	25,86	0,43	87	Benzaldehyde, 3-methoxy-4-[(trimethylsilyl)oxy]-
50	26,04	1,07	83	Benzaldehyde, 3,5-dimethoxy-4-[(trimethylsilyl)oxy]-
51	26,62	1,14	90	Silane, [2-methoxy-4-(1-propenyl)phenoxy]trimethyl-
52	27,15	0,75	77	Benzoic acid, 3-methyl-2-trimethylsilyloxy-, trimethylsilyl ester
53	27,28	1,86	66	3,5-Dimethoxy-4-(trimethylsilyloxy)cinnamaldehyde
54	27,87	0,36	59	2-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-ethoxyethanol, bis(trimethylsilyl)-
55	27,95	0,45	68	Acetic acid, [4-methoxy-3-(trimethylsilyloxy)phenyl]-, methyl ester
56	28,37	0,37	75	Methyl vanillactate bis(trimethylsilyl) ether
57	28,80	0,34	74	4-Hexylphenol, trimethylsilyl ether
58	30,41	2,08	63	Silane, [2-methoxy-4-(1-propenyl)phenoxy]trimethyl-
59	37,08	0,78	77	2-Hydroxyisocaproic acid, trimethylsilyl ester
60	40,77	0,32	45	Heptadecanoic acid, trimethylsilyl ester

* tempo de retenção em minutos

** percentual de similaridade segundo biblioteca NIST 11

TABELA A4: COMPONENTES IDENTIFICADOS NA FRAÇÃO EXTRAÍDA EM DICLOROMETANO
PELA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA TEMPERATURA DE 551,6 °C

Pico	Tr. *	área (%)	Simil. (%)**	Nome sugerido do composto
1	6,03	0,47	71	2-Butyne-1,4-diol, diformate
2	6,08	0,50	43	1-Propanol, 3-(methylthio)-
3	6,51	7,91	77	Disilane, ethylpentamethyl-
4	6,71	1,91	70	Butanoic acid, dimethyl(3-chloropropyl)silyl ester
5	9,03	3,95	84	2-Ketoisocaproic acid, trimethylsilyl ester
6	9,97	0,56	76	Silane, (2-furanylmethoxy)trimethyl-
7	11,09	0,31	77	2-Pentenoic acid, trimethylsilyl ester
8	11,53	0,82	79	(Trimethylsilyl)methyl butyrate
9	11,73	9,17	89	Silane, trimethylphenoxy-
10	13,12	0,29	75	4-(Trimethylsilyloxy)-3-penten-2-one
11	13,81	0,44	76	Butanoic acid, 3-methyl-2-oxo-, trimethylsilyl ester
12	14,17	1,47	88	Silane, trimethyl(2-methylphenoxy)-
13	14,36	0,48	80	2-Furancarboxylic acid, trimethylsilyl ester
14	14,51	1,07	87	Silane, trimethyl(4-methylphenoxy)-
15	14,59	4,98	75	Cyclopentene, 3-methyl-1-(trimethylsilyloxy)-
16	14,84	3,60	87	Silane, trimethyl(3-methylphenoxy)-
17	16,18	0,87	77	2-Ketohexanoic acid, trimethylsilyl ester
18	16,35	7,10	77	2,4-Hexadienoic acid, tert-butyltrimethylsilyl ester, (E,E)-
19	16,67	0,98	73	1-Methyl-2-dimethyl(isopropyl)silyloxycyclohexane
20	17,15	6,97	91	2-Methoxyphenol trimethylsilyl ether
21	17,50	6,87	84	3-Ethylphenol, trimethylsilyl ether

22	17,70	1,16	67	1-Cyclopentene, 3-methylene-1-trimethylsilyloxy-
23	18,32	0,18	68	Propanoic acid, 3-hydroxy-, methyl ester
24	18,51	1,30	76	Cyclohexene, 3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)-
25	18,62	0,20	71	Cyclohexene, 3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)-
26	18,75	1,05	70	1-Phenyl-1-(trimethylsilyloxy)ethylene
27	18,99	0,79	80	3-Trimethylsilyloxy-2-methylpyran-4-one
28	19,11	0,19	58	Acetophenone, 3'-(trimethylsilyloxy)-
29	19,41	0,22	74	2-Butenedioic acid (Z)-, bis(trimethylsilyl) ester
30	19,53	0,34	72	Acetophenone, 3'-(trimethylsilyloxy)-
31	19,67	2,52	93	1,2-Benzenediol bis(trimethylsilyl) ether
32	19,82	2,95	86	2-Methoxy-5-methylphenol, trimethylsilyl ether
33	20,17	0,19	61	Furan-2-carboxylic acid, 3-methyl-, trimethylsilyl ester
34	20,74	0,42	78	2-Butenedioic acid (E)-, bis(trimethylsilyl) ester
35	21,64	0,51	71	Benzaldehyde, 4-[(trimethylsilyloxy)-
36	21,73	1,24	83	Silane, tetramethyl-
37	22,01	4,43	90	4-Methylcatechol, bis(trimethylsilyl) ether
38	22,19	7,12	87	2,6-Dimethoxyphenol, trimethylsilyl ether
39	23,21	0,28	63	(3-Hydroxyphenyl)butyric acid, di-TMS
40	23,43	0,28	82	1-Propene-1-thiol
41	23,63	0,77	83	2-Hydroxyphenethyl alcohol, di(trimethylsilyl) ether
42	23,70	0,41	78	Silane, tetramethyl-
43	24,07	0,20	79	Silane, [2-methoxy-4-(1-propenyl)phenoxy]trimethyl-
44	24,21	2,17	79	Silane, tetramethyl-
45	24,36	2,36	66	Benzeneethanamine, 2-methoxy-4-[(trimethylsilyloxy)-
46	25,39	0,34	68	Acetamide, N-(trimethylsilyl)-N-[4-[(trimethylsilyloxy)phenyl]-
47	26,07	1,07	82	Benzaldehyde, 3,5-dimethoxy-4-[(trimethylsilyloxy)-
48	26,65	0,53	84	Silane, [2-methoxy-4-(1-propenyl)phenoxy]trimethyl-
49	27,18	1,01	75	Benzoic acid, 3-methyl-2-trimethylsilyloxy-, trimethylsilyl ester
50	27,32	0,76	88	Benzoic acid, 2-[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester
51	27,89	0,40	60	Silane, [2-methoxy-4-(1-propenyl)phenoxy]trimethyl-
52	27,96	0,41	71	Benzeneacetic acid, 3-methoxy-4-[(trimethylsilyloxy)-, methyl ester
53	28,38	0,47	72	3-Methoxy-N-(trifluoroacetyl)-O-(trimethylsilyl)tyramine
54	29,07	0,21	68	Silanamine, N-[2,6-dimethyl-4-[(trimethylsilyloxy)phenyl]-1,1,1-trimethyl-
55	30,44	0,82	67	2-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-ethoxyethanol, bis(trimethylsilyl)-
56	31,41	0,25	67	Benzaldehyde, 3-methoxy-4-[(trimethylsilyloxy)-, O-methylloxime
57	31,72	0,57	67	1,3-Butadiene, (Z,E)-2,3-dipropyl-1,4-bis-(trimethylsilyl)-
58	34,00	0,25	76	Benzenepropanoic acid, 3-methoxy-4[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester
59	36,14	0,40	68	Bis(trimethylsilyl) 4-chlorophenylphosphonate
60	37,07	0,51	92	Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester

* tempo de retenção em minutos

** percentual de similaridade segundo biblioteca NIST 11

FIGURA A1: CROMATOGRAMAS (GC-MS) DA FRAÇÃO EXTRAÍDA EM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA TEMPERATURA DE 269,3 °C

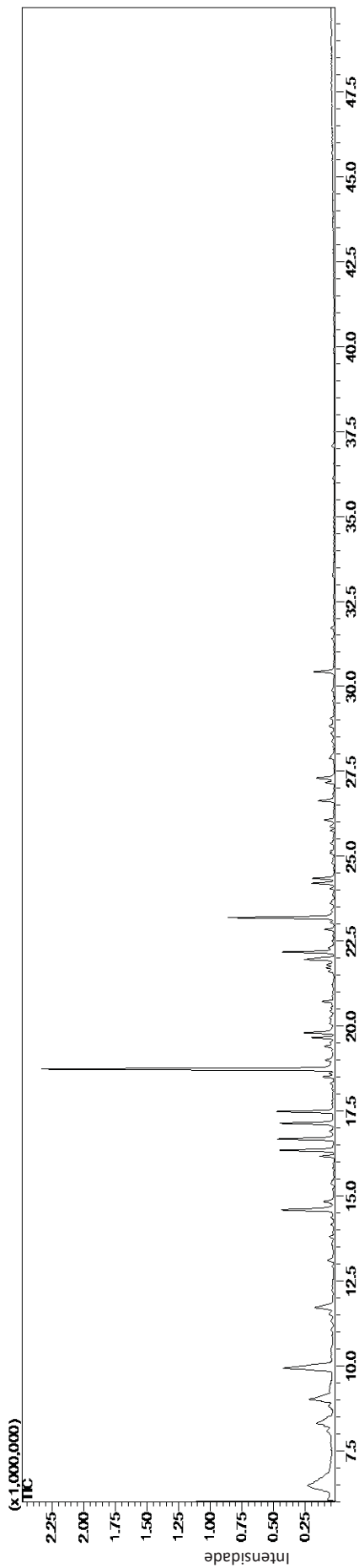


FIGURA A2: CROMATOGRAMAS (GC-MS) DA FRAÇÃO EXTRAÍDA EM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA TEMPERATURA DE 363,2 °C

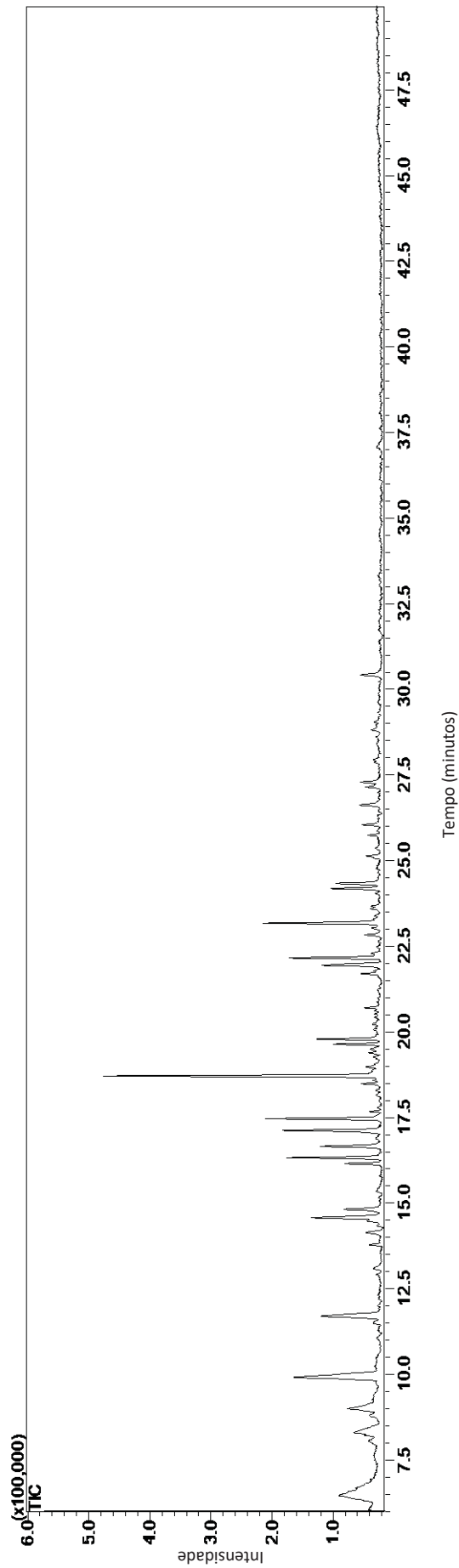


FIGURA A3: CROMATOGRAMAS (GC-MS) DA FRAÇÃO EXTRAÍDA EM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA TEMPERATURA DE 455,4°C

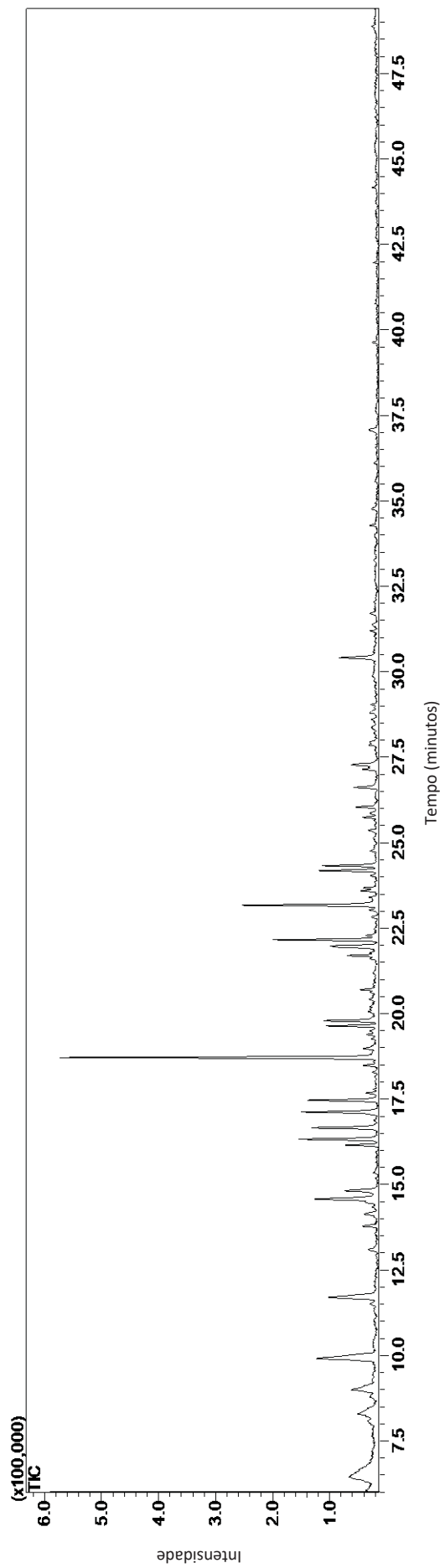
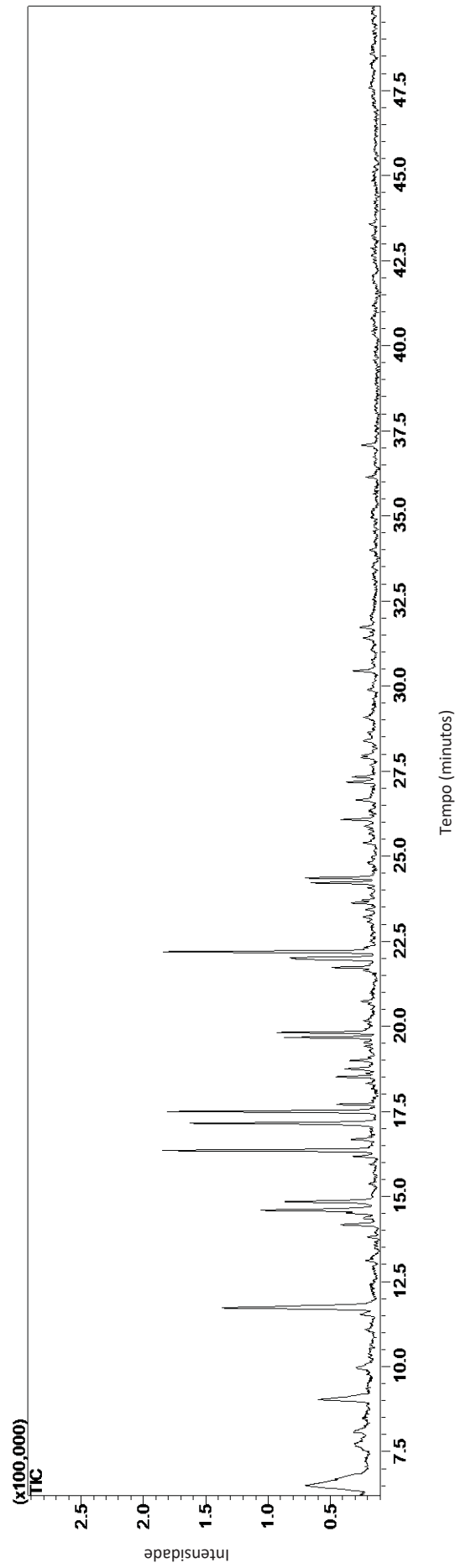


FIGURA A4: CROMATOGRAMAS (GC-MS) DA FRAÇÃO EXTRAÍDA EM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA TEMPERATURA DE 551,6 °C



ANEXO B

TABELA B1: COMPONENTES IDENTIFICADOS NA FRAÇÃO ELUIDA COM DICLOROMETANO
PELA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA NA TEMPERATURA DE 269,36 °C

Pico	Tr. *	área (%)	Simil. (%)**	Nome sugerido do composto
1	6,05	0,12	74	2-(Dimethyl(prop-2-enyl)silyloxy)tetradecane
2	6,37	0,92	86	Silane, trimethyl(2-methylpropoxy)-
3	6,48	2,46	84	Ethyl 17-hydroxy-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan-1-oate
4	8,09	3,03	77	2-Butenoic acid, tert-butyldimethylsilyl ester
5	8,33	0,44	83	3-Buten-2-one, 3-trimethylsilyloxy-
6	8,81	0,20	82	3-Methyl-3-buten-1-ol, trimethylsilyl ether
7	9,04	4,38	83	Silane, (2,2-dimethylpropoxy)trimethyl-
8	9,95	8,35	91	Silane, (2-furanylmethoxy)trimethyl-
9	10,91	0,39	82	Disilane, pentamethyl-
10	11,72	1,07	91	Silane, trimethylphenoxy-
11	11,77	1,33	90	Trimethylsilyl 2-acetoxyacetate
12	11,92	0,44	85	Pentanoic acid, tert-butyldimethylsilyl ester
13	13,57	0,41	81	2-Methyl-4-trimethylsilyloxyoct-5-yne
14	13,93	0,36	94	Butanoic acid, 2-[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester
15	14,42	2,94	76	Pentanoic acid, 4-oxo-, trimethylsilyl ester
16	14,68	15,36	82	2-Methyl-4-trimethylsilyloxyoct-5-yne
17	14,80	3,32	81	Silane, trimethyl[(tetrahydrofurfuryloxy)-
18	15,07	0,30	90	Pentanoic acid, 2-[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester
19	15,37	0,64	70	2-Ketobutyric acid, tert-butyldimethylsilyl ester
20	15,47	0,13	66	O-Acetyl-4-hydroxyproline
21	15,69	0,36	74	Silane, trimethyl(3-methylbutoxy)-
22	15,76	0,23	74	1-n-Butoxy-1-methyl-1-silacyclohexane
23	15,82	0,49	78	1-Trimethylsilyloxy-n-octene
24	16,14	0,16	83	Pentanoic acid, 2-[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester
25	16,22	0,49	69	2-Ketohexanoic acid, trimethylsilyl ester
26	16,37	3,90	86	2,4-Hexadienoic acid, tert-butyldimethylsilyl ester, (E,E)-
27	16,74	8,60	85	2-Hexenoic acid, trimethylsilyl ester
28	16,86	1,11	78	3-Methyl-2-ketobutyric acid tbdms
29	16,92	0,60	83	4-Methyl-3-heptanol, trimethylsilyl ether
30	17,08	2,07	81	Cyclohexene, 3-methyl-1-(trimethylsilyloxy)-
31	17,25	0,15	82	2,2,4,7-Tetramethyl-3,6,9-trioxa-2-siladecane
32	17,49	0,31	91	3-Ethylphenol, trimethylsilyl ether
33	17,55	0,22	74	Hexanoic acid, 5-oxo-, trimethylsilyl ester
34	17,65	0,59	83	Silane, butoxytrimethyl-
35	18,01	0,22	79	2,2,4,7-Tetramethyl-3,6,9-trioxa-2-siladecane
36	18,16	0,23	81	2,3-Butanediol, O-(trimethylsilyl)-, monoacetate
37	18,31	0,16	75	2-Heptenoic acid, trimethylsilyl ester
38	18,50	0,12	80	Cyclohexene, 3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)-
39	18,73	1,51	77	1-Dimethylvinylsilyloxy-3-methylbenzene
40	18,99	0,39	89	3-Trimethylsilyloxy-2-methylpyran-4-one
41	19,22	0,30	82	2-Oxovaleric acid, tert-butyldimethylsilyl ester
42	19,42	2,04	80	Propane, 2-methyl-1,2-bis(trimethylsilyloxy)-
43	19,52	0,29	70	2-Ketoisocaproic acid tbdms
44	19,70	9,91	97	1,2-Benzenediol bis(trimethylsilyl) ether
45	19,82	3,21	77	Furan-2-carboxylic acid, 3-methyl-, trimethylsilyl ester
46	19,98	0,17	95	Butanedioic acid, methyl-, bis(trimethylsilyl) ester
47	20,15	0,22	80	Cyclohexene, 3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)-
48	20,24	0,63	65	Ethyl 1H-tetraazol-5-ylacetate tbdms
49	20,41	0,24	62	3,4-Epoxyoct-2-enoic acid, 7-(t-butyldimethylsilyloxy)-, methyl ester
50	20,73	0,95	82	2-Butenedioic acid (E)-, bis(trimethylsilyl) ester
51	21,59	1,19	95	Benzaldehyde, 4-[(trimethylsilyloxy)-

52	21,72	0,68	93	4-Methylcatechol, bis(trimethylsilyl) ether
53	21,82	0,69	81	2-Ketoisocaproic acid tbdms
54	22,00	0,43	83	3-Methylcatechol, bis(trimethylsilyl) ether
55	22,11	0,52	92	Hydroquinone bis(trimethylsilyl) ether
56	22,18	0,30	90	2,6-Dimethoxyphenol, trimethylsilyl ether
57	22,31	0,33	73	2,2-Dimethylbutanoic acid, 3-trimethylsilyloxy-, ethyl ester
58	22,45	0,26	68	Succinylacetone ditms pk1
59	22,84	0,44	76	Propanethioic acid, S-(2-furanylmethyl) ester
60	23,07	0,86	83	Succinylacetone tritms pk2
61	23,17	0,54	64	Acetic acid, iodo-, trimethylsilyl ester
62	23,33	0,11	80	Succinylacetone tritms pk2
63	23,60	0,18	72	Butanoic acid, 3-methyl-2-oxo-, trimethylsilyl ester
64	23,68	0,77	90	Methylhydroquinone, bis(trimethylsilyl) ether
65	23,76	0,24	74	Ricinoleic acid, trimethylsiloxy, trimethylsilyl ester
66	24,21	2,21	74	4H-Pyran-4-one, 5-[(trimethylsilyloxy)-2-[[[(trimethylsilyloxy)methyl]-
67	24,66	0,57	80	2-Ketoglutaric acid ditms
68	24,81	0,45	81	3,9-Dioxa-2,10-disilaundecane, 2,2,10,10-tetramethyl-5-[(trimethylsilyloxy)-
69	24,92	0,12	72	Benzoic acid, 3-[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester
70	25,64	0,19	81	Benzene, 1,2,3-tris[(trimethylsilyloxy)-
71	25,78	0,43	76	3,9-Dioxa-2,10-disilaundecane, 2,2,10,10-tetramethyl-5-[(trimethylsilyloxy)-
72	25,91	0,28	75	3-Acetoxybutyric acid, trimethylsilyl ester
73	26,38	0,12	64	3-Acetoxybutyric acid, trimethylsilyl ester
74	26,46	0,32	74	3-Acetoxybutyric acid, trimethylsilyl ester
75	27,32	0,17	87	p-Trimethylsilyloxyphenyl-bis(trimethylsilyloxy)ethane
76	31,07	0,39	95	Hydrocinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester
77	31,15	0,19	93	Benzoic acid, 3-methoxy-4-[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester
78	31,27	0,15	83	Trimethylsilyl [3-methoxy-4-(trimethylsilyloxy)phenyl]acetate
79	34,45	0,21	83	Hydrocinnamic acid, 3,4-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester
80	36,12	0,20	70	1-(1-Adamantyl)-2-tributylsilyloxyethane

* tempo de retenção em minutos

** percentual de similaridade segundo biblioteca NIST 11

TABELA B2: COMPONENTES IDENTIFICADOS NA FRAÇÃO ELUIDA COM DICLOROMETANO
PELA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA NA TEMPERATURA DE 363,2 °C

Pico	Tr. *	área (%)	Simil. (%)**	Nome sugerido do composto
1	6,02	0,04	76	2-(Dimethyl(prop-2-enyl)silyloxy)tetradecane
2	6,05	0,22	79	Allyl(cyclopentyloxy)dimethylsilane
3	6,14	0,52	90	5,9-Dodecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E,E)-
4	6,23	1,17	94	2-Butanone
5	6,34	1,26	82	2-Methyl-1-phenyl-2-(trimethylsilyloxy)propan-1-one
6	6,45	5,04	87	1,2-Dioxetane, 3,4,4-trimethyl-3-[[[(trimethylsilyloxy)methyl]-
7	6,60	1,49	89	Silane, trimethyl(2-methylbutoxy)-
8	6,69	3,14	90	Butanoic acid, trimethylsilyl ester
9	6,92	1,20	71	Propanoic acid, 2-methyl-, tert-butyldimethylsilyl ester
10	7,12	0,68	82	2-Butenoic acid, tert-butyldimethylsilyl ester
11	7,21	1,60	81	3-Methyl-2-buten-1-ol, trimethylsilyl ether
12	7,40	0,23	60	2-Butenoic acid, tert-butyldimethylsilyl ester
13	7,44	0,36	72	cis-2-Trimethylsilyl-cyclopropane-1-carboxylic acid
14	7,75	4,10	87	2-Hexene, (E)-2
15	8,18	13,68	82	1,2-Cyclopentanedione
16	8,82	0,09	79	3-Methyl-3-buten-1-ol, trimethylsilyl ether
17	9,03	3,14	83	Silane, (2,2-dimethylpropoxy)trimethyl-
18	9,41	0,75	77	Pentanoic acid, trimethylsilyl ester
19	9,60	0,48	74	3-Methyl-1-dimethyl(isopropyl)silyloxybutane
20	9,95	11,60	87	Silane, (2-furanylmethoxy)trimethyl-

21	10,40	3,30	83	1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl-, [S-(R*,R*)]-
22	11,19	4,30	95	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
23	11,53	0,83	82	2-Ethyl(dimethyl)silyloxymethyltetrahydrofuran
24	11,93	2,51	84	Pentanoic acid, trimethylsilyl ester
25	12,09	1,10	85	2,3-Butanediol, O-(trimethylsilyl)-, monoacetate
26	12,35	0,68	80	Hexanoic acid, trimethylsilyl ester
27	12,63	1,13	94	2-Furanmethanol, tetrahydro-
28	13,10	2,00	71	Phenol, 2-methoxy-
29	13,56	0,69	73	Cyclopentene, 3-methyl-1-(trimethylsilyloxy)-
30	14,06	1,60	91	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
31	14,37	2,03	80	2-Furancarboxylic acid, trimethylsilyl ester
32	14,61	2,42	83	2-Methyl-4-trimethylsilyloxyoct-5-yne
33	14,80	4,55	81	Silane, trimethyl[(tetrahydrofurfuryloxy)-
34	15,37	0,75	69	2-Oxiranemethanol, .alpha.-(1-methylethyl)-3-[1-(trimethylsilyloxy)pentyl]-
35	15,69	1,55	78	Valeric acid, 5-methoxy-, trimethylsilyl ester
36	16,40	4,68	96	Phenol, 2-[(trimethylsilyloxy)-
37	16,85	0,10	77	Butanoic acid, 3-methyl-2-oxo-, trimethylsilyl ester
38	17,09	0,61	80	Cyclohexene, 3-methyl-1-(trimethylsilyloxy)-
39	17,65	2,00	71	D-Glucose, 6-O-.alpha.-D-galactopyranosyl-
40	18,45	0,59	78	Cyclopentene, 3-methyl-1-(trimethylsilyloxy)-
41	18,73	0,47	63	Hydrocinnamic acid, p-(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester
42	18,93	0,77	70	Tyramine, trimethylsilyl ether
43	19,22	0,72	76	2-Oxovaleric acid, tert-butyldimethylsilyl ester
44	19,60	0,31	63	2-Bromopropionic acid, 2-methylphenyl ester
45	19,79	1,66	79	Furan-2-carboxylic acid, 3-methyl-, trimethylsilyl ester
46	20,25	0,78	73	Silane, trimethyl-2-naphthalenyl-
47	20,42	0,48	67	cis-3-Nonen-1-ol, tert-butyldimethylsilyl ether
48	20,78	0,54	71	Pyridine, 2-[[[(1,1-dimethylethyl)dimethylsilyloxy]methyl]-
49	21,04	0,78	91	Phenol, 2,6-dimethoxy-
50	21,59	0,83	95	Benzaldehyde, 4-[(trimethylsilyloxy)-
51	22,27	0,33	71	2,2-Dimethylbutanoic acid, 3-trimethylsilyloxy-, ethyl ester
52	22,47	0,25	69	3,9-Dioxa-2,10-disilaundecane, 2,2,10,10-tetramethyl-5-[(trimethylsilyloxy)-
53	22,67	0,31	62	Benzene, 1-trimethylsilyl-3-nitro-
54	23,24	0,59	73	2-Methoxythiophenol, S-trimethylsilyl-
55	23,67	0,34	76	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-
56	24,32	0,37	52	Norharmane, N-trimethylsilyl-
57	24,82	0,24	78	1-Decanol, 2,2-dimethyl-
58	25,28	0,17	50	3-(p-Trimethylsilyloxyphenyl)-1-trimethylsilyloxypropane
59	25,65	0,05	66	Dodecane, 2-methyl-6-propyl-
60	25,93	0,21	61	5-Hexen-2-one, 1-methoxy-3-[(trimethylsilyl)methylene]-
61	26,44	0,12	72	Galactitol, 1,3,5-tri-O-methyl-, triacetate
62	26,62	0,04	65	Heptanoic acid, 3,5,5-triethyl-
63	26,85	0,03	53	2-Nitrophenol, tert-butyldimethylsilyl ether
64	27,35	0,04	96	Hexadecane <n->
65	27,73	0,09	88	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-
66	31,22	0,06	85	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-
67	39,65	0,05	86	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-
68	41,32	0,06	86	Tetrapentacontane
69	43,02	0,75	62	Glycerol, tris(trimethylsilyl) ether
70	44,19	0,06	85	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-
71	45,00	0,03	62	Hexadecane, 1-iodo-
72	45,41	0,07	58	.beta.-D-Glucopyranoside, methyl 2,3,4,6-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-
73	45,95	0,02	66	Dodecane, 1,1'-oxybis-
74	46,25	0,03	85	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-
75	48,01	0,06	63	Butyl 2-(trimethylsilyloxy)acetate
76	49,15	0,05	49	Trimethyl(4-tert-butylphenoxy)silane
77	49,71	0,03	76	Heptadecane, 3-methyl-

* tempo de retenção em minutos

** percentual de similaridade segundo biblioteca NIST 11

TABELA B3: COMPONENTES IDENTIFICADOS NA FRAÇÃO ELUIDA COM DICLOROMETANO
PELA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA NA TEMPERATURA DE 455,4 °C

Pico	Tr. *	área (%)	Simil. (%)**	Nome sugerido do composto
1	6,05	0,21	77	2-Dimethyl(prop-2-enyl)silyloxydodecane
2	6,13	0,42	92	5,9-Dodecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E,E)-
3	6,24	0,94	95	2-Butanone
4	6,34	1,03	82	2-Methyl-1-phenyl-2-(trimethylsilyloxy)propan-1-one
5	6,44	4,15	87	1,2-Dioxetane, 3,4,4-trimethyl-3-[[trimethylsilyloxy]methyl]-
6	6,59	1,08	87	Butanoic acid, trimethylsilyl ester
7	6,69	2,15	86	Propanoic acid, 2-methyl-, trimethylsilyl ester
8	6,90	0,24	66	N-Acetyl-D-penicillamine
9	6,93	0,82	77	Propanoic acid, 2-methyl-, tert-butyldimethylsilyl ester
10	7,12	0,55	79	2-Butenoic acid, tert-butyldimethylsilyl ester
11	7,21	1,45	81	2-Butenoic acid, tert-butyldimethylsilyl ester
12	7,43	0,34	64	3-Methyl-2-buten-1-ol, trimethylsilyl ether
13	7,75	3,72	88	2(5H)-Furanone
14	8,18	12,65	84	1,2-Cyclopentanedione
15	8,81	0,04	73	2-Methyl-4-pentenoic acid, trimethylsilyl ester
16	9,04	2,49	83	Silane, (2,2-dimethylpropoxy)trimethyl-
17	9,42	0,65	74	4-Methyl-4-(tetrahydropyran-2-yl)oxypentane-2,3-dione
18	9,59	0,32	65	1-Ethyl(dimethyl)silyloxy-pentane
19	9,95	8,41	86	Silane, (2-furanyl-methoxy)trimethyl-
20	10,41	3,67	84	1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl-, [S-(R*,R*)]-
21	11,19	3,66	95	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
22	11,53	0,66	81	2-Ethyl(dimethyl)silyloxymethyltetrahydrofuran
23	11,79	2,33	91	Trimethylsilyl 2-acetoxyacetate
24	12,09	1,11	84	2,3-Butanediol, O-(trimethylsilyl)-, monoacetate
25	12,40	0,78	78	Acetic acid, [(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester
26	12,65	0,96	92	2-Furanmethanol, tetrahydro-
27	13,09	2,27	68	Phenol, 2-methoxy-
28	13,57	1,29	74	Cyclopentene, 3-methyl-1-(trimethylsilyloxy)-
29	14,05	1,09	90	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
30	14,37	2,20	79	2-Furancarboxylic acid, trimethylsilyl ester
31	14,60	1,21	82	2-Methyl-4-trimethylsilyloxyoct-5-yne
32	14,80	3,69	81	Silane, trimethyl[(tetrahydrofurfuryloxy)-
33	15,37	0,94	69	3-Ethyl-6-trimethylsilyloxyoctane
34	15,69	1,64	78	Valeric acid, 5-methoxy-, trimethylsilyl ester
35	16,39	3,73	95	Phenol, 2-[(trimethylsilyloxy)-
36	16,84	0,41	78	3-Methyl-2-ketobutyric acid tbdms
37	17,08	0,65	79	Cyclohexene, 3-methyl-1-(trimethylsilyloxy)-
38	17,41	0,76	91	Benzofuran, 2,3-dihydro-
39	17,69	2,44	85	2,3-Anhydro-d-mannosan
40	18,46	0,93	75	Cyclopentene-3-carboxylic acid, 1-(trimethylsilyloxy)-, methyl ester
41	18,73	0,65	70	Glutaric acid, trimethylsilyl ester
42	18,91	1,02	70	Tyramine, trimethylsilyl ether
43	19,24	1,10	69	2-Oxovaleric acid, tert-butyldimethylsilyl ester
44	19,52	0,80	69	1,6-Anhydro-2,3-O-isopropylidene-.beta.-D-mannopyranose, tert-butyldimethylsilyl ether
45	19,81	2,52	79	Furan-2-carboxylic acid, 3-methyl-, trimethylsilyl ester
46	20,27	1,71	73	Silane, trimethyl-2-naphthalenyl-
47	20,76	1,09	64	Pyridine, 2-[[[(1,1-dimethylethyl)dimethylsilyloxy]methyl]-
48	21,02	1,17	90	Phenol, 2,6-dimethoxy-
49	21,59	1,44	94	Benzaldehyde, 4-[(trimethylsilyloxy)-
50	22,28	0,74	65	Heptanoic acid, 6-oxo-, trimethylsilyl ester
51	22,47	0,38	69	3,9-Dioxa-2,10-disilaundecane, 2,2,10,10-tetramethyl-5-[(trimethylsilyloxy)-
52	22,66	0,45	59	3-Methylbenzenethiol, S-trimethylsilyl-
53	23,08	0,65	79	Succinylacetone tritms pk2

54	23,24	0,68	73	2-(Methylthio)phenol, trimethylsilyl ether
55	23,61	1,14	66	1-Cyclopentene, 3-methylene-1-trimethylsilyloxy-
56	24,31	0,47	56	Norharmane, N-trimethylsilyl-
57	24,82	0,48	80	1-Decanol, 2,2-dimethyl-
58	25,21	0,46	63	1,1-Dimethyl-4-trimethylsilyl-1-silacyclo-2,5-hexadiene
59	25,85	1,10	79	1H-Indene-1,5(6H)-dione, 2,3,7,7a-tetrahydro-7a-methyl-
60	26,45	0,45	72	3-Acetoxybutyric acid, trimethylsilyl ester
61	26,72	0,27	61	4-Methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde
62	27,16	0,23	58	Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-
63	27,53	0,48	58	S-Phenyl thioxyloside
64	27,74	0,56	64	Tetradecanoic acid, 2-oxo-, ethyl ester
65	28,40	0,22	60	Oxalic acid, bis(6-ethyloct-3-yl) ester
66	28,80	0,26	79	3,5-Dimethylphenol tbdms
67	29,12	0,18	56	3-Bornanol, 2-(methylamino)-, endo,endo-
68	29,42	0,27	57	Pentanamide, 2,3,4,5-tetraacetoxy-N-(4-methylphenyl)-
69	29,65	0,26	64	Benzeneacetic acid, 4-[(trimethylsilyl)oxy]-, methyl ester
70	30,10	0,18	81	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
71	30,66	0,23	79	Hexadecane, 2-methyl-
72	31,17	0,12	80	.beta.-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propionic acid
73	31,63	0,05	78	Desaspidinol
74	32,32	0,03	58	3,3'-[Tetramethylenedioxy]bis[N,N-dimethylaniline]
75	33,73	0,02	57	Glycine, N-[4-[(trimethylsilyl)oxy]benzoyl]-, methyl ester
76	45,22	0,01	87	Eicosane
77	46,44	0,05	83	Tetrapentacontane

* tempo de retenção em minutos

** percentual de similaridade segundo biblioteca NIST 11

TABELA B4: COMPONENTES IDENTIFICADOS NA FRAÇÃO ELUIDA COM DICLOROMETANO
PELA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA NA TEMPERATURA DE 551,6 °C

Pico	Tr. *	área (%)	Simil. (%)**	Nome sugerido do composto
1	6,03	0,16	78	2-Dimethyl(prop-2-enyl)silyloxydodecane
2	6,15	0,34	89	5,9-Dodecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E,E)-
3	6,25	0,74	94	2-Butanone
4	6,35	1,42	85	Silane, trimethyl(2-methylpropoxy)-
5	6,47	10,31	83	Ethyl 17-hydroxy-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan-1-oate
6	6,68	2,28	91	Butanoic acid, trimethylsilyl ester
7	6,96	0,53	76	2H-Pyran-3(4H)-one, dihydro-
8	7,12	0,16	80	3-Methyl-2-buten-1-ol, trimethylsilyl ether
9	7,22	0,35	83	2-Butenoic acid, tert-butyldimethylsilyl ester
10	7,77	1,14	90	2(5H)-Furanone
11	8,18	7,64	81	6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one
12	9,04	1,82	83	Silane, trimethyl(2-methylbutoxy)-
13	9,94	7,15	88	Silane, (2-furanylmethoxy)trimethyl-
14	10,41	1,76	83	1,4-Butanediamine, 2,3-dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethyl-, [S-(R*,R*)]-
15	10,91	0,40	77	Disilane, pentamethyl-
16	11,19	1,75	94	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
17	11,52	0,41	78	2-Ethyl(dimethyl)silyloxymethyltetrahydrofuran
18	11,78	2,03	80	Trimethylsilyl 2-acetoxyacetate
19	11,92	0,75	86	Pentanoic acid, tert-butyldimethylsilyl ester
20	12,08	0,65	86	2,3-Butanediol, O-(trimethylsilyl)-, monoacetate
21	12,51	0,36	77	Silane, [1,4-dioxane-2,3-diylbis(oxy)]bis[trimethyl-, cis-
22	12,66	0,13	89	Butanoic acid, 2-propenyl ester
23	12,94	0,29	69	cis-3-Hexen-1-ol, tert-butyldimethylsilyl ether
24	13,09	0,78	66	Silane, (3,3-dimethyl-1-cyclopropene-1,2-diyl)bis[trimethyl-
25	13,56	0,42	77	2-Methyl-4-trimethylsilyloxyoct-5-yne
26	14,39	2,72	72	2-Furancarboxylic acid, trimethylsilyl ester

27	14,64	7,63	82	2-Methyl-4-trimethylsilyloxyoct-5-yne
28	14,81	5,13	80	Silane, trimethyl[(tetrahydrofurfuryl)oxy]-
29	15,06	0,13	92	Pentanoic acid, 2-[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester
30	15,36	0,41	70	Glyoxylic acid, tert-butyldimethylsilyl ester
31	15,46	0,17	75	2(3H)-Furanone, dihydro-4,4-dimethyl-3-[(trimethylsilyl)oxy]-
32	15,69	0,45	75	Valeric acid, 5-methoxy-, trimethylsilyl ester
33	15,78	0,86	75	Silane, trimethyl[(2-methylcyclohexyl)oxy]-, cis-
34	16,41	7,08	82	Phenol, 2-[(trimethylsilyl)oxy]-
35	16,70	2,85	86	2-Hexenoic acid, trimethylsilyl ester
36	16,91	0,89	84	2-Methyl-1-phenyl-2-(trimethylsilyloxy)propan-1-one
37	17,10	0,67	79	Cyclohexene, 3-methyl-1-(trimethylsilyloxy)-
38	17,47	0,57	82	3-Ethylphenol, trimethylsilyl ether
39	17,65	1,83	76	1,5-Anhydro-d-mannitol
40	18,00	0,18	72	3-Hydroxy-2-butanone, trimethylsilyl ether
41	18,16	0,16	82	2,2,4,7-Tetramethyl-3,6,9-trioxa-2-siladecane
42	18,32	0,16	77	2-Trimethylsilyloxyoct-3-ene
43	18,51	0,32	80	Cyclohexene, 3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)-
44	18,73	1,29	67	Hydrocinnamic acid, p-(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester
45	18,91	0,67	72	Tyramine, trimethylsilyl ether
46	19,03	0,33	90	3-Trimethylsilyloxy-2-methylpyran-4-one
47	19,25	1,02	69	2-Oxovaleric acid, tert-butyldimethylsilyl ester
48	19,41	1,19	83	4-Methyl-3-heptanol, trimethylsilyl ether
49	19,52	0,45	69	2-Ketoisocaproic acid tbdms
50	19,68	5,32	97	1,2-Benzenediol bis(trimethylsilyl) ether
51	19,82	2,73	79	Furan-2-carboxylic acid, 3-methyl-, trimethylsilyl ester
52	19,99	0,49	87	Butanedioic acid, methyl-, bis(trimethylsilyl) ester
53	20,15	0,44	78	Cyclohexene, 3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)-
54	20,26	0,70	72	Silane, trimethyl-2-naphthalenyl-
55	20,44	0,30	70	Silane, dimethyl(3-fluorophenoxy)ethoxy-
56	20,55	0,20	85	Bis(2-furfuryl)disulfide
57	20,74	0,84	73	2-Oxo-octanoic acid, trimethylsilyl ester
58	21,01	0,47	84	Phenol, 2,6-dimethoxy-
59	21,23	0,29	78	2-(Methylthio)phenol, trimethylsilyl ether
60	21,47	0,11	78	6-Methyl-2-thiouracil, O-tert-butyldimethylsilyl-
61	21,57	0,90	84	Benzaldehyde, 4-[(trimethylsilyl)oxy]-
62	21,71	0,69	83	3-Methylcatechol, bis(trimethylsilyl) ether
63	21,81	0,33	82	2-Ketoisocaproic acid tbdms
64	22,00	0,16	94	4-Methylcatechol, bis(trimethylsilyl) ether
65	22,11	0,48	93	Hydroquinone bis(trimethylsilyl) ether
66	22,31	0,27	75	2-Ketoisocaproic acid, trimethylsilyl ester
67	22,45	0,20	74	3,9-Dioxa-2,10-disilaundecane, 2,2,10,10-tetramethyl-5-[(trimethylsilyl)oxy]-
68	22,65	0,14	62	3-Methylbenzenethiol, S-trimethylsilyl-
69	22,84	0,20	78	Propanethioic acid, S-(2-furanylmethyl) ester
70	23,08	0,35	82	Succinylacetone tritms pk2
71	23,23	0,39	77	2-(Methylthio)phenol, trimethylsilyl ether
72	23,67	0,68	90	Methylhydroquinone, bis(trimethylsilyl) ether
73	23,85	0,12	72	2,2,4,7,10,10-Hexamethyl-3,6,9-trioxa-2-silaundecane
74	24,20	1,00	74	4-Hydroxythiophenol, S-trimethylsilyl-, trimethylsilyl ether
75	24,65	0,14	72	2,2-Methylbutyl trimethylsilylmethylmalonate
76	24,81	0,12	63	3,9-Dioxa-2,10-disilaundecane, 2,2,10,10-tetramethyl-5-[(trimethylsilyl)oxy]-
77	25,90	0,54	66	3-Acetoxybutyric acid, trimethylsilyl ester
78	26,45	0,24	72	3-Acetoxybutyric acid, trimethylsilyl ester
79	27,52	0,10	57	2,4-Hexadienedioic acid, bis(trimethylsilyl) ester, (E,E)-
80	29,62	0,13	73	Benzeneacetic acid, 4-[(trimethylsilyl)oxy]-, methyl ester

* tempo de retenção em minutos

** percentual de similaridade segundo biblioteca NIST 11

FIGURA B1: CROMATOGRAMAS (GC-MS) DA FRAÇÃO ELUIDA COM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA NA TEMPERATURA DE 269,36 °C

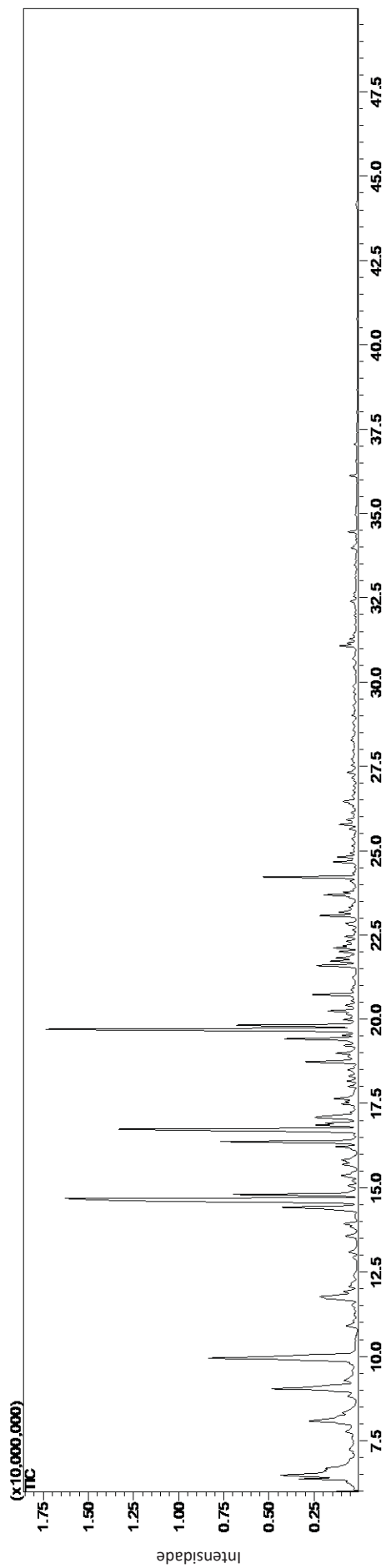


FIGURA B2: CROMATOGRAMAS (GC-MS) DA FRAÇÃO ELUIDA COM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA NA TEMPERATURA DE 363,2 °C

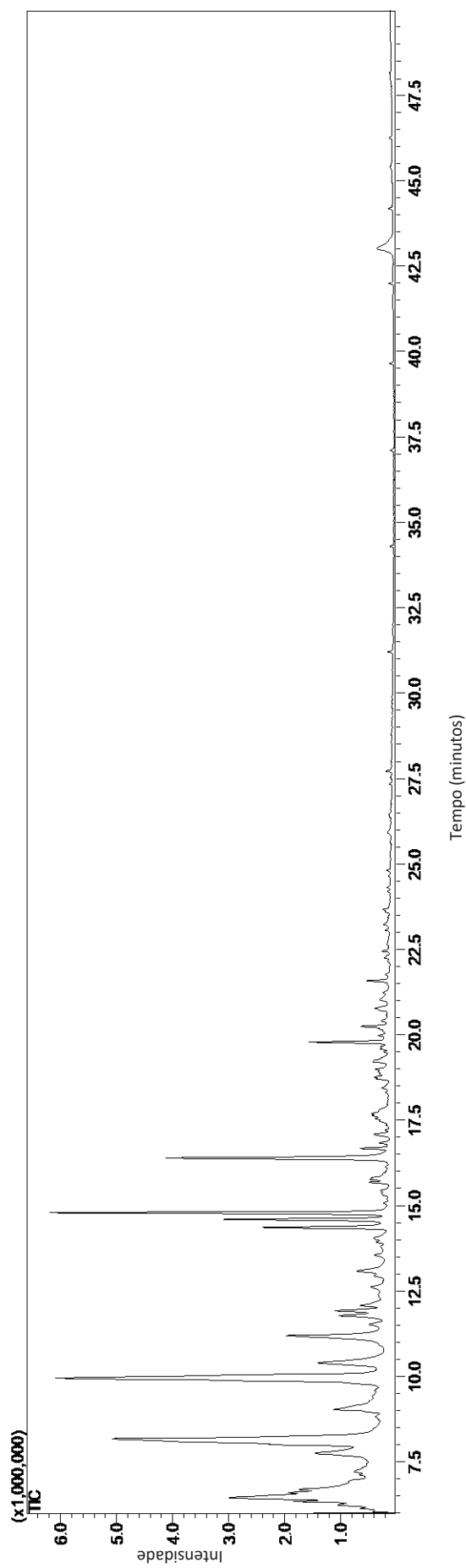


FIGURA B3: CROMATOGRAMAS (GC-MS) DA FRAÇÃO ELUIDA COM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO EM FASE SOLIDA NA TEMPERATURA DE 455,4 °C

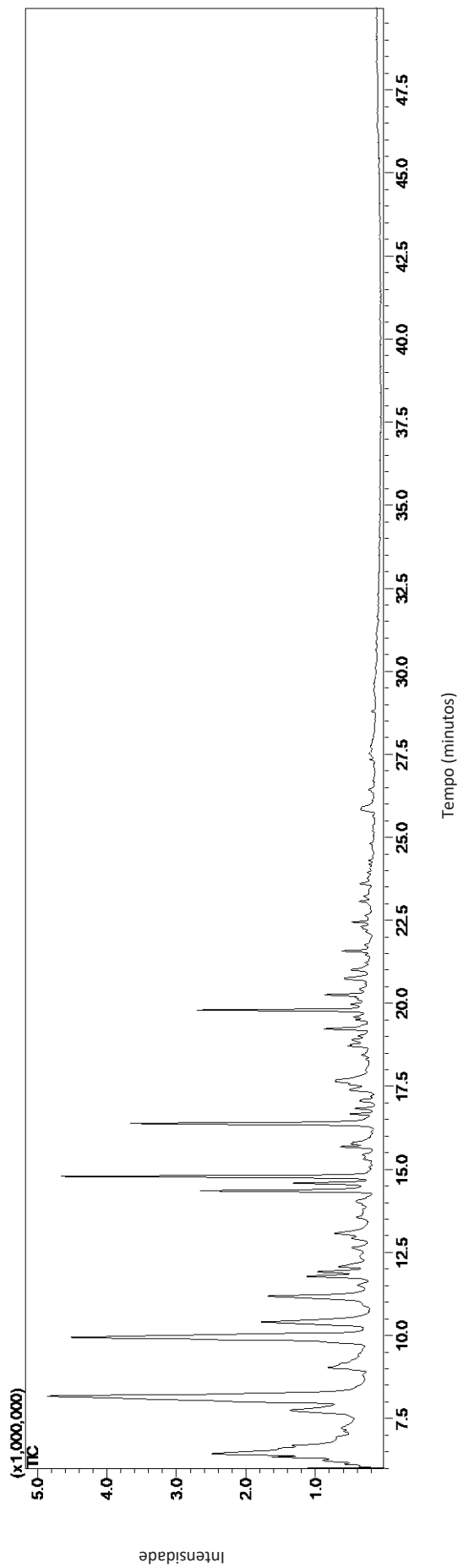


FIGURA B4: CROMATOGRAMAS (GC-MS) DA FRAÇÃO ELUIDA COM DICLOROMETANO PELA EXTRAÇÃO EM FASE SOLIDA NA TEMPERATURA DE 551,6 °C

