

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS E
TECNOLOGIAS

CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE CAPIM-ELEFANTE EM
REATOR ROTATIVO

Daniela De Conto

Dr. Marcelo Godinho (Orientador)
Dr^a. Camila Baldasso (Coorientadora)

Caxias do Sul, 2016.

Daniela De Conto

**CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE CAPIM-ELEFANTE EM
REATOR ROTATIVO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos. Orientador Prof. Dr. Marcelo Godinho e coorientadora Prof^a. Dr^a. Camila Baldasso.

Caxias do Sul, 2016.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

D296c De Conto, Daniela, 1988-
Conversão termoquímica de capim-elefante em reator rotativo /
Daniela De Conto. – 2016.
77 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2016.

Orientação: Prof. Dr. Marcelo Godinho ; Coorientação: Profa. Dra.
Camila Baldasso.

1. Capim-elefante – Biotecnologia. 2. Pirólise. 3. Hidrogênio. 4.
Reatores químicos. I. Título.

CDU 2. ed.: 633.2:57.08

Índice para o catálogo sistemático:

1. Capim-elefante – Biotecnologia	633.2:57.08
2. Pirólise	66.092-977
3. Hidrogênio	546.11
4. Reatores químicos	621.318.43:54

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Ana Guimarães Pereira – CRB 10/1460

AGRADECIMENTO

“CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE CAPIM ELEFANTE EM REATOR ROTATIVO.”

Daniela De Conto

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 28 de abril de 2016.

Banca Examinadora:

Dr. Marcelo Godinho (Orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Dra. Camila Baldasso (Coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Carlos Roberto Altafini
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Gabriel Fernandes Pauletti
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Néstor Tancredi
Universidad de la República

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à FAPERGS - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul por ter financiado e possibilitado esta pesquisa.

À Universidade de Caxias do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias – PGEPROTEC.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Godinho, pelas inúmeras horas de dedicação, pela confiança depositada, pela paciência em todos os momentos que necessitei de seu auxílio.

A minha coorientadora, Prof^a. Dr^a. Camila Baldasso, pela confiança depositada, pelas contribuições e principalmente pela tranquilidade e sabedoria com que conduziu este trabalho. Serei eternamente grata por tudo o que aprendemos e evoluímos neste tempo de trabalho.

Ao Laboratório de Energia e Bioprocessos (Lebio) da Universidade de Caxias do Sul e às pessoas que convivi durante o período de ensaios, pela amizade e pelo aprendizado constante.

Aos colegas do programa de mestrado PGEPROTEC que convivi nesse período de dois anos, pelo companheirismo, pela amizade e pelo aprendizado constante.

Aos membros da banca, por terem aceito o convite e por contribuírem com a finalização deste trabalho.

Para finalizar, agradeço a todas as pessoas que, de alguma forma, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho durante esses dois anos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	7
RESUMO	8
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 BIOMASSA	13
3.1.1 Capim-Elefante (<i>Pennisetum purpureum</i> Schum).....	16
3.2 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS	19
3.2.1 Pirólise	19
3.2.1.1 Pirólise de Biomassas	20
3.2.1.2 Pirólise Catalítica de Biomassa	23
3.2.1.3 Pirólise de Biomassa em Reator Rotativo	24
3.3 COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPONENTES DA BIOMASSA.....	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 MATERIAL	30
4.1.1 Preparação das amostras de Capim-Elefante.....	30
4.2 MÉTODOS.....	31
4.2.1 Distribuição granulométrica	32
4.2.2 Determinação dos percentuais de celulose, hemicelulose, extrativos e lignina	32
4.2.3 Análise imediata	32
4.2.4 Análise elementar	33
4.2.5 Poder calorífico superior	33

4.2.6	Análise de metais e minerais	33
4.2.7	Análise termogravimétrica	33
4.2.8	Ensaio de pirólise em reator rotativo	34
4.2.9	Análise cromatográfica dos gases.....	37
4.2.10	Determinação da fração de óleo	38
4.2.11	Análise de pH e condutividade elétrica	38
4.2.12	Isoterma de adsorção pelo método de Brunauer, Emmet e Teller.....	39
4.2.13	Análise estatística	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA	40
5.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	41
5.3	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA (CAPIM-ELEFANTE)	42
5.4	RENDIMENTOS DOS ENSAIOS DE PIRÓLISE.....	45
5.5	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA ROTAÇÃO SOBRE OS PRODUTOS .	46
5.5.1	Biochar	46
5.5.2	Gases não condensáveis	50
6	CONCLUSÕES	64
7	SUGESTÕES	66
	REFERÊNCIAS	67
	Apêndice A.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo esquemático da associação dos componentes da parede celular: a) vista de um corte transversal; b) vista de um corte tangencial, L-P indica ligações lignina-polioses (FENGEL; WEGENER, 1989).	14
Figura 2. Estrutura da parede celular vegetal (adaptado de CANILHA et al., 2010).....	16
Figura 3. Potencial do capim elefante para a produção de energia elétrica quando comparado com o potencial da cana de açúcar e do eucalipto (adaptado de SALGADO, 2010).....	18
Figura 4. Reator rotativo típico (adaptado de ZATEC, 2009).....	24
Figura 5. Tipos de movimento transversal do leito (adaptado de FONTES, 2011).	25
Figura 6. Esquema do processo de degradação térmica de uma partícula sólida de biomassa em atmosfera inerte (adaptado de NEVES et al., 2011).....	27
Figura 7. Capim-elefante in natura.	30
Figura 8. Fluxograma do processo de preparação das amostras.	31
Figura 9. Fluxograma geral dos métodos.	31
Figura 10. Fluxograma do reator pirolítico utilizado nos ensaios de pirólise.	34
Figura 11. Reator pirolítico utilizado nos ensaios de pirólise.	35
Figura 12. Coletor utilizado para o armazenamento do gás.	36
Figura 13. Desenho esquemático de um borbulhador (adaptado de Perondi, 2013).	38
Figura 14. Distribuição granulométrica da biomassa.	40
Figura 15. Análise termogravimétrica (TGA/DTG) do capim-elefante.	41
Figura 16. Produção de gases não condensáveis para os ensaios conduzidos à temperatura final de 700 °C (Região não isoterma 0 min., região isoterma 15 e 30 min).	51
Figura 17. Concentração molar de hidrogênio.	54
Figura 18. Concentração molar de monóxido de carbono.....	56
Figura 19. Concentração molar de metano.....	57
Figura 20. Concentração molar de dióxido de carbono.....	58
Figura 21. Razão molar de H ₂ /CO (mol.mol ⁻¹).	59
Figura 22. Concentração total de gás de síntese (H ₂ +CO% vol.).....	59
Figura 23. Rendimento de hidrogênio	61
Figura 24. Rendimento de monóxido de carbono.	61
Figura 25. Poder calorífico dos gases não condensáveis.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparativo entre os processos termoquímicos.	19
Tabela 2. Principais tipos de pirólise e seus parâmetros operacionais.	20
Tabela 3. Rendimentos dos experimentos de pirólise do <i>Arundo donax L.</i>	21
Tabela 4. Rendimento de gás dos três componentes básicos da biomassa.	22
Tabela 5. Parâmetros utilizados nos ensaios de pirólise.	36
Tabela 6. Métodos cromatográficos utilizados para a detecção/quantificação dos gases.	37
Tabela 7. Caracterização da amostra de capim elefante.	43
Tabela 8. Rendimento dos produtos (<i>char</i> , óleo, gás) da pirólise de capim-elefante.	45
Tabela 9. Caracterização do biochar.	47
Tabela 10. Características de textura das amostras de biochar.	50
Tabela 11. Comparação múltipla de médias para o gás hidrogênio a 500, 600 e 700 °C	52
Tabela 12. Comparação múltipla de médias para o gás CO a 500, 600 e 700 °C.	53
Tabela 13. Comparação múltipla de médias para o gás metano a 500, 600 e 700 °C.	53
Tabela 14. Comparação múltipla de médias para o gás CO ₂ a 500, 600 e 700 °C.	54

RESUMO

Nos últimos anos, a energia renovável tem recebido maior importância devido ao aumento das emissões antropogênicas de gases de efeito estufa para a atmosfera. A biomassa é um recurso renovável promissor para a produção de energia. A pirólise é uma das mais promissoras tecnologias de conversão térmica, gerando produtos de valor agregado, destacando-se de outras fontes de energias renováveis. No presente trabalho, foi abordada a conversão térmica (pirólise) do capim-elefante (*Pennisetum purpureum* S.) em um reator rotativo a fim de determinar as melhores condições operacionais (temperatura e rotação) para a produção de hidrogênio. O capim-elefante foi submetido a vários ensaios de caracterização, através da análise elementar (CHNS) e imediata, análise química (lignina, celulose, hemicelulose e extrativos) poder calorífico superior, análise granulométrica, análise de metais e não metais e análise termogravimétrica. Os ensaios de pirólise foram conduzidos até a temperatura final de 700 °C, com aplicação de 30 minutos de isoterma, taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera inerte com uma vazão de N₂ de 1 L/min. O gás combustível produzido no processo de pirólise foi coletado a 500, 600 e 700 °C. Os ensaios foram conduzidos com o reator operando sem rotação, bem como com velocidades de rotação de 2 e 4 rpm. Resultados da análise química e de metais e não metais mostram que o capim-elefante possui maior concentração de lignina em relação a outras gramíneas perenes (*Switch grass/Miscanthus*), bem como uma elevada concentração de potássio (K) em sua composição. O incremento da velocidade de rotação reduziu o rendimento de gás combustível de 34,6% (0 rpm) para 19,2% (4 rpm), e aumentou o rendimento de bio-óleo 37,2% (0 rpm) para 53,0% (4 rpm). O rendimento de biochar não foi influenciado significativamente pela velocidade de rotação (aproximadamente 27% em todas as condições). A presença de elevadas quantidades de potássio (K) e nitrogênio (N) no biochar, habilitam o seu uso como fonte de nutrientes para o solo, bem como o seu caráter básico (elevado pH) indicam seu uso para ajuste de pH de solos ácidos. A maior concentração de hidrogênio (65% v/v) foi observada nos experimentos sem rotação do reator na temperatura de 700 °C. O poder calorífico máximo (15,128 MJ.Nm⁻³) foi observado à temperatura de 600 °C para todas as velocidades de rotação investigadas.

Palavras-chave: capim-elefante, pirólise, hidrogênio e reator rotativo.

ABSTRACT

In recent years, renewable energy has received increased importance due to increased anthropogenic emissions of greenhouse gases to the atmosphere. Biomass is a promising renewable resource for the production of energy. Pyrolysis is one of the most promising thermal conversion technologies, creating value-added products, especially from other sources of renewable energy. In the present study addressed the thermal conversion (pyrolysis) of elephant grass (*Pennisetum purpureum S.*) in a rotating reactor in order to determine the best operating conditions (temperature and speed) for the production of hydrogen. The elephant grass was subjected to various characterization tests by elemental analysis (CHNS) and immediate, analysis chemical (lignin, cellulose, hemicellulose and extractives) higher heating value, particle size analysis, metal analysis and non-metals and thermal gravimetric analysis. The pyrolysis tests were conducted to a final temperature of 700 °C with application of 30 minute isothermal, heating rate 10 ° C/min, N₂ inert atmosphere with a flow rate of 1 L/min. The fuel gas produced in the pyrolysis process was collected at 500, 600 and 700 ° C. The tests were conducted with the reactor operating without rotation, and rotation speeds of 2 and 4 rpm. Results of chemical analysis and metals and nonmetals, show that the elephant grass has a higher concentration of lignin in relation to other perennial grasses (Switch grass/Miscanthus) as well as a high concentration of potassium (K) in its composition. The increase of the rotational speed reduced fuel gas yield from 34.6% (0 rpm) to 19.2% (4 rpm), and increased the yield of bio-oil 37.2% (0 rpm) to 53,0% (4 rpm). The yield of biochar was not significantly influenced by the rotational speed (approximately 27% in all conditions). The presence of high amounts of potassium (K) and nitrogen (N) biochar enable its use as a source of nutrients for the soil, as well as their basic character (high pH) indicate their use to adjust the pH of acidic soils. The highest concentration of hydrogen (65% v/v) was observed in experiments without rotation of the reactor at a temperature of 700 °C. The maximum calorific value (15.128 MJ.Nm⁻³) was observed at a temperature of 600 °C for all investigated speed.

Keywords: elephant grass, pyrolysis, hydrogen and rotary reactor.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a energia renovável tem recebido maior importância devido ao aumento das emissões antropogênicas de gases de efeito estufa para a atmosfera. A biomassa é um recurso renovável promissor para a produção de energia (CHUTIA, KATAKI, BHASKAR, 2013).

A biomassa é uma das fontes mais antigas para a obtenção de energia. Se a biomassa for processada de forma eficiente (quimicamente ou biologicamente) para a geração de energia, irá liberar apenas o CO₂ que foi removido da atmosfera pela fotossíntese. Com a crescente conscientização sobre a crise de energia primária (combustível fóssil) e a deterioração do meio ambiente, a geração de energia, a partir da biomassa, vem atraindo a atenção para melhorar o atual padrão de oferta/consumo de energia (GIUDICIANNIA et al., 2011; LOU, WU, LY, 2015; ZHANG, XU, 2010).

A geração de energia elétrica no Brasil, no ano de 2014, atingiu 590,5 TWh, resultado 3,4% superior ao de 2013 (BEN, 2015). Importações líquidas de 33,8 TWh, somadas à geração nacional, asseguraram uma oferta interna de energia elétrica de 624,3 TWh, montante 2,1% superior a 2013. O consumo final de energia elétrica foi de 531,1 TWh, ou seja, um acréscimo de 2,9% em comparação ao de 2013. O Brasil dispõe de uma matriz elétrica de origem predominantemente renovável com destaque para a geração hidráulica que responde por 65,2% da oferta interna. As fontes renováveis representam 74,6% da oferta interna de eletricidade no Brasil. Na oferta interna de energia elétrica por fonte no ano de 2014, a participação da biomassa foi 7,3%, uma diminuição em relação ao ano de 2013, em que a sua participação foi de 7,6%.

Segundo Hlavsová et al. (2014), em 2050 as culturas energéticas (*energy crops*) terão o potencial para fornecer cerca de 200-400 EJ/ano a um preço competitivo, e até 161 EJ/ano serão providos de áreas de cultivo excedente e áreas de pastagem.

O capim-elefante (*Pennisetum purpureum*) é uma gramínea perene nativa da África, que apresenta elevado potencial para uso como fonte alternativa de energia por apresentar crescimento rápido, resistência a doenças, adaptabilidade, gerenciamento mínimo e propagação fácil (AROEIRA et al., 1999).

A conversão termoquímica (pirólise) pode ocorrer a temperaturas moderadas e na ausência de oxigênio. No processo de pirólise de uma biomassa, há a formação de três frações (sólido carbonoso/óleo/gás combustível), sendo que o gás combustível produzido é

constituído basicamente de gases não condensáveis ($H_2/CO/CH_4/CO_2$) e gases de maior massa molar (C_xH_y).

Estudos vêm sendo conduzidos sobre a conversão termoquímica (pirólise) de gramíneas perenes (JUCHELKOVÁ et al., 2015; GREENHALF et al., 2013; SAIKIA et al., 2015; HLAVSOVÁ et al., 2014; MENG et al., 2015; YANG et al., 2007). Poucos estudos sobre a pirólise de capim-elefante são relatados na literatura (LEE et al., 2010; MOHAMMED et al., 2015; STREZOV, EVANS, HAYMAN, 2008). Além disso, vem-se observando estudos na literatura referentes à pirolise catalítica de biomassa (WAHEED, WU, WILLIAMS, 2015a,b; NAKANISHI et al., 2014; KUMAGAI et al., 2015; LIU et al., 2014). A pirólise de capim-elefante em reator rotativo não é reportada na literatura.

Embora o hidrogênio não exista naturalmente na sua forma elementar na terra, o hidrogênio pode ser considerado uma fonte de energia renovável, versátil e sustentável. O hidrogênio é um combustível limpo que pode ser utilizado tanto em células de combustível, quanto em turbinas para a geração de eletricidade, ou ainda como um combustível para o transporte, sendo diretamente queimado no motor de combustão interna (JAHIRUL et al., 2012). Atualmente, 96% do hidrogênio produzido no mundo se faz através da reforma catalítica do gás natural, ou seja, a partir de um combustível fóssil (*World Nuclear Association*, 2015). Para estabelecer a sustentabilidade da produção de hidrogênio, fontes alternativas (biomassa renovável) estão sendo investigadas (WAHEED, WU E WILLIAMS, 2015a,b).

Dentro desse contexto, o presente trabalho aborda uma avaliação do processo de pirólise de capim elefante para obtenção de um gás combustível rico em hidrogênio em um reator rotativo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade operacional do processo de conversão termoquímica (pirólise) do capim-elefante em reator rotativo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- a) caracterizar a biomassa (capim-elefante);
- b) caracterizar os produtos do processo da pirólise (*char* e gás combustível) do capim-elefante em um reator rotativo;
- c) determinar o rendimento do processo de pirólise do capim-elefante em um reator rotativo;
- d) avaliar o efeito da temperatura e da velocidade de rotação (reator rotativo) sobre a produção de hidrogênio no processo de pirólise do capim-elefante.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMASSA

A bioenergia é a energia obtida através da conversão de biomassa, sendo esta uma forma de energia renovável (RUANE, SONNINO, AGOSTINI, 2010). Pode-se denominar como biomassa toda a matéria orgânica não fossilizada e biodegradável proveniente de plantas, animais e microrganismos. Dessa forma, considera-se a biomassa como uma fonte de energia renovável, utilizada para atender uma variedade de necessidades energéticas, incluindo a geração de eletricidade, aquecimento de casas, abastecimento de veículos e fornecimento de calor para processos industriais (CARNEIRO e FERREIRA, 2012).

De forma geral, no processo de fotossíntese da biomassa, a clorofila presente nas plantas capta a energia solar convertendo-a em energia química, processando a água, o dióxido de carbono (CO₂) e os minerais em oxigênio (O₂) e compostos orgânicos (SILVA, 2013).

A produção de biomassa, para fins energéticos em terras agrícolas, é uma forma importante de geração de energia renovável. As culturas energéticas (*energy crops*) estão associadas a plantas que podem crescer com uma alta produtividade, associada a uma menor manutenção e investimento com menor tempo entre plantio e colheita. Dentre as culturas energéticas, destacam-se as gramíneas perenes (*Miscanthus/Salix/Switch grass/Elephant grass*) que podem contribuir substancialmente para a redução dos problemas globais de mudanças climáticas e de segurança energética (WEIH, 2016).

A biomassa pode ser convertida em energia a partir de diferentes processos. A escolha do processo para a conversão depende do tipo de biomassa, da sua composição química, das suas propriedades e da quantidade de matéria prima (biomassa) disponível (BRAND, 2010; BASU, 2010).

A composição elementar e imediata afeta a seleção de conversão térmica dos processos e os seus produtos (MCKENDRY, 2002). A biomassa apresenta elevado teor de matéria volátil (80%) em relação aos combustíveis fósseis (20%). Dessa forma, a biomassa pode ser facilmente convertida por meio de processos de termoquímicos para a produção de combustíveis de maior valor agregado, como o hidrogênio (ZHANG et al., 2010).

A composição química da biomassa varia em função de diversos fatores: localização geográfica, clima, tipo de solo e parte da planta (raízes, caule, galhos) (NOGUEIRA E LORA, 2003).

A biomassa lignocelulósica é considerada um composto de fibra celulósica, constituída em sua maioria por substâncias macromoleculares que se mantêm unidas por uma matriz constituída de polissacarídeos, sendo formada basicamente de celulose, hemicelulose e lignina, e por substâncias de baixo peso molar, como os extrativos orgânicos e os minerais inorgânicos (SANTOS et al., 2012).

A Figura 1 mostra um desenho esquemático da celulose, da lignina (L) e das polioses (P), também conhecidas como hemiceluloses.

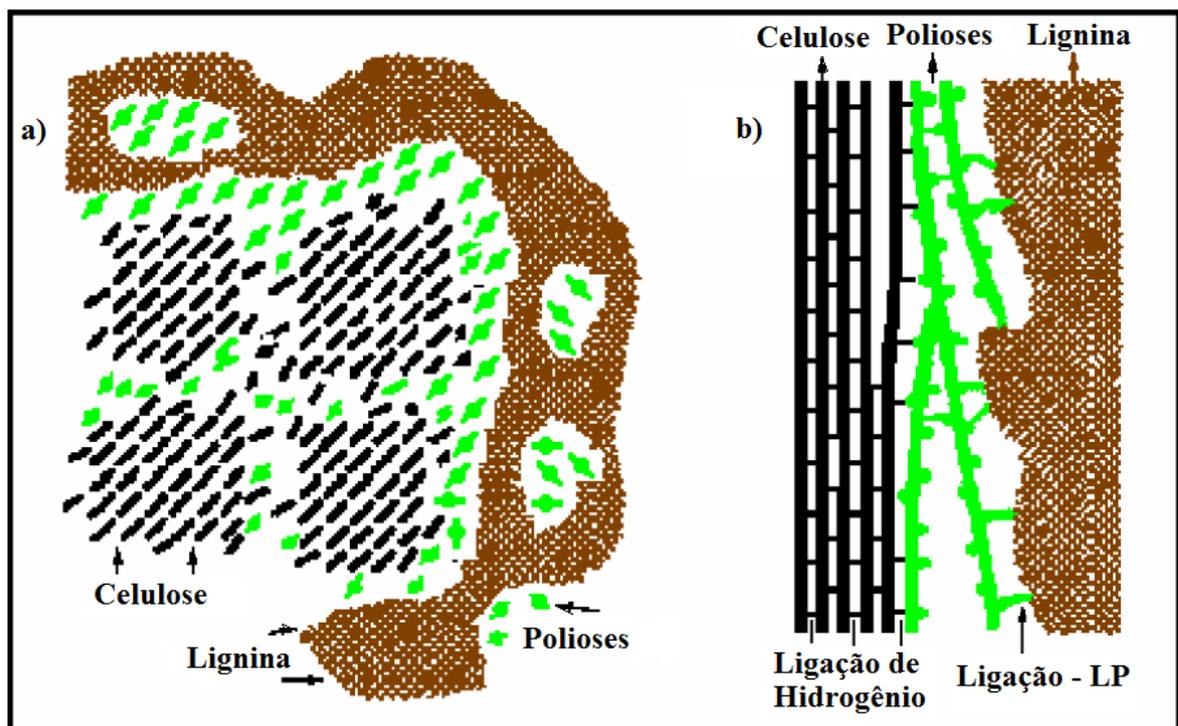


Figura 1. Modelo esquemático da associação dos componentes da parede celular: a) vista de um corte transversal; b) vista de um corte tangencial, L-P indica ligações lignina-polioses (FENGEL; WEGENER, 1989).

A biomassa é constituída basicamente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, sendo que o enxofre pode estar presente em pequenas quantidades (YAMAN, 2004). As biomassas também possuem compostos inorgânicos (Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na, Mg) em sua composição (ROCHA et al., 2009). A concentração na cinza desses compostos inorgânicos pode variar desde menos de 1% em madeiras macias até 15% em biomassa herbácea e resíduos agroindustriais (YAMAN, 2004).

Os extrativos orgânicos, que podem ser extraídos usando solventes polares ou apolares, funcionam como intermediários no metabolismo de reserva de energia, defesa microbiana e contra o ataque de insetos (MOHAN, PITTMAN, STEELE, 2006).

A celulose e a lignina são de particular importância, uma vez que estão associadas à produção de hidrogênio em processos de conversão termoquímica (pirólise). Culturas perenes (gramíneas) possuem uma menor quantidade de lignina em sua composição, em relação ao conteúdo de celulose e hemicelulose (MCKENDRY, 2002; JENKINS et al., 1998).

A lignina é a maior responsável pela formação de hidrogênio (H_2) e metano (CH_4), enquanto a celulose é fundamental para a formação do monóxido de carbono (CO), bem como a hemicelulose tem papel importante na formação do dióxido de carbono (CO_2) (QU et al., 2011; BARNETO et al., 2009).

Segundo Yang et al. (2007), a lignina produz quatro vezes mais H_2 do que a celulose e três vezes mais que a hemicelulose.

A celulose isolada é composta por monômeros de glicose ($C_6H_{12}O_6$), que é um polissacarídeo de alta massa molar. As moléculas de celulose apresentam grande tendência de formarem pontes de hidrogênio devido a sua estrutura linear (SJÖSTRÖM, 1993).

As hemiceluloses são polissacarídeos como a celulose, mas são constituídas de vários tipos de unidades de açúcar de baixa massa molecular. Os açúcares mais comuns na composição da classe de hemiceluloses são os seguintes: β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glucose, ácido β -D-galactourônico, ácido β -D-glucourônico, ácido α -D-4-o-metilglucourônico (JUNGES et al., 2015).

A lignina é um polímero amorfo, aromático, altamente complexo, constituído de unidades de fenil-propano. Os extrativos são constituídos principalmente de ácidos resinosos, gorduras, terpenos e fenóis, e são responsáveis pelo odor, cor e durabilidade natural da biomassa (ROWELL et al., 2005).

A celulose natural nunca se apresenta de forma isolada na natureza, estando sempre associada à lignina, às hemiceluloses e em alguns substratos (pectinas) (REGULY, 1996), formando a microfibrila celulósica, que por sua vez, constitui a parede celular vegetal (Figura 2).

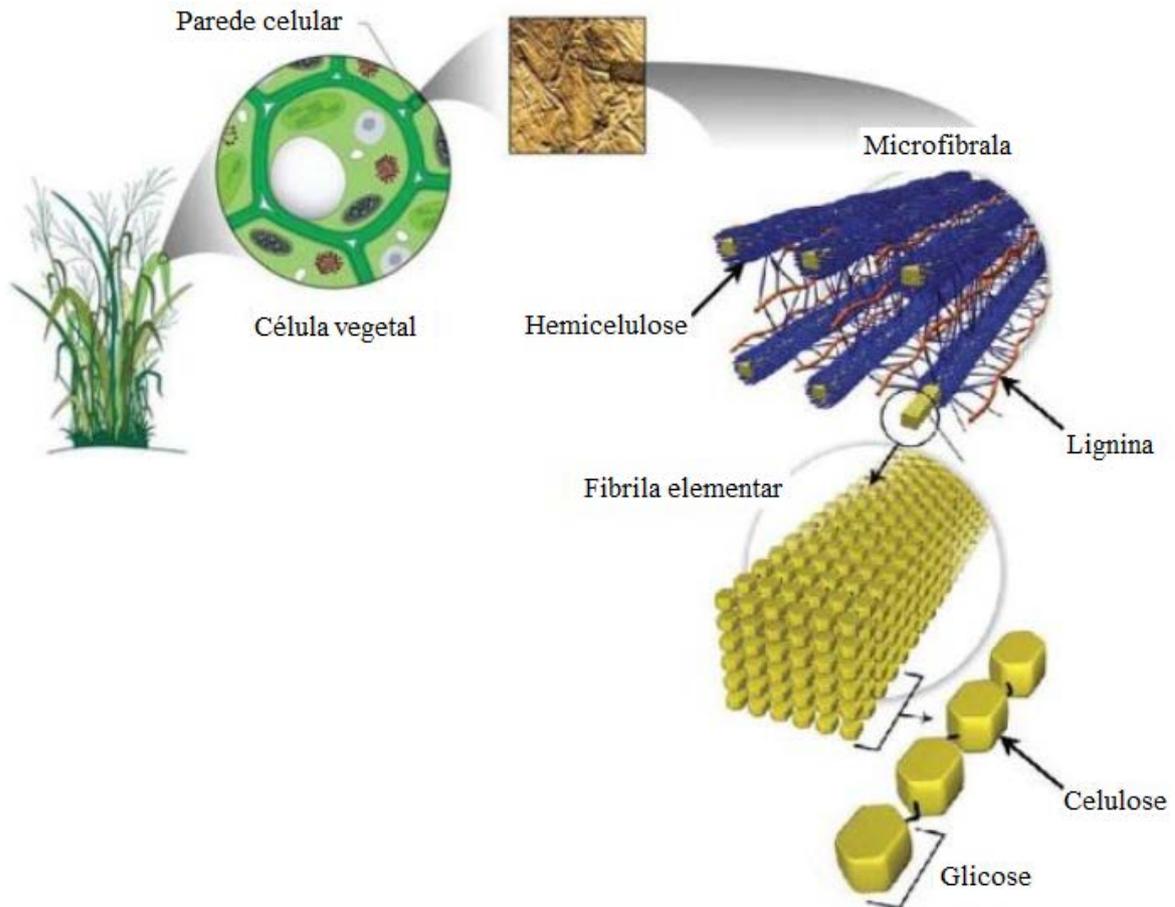


Figura 2. Estrutura da parede celular vegetal (adaptado de CANILHA et al., 2010).

O teor de lignina interfere na capacidade de produção de energia, pois essa substância possui características que lhe conferem maior resistência à degradação térmica, ou seja, produz mais energia quando o processo de combustão se dá por completo (VITAL, CARNEIRO, PEREIRA, 2013).

3.1.1 Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum)

O capim-elefante (*Pennisetum Purpureum Schum*), também conhecido por *Napier grass*, é uma gramínea perene com elevado potencial para a produção de energia. Possui teor de umidade entre 70 e 80%, podendo variar dependendo da época de colheita (período chuvoso ou não), ou ainda da idade da planta. O capim-elefante tem um crescimento rápido, pode ser colhido até quatro vezes por ano, tendo significativo potencial como fonte de energia renovável (BODDEY et al., 2001 STREZOV, EVANS, HAYMAN, 2008).

É uma espécie nativa do continente africano que foi introduzida no Brasil no início do século XX pelo Coronel Napier. É uma gramínea tropical, perene, com elevado potencial de

produção e capacidade de adaptar-se às condições climáticas (CRUZ et al., 2010; DAHER, et al., 2000; FREITAS et al., 2004; MEINERZ, et al., 2011; VITOR et al., 2009).

O capim-elefante é uma espécie de alta eficiência fotossintética (metabolismo C₄), ou seja, com maior eficiência no aproveitamento da luz, e altamente eficiente na fixação do CO₂ atmosférico (MORAIS, 2008; QUESADA, 2005; XIE et al., 2011). As gramíneas forrageiras melhoram o uso da água e do solo, sendo resistentes ao frio, à seca e são de alta produção de biomassa vegetal. O ganho primário da utilização do capim-elefante como fonte de energia alternativa é a própria potencialidade de acumulação de biomassa que essas espécies apresentam (MORAIS, 2008).

O capim-elefante é uma espécie cespitosa, atingindo de 3 a 5 metros de altura, com colmos eretos, dispostos em touceiras abertas ou não. Os colmos podem chegar a 3 cm de espessura na base. As folhas possuem lâminas de 30 a 90 cm de comprimento e possuem até 2,5 cm de largura (INSTITUTO HORUS, 2005; QUESADA, 2005; MORAIS, 2008).

Por ser uma espécie lignocelulósica, o capim-elefante é constituído principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. A proporção desses componentes numa fibra depende do tempo de cultivo e da origem da fibra, bem como das condições de extração utilizadas para a obtenção das fibras (BALAT e BALAT, 2009; REDDY e YANG, 2005).

O capim-elefante é composto de aproximadamente 65% de fibras e 35% de material não fibroso, semelhante à estrutura morfológica do bagaço de cana-de-açúcar (AZEVEDO, 2003; MORAIS, 2008), sendo que plantas que apresentam elevado teor de fibras (acima de 30%) podem ser adaptadas para produção de energia (MORAIS et al., 2009).

Com o aumento do intervalo de corte, há uma redução da quantidade de folhas e um aumento dos colmos, enquanto o conteúdo de fibra é frequentemente maior nos colmos que nas folhas, assim como os conteúdos de lignina e celulose (QUEIROZ et al., 2000; VILELA, 2009).

Segundo Flores (2009), quando o corte é realizado 180 dias após o plantio, encontram-se altos teores de fibra (acima de 50%), e o poder calorífico observado para o capim-elefante foi de 4.100 kcal.kg⁻¹. Tais resultados concordam com os citados por Rocha et al. (2009), aos quais o poder calorífico variou entre 4.100 e 4.500 kcal.kg⁻¹ (QUIRINO et al., 2005).

O capim-elefante usado na produção de energia por combustão deve possuir pequenas concentrações de sais minerais, pois a presença desses componentes gera cinzas que podem fundir e danificar os fornos (ROCHA et al., 2009). Segundo Flores (2009), tal característica pode tornar inviável seu uso com fins energéticos, dependendo da tecnologia empregada para a geração de energia.

O capim-elefante plantado no Brasil apresenta produtividade que varia entre 30 e 82 toneladas de massa seca/hectare/ano, com possibilidade de dois cortes anuais, de forma que vem sendo visto como opção para os programas de agroenergia baseados no uso de biomassa vegetal (MAZARELLA, 2013). A produção de matéria seca de capim-elefante varia de acordo com vários fatores, como o genótipo, a disponibilidade de nutrientes, a época de cultivo e o tipo de solo, podendo atingir no período de seis meses de idade mais de 40 toneladas por hectare de matéria seca (MORAIS et al., 2009; ZANETTI, 2010; FLORES et al., 2012).

Na Figura 3, há um comparativo do potencial do capim-elefante para a produção de energia elétrica comparado ao potencial da cana-de-açúcar e do eucalipto.

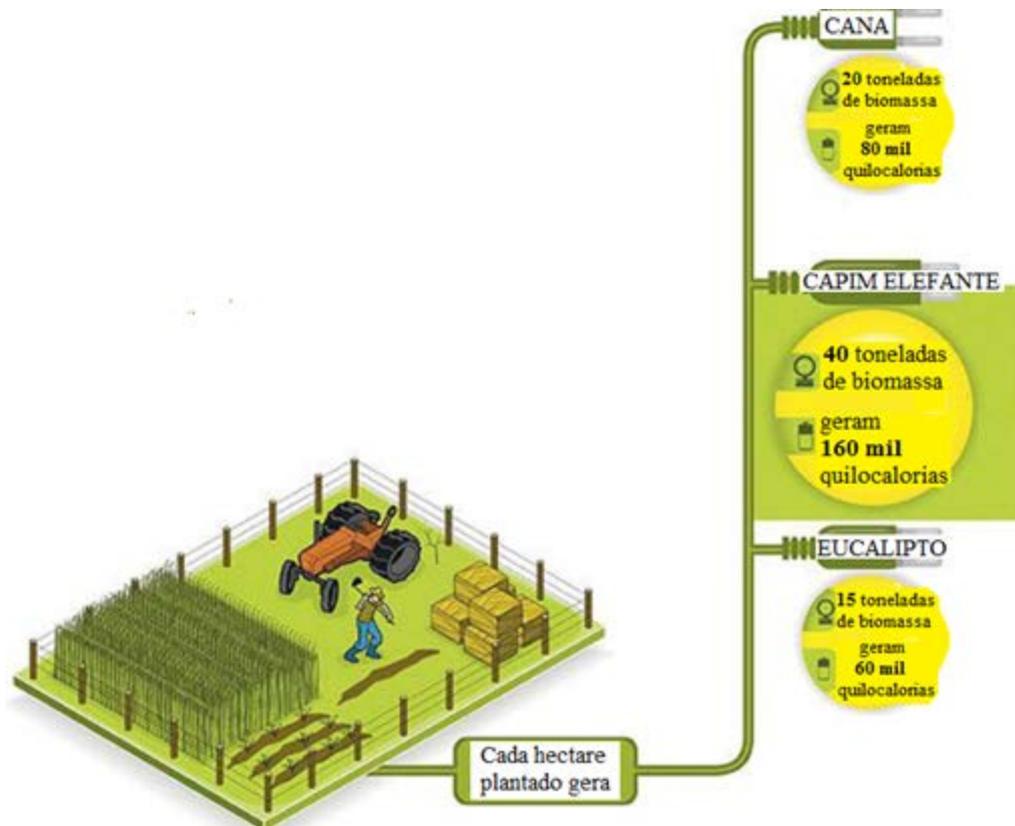


Figura 3. Potencial do capim-elefante para a produção de energia elétrica quando comparado ao potencial da cana-de-açúcar e do eucalipto (adaptado de SALGADO, 2010).

Fontoura et al. (2015) avaliaram a viabilidade econômica de instalação e operação de uma biorrefinaria baseada no capim-elefante. A análise foi realizada através da adoção de um modelo de comercialização híbrido, em que parte da capacidade instalada de geração de energia seria vendida através de um contrato de fornecimento fixo de longo prazo (20 anos), e os demais produtos (char/etanol/eletricidade) seriam negociados no mercado de curto prazo.

Os resultados mostraram que todos os valores de opção são positivos, variando entre 90 e 101 milhões de dólares.

3.2 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

Segundo Demirbas (2009), os processos termoquímicos podem ser classificados da seguinte forma: pirólise, combustão, liquefação e gaseificação. A Tabela 1 apresenta um comparativo entre os processos, evidenciando os parâmetros de pressão, temperatura e a presença ou não de catalisador.

Tabela 1. Comparativo entre os processos termoquímicos.

Processo	Temperatura [K]	Pressão [MPa]	Catalisador
Liquefação	523-603	5-20	Essencial
Pirólise	653-803	0,1-0,5	Não requer
Gaseificação	773-1573	>0,1	Não requer
Combustão	973-1673	>0,1	Não requer

Fonte: adaptado de Demirbas, (2009).

O processo de produção de combustíveis líquidos por meio da conversão de materiais orgânicos é conhecido como liquefação. A liquefação é conduzida a temperaturas entre 523 e 603 K, a altas pressões e na presença de um catalisador. Em geral, o processo de pirólise é conduzido a temperaturas entre 653 e 803 K. No referido processo, ocorre a decomposição química do material orgânico através do calor e da ausência total ou parcial de oxigênio, sendo produzidos vapores condensáveis (óleo) e não condensáveis, além de uma fração sólida (*char*). Na gaseificação, a matéria orgânica é submetida a temperaturas mais elevadas (entre 773 a 1573 K) em condição deficiente de oxigênio. A combustão ocorre a temperaturas entre 973 e 1673 K, na presença de excesso de oxigênio, convertendo a energia química em calor.

3.2.1 Pirólise

Dentre os processos termoquímicos, a pirólise é atrativa para a conversão da biomassa, uma vez que é um processo com elevada flexibilidade que permite um controle relativamente fácil dos rendimentos dos produtos (GIUDICIANNI, 2011).

A pirólise é caracterizada pela degradação térmica de um combustível sólido em atmosfera inerte (ALMEIDA et al., 2010; GIL et al., 2012). Por se tratar de um processo termoquímico, a temperatura e a taxa de aquecimento tem efeito direto sobre a perda de massa

(ONAY & KOCKAR, 2003; ZOLEZZI et al., 2004). A Tabela 2 apresenta os principais tipos de pirólise e seus parâmetros operacionais.

Tabela 2. Principais tipos de pirólise e seus parâmetros operacionais.

Pirólise	Tempo de residência	Temperatura [K]	Taxa de aquecimento
Carbonização	Dias	673	Muito lenta
Convencional	5-30 min	873	6 – 60 °C.min ⁻¹
Lenta	20-200 min	898	Lenta
Rápida	0,5-5 s	923	600 – 1200 °C.min ⁻¹

Fonte: adaptado de Demirbas, (2009).

O processo de pirólise implica na ruptura de ligações C-C e na formação de ligações C-O. É um processo de oxidação-redução no qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto a outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Posteriormente, esses produtos primários combinam-se entre si para formar moléculas mais complexas, tais como: ésteres, produtos poliméricos, entre outros (SANTOS et al., 2012).

No processo de pirólise, há a formação de uma fase sólida (char), constituída principalmente de carbono, na qual também está presente grande parte do material inorgânico inicialmente presente na biomassa. No processo de pirólise, também é produzida uma mistura líquida de duas fases: uma aquosa (extrato ácido) e outra orgânica (bio-óleo ou óleo pirolítico). Um terceiro produto de um processo de pirólise são os gases não condensáveis, constituídos basicamente de CO₂, CO, CH₄, H₂ (GIRGIS e ISHAK, 1999).

No processo de pirólise de biomassa, a lignina é o componente que mais contribui para a formação de hidrogênio (H₂) e metano (CH₄). Em geral, a celulose contribui de forma significativa na geração de monóxido de carbono (CO), enquanto a hemicelulose contribui significativamente para a formação de dióxido de carbono (CO₂).

3.2.1.1 Pirólise de Biomassas

Tem havido uma enorme quantidade de pesquisas nos últimos anos na área da conversão termoquímica de biomassa em biocombustíveis (bio-óleo/biochar/bio-gás) através da tecnologia de pirólise, tendo em vista que é um método de conversão eficiente em comparação com outras tecnologias de conversão termoquímica (JAHIRUL et al., 2012).

Estudos sobre a pirólise de gramíneas perenes vêm sendo reportados na literatura. Diversos tipos de reatores (reator leito fixo/reator de leito fluidizado borbulhante/reator de leito fluidizado circulante/reator de rosca transportadora) e biomassas vêm sendo avaliadas. Greenhalf et al. (2013) conduziram a pirólise de gramíneas perenes (*Triticum aestivum*, *Panicum virgatum*, *Miscanthus x giganteus*, *Salix viminalis*, *Fagus sylvatica*) em um reator de leito fluidizado com taxa de aquecimento de 20 °C/min até 520 °C por 15 s. Os autores obtiveram os seguintes rendimentos em produtos: 20,03% (m/m) de char, 57,90% (m/m) de óleo e 16,57% (m/m) de gás combustível. O gás combustível foi constituído de 0,59% (m/m) de H₂, 5,90% (m/m) de CO, 1,20% (m/m) de CH₄ e 5,88% (m/m) de CO₂ para a gramínea *Panicum virgatum*.

Saikia et al. (2015) realizaram ensaios em um reator de leito fixo com uma gramínea perene (*Arundo donax L.*). Os experimentos foram conduzidos variando a temperatura final de 350-650 °C e a taxa de aquecimento de 10 – 40 °C/min. Os rendimentos obtidos à temperatura final de 650 °C são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Rendimentos dos experimentos de pirólise do *Arundo donax L.*

	Char (%)	Óleo (%)	Gás (%)	Fase aquosa (%)
Taxa de aquecimento				
10 °C/min	32,98	16,65	45,16	5,21
40 °C/min	29,80	21,02	41,23	7,95

Fonte: adaptado de Saikia et al., (2015).

Juchelkova et al. (2015) utilizaram gramíneas perenes (seis híbridas e três não híbridas) em seus ensaios de pirólise em um reator de leito fixo. Os ensaios foram conduzidos à temperatura final de 700 °C com um fluxo de N₂ igual a 20 mL/min. O rendimento de gás variou entre 19 e 24% (m/m), enquanto as concentrações de hidrogênio e monóxido de carbono variaram entre 40 e 45% (vol) e 14 e 17% (vol), respectivamente.

Yang et al. (2007) conduziram experimentos de termogravimetria (TGA/DTG) para avaliar o comportamento dos principais componentes da biomassa (celulose/ hemicelulose/ lignina) em um processo de pirólise. Os experimentos foram realizados à temperatura final de 900 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e uma vazão de N₂ de 120 mL/min. A taxa máxima de lançamento de CO₂ proveniente da pirólise da hemicelulose ocorre em torno de 450 °C. A pirólise da hemicelulose apresenta um pico de produção de CO a aproximadamente 700 °C, e em torno de 600 °C ocorre a taxa máxima de formação de H₂. Ambos os gases (CO e H₂) apresentam taxas de produção inferiores a do CO₂. A taxa máxima de formação de CO a

partir da pirólise da celulose ocorre a aproximadamente a 450 °C. A temperaturas mais elevadas, ocorre uma diminuição da produção de CO, mas em torno de 700 °C, há novamente um incremento na produção de CO. A taxa máxima de lançamento de H₂, a partir da pirólise da lignina, ocorre em torno de 650 °C, sendo observado um aumento significativo da produção de CO a partir de 600 °C. A taxa de produção do CH₄ apresentou comportamento semelhante para todos os componentes da biomassa, apresentando um máximo entre 500 e 600 °C.

Yang et al. (2007) também avaliaram os rendimentos em gás dos componentes principais da biomassa (hemicelulose/ celulose/ lignina). Os resultados obtidos pelos autores são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Rendimento de gás dos três componentes básicos da biomassa.

Amostra	Rendimento de gás (mmol/gbiomassa)					
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
Hemicelulose	8,75	5,37	1,57	9,72	0,05	0,37
Celulose	5,48	9,91	1,84	6,58	0,08	0,17
Lignina	20,84	8,46	3,98	7,81	0,03	0,42

Fonte: adaptado de Yang et al. (2007).

A partir da Tabela 4, pode-se observar que a lignina apresenta os maiores rendimentos de H₂ e CH₄, que pode ser atribuído ao elevado conteúdo de anéis aromáticos e dos grupos funcionais O-CH₃ presentes na lignina, bem como ao H₂ proveniente do craqueamento e da deformação das ligações C=C e H-C dos anéis aromáticos. O CH₄ é produzido principalmente pelo craqueamento dos grupos metoxila (-OCH₃). A celulose apresentou o maior rendimento de CO, devido ao elevado conteúdo do grupo carbonila (C=O) em sua composição. A hemicelulose apresentou o maior rendimento de CO₂ em virtude da maior presença do grupo carboxila (COOH) em sua composição.

Estudos cinéticos das reações de pirólise do capim-elefante foram feitos na faixa de degradação térmica (entre 453 e 653 K) das hemiceluloses e da celulose (BRAGA et al., 2014). As amostras de capim-elefante sofreram um pré-tratamento com água quente ou com uma solução ácida. O pré-tratamento das amostras de capim-elefante reduziram o conteúdo de cinzas e umidade. Os ensaios termogravimétricos mostraram que a redução no conteúdo de cinzas diminuiu a energia de ativação aparente requerida para a degradação térmica da biomassa. A redução da energia de ativação está associada à menor resistência à difusão nos poros da biomassa. Essa redução de energia contribui para o processo de pirólise.

Strezov, Evans, Hayman (2008), investigaram a conversão térmica do capim-elefante em atmosfera inerte em uma balança termogravimétrica. Os autores utilizaram taxas de aquecimento entre 10 e 50 °C/min. Para 500 °C, o gás combustível apresentou elevadas concentrações de CO₂ e CO, com pequenas quantidades de metano (CH₄) e hidrocarbonetos de maior massa molar. A taxa máxima de formação de H₂ foi observada a aproximadamente 700 °C.

Poucos trabalhos de pirólise de capim-elefante em escala de bancada ou piloto têm sido reportados na literatura. Pérez et al. (2014) conduziram ensaios de pirólise de capim elefante em uma unidade piloto (200 kg.h⁻¹) de leito fluidizado. Nas condições ótimas de operação (650 °C), o rendimento de char foi de 14% (m/m), e a concentração de carbono no char foi de 92,4% (m/m).

3.2.1.2 Pirólise Catalítica de Biomassa

Estudos vêm sendo conduzidos para a produção de H₂ a partir da pirólise catalítica de biomassas (LIU et al., 2014; WAHEED, WU E WILLIAMS, 2015a,b; KUMAGAI et al., 2015; DÍAZ-REY et al., 2015; CHEN et al., 2015). Grande parte dos estudos utilizam reatores de leito fixo com dois estágios de reação. A pirólise da biomassa é conduzida no primeiro estágio de reação, enquanto os vapores da pirólise são submetidos a uma reforma a vapor no segundo estágio de reação. A reforma a vapor é conduzida na presença de catalisadores. Entretanto, a rápida desativação dos catalisadores, devido à formação de coque e sinterização, limita este processo.

Chen et al. (2015) realizaram experimentos em um reator de leito fixo com dois estágios de reação (pirólise/reforma catalítica a vapor) para a produção de um gás rico em hidrogênio a partir de pó de madeira. No segundo estágio de reação, foi utilizado um nanocatalisador (Fe–Zn/Al₂O₃). Os experimentos foram realizados com uma temperatura de 800°C no segundo estágio de reação. O rendimento de hidrogênio aumentou com o incremento do conteúdo de Zn no catalisador. A máxima concentração de H₂ (40% mol/mol) no gás foi observada para uma razão Zn/Al de 1:1, enquanto o rendimento em hidrogênio foi de 9,65 mmol/g biomassa.

Waheed, Wu e Williams (2015b) avaliaram a influência das condições de processo sobre a produção de gás de síntese (H₂/CO) e H₂ em um reator de leito fixo com dois estágios de reação (pirólise/ reforma catalítica a vapor). Os experimentos foram conduzidos com casca

de arroz, com temperaturas entre 850 e 1050 °C no segundo estágio de reação. A redução do tamanho das partículas (de 2,8 - 3,3 para 0,2 - 0,5 mm) de biomassa aumentou a produção de hidrogênio. O rendimento em hidrogênio aumentou com o incremento da temperatura, atingindo um máximo de 30,6 mmolH₂/ g biomassa a 1050 °C, e uma concentração de H₂ no gás de 65,2% (mol/mol).

3.2.1.3 Pirólise de Biomassa em Reator Rotativo

O uso de reatores rotativos para a pirólise de biomassa é relativamente recente. Um reator rotativo é basicamente um cilindro com uma determinada inclinação (normalmente entre 0 e 10°) para promover o avanço dos sólidos (ZATEC, 2009). A Figura 4 apresenta a imagem de um reator rotativo típico.

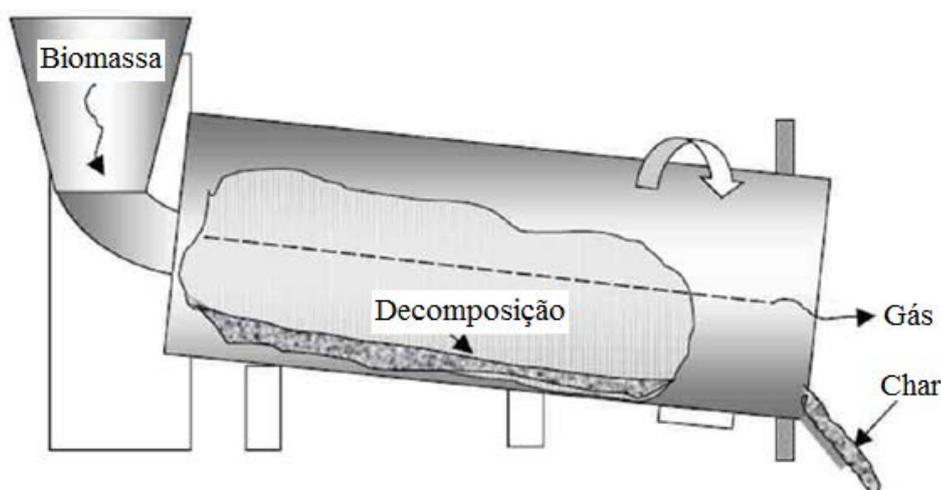


Figura 4. Reator rotativo típico (adaptado de ZATEC, 2009).

O tempo de residência dos sólidos em um reator rotativo está relacionado ao seu tamanho (volume e comprimento) e ao tipo de sólido utilizado no equipamento. A troca de calor no interior de um reator rotativo é complexa, dependendo do tipo de movimento do sólido, da velocidade de rotação, da inclinação do reator e do tamanho das partículas. Reatores rotativos apresentam uma eficiente transferência de calor entre as fases e são considerados flexíveis em relação às características e propriedades do sólido alimentado.

O movimento dos sólidos na seção transversal é perpendicular ao eixo axial do cilindro rotativo (FUDIHARA, 1995; WIGHTMAM, MOAKHER e MUZZIO, 1998). A Figura 5 apresenta os tipos de movimento dos sólidos num reator cilíndrico rotativo.

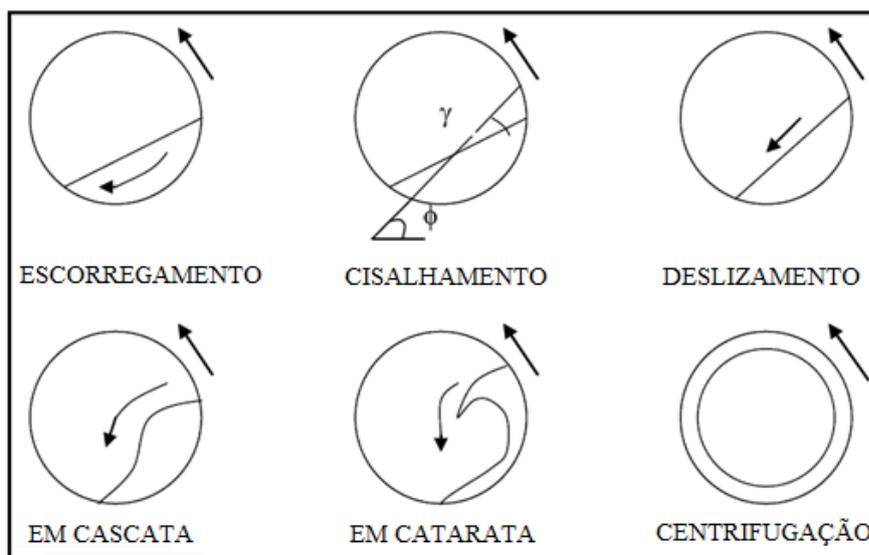


Figura 5. Tipos de movimento transversal do leito (adaptado de FONTES, 2011).

O modo de escorregamento reduz drasticamente a mistura dos sólidos e a transferência de calor (FUDIHARA, 1995).

Estudos são reportados na literatura sobre a pirólise em reatores rotativos, em especial para resíduos de pneus. Ayanoglu e Yumrutas (2016) pirolisaram resíduos de pneus em um reator de forno rotativo com velocidade de rotação variando entre 0,5 e 3 rpm.

Antoniou e Zabaniotou (2015) conduziram a pirólise de resíduos de pneus a uma temperatura de 550°C e com uma taxa de aquecimento de 20 °C, com partículas entre 15 e 20 mm. Os autores obtiveram um rendimento de 51,8% em massa de líquido, enquanto o gás e o char apresentaram rendimentos de 12,1% e 35,5% em massa, respectivamente. A fração gasosa e a líquida obtidas exibiram elevado poder calorífico (23,8 MJ/m³ e 40,8 MJ/kg, respectivamente).

Acevedo e Barriocanal (2015) avaliaram a pirólise de uma mistura de fibras de reforço (RF) a partir de resíduos de pneus em reator rotativo a temperaturas entre 850 e 950 °C. Os autores observaram que com o aumento da velocidade de rotação houve um aumento do rendimento de óleo, enquanto ocorreu uma redução do rendimento de gás. Esse resultado pode ser atribuído ao fato de que o aumento da velocidade de rotação contribui para a saída de produtos voláteis da zona quente do reator, evitando a ocorrência de reações secundárias. O rendimento de char não foi influenciado pela variação da velocidade de rotação.

Os reatores rotativos também vêm sendo utilizados para a pirólise de biomassas. Li et al. (1999) conduziram ensaios de pirólise de diferentes materiais, entre eles, cavacos de madeira (*wood chips*) em um reator tambor rotativo a temperaturas entre 550 e 850 °C e uma velocidade de rotação de 3 rpm. As concentrações máximas de H₂ e CO foram 23% (v/v) e

35% (v/v) a temperaturas de 850 °C e 670 °C, respectivamente.

Kern et al. (2012) conduziram experimentos de pirólise de palha de trigo em um reator rotativo. À temperatura final de 600 °C, o rendimento de gás foi de 60%, enquanto que a 500 °C, o rendimento foi de aproximadamente 50%. Sanginés et al. (2015) realizaram experimentos de pirólise de caroços de azeitona utilizando um reator rotativo. O sistema operou com velocidade de rotação de 3 rpm, fluxo inerte de 200 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura final de 900 °C. O rendimento máximo de bio-óleo foi observado a 500 °C (37%), enquanto os rendimentos a 400 e 700 °C foram de 28 e 35%, respectivamente.

Meng et al. (2015) avaliaram a pirólise de talos de tabaco (TS) e *Eupatorium adenophorum Spreng* (EAS) em um reator rotativo (L=760 mm; ϕ =134 mm). Argônio foi utilizado como gás de arraste durante os experimentos. Os ensaios com EAS foram conduzidos em um intervalo de temperatura entre 400-550 °C. O rendimento de biochar do EAS diminuiu desde 38,52% para 33,41%, e o rendimento de óleo reduziu desde 33,31% para 32,17% com o aumento da temperatura desde 400 para 550 °C, enquanto o rendimento de gás aumentou desde 28,16% para 34,41%. À temperatura de 550 °C, foram observadas as máximas concentrações de CO e H₂ (12,70% (v/v) e 17,94% (v/v)).

3.3 COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPONENTES DA BIOMASSA

Os componentes básicos da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina) possuem comportamentos térmicos diferentes (COUHERT, COMMANDRE, SALVADOR, 2009). A decomposição térmica da hemicelulose ocorre entre 200 e 300 °C, da celulose entre 300 e 400 °C, enquanto a degradação térmica da lignina ocorre em uma faixa mais ampla de temperatura (entre 250 e 700 °C) (WILD et al., 2009). À temperatura acima de 300 °C, a celulose e as hemiceluloses tendem a se decompor em produtos voláteis, enquanto a lignina apresenta maior tendência à formação de produto sólido (DI BLASI, 1993).

Os fenômenos que ocorrem após a introdução de uma partícula de biomassa em um ambiente com fornecimento de calor em atmosfera inerte são apresentados na Figura 6.

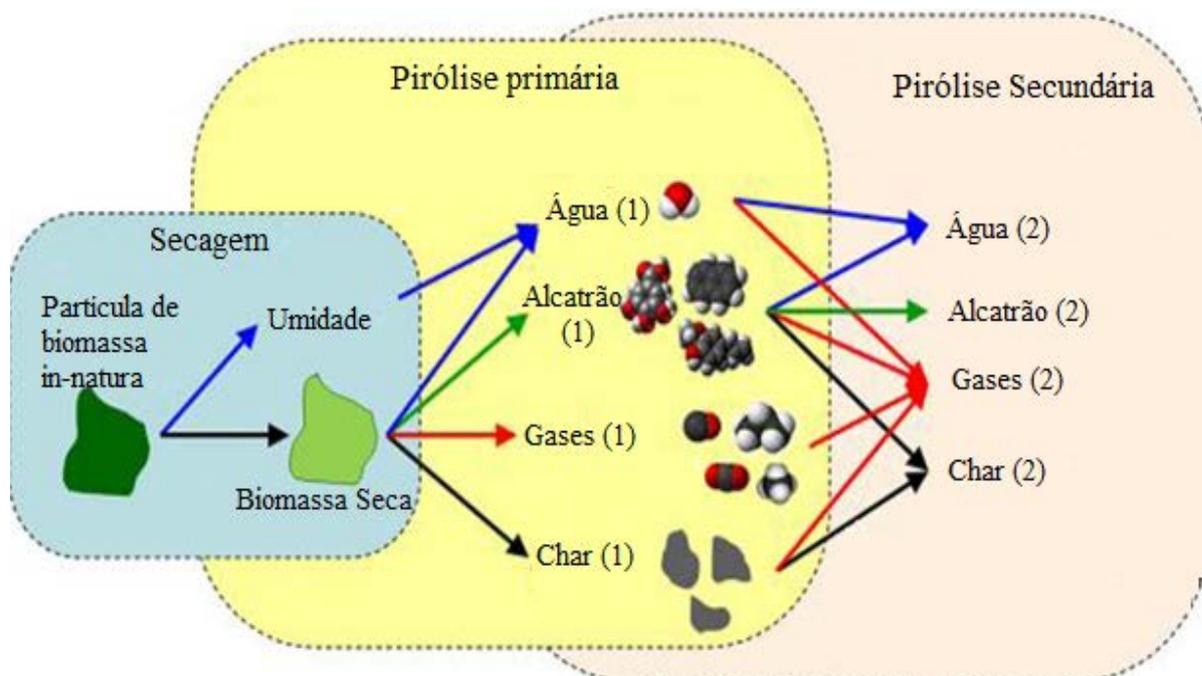


Figura 6. Esquema do processo de degradação térmica de uma partícula sólida de biomassa em atmosfera inerte (adaptado de NEVES et al., 2011).

A pirólise da biomassa é induzida pelo calor transportado do gás circundante à partícula, provocando a formação de diversos produtos. Inicialmente, ocorre a evaporação da umidade (fase de secagem) presente na partícula. Após a fase de secagem, ocorre a pirólise primária e, finalmente, a pirólise secundária.

Segundo Collard e Blim (2014), os principais mecanismos envolvidos na pirólise primária ($T < 500$ °C) de biomassas são a formação do char, a despolimerização e a fragmentação. A formação do char consiste na conversão da biomassa em um sólido com uma estrutura policíclica aromática (PAH). Os principais passos desse mecanismo são a formação de anéis benzênicos e a sua combinação para a formação de uma estrutura policíclica.

A despolimerização consiste na ruptura das ligações entre os monômeros dos constituintes principais da biomassa. Após a ruptura, ocorrem reações de estabilização das novas cadeias. A despolimerização resulta na redução do grau de polimerização das cadeias até as moléculas produzidas tornarem-se voláteis. Essas moléculas são condensáveis à temperatura ambiente e frequentemente é encontrada na fase líquida. A fragmentação consiste na formação de cadeias covalentes (-OH, -OOH) a partir dos monômeros presentes na biomassa, resultando na formação de gases não condensáveis (CO/CH₄) e uma diversidade de compostos orgânicos condensáveis à temperatura ambiente.

Em geral, a pirólise primária está completa a temperaturas relativamente baixas (<500 °C). O carvão produzido durante a pirólise primária contém uma parte significativa da matéria mineral originalmente presente na biomassa.

Quando os compostos voláteis formados na pirólise primária não estão estáveis nas condições de temperatura do reator, eles podem participar de reações secundárias, tais como craqueamento ou recombinação. Reações de craqueamento consistem na ruptura das ligações químicas dos compostos voláteis e resultam na formação de moléculas de menor massa molar. Tal ruptura pode ocorrer no interior da partícula ou ainda na fase volátil, de forma que é difícil distinguir os produtos (compostos de baixa massa molar) do mecanismo de fragmentação (pirólise primária) dos produtos das reações de craqueamento. A recombinação (recondensação) consiste na combinação de compostos voláteis para formar moléculas de maior massa molar. Quando a recombinação ocorre no interior dos poros da biomassa, essa reação leva à formação de char secundário. Em fase gás, a presença de PAH favorece as reações de recombinação. Mecanismos secundários podem ser catalisados na superfície do char. O carvão (*char*) resultante da pirólise primária pode catalisar as reações de conversão de vapores orgânicos em gases leves (craqueamento).

Além disso, o próprio carvão pode ser convertido em gás por reações de gaseificação com H₂O e CO₂. No entanto, as taxas de gaseificação do carvão, durante a pirólise secundária, são muito inferiores à taxa de produção de H₂O e CO₂ durante a pirólise primária.

Na conversão termoquímica, o rendimento dos produtos depende principalmente de três variáveis: temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência (INGUANZO et al., 2002; ZHANG et al., 2010). A conversão termoquímica de uma biomassa pode ser representada de forma genérica pela reação 1, a seguir:



O fluxo de gás de arraste, em processos de pirólise, possui um papel importante na formação dos produtos. Com o aumento da vazão do gás de arraste há uma diluição dos voláteis formados durante a pirólise primária, bem como uma diminuição do seu tempo de residência na região de maior temperatura. A diluição dos voláteis causa uma redução da taxa das reações homogêneas (reforma/reação deslocamento gás-água). A redução do tempo de residência dos voláteis formados na pirólise primária na região de temperatura mais elevada e a concentração reduzida desses voláteis podem limitar a formação de gases não condensáveis

e vapor de água, mas, provavelmente, têm pouco efeito sobre o craqueamento em fase gasosa do alcatrão formado na pirólise primária (DI BLASI, 1993; NEVES et al., 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na primeira etapa deste capítulo, serão abordados os materiais que se fizeram necessários para o desenvolvimento deste trabalho e, posteriormente, as metodologias utilizadas.

4.1 MATERIAL

A matéria prima utilizada na execução deste trabalho foi o capim-elefante (*Pennisetum purpureum*) com seis meses de cultivo (Figura 7), o qual foi fornecido pelo curso de Agronomia da Universidade de Caxias do Sul, proveniente de uma propriedade rural da universidade (28°81'44.13 S - 51°42'55.94 W).



Figura 7. Capim-elefante in natura.

4.1.1 Preparação das amostras de Capim-elefante

Após a colheita, as amostras foram mantidas em estufa agrícola para secagem num período de 3 meses. Em seguida, foram moídas em moinho de facas da empresa Primotécnica, modelo P1001 e novamente secas em estufa da empresa DeLeo por 24 horas. A redução do tamanho de partícula possibilitou a análise de distribuição granulométrica da biomassa. Um fluxograma com as etapas do processo de preparação da biomassa é apresentado na Figura 8. A preparação da biomassa foi executada no Laboratório de Polímeros (LPol) e no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBIO) da Universidade de Caxias do Sul.

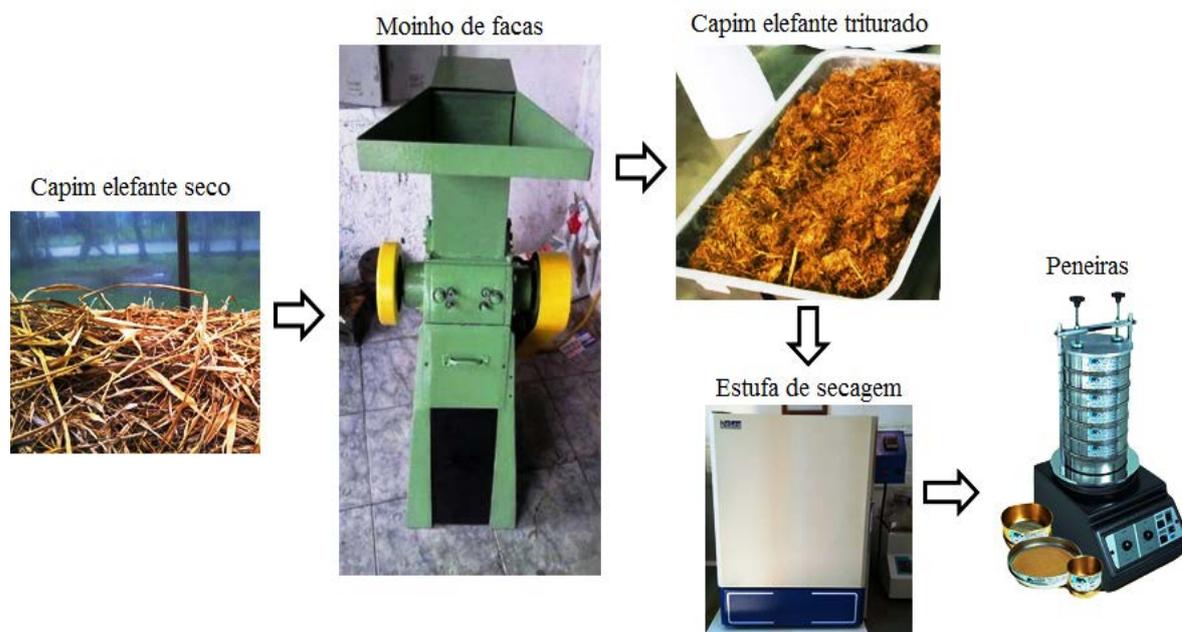


Figura 8. Fluxograma do processo de preparação das amostras.

4.2 MÉTODOS

O fluxograma geral dos métodos utilizados neste trabalho é apresentado na Figura 9.

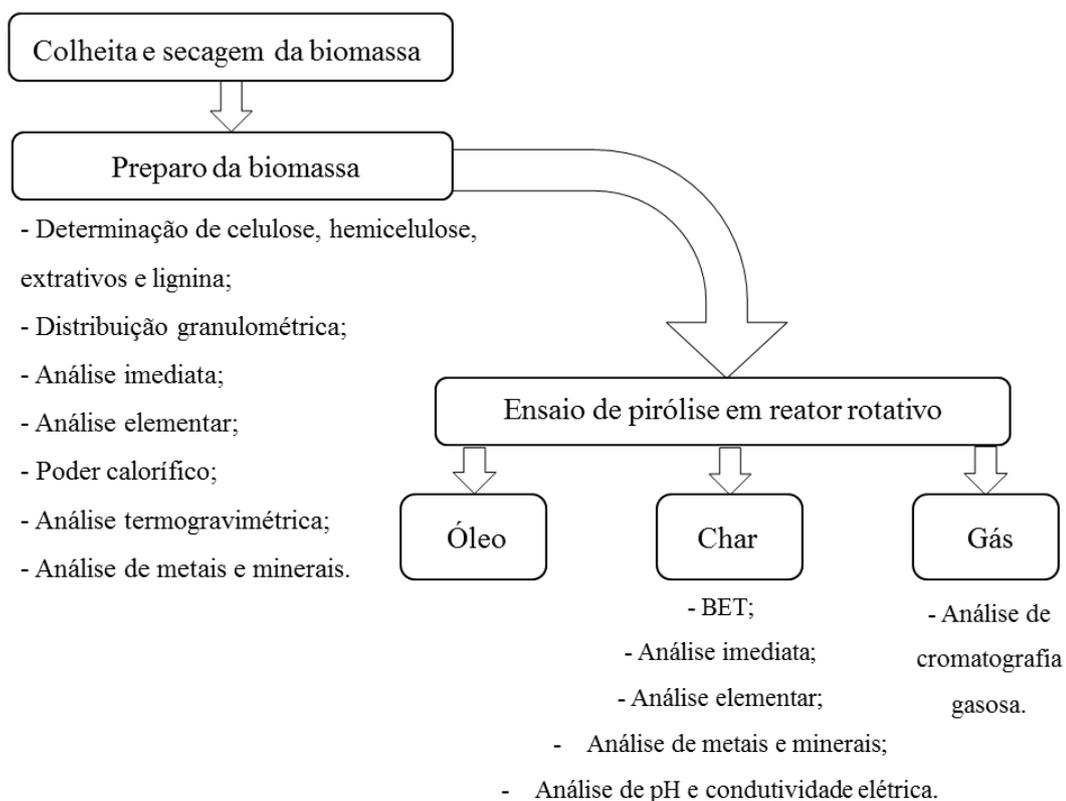


Figura 9. Fluxograma geral dos métodos.

4.2.1 Distribuição granulométrica

Para a determinação da distribuição granulométrica da biomassa foram utilizadas as amostras previamente preparadas. Uma fração de 100 g de amostra foi submetida ao procedimento de peneiramento pelo tempo de 15 minutos. Cada peneiramento utilizou 6 peneiras da série Tyler (28, 35, 48, 65, 100 e 150 *mesh*) em um agitador eletromagnético da marca Tamis. As análises foram realizadas no Laboratório de Energia e Bioprocessos da Universidade de Caxias do Sul (LEBIO).

4.2.2 Determinação dos percentuais de celulose, hemicelulose, extrativos e lignina

A metodologia de determinação de FDN (celulose+hemicelulose+lignina) e FDA (celulose+lignina) segue o proposto por Van Soest, descrito no capítulo 9 do livro *Análise de Alimentos – Métodos Químicos e Biológicos* (3 ed.), dos autores D. J. Silva e A. C. Queiroz, publicado pela Editora UFV.

Com esse procedimento, determinou-se o percentual de extrativos como descrito na norma TAPPI T 204 (Solvent Extractives of Wood and Pulp). Dessa amostra foi removido um grama de material que foi submetida por 2 horas a uma digestão em ácido sulfúrico. Posteriormente, a amostra digerida foi diluída com 575 mL de água deionizada e aquecida a 105 °C por 4 horas. Após esse procedimento, a amostra foi filtrada a vácuo, lavada com água quente e seca a 105 °C por 4 horas. Com isso, determinou-se a quantidade de lignina presente na amostra.

A quantidade de lignina foi obtida pela diferença entre a massa inicial sem extrativos e a massa, após digestão e secagem, conforme descrito em norma TAPPI T 222 om-02 (Acid-insoluble lignin Wood and pulp). A celulose e a hemicelulose foram determinadas por diferença entre hemicelulose (FDN – FDA) e a celulose (FDA – lignina).

4.2.3 Análise imediata

As amostras de capim-elefante e *char* foram submetidas aos procedimentos descritos nas normas NBR 8290-MB1892 (determinação da matéria volátil), NBR 8289-MB1891 (determinação das cinzas) e NBR 8299-MB1899 (determinação do teor de carbono fixo).

As análises mencionadas foram realizadas no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBIO) da Universidade de Caxias do Sul.

4.2.4 Análise elementar

As análises foram realizadas para o capim-elefante e para o *char* no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), conforme as normas ASTM D 5291/5373 (para C, N e H) e ASTM D 4239 (para S), por meio do equipamento da marca Vario Macro.

4.2.5 Poder calorífico superior

A análise de poder calorífico superior do capim-elefante e do *char* foram realizadas no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBIO) da Universidade de Caxias do Sul pelo método ASTM D5865/11a em bomba calorimétrica (aparelho Veb da marca Babelsberg).

4.2.6 Análise de metais e minerais

A determinação dos metais (Al, Ca, Fe, Mg, Na, K, P) presentes nas amostras de capim-elefante e de *char* foram realizadas no Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM) da Universidade de Caxias do Sul, segundo os métodos 3030E e 3111B do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*.

4.2.7 Análise termogravimétrica

A amostra de capim-elefante retida na peneira de 48 mesh foi submetida à análise térmica (TGA/DTG). Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Energia e Bioprocessos da Universidade de Caxias do Sul. A massa inicial utilizada nas análises térmicas foi de aproximadamente 10 mg. Os ensaios foram realizados em uma balança termogravimétrica STA 449 F3 Jupiter ® da marca Netzsch em atmosfera inerte (N₂) a uma vazão volumétrica de 50 mL.min⁻¹. O ensaio foi conduzido com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A temperatura do experimento variou desde a temperatura ambiente até a temperatura final de 900 °C.

4.2.8 Ensaios de pirólise em reator rotativo

O reator utilizado para os ensaios de pirólise opera com um sistema de batelada, podendo ser conduzido tanto em leito estacionário, quanto rotativo (Figura 10 e 11). Trata-se de um reator da marca Sanchis, que possui um tubo de quartzo acoplado internamente, com as seguintes dimensões: 981 mm de comprimento, 49 mm de diâmetro externo e 43 mm de diâmetro interno, sendo o comprimento útil do tubo de 516 mm. O reator é aquecido eletricamente por duas resistências, cada uma com potência de 1900 W. Dois termopares do tipo K estão posicionados no interior do reator (Zona 1 e Zona 2). A temperatura máxima de operação do reator é de 1200 °C. O controle da vazão de N₂ é realizado por um rotâmetro (0 a 1 L.min⁻¹). Os experimentos foram conduzidos com o reator sem movimentação e com rotação de 2 e 4 rpm.

Adaptando a norma CEN BT/TF 143, são utilizados dez borbulhadores (*impingers*), sendo que em cada experimento são adicionados 75 mL de álcool isopropílico em cada borbulhador, com exceção do primeiro e do último que permanecem vazios. Todos os borbulhadores são acondicionados em uma caixa com banho de gelo, sal e álcool isopropílico. O objetivo do banho é manter os borbulhadores a uma baixa temperatura (em torno de -10 °C), de forma que favoreça a condensação do óleo e demais condensáveis presentes no gás combustível.

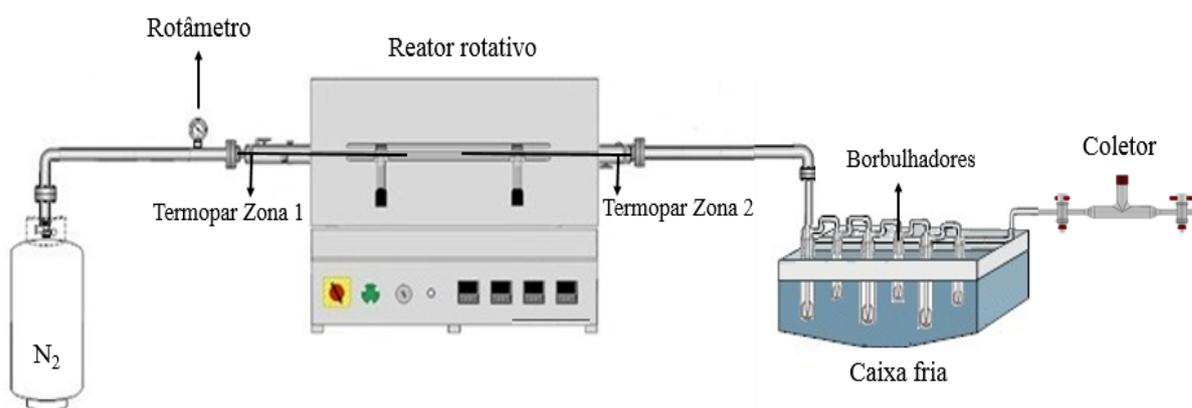


Figura 10. Fluxograma do reator pirólítico utilizado nos ensaios de pirólise.



Figura 11. Reator pirolítico utilizado nos ensaios de pirólise.

Os ensaios seguem etapas fixas, sendo elas: montar e alimentar o sistema (35 minutos), inertização do sistema com N_2 (30 minutos) e limpeza do sistema e coleta dos produtos (char e óleo) (45 minutos). Os parâmetros fixos são a taxa de aquecimento para todos os ensaios ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) e a vazão de N_2 ($1\text{ L}/\text{min}$). A massa de capim alimentada em cada ensaio foi de 75 gramas com diâmetro médio de partícula de $0,356\text{ mm}$.

Finalizando o experimento, inicia-se o procedimento de resfriamento do reator. A alimentação de N_2 permanece durante todo o período de resfriamento. Quando a temperatura interna do reator atingia $400\text{ }^\circ\text{C}$, 5 cm da tampa do forno era aberta. Quando a temperatura atingia $200\text{ }^\circ\text{C}$, era feita a abertura total da tampa do forno. O char foi coletado sempre em temperaturas inferiores a $30\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar a sua possível combustão com a entrada do ar.

A Figura 12 mostra o coletor (*trap*) utilizado para armazenamento do gás combustível. O referido coletor é de vidro borossilicato e possui um tempo máximo de três dias de armazenamento, de forma a evitar possíveis alterações na amostra. As coletas de gás combustível foram realizadas nas seguintes temperaturas: $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ (15 minutos) e $700\text{ }^\circ\text{C}$ (30 minutos). Para padronizar a coleta, a passagem do gás nos *traps* foi de 30 segundos.

Os gases coletados não foram analisados de forma contínua, ou seja, o gás é coletado e, posteriormente, analisado no cromatógrafo gasoso (*off-line*).



Figura 12. Coletor utilizado para o armazenamento do gás.

Inicialmente, foram realizados ensaios com temperatura final de 500, 600 e 700 °C com 15 e 30 minutos de isoterma. As coletas de gás foram realizadas nas temperaturas finais, e a cada 15 minutos, totalizando 12 ensaios. As maiores concentrações de H₂ foram encontradas a temperatura final de 700 °C. A concentração molar de H₂ obtida no referido ensaio foi 64,70% com desvio padrão de $\pm 2,72$.

A partir desses resultados preliminares, foram definidas as condições experimentais. Foram conduzidos 3 ensaios (triplicata) de pirólise em leito estacionário (0 rpm, sem rotação) nomeados de A.1, A.2, A.3, 3 ensaios com rotação de 2 rpm, nomeados de B.1, B.2, B.3, e 3 ensaios com rotação de 4 rpm nomeados de C.1, C.2, C.3. Os ensaios foram realizados até a temperatura final de 700 °C, com isotermas de 30 minutos. As coletas de gás foram realizadas às temperaturas de 500, 600 e 700 °C, e após 15 e 30 minutos de isoterma. Um ensaio adicional à temperatura final de 800 °C (D.1) em leito estacionário, com isoterma de 30 minutos, também foi realizado.

A Tabela 5 mostra os parâmetros utilizados para a realização de todos os ensaios realizados neste trabalho. A taxa de aquecimento do reator (10 °C.min⁻¹), a vazão de nitrogênio (1 L/min) e a isoterma de 30 minutos foram mantidas constantes em todos os ensaios.

Tabela 5. Parâmetros utilizados nos ensaios de pirólise.

Amostras	Temperatura final (°C)	Tempo médio de resfriamento (min)	Tempo total por ensaio (min)	Rotação
A	700	210	420	0 rpm
B	700	210	420	2 rpm
C	700	210	420	4 rpm
D	800	300	520	0 rpm

4.2.9 Análise cromatográfica dos gases

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Energia e Bioprocessos da Universidade de Caxias do Sul. Durante a pirólise da biomassa, o nitrogênio (N₂) é utilizado como gás de arraste. Sendo assim, os gases coletados durante os experimentos são diluídos em N₂.

O equipamento utilizado para análise dos gases não condensáveis (H₂/CO/CH₄/CO₂) é um cromatógrafo gasoso, da marca Dani Master GC, provido de Detector por Condutividade Térmica (TCD – *Thermal Conductivity Detector*). O equipamento possui uma coluna capilar da *Supelco*[®] *Analytical*, modelo Carboxen™ 1006, com comprimento de 30 m, 0,53 mm de diâmetro interno e 30 µm de espessura de filme. A coluna é do tipo tubular aberta de camada porosa (PLOT – *Porous Layer Open Tubular*), produzida em sílica fundida e com fase estacionária composta por peneiras moleculares de carbono (CMS – *Carbon Molecular Sieve*). Utilizou-se para as injeções das amostras uma micro seringa da marca Hamilton, do tipo Gastight, com agulha removível e um volume máximo de 1 mL. As especificações dos métodos cromatográficos utilizados neste trabalho estão descritas na Tabela 6. A análise para cada método tem duração de 18 minutos.

Tabela 6. Métodos cromatográficos utilizados para a detecção/quantificação dos gases.

	Método de identificação dos gases	
	CO, CH ₄ e CO ₂	H ₂
Detector	TCD	TCD
Razão de Split	Split 1:20	Split 1:5
Temperatura do forno	35 °C	35 °C
Temperatura do injetor	100 °C	100 °C
Temperatura do detector	100 °C	100 °C
Volume de gás injetado	0,5 mL	0,5 mL
Gás de arraste	Hélio	Nitrogênio
Fluxo do gás de arraste	3 mL/min	3 mL/min

Dois padrões de concentrações conhecidas adquiridos junto à empresa Air Liquide foram utilizados para a construção das curvas de calibração, além do gás metano (CH₄) puro: o primeiro padrão contendo 10,1% mol.mol⁻¹ de H₂, 20,1 de CO e 69,8 de CO₂ e o segundo contendo 39,99% mol.mol⁻¹ de H₂, 5,057 de CO e 54,95 de CO₂.

4.2.10 Determinação da fração de óleo

O volume de bio-óleo produzido foi quantificado a partir da pesagem dos borbulhadores (Figura 13) com álcool isopropílico, antes da reação. A fração líquida é composta pelo bio-óleo formado durante as reações de pirólise e pelo álcool isopropílico adicionado aos borbulhadores para a condensação dos gases pirolíticos. Essa alicota é novamente pesada (borbulhador + álcool isopropílico + bio-óleo) e por diferença, é obtido o volume de bio-óleo gerado.

A separação da fração líquida (álcool isopropílico + bio-óleo) foi obtida em um evaporador rotativo (rota vapor) a vácuo de 21 kPa de pressão absoluta, modelo 801, da marca Fisatom, ajustado em temperatura de 70 °C através de um banho com água (PERRY; GREEN, 1999). O funcionamento desse equipamento consiste em aquecer a amostra desejada, proporcionando a evaporação do componente de menor ponto de ebulição. Nesse caso, o álcool isopropílico, que é condensado e retido em outro recipiente. A fração de gás produzido foi estimada por balanço de massa.

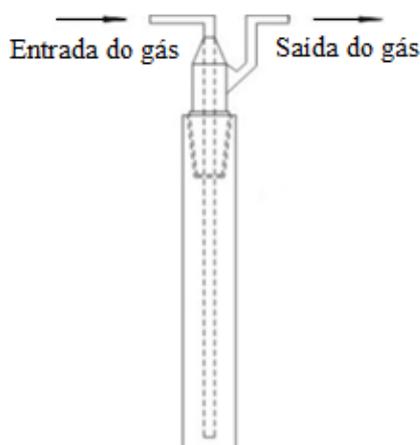


Figura 13. Desenho esquemático de um borbulhador (adaptado de Perondi, 2013).

4.2.11 Análise de pH e condutividade elétrica

A determinação do pH das amostras de char seguiu a norma ASTM D4980-03, utilizando um pHmetro com eletrodo de vidro tipo prata/cloreto de prata. Utilizou-se água destilada deionizada para efetuar a análise, na proporção de 1 g de char para 10 mL de água.

Utilizou-se a mesma mistura para efetuar a análise da condutividade elétrica que foi determinada, utilizando um condutivímetro com célula de vidro e platina, com constante igual a 1,0 cm⁻¹.

4.2.12 Isoterma de adsorção pelo método de Brunauer, Emmet e Teller

A área superficial do *char* produzido na pirólise do capim-elefante foi determinada pelo método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) (TANCREDI et al., 1996b).

As análises foram conduzidas no equipamento *Quantachrome Instruments* (modelo 1200e). As amostras foram submetidas a um procedimento de preparação, antes dos ensaios, definido como degaseificação. A degaseificação tem a finalidade de remover interferentes presentes na superfície do sólido em análise. O processo de degaseificação é conduzido, utilizando vácuo, à temperatura de 380 °C, por um período de 20 horas.

4.2.13 Análise estatística

Os dados foram submetidos a um estudo ANOVA *Two-way*, onde o fator variado era a taxa de rotação do reator e a temperatura de operação, mantendo os outros parâmetros do processo constantes e analisando estatisticamente os rendimentos em mmol/g de H₂ e CO para as rotações. Para verificar se há significância estatística, utilizou-se o teste F, com alfa igual a 0,05 (95% de confiança). Os testes estatísticos que apresentaram significância estatística ($F > F$ crítico) foram avaliados pela comparação múltipla de médias de Duncan.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados da caracterização do capim-elefante (distribuição granulométrica, composição química – hemicelulose/ celulose/ extrativos/ lignina, análise imediata, análise elementar (CHNS), poder calorífico superior e análise termogravimétrica), caracterização do *char* (análise imediata, análise elementar, análise de metais e minerais, análise de pH, condutividade elétrica e BET) e, posteriormente, os resultados dos ensaios de pirólise do capim-elefante em reator rotativo.

5.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Na Figura 14, é apresentada a distribuição granulométrica de 100 g de biomassa que foi utilizada nos ensaios de pirólise.

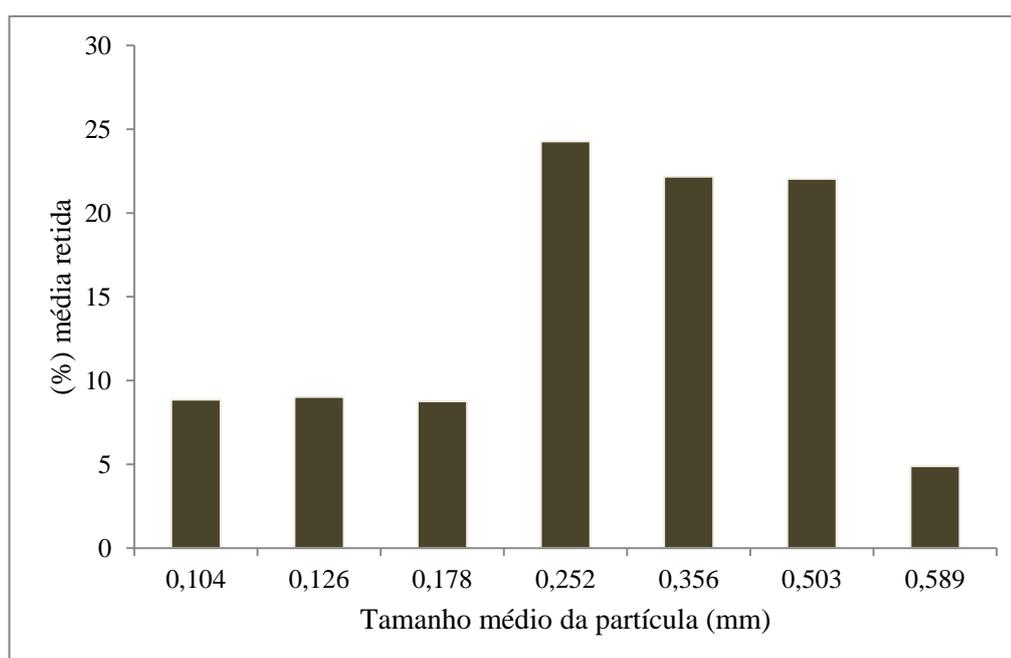


Figura 14. Distribuição granulométrica da biomassa.

Pode-se verificar que a maior parte das partículas está distribuída entre as peneiras 65, 48 e 35 mesh (aberturas de 0,2515, 0,356 e 0,5030mm, respectivamente). Nas referidas peneiras, a fração total retida foi de 68,48% (24,28% na peneira de abertura 0,2515 mm, 22,17% na 0,356 mm e 22,04% na 0,503 mm). A fração de diâmetro médio de 0,356 mm foi a fração utilizada nos ensaios de pirólise.

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TGA/DTG) do capim-elefante é apresentada na Figura 15.

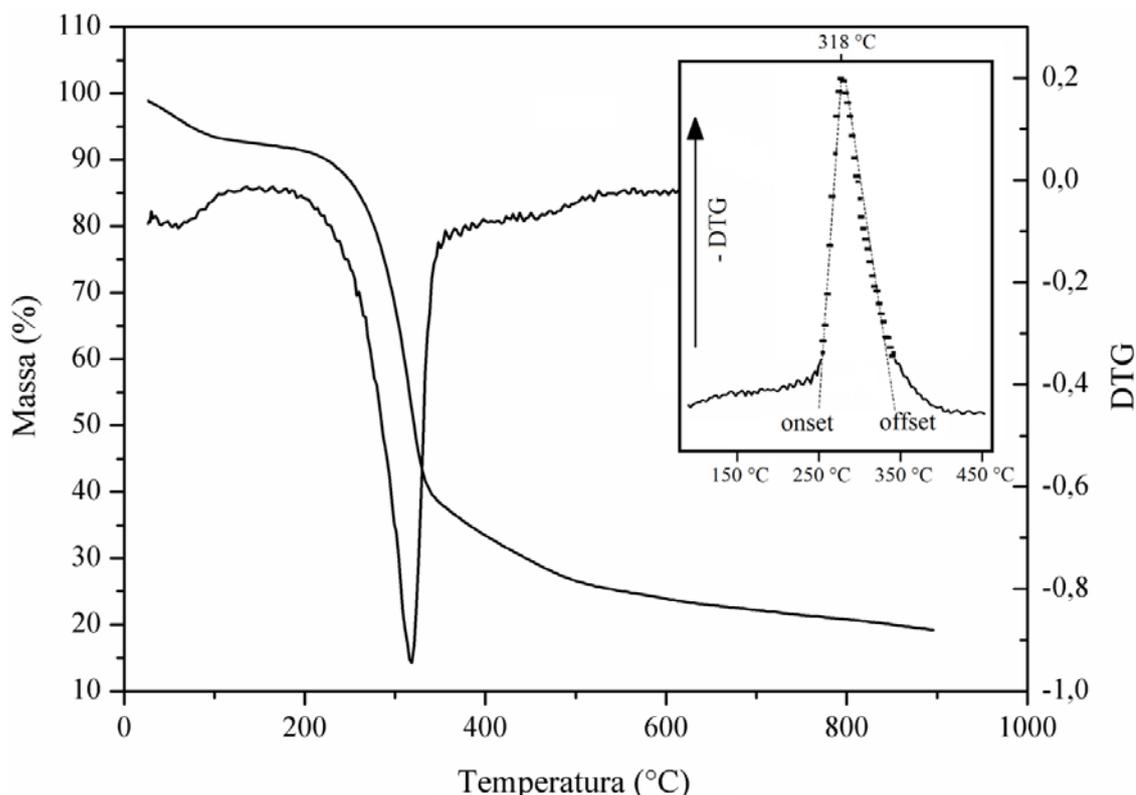


Figura 15. Análise termogravimétrica (TGA/DTG) do capim-elefante.

Após a perda de umidade ($T > 100$ °C) presente na biomassa, a redução de massa ocorre devido à conversão dos grupos funcionais menos estáveis presentes na biomassa através das reações de fragmentação (COLLARD e BLIN, 2014). É geralmente aceito que a taxa máxima de perda de massa está associada à taxa máxima de despolimerização da biomassa. Para as maiores temperaturas (acima do *off set*), ocorre o processo de organização dos anéis benzênicos para a formação da estrutura policíclica do char (*charring process*). Nessa etapa, a perda de massa é lenta e progressiva e grande parte dos compostos formados são não condensáveis (baixa massa molar). Segundo a Figura 15, é possível observar que o *on set* do capim-elefante está localizado à temperatura de 250 °C, bem como o *offset* está localizado à temperatura de 350 °C. Dessa forma, abaixo da temperatura de 250 °C, ocorrem, preferencialmente, as reações de fragmentação; entre 250 e 350 °C, ocorrem reações de despolimerização e, finalmente, acima de 350 °C, estão ocorrendo as reações envolvendo o char (*charring process*).

A degradação térmica da hemicelulose ocorre em um intervalo de temperatura entre 200 e 350 °C, junto à parte amorfa da celulose. A degradação da hemicelulose não produz um pico bem definido na curva DTG e, em algumas biomassas, pode ser identificada por um ombro apresentado nesta região de temperatura (200 - 350 °C). Na curva não foi possível identificar o ombro característico da degradação da hemicelulose. Na degradação térmica da hemicelulose, há a formação de uma elevada quantidade de ácido acético devido a reações de deacetilação.

A taxa máxima de perda de massa é observada a 318 °C e está associada à degradação da celulose. Devido ao grande número de ligações de hidrogênio, há uma forte interação entre os componentes moleculares da celulose, de forma que a mesma apresenta um grau de polimerização mais elevado, tornando-a mais estável termicamente que a hemicelulose.

Para temperaturas acima de 350 °C, ocorre a degradação térmica da lignina. A lignina possui uma estrutura aromática e está concentrada nos espaços entre as microfibras e as regiões amorfas entre os cristais de celulose, de forma que a mesma possui uma maior resistência à degradação térmica (BRAGA et al., 2014). Na região de temperatura mais elevada (acima de 500 °C), há uma redução significativa da taxa de reação associada às reações secundárias. O carvão (*char*) formado na pirólise primária pode catalisar as reações de conversão de vapores orgânicos em gases leves (craqueamento), bem como as reações de formação do carvão (*char*) durante a pirólise secundária (reações de polimerização). Além disso, o próprio carvão pode ser convertido em gás por reações de gaseificação com H₂O e CO₂.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA (CAPIM-ELEFANTE)

A caracterização da biomassa (capim-elefante) é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7. Caracterização da amostra de capim-elefante.

Folhas + colmo	
Análise elementar (% m.m⁻¹)	
Nitrogênio (N)	1,70
Carbono (C)	39,63
Enxofre (S)	0,20
Hidrogênio (H)	6,31
Oxigênio (O)*	52,16
H/C ^a	1,91
O/C ^a	0,99
N/C ^a	0,04
Análise imediata (% m.m⁻¹)	
Umidade	10,63
Cinzas	8,26
Matéria Volátil	72,54
Carbono Fixo*	19,20
Análise química** (% m.m⁻¹)	
Extrativos	14,86
Hemicelulose	31,21
Celulose	30,37
Lignina	26,02
Análise de metais e não metais (% m.m⁻¹)	
Potássio (K)	2,7360
Cálcio (Ca)	0,3620
Magnésio (Mg)	0,1560
Fósforo (P)	0,0500
Sódio (Na)	0,0388
Ferro (Fe)	0,0192
Alumínio (Al)	0,0180
Condutividade elétrica (dS/m)	2,60
Poder calorífico superior*** (MJ.kg⁻¹)	15,77

^a razão atômica * obtido por diferença **base seca ***base úmida

Mohammed et al. (2015) realizaram a caracterização de amostras de capim-elefante. Os autores realizaram a caracterização das folhas e do colmo separadamente, bem como a caracterização de ambas as partes da planta. A análise elementar das folhas e do colmo apresentaram resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho. A diferença mais significativa foi em relação à concentração de carbono, em que os autores observaram uma concentração de 45,1% m.m⁻¹. Macêdo (2012) também observou uma maior concentração de carbono (49,17% m.m⁻¹) em relação ao obtido no presente trabalho, que foi de 39,63% m.m⁻¹. Os valores de nitrogênio (1,45% m.m⁻¹), hidrogênio (5,93% m.m⁻¹), enxofre (0,35% m.m⁻¹) e oxigênio (47,17% m.m⁻¹) apresentados por Mohammed et al. (2015), são próximos aos

valores apresentados na Tabela 7. As variações podem estar relacionadas com a idade de corte e a região de cultivo.

Considerando os principais elementos (C,H,N,O) presentes no capim-elefante, sua fórmula molecular pode ser representada por $\text{CH}_{1,91}\text{N}_{0,04}\text{O}_{0,99}$.

A análise imediata realizada por Mohammed et al. (2015) indicou uma maior presença de matéria volátil (85,17 % m.m^{-1} em base seca) em relação ao valor obtido neste trabalho (72,54% m.m^{-1} em base seca). Seye, Cortez e Gómez, (2003) obtiveram um valor de matéria volátil (61,86% m.m^{-1} em base úmida) inferior ao observado no presente trabalho. Braga et al. (2014) também realizaram a análise imediata de amostras de capim-elefante, reportando os seguintes resultados (m.m^{-1}): 6,9% de cinzas, 77% de matéria volátil, 6,1% de carbono fixo e 10% de umidade.

Mohammed et al. (2015) observaram um poder calorífico superior (16,58 MJ.kg^{-1}) das folhas e do colmo semelhante ao obtido neste trabalho (15,77 MJ.kg^{-1}). Zanetti (2010) determinou o poder calorífico de diferentes genótipos de capim-elefante. O poder calorífico foi determinado separadamente para o colmo e as folhas do capim-elefante. O autor reportou que os colmos apresentam poder calorífico entre 17200 e 17800 kJ.kg^{-1} , enquanto o poder calorífico das folhas variaram de 16200 a 17000 kJ.kg^{-1} ; valores semelhantes ao obtido para as folhas e o colmo obtidos no presente trabalho.

Juchelková et al., (2015) investigaram o efeito da compostagem sobre a produção de gás de síntese de 6 gramíneas não híbridas (*Agrostis gigantea* Roth, *Phalaris arundinacea* L., *Festuca arundinacea* Schreb, *Arrhenatherum elatuis* L., *Bromus marginatus* Nees ex Steud, *Trifolium Pratense*) e gramíneas híbridas (*Festulolium Perun/Festulolium Becva/Festulolium Lofa*). A concentração de carbono nas gramíneas variou entre 41 e 46% (m.m^{-1}). A matéria volátil presente nas amostras variou entre 77 e 83% (m.m^{-1}) em base seca. A análise química das gramíneas indicou as seguintes faixas de concentração dos componentes (% m.m^{-1}): 6 a 10 de lignina, 39 a 49 de celulose, 23 a 41 de hemicelulose e 2 a 22 de extrativos. Greenhalf et al. (2013) reportaram a análise química de algumas gramíneas perenes (*Switch grass/Miscanthus*). A concentração de lignina no *Switch grass* variou entre 6 e 12% m.m^{-1} , enquanto no *Miscanthus* variou entre 12 e 14% m.m^{-1} . A concentração de celulose no *Switch grass* variou entre 36 e 44% m.m^{-1} , enquanto no *Miscanthus* variou entre 52 e 54% m.m^{-1} .

Macêdo (2012) realizou a caracterização de amostras de capim-elefante. O autor observou a seguinte análise química (m/m): 23,21% de lignina, 6,15% de extrativos e 74,15% de holocelulose. Mohammed et al. (2015) observaram a seguinte composição química (m.m^{-1})

das amostras de folhas e colmo de capim-elefante: 34,2% de celulose, 20,44% de hemicelulose, 24,34% de lignina e 9,25% de extrativos. A concentração de lignina (26,02% m.m⁻¹) observada no presente trabalho é semelhante aos valores reportados na literatura para o capim-elefante e superior aos valores reportados para outras gramíneas perenes.

Na análise de metais e não metais foi possível identificar uma quantidade significativa de potássio no capim-elefante (2,736% m.m⁻¹). Mohammed et al., (2015) também observaram uma quantidade elevada de potássio nas cinzas do capim-elefante (59,85% m.m⁻¹).

5.4 RENDIMENTOS DOS ENSAIOS DE PIRÓLISE

A Tabela 8 mostra os rendimentos dos produtos obtidos nos ensaios de pirólise do capim-elefante.

Tabela 8. Rendimento dos produtos (*char*, óleo, gás) da pirólise de capim-elefante.

Amostra	Massa de capim (g)	Char (g)	Char (%)	Óleo (g)	Óleo (%)	Gás (%)*
A.1	75	20,95	27,93	27,85	37,13	34,93
A.2	75	21,08	28,11	27,94	37,25	34,64
A.3	75	20,80	27,73	28,87	38,49	33,77
Média		20,95	27,93	27,94	37,25	34,64
Desvio Padrão		0,14	0,19	0,56	0,75	0,60
B.1	75	20,61	27,48	33,39	44,52	28,00
B.2	75	20,75	27,67	33,98	45,31	27,03
B.3	75	20,70	27,60	32,90	43,87	28,53
Média		20,70	27,60	33,39	44,52	28,00
Desvio Padrão		0,07	0,09	0,54	0,72	0,76
C.1	75	20,93	27,91	41,39	55,19	16,91
C.2	75	21,01	28,01	39,18	52,24	19,75
C.3	75	20,88	27,84	39,74	52,99	19,17
Média		20,93	27,91	39,74	52,99	19,17
Desvio Padrão		0,07	0,09	1,15	1,53	1,50

* O rendimento foi calculado por diferença.

O rendimento de óleo aumentou com o aumento da velocidade de rotação (37,25% para 0 rpm, 44,52% para 2 rpm, 52,99% para 4 rpm). O rendimento de gás diminuiu com o aumento da rotação (34,64% para 0 rpm, 28,00% para 2 rpm, 19,17% para 4 rpm). Acevedo e Barriocanal (2015) observaram uma tendência semelhante em seus experimentos com resíduos de pneus.

Para o ensaio conduzido a 800 °C (sem rotação, ou seja, leito estacionário) os rendimentos foram de 27,27% de *char*, 37,75% de óleo e 34,99% de gás. O aumento da temperatura final não influenciou de forma significativa os rendimentos em produto em comparação com os ensaios sem rotação a 700 °C.

A rotação do reator promove a liberação mais intensa dos vapores pirolíticos gerados na pirólise primária, reduzindo seu tempo de residência na região de temperatura elevada do reator, reduzindo, assim, as reações secundárias e, conseqüentemente, aumentando o rendimento em óleo.

O rendimento de *char* permaneceu relativamente constante com a variação da velocidade de rotação, tendência semelhante à observada por Acevedo e Barriocanal (2015). As seguintes reações (2 e 3) de gaseificação ocorrem com o *char* formado na pirólise primária.



A reação de deslocamento gás-água (2) e a reação de Boudouard (4) são endotérmicas, e não são favorecidas à temperatura final do experimento (700 °C), de forma que há um consumo reduzido de *char* primário pelas referidas reações de gaseificação.

5.5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA ROTAÇÃO SOBRE OS PRODUTOS

5.5.1 Biochar

A caracterização do biochar produzido nos experimentos de pirólise é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9. Caracterização do biochar.

	Amostra		
	A (0 rpm)	B (2 rpm)	C (4 rpm)
Análise elementar (% , m.m⁻¹; base livre de cinzas e umidade)			
Nitrogênio (N)	1,40	1,41	1,49
Carbono (C)	79,96	79,90	76,12
Enxofre (S)	0,35	0,31	0,31
Hidrogênio (H)	2,38	2,45	2,07
Oxigênio (O)*	15,91	15,93	20,01
H/C ^a	0,357	0,367	0,326
O/C ^a	0,149	0,149	0,197
Análise imediata (% , m.m⁻¹)			
Umidade	3,64	2,08	1,89
Cinzas	26,61	26,16	26,08
Matéria Volátil	11,64	11,27	11,78
Carbono Fixo*	61,75	62,56	62,13
Análise de metais e não metais (% , m.m⁻¹)			
Potássio (K)	6,3480	6,4030	6,3987
Cálcio (Ca)	0,6600	0,7130	0,789
Magnésio (Mg)	0,3380	0,3680	0,3684
Sódio (Na)	0,0439	0,0445	0,0441
Ferro (Fe)	0,0409	0,0470	0,0457
Alumínio (Al)	0,0307	0,0360	0,0352
Fósforo (P)	0,0240	0,0270	0,028
Poder calorífico superior (MJ/kg)**			
	23,86	24,09	24,03
pH			
	10,43	10,53	10,93
Condutividade elétrica (dS/m)			
	2,94	3,31	3,40

^a razão atômica *obtido por diferença **teórico (Equação 2).

$$HHV = 0,3543 . FC + 0,1708 . VM \quad (2)$$

Em que:

HHV é o poder calorífico superior (MJ/kg);

FC é o carbono fixo;

VM é o material volátil.

A correlação apresentada na Equação (2) foi desenvolvida a partir de dados de resíduos lignocelulósicos, bem como os seus produtos parcialmente carbonizados (CORDERO et al. 2001). Uma média absoluta de erro não é mencionada, mas afirma-se que, na maioria dos casos, o erro deve ser inferior a 2%.

O biochar apresenta menos oxigênio e mais carbono em relação à amostra de capim-elefante, conforme a redução da razão atômica O/C. As razões $(O/C)_{\text{biomassa}}/(O/C)_{\text{biochar}}$ (valores na presença de cinzas) observadas para as velocidades de rotação de 0 rpm, 2 rpm e 4 rpm foram de 2,09, 2,09 e 1,84, respectivamente. Irfan et al. (2016) conduziram ensaios de pirólise da *halophyte grass* (*Achnatherum splendens* L.) para avaliar as características e propriedades dos produtos (char/óleo/gás). Os autores reportaram um conteúdo de carbono de 64% m.m⁻¹ (em base livre de cinzas e umidade) nos experimentos conduzidos à temperatura final de 700 °C. Saikia et al. (2015) observaram uma razão $(O/C)_{\text{biomassa}}/(O/C)_{\text{biochar}}$ de 2,56 nos seus experimentos conduzidos a 650 °C. Os grupos funcionais contendo oxigênio na biomassa podem ser decompostos pelas seguintes reações (4) e (5).



A menor razão atômica O/C (0,473) observada para a menor velocidade de rotação (2 rpm) indica que as reações (4) e (5) são favorecidas com a redução da velocidade de rotação, resultando em uma redução na quantidade de oxigênio presente no biochar.

A análise imediata indica um aumento significativo do carbono fixo do biochar (em torno 60%) em relação à biomassa (19,2%). Ahmad e Subawi (2013) reportaram resultados semelhantes para o char de outras biomassas (*Oak/Reedwood*).

Os principais metais e não metais presentes no biochar seguem a seguinte ordem: K>Ca>Mg. Mohammed et al. (2015) observaram a mesma tendência para as cinzas de capim-elefante. A velocidade de rotação não influenciou na distribuição dos metais e não metais no biochar.

Mohanty et al. (2013) conduziram experimentos de pirólise para a produção de biochar a partir de diferentes biomassas (*Wheat straw/ Timothy grass/ Pinewood*). Os experimentos foram realizados à temperatura final de 450 °C em duas condições de operação: baixa taxa de aquecimento (2 °C/min) e alta taxa de aquecimento (450 °C/min). As maiores quantidades de sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg) e cálcio (Ca) no char de *Timothy grass* foram de 0,0312% m.m⁻¹, 4,83% m.m⁻¹, 0,5894% m.m⁻¹ e 0,99% m.m⁻¹, respectivamente. As quantidades de sódio e potássio no biochar de capim-elefante foram superiores às observadas pelos autores. As consideráveis quantidades desses metais alcalinos (Na, Mg, K e Ca) no biochar de capim-elefante indicam sua capacidade para aumentar a fertilidade do solo, bem como reduzir a sua acidez. A redução da quantidade de fósforo no

biochar em relação à biomassa original indica a sua volatilização no processo de pirólise. A quantidade de fósforo observada (em torno de 0,02% m.m⁻¹) no char de capim-elefante foi bem inferior à maior quantidade de fósforo observada no char de *Timothy grass* (0,4933% m.m⁻¹). A baixa temperatura dos experimentos (450 °C) minimizou a volatilização do fósforo presente na biomassa (*Timothy grass*). O fósforo (P) é um importante nutriente para o solo, de forma que a sua volatilização durante o processo de pirólise reduz a qualidade do biochar de capim-elefante para aplicação no solo. Entretanto, a presença de elevadas quantidades de potássio (K) e nitrogênio (N) no biochar habilitam o seu uso como fonte de nutrientes para o solo.

O poder calorífico do biochar aumentou em relação à biomassa original. Não foi observada uma variação do poder calorífico em função da velocidade de rotação. Acevedo e Barriocanal (2015) observaram que a variação da velocidade de rotação não alterou significativamente a composição elementar do biochar e, conseqüentemente, o seu poder calorífico.

O pH das amostras de biochar apresentaram uma tendência de aumento com o incremento da velocidade de rotação. Saikia et al. (2015) reportaram um pH de 10,45 para o char produzido a 650 °C. Os autores observaram que o pH do char aumentou com o incremento da temperatura. Irfan et al. (2016) reportaram um pH de 10,98 para biochar produzido a 700 °C. O caráter básico (elevado pH) das amostras de biochar de capim-elefante indicam seu uso para ajuste de pH de solos ácidos.

A condutividade elétrica das amostras de biochar apresentou uma tendência de aumento com o incremento da velocidade de rotação, variando entre 2,94 até 3,40 (dS.m⁻¹). Irfan et al., (2016) reportaram condutividades elétricas de 5,53, 7,27 e 7,41 (dS.m⁻¹) para o biochar produzido a temperaturas finais de 300, 500 e 700 °C, respectivamente. A condutividade elétrica do biochar está associada à condutividade elétrica da amostra original.

Irfan et al. (2016) identificaram uma condutividade elétrica de 4,38 dS.m⁻¹ nas amostras de *halophyte grass*. A baixa condutividade elétrica (2,60 dS.m⁻¹) na amostra de capim-elefante contribuiu para a produção de amostras de biochar com baixa condutividade elétrica. A condutividade elétrica é um parâmetro importante para a definição da possibilidade de aplicação de biochar no solo. Amostras de biochar com elevada condutividade elétrica podem causar problemas de salinidade no solo e, conseqüentemente, impactos adversos sobre o crescimento da planta. Condutividades elétricas inferiores a 7,0 dS.m⁻¹ são recomendadas para aplicação de biochar no solo. No entanto, diferentes plantas possuem distintas tolerâncias à salinidade. Dessa forma, as amostras de biochar obtidas neste trabalho, possivelmente não

provocariam elevação da salinidade do solo a níveis que provocassem o desenvolvimento de plantas.

A Tabela 10 apresenta as características de textura das amostras de biochar obtidas a partir das isotermas de adsorção de N₂ a 77 K.

Tabela 10. Características de textura das amostras de biochar.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	V _{total} (mm ³ /g)	V _{microporos} (mm ³ /g)	V _{mesoporos} (mm ³ /g)
A	2,32	6,24	1,10	5,14
B	1,73	6,94	0,81	6,13
C	2,43	6,35	1,27	5,08

Todas as amostras são mesoporosas e apresentaram baixa área superficial e volume total de poros. Acevedo e Barriocanal (2015) observaram o mesmo comportamento em seus experimentos com resíduos de pneus em um reator rotativo. Irfan et al. (2016) conduziram experimentos de pirólise de *halophyte grass* (*Achnatherum splendens* L.) em 3 diferentes temperaturas (300, 500, 700 °C) em um reator de leito fixo. Os autores reportaram que o biochar em leito fixo aumentou desde 7,03 m²/g a 300 °C para 12,56 m²/g a 500 °C. Entretanto, o biochar reduziu substancialmente quando a temperatura foi elevada para 700 °C. Os autores sugerem que a estrutura porosa do biochar pode estar associada ao colapso dos poros à temperatura final de 700 °C.

5.5.2 Gases não condensáveis

Na Figura 16, são apresentados os somatórios das concentrações molares ($\Sigma\%$ vol.) dos gases não condensáveis (H₂/CO/CH₄/CO₂) produzidos nos ensaios de pirólise em função dos diferentes pontos de coleta de gás (região não isotérmica e região isotérmica). Para a análise dos resultados, foi considerado que a taxa de reação máxima ocorre quando o somatório dos gases não condensáveis for máximo.

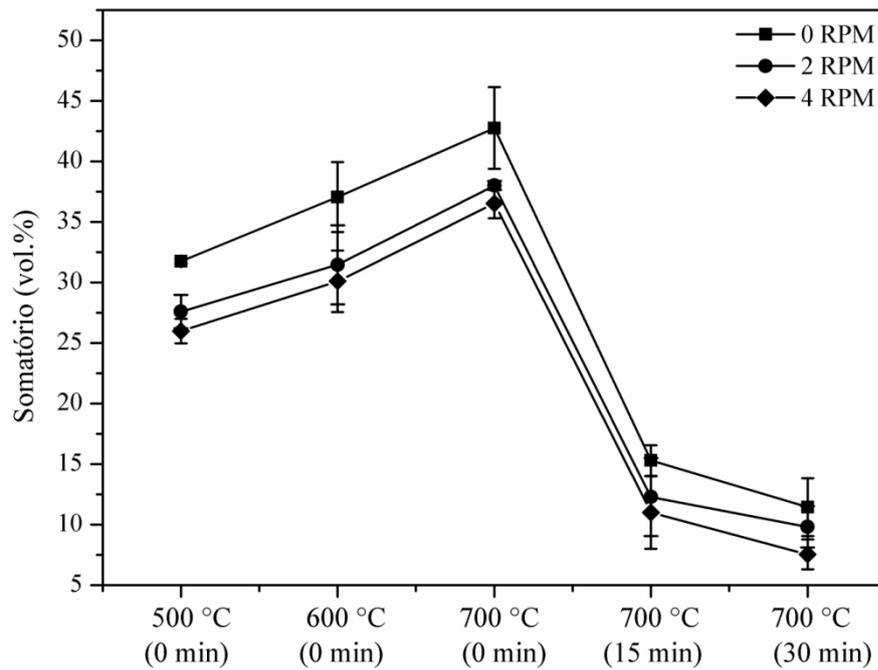


Figura 16. Produção de gases não condensáveis para os ensaios conduzidos à temperatura final de 700 °C (Região não isoterma 0 min, região isoterma 15 e 30 min).

Para todas as velocidades de rotação avaliadas (0, 2, 4 rpm), a taxa de reação máxima foi observada aproximadamente à temperatura final do experimento (700 °C). A produção máxima de gases não condensáveis para as velocidades de rotação de 0, 2 e 4 rpm foram 44,818% (vol.), 38,013% (vol.) e 36,546% (vol.), respectivamente. Não houve uma modificação significativa da taxa de reação máxima para o experimento conduzido à temperatura final de 800 °C. A produção máxima a 800 °C foi de 48,343% (vol.). Em todos os experimentos, após a taxa de reação máxima ser atingida, foi observada uma redução da produção de gases não condensáveis.

A influência da temperatura sobre a produção de gases não condensáveis é apresentada nas Figuras 17, 18, 19 e 20. Os resultados da concentração molar dos gases não condensáveis foram expressos em base livre de nitrogênio, conforme a Equação (3) a seguir.

$$Y_i = \frac{Y'_i}{1 - Y'_{N_2}} \quad (3)$$

Sendo assim,

Y_i é a fração molar do gás isento de N_2 ;

Y'_i é a fração molar do gás diluído em N_2 ;

Y'_{N_2} é a fração molar do N_2 na corrente gasosa analisada.

Os resultados da análise estatística ANOVA *Two-way* para a concentração molar (% vol.) dos gases não condensáveis estão no Apêndice A. Valores maiores que o limite de decisão (Ld) em módulo indicam que há diferença estatística significativa (DS) e valores menores que o limite de decisão (Ld) indicam que não há diferença estatística significativa (DNS).

A Tabela 11 apresenta os resultados da análise estatística relativa à concentração molar de hidrogênio (H₂). O limite de decisão para a avaliação do hidrogênio é 6,158. Os valores para determinar a significância estatística estão representados na coluna ‘Valor’, valores esses considerados em módulo. A partir dos resultados da análise estatística, é possível determinar que há significância do efeito da rotação, da temperatura e da interação entre eles sobre a concentração molar de H₂.

Tabela 11. Comparação múltipla de médias para o gás hidrogênio a 500, 600 e 700 °C.

500 °C		
Diferença entre médias	Valor	Significância estatística
0 rpm - 2 rpm	4,09	DNS
0 rpm - 4 rpm	6,17	DS
2 rpm- 4 rpm	2,08	DNS
600 °C		
0 rpm - 2 rpm	14,87	DS
0 rpm - 4 rpm	27,98	DS
2 rpm- 4 rpm	13,11	DS
700 °C		
0 rpm - 2 rpm	8,13	DS
0 rpm - 4 rpm	12,40	DS
2 rpm- 4 rpm	4,27	DNS

A Tabela 12 apresenta os resultados da análise estatística relativa à concentração molar de monóxido de carbono (CO). O limite de decisão para a avaliação do CO é 3,426. Os valores para determinar a significância estatística estão representados na coluna ‘Valor’, valores esses considerados em módulo. A partir dos resultados da análise estatística, é possível determinar que há significância do efeito da temperatura, mas não da rotação e nem da interação entre eles.

Tabela 12. Comparação múltipla de médias para o gás CO a 500, 600 e 700 °C.

500 °C		
0 rpm - 2 rpm	-1,32	DNS
0 rpm - 4 rpm	2,42	DNS
2 rpm- 4 rpm	3,74	DS
600 °C		
0 rpm - 2 rpm	-2,81	DNS
0 rpm - 4 rpm	-3,02	DNS
2 rpm- 4 rpm	-0,21	DNS
700 °C		
0 rpm - 2 rpm	-0,88	DNS
0 rpm - 4 rpm	0,96	DNS
2 rpm- 4 rpm	1,84	DNS

A Tabela 13 apresenta os resultados da análise estatística relativa ao metano (CH₄). O limite de decisão para a avaliação do hidrogênio é 5,052. Os valores para determinar a significância estatística estão representados na coluna ‘Valor’, valores esses considerados em módulo. A partir dos resultados da análise estatística, é possível determinar que há significância do efeito da temperatura, mas não da rotação e nem da interação entre eles.

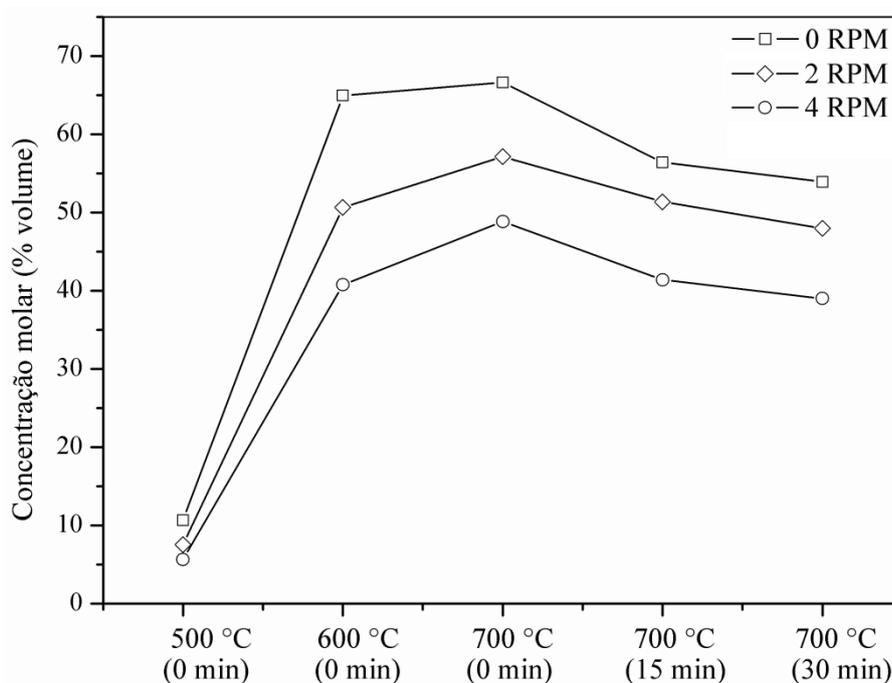
Tabela 13. Comparação múltipla de médias para o gás metano a 500, 600 e 700 °C.

500 °C		
0 rpm - 2 rpm	-1,87	DNS
0 rpm - 4 rpm	-0,33	DNS
2 rpm- 4 rpm	1,54	DNS
600 °C		
0 rpm - 2 rpm	-7,93	DS
0 rpm - 4 rpm	-4,95	DNS
2 rpm- 4 rpm	2,99	DNS
700 °C		
0 rpm - 2 rpm	-0,32	DNS
0 rpm - 4 rpm	-1,83	DNS
2 rpm- 4 rpm	-1,51	DNS

A Tabela 14 apresenta os resultados da análise estatística relativa ao dióxido de carbono (CO₂). O limite de decisão para a avaliação do CO₂ é 4,241. Os valores para determinar a significância estatística estão representados na coluna ‘Valor’, valores esses considerados em módulo. A partir dos resultados da análise estatística, é possível determinar que há significância do efeito da temperatura e da interação entre eles, mas não da rotação.

Tabela 14. Comparação múltipla de médias para o gás CO₂ a 500, 600 e 700 °C.

500 °C		
0 rpm - 2 rpm	6,86	DS
0 rpm - 4 rpm	10,64	DS
2 rpm- 4 rpm	3,78	DNS
600 °C		
0 rpm - 2 rpm	-4,14	DNS
0 rpm - 4 rpm	0,20	DNS
2 rpm- 4 rpm	4,34	DS
700 °C		
0 rpm - 2 rpm	-8,37	DS
0 rpm - 4 rpm	-10,87	DS
2 rpm- 4 rpm	-2,49	DNS

**Figura 17.** Concentração molar de hidrogênio.

A partir da Figura 17, é possível observar que ocorre um aumento na concentração molar de H₂ com o aumento da temperatura. Para todas as velocidades de rotação investigadas, a concentração molar máxima de H₂ foi observada a 700 °C. Para as velocidades de rotação de 0, 2 e 4 rpm, as concentrações molares foram de 66,645±2,54% (vol.), 57,163±1,62% (vol.) e 48,863±1,53% (vol.), respectivamente. Na região isotérmica há uma redução da concentração molar de H₂.

Conforme Yang et al. (2007), a degradação térmica da lignina é a principal responsável pela produção de H₂, e a taxa máxima de lançamento de H₂ ocorre em torno de

650 °C. Juchelková et al. (2015) utilizaram gramíneas perenes (seis híbridas e três não híbridas) em seus ensaios de pirólise em um reator de leito fixo à temperatura final de 700 °C. A concentração de hidrogênio variou entre 40 e 45% vol. As gramíneas utilizadas nos experimentos apresentavam concentrações de lignina entre 6 e 10% m.m⁻¹, bem inferiores às do capim-elefante (26,02% m.m⁻¹). A maior quantidade de lignina presente no capim-elefante pode ter contribuído para as maiores concentrações de H₂ observadas nos ensaios com capim-elefante.

Hlavsová et al. (2014) observaram que há uma correlação entre os conteúdos de lignina, celulose e potássio (K) e a formação de H₂. Os autores identificaram uma correlação positiva entre o rendimento de H₂ e o conteúdo de lignina ($R = 0.916$, $P < 0.05$), bem como uma correlação positiva entre o rendimento de H₂ e o conteúdo de potássio ($R = 0.750$, $P < 0.1$). Da mesma forma, foi observada uma correlação negativa entre os rendimentos de CO e CH₄ e o conteúdo de potássio (K). O potássio também é conhecido como um efetivo catalisador para gaseificação do char. A elevada concentração de potássio (2,736% m.m⁻¹) no capim-elefante pode ter contribuído para a alta concentração de H₂ observada nos experimentos.

A velocidade de rotação influenciou a concentração molar de H₂ em todas as temperaturas, isto é, o aumento da velocidade de rotação reduziu a concentração molar de H₂. A formação de H₂ a temperaturas mais baixas pode ser atribuída ao craqueamento de ligações C-H da lignina, enquanto que a temperaturas mais elevadas, o H₂ é produzido pelo craqueamento e deformação das ligações C=C e C-H presentes nos anéis aromáticos da lignina.

O aumento da velocidade de rotação reduz o tempo de residência dos compostos voláteis na região de elevada temperatura do reator, inibindo as reações de craqueamento. Dessa forma, há uma redução da formação de H₂ com o aumento da velocidade de rotação. A máxima concentração molar de H₂ (66,645±2,54% vol.) foi superior à obtida em experimentos de pirólise catalítica de biomassa à temperatura de 700°C (CHEN et al. 2015; LIU et al. 2014).

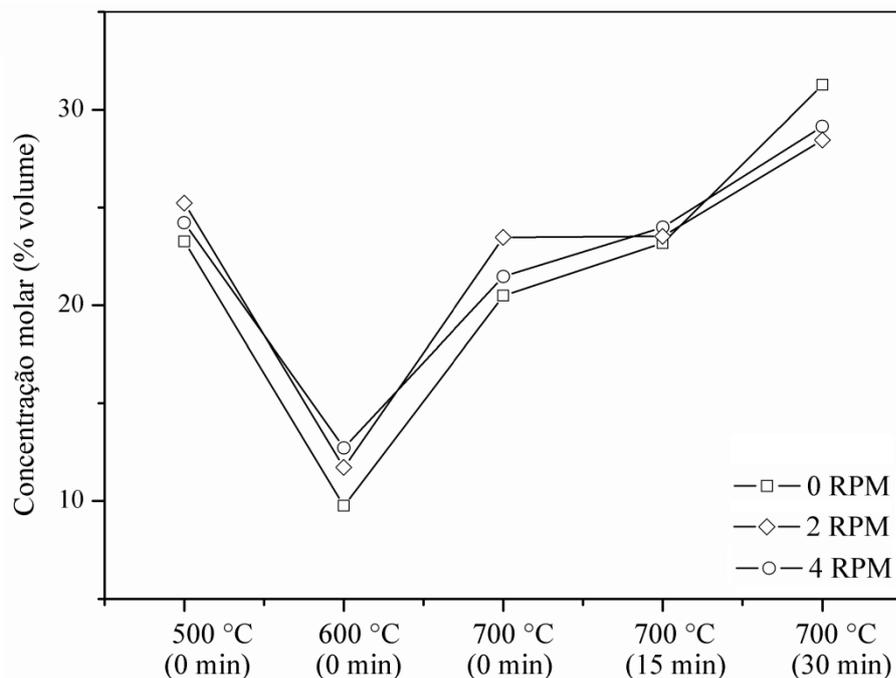


Figura 18. Concentração molar de monóxido de carbono.

A partir da Figura 18, é possível observar que ocorre uma redução significativa da concentração molar de CO quando a temperatura aumenta de 500 para 600 °C para todas as velocidades de rotação investigadas. Com o aumento da temperatura para 700 °C, há um incremento da concentração molar de CO. A máxima concentração molar de CO para todas as velocidades de rotação investigadas foi observada 30 minutos depois de atingida a temperatura final (700 °C). Para as velocidades de rotação de 0, 2 e 4 rpm, as máximas concentrações molares de CO foram de $31,263 \pm 2,55\%$ vol., $28,462 \pm 2,08\%$ vol. e $29,162 \pm 2,01\%$ vol., respectivamente.

Segundo Yang et al. (2007), a taxa máxima de CO a partir da hemicelulose ocorre a 300 e 750 °C, enquanto que para a celulose, a sua taxa máxima de lançamento ocorre a 450 °C. O lançamento de CO, a partir da lignina, inicia a 600 °C e aumenta com o incremento da temperatura até atingir sua taxa máxima de lançamento a 800 °C. As taxas de lançamento de CO provenientes da celulose e da lignina são equivalentes, enquanto que a taxa de lançamento de CO proveniente da hemicelulose é bem inferior. A formação de CO, a partir da celulose, pode ser atribuída ao elevado conteúdo do grupo carbonila (C=O) em sua composição, enquanto que a formação do CO, a partir da lignina, pode ser atribuída a reações secundárias (craqueamento do alcatrão residual).

Dessa forma, o lançamento de CO a 500 °C pode ser atribuído à degradação térmica da celulose, enquanto que o aumento da concentração molar de CO à temperatura de 700 °C pode ser atribuído à degradação térmica da lignina. O aumento da concentração molar de CO na região isotérmica pode estar associado à baixa taxa da reação de craqueamento do alcatrão residual a 700 °C.

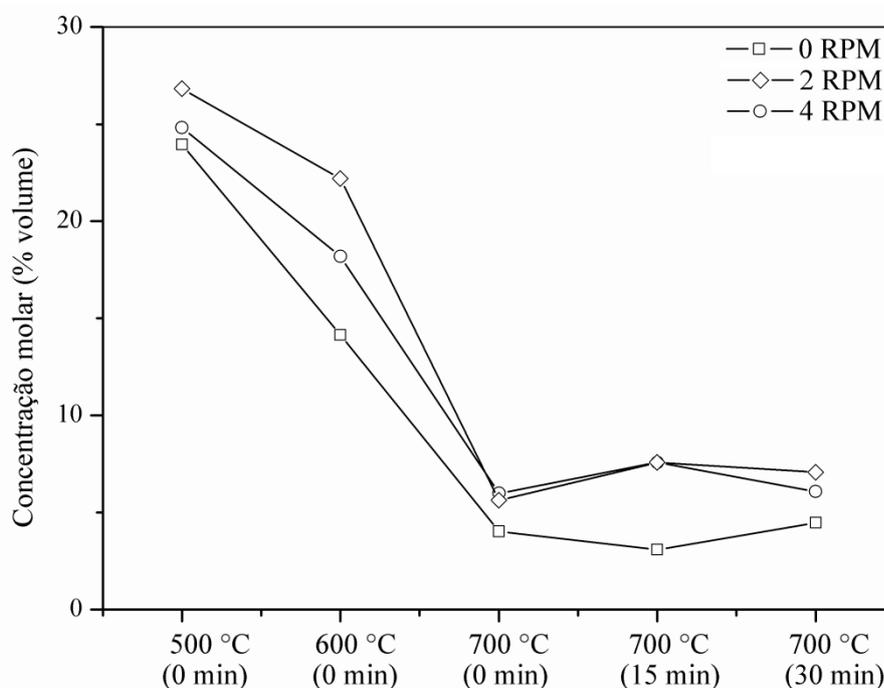


Figura 19. Concentração molar de metano.

A partir da Figura 19, é possível observar uma redução contínua da concentração molar de CH₄ desde a temperatura de 500 até 700 °C. Para as velocidades de rotação de 0, 2 e 4 rpm, as máximas concentrações molares de CH₄ foram de 23,947±2,14% vol., 26,823±1,77% vol. e 24,823±2,47% vol. O CH₄ é produzido principalmente pelo craqueamento dos grupos metoxila (-OCH₃) a baixas temperaturas (<600 °C). Yang et al. (2007) reportaram que o principal componente da biomassa responsável pelo lançamento de CH₄ é a lignina. Dessa forma, as máximas concentrações de CH₄ observadas a 500 °C podem estar associadas ao craqueamento dos grupos metoxila presentes na lignina. Strezov, Evans e Hayman, (2008) reportaram que a pirólise do capim-elefante apresenta uma taxa máxima de lançamento de CH₄ a aproximadamente 500 °C.

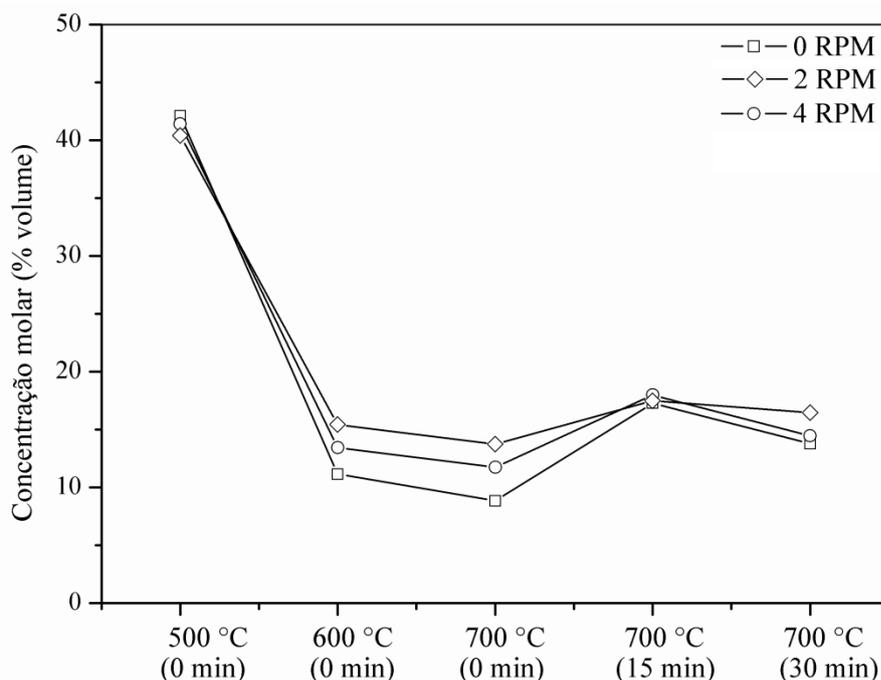


Figura 20. Concentração molar de dióxido de carbono.

A partir da Figura 20, é possível observar que o comportamento da concentração molar de CO_2 , em função da temperatura, é semelhante ao do CH_4 , ou seja, apresenta uma concentração máxima a 500 °C e diminui continuamente com o aumento da temperatura. Tal comportamento também foi observado por Yang et al. (2007). Para as velocidades de rotação de 0, 2 e 4 rpm, as máximas concentrações molares de CO_2 foram de $42,114 \pm 1,78\%$ vol., $40,411 \pm 2,03\%$ vol. e $41,411 \pm 2,51\%$ vol. O lançamento do CO_2 é atribuído principalmente ao craqueamento e à reforma dos grupos funcionais carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e carboxila (COOH). Segundo Yang et al (2007), o lançamento de CO_2 , a partir da pirólise de biomassa, está associado à degradação da hemicelulose a baixas temperaturas (<500 °C) e a lignina a altas temperaturas (>500 °C). Dessa forma, a concentração molar máxima de CO_2 a 500 °C deve estar associada à degradação térmica da hemicelulose.

A Figura 21 apresenta a razão molar H_2/CO e a Figura 22, concentração total de gás de síntese (H_2+CO) a diferentes velocidades de rotação e temperaturas.

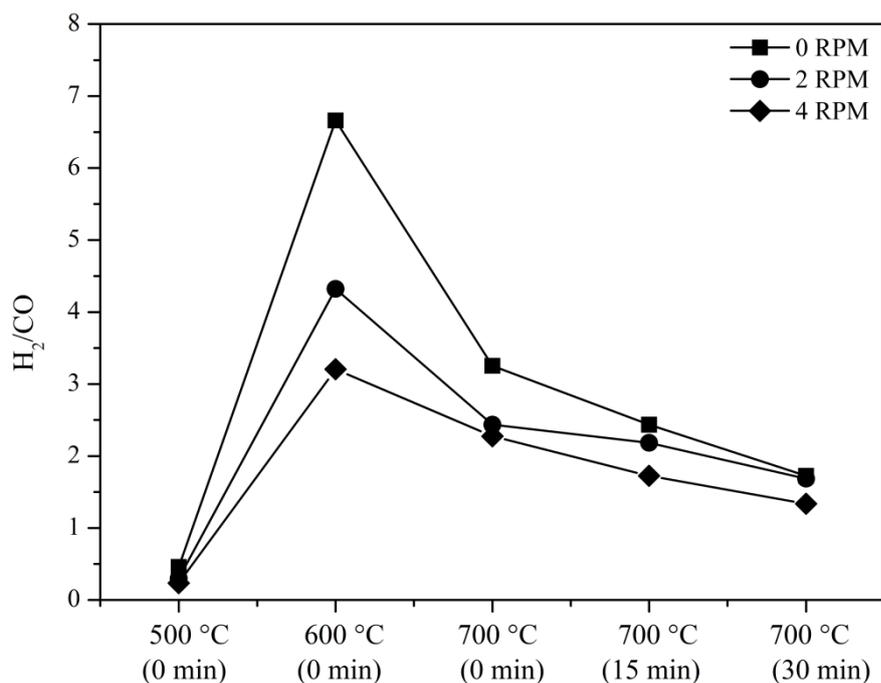


Figura 21. Razão molar de H₂/CO (mol.mol⁻¹).

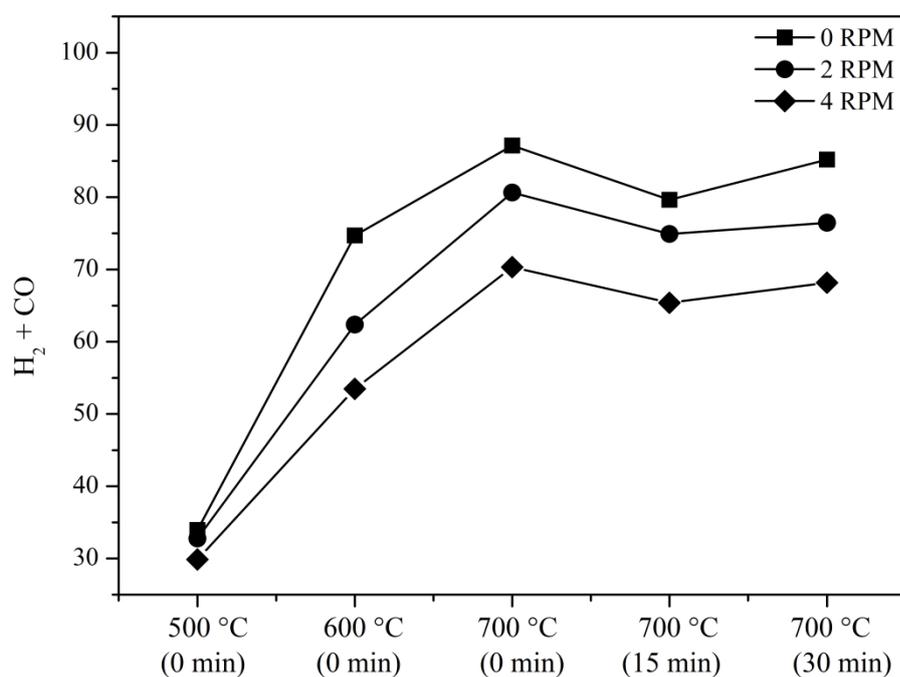


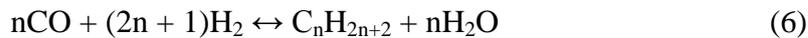
Figura 22. Concentração total de gás de síntese (H₂+CO % vol.).

Conforme a Figura 21, para as diferentes velocidades de rotação, a razão molar H₂/CO apresenta seu valor máximo a 600 °C. A elevada razão H₂/CO a 600 °C está associada à baixa formação de CO a essa temperatura, bem como ao aumento significativo da concentração de H₂ a 600 °C. O aumento da velocidade de rotação causa uma redução da razão molar H₂/CO, tendo em vista que o incremento da velocidade de rotação tem um impacto mais significativo

na redução da concentração molar de H₂. A concentração (Figura 22) total de gás de síntese (H₂+CO) foi máxima a 700 °C para todas as velocidades de rotação. Para as velocidades de rotação de 0, 2 e 4 rpm, a concentração total de gás de síntese (H₂+CO) foram de 87,1±2,61% vol., 80,6±1,78% vol. e 70,3±1,53% vol., respectivamente.

Gás produzido a partir de biomassa é caracterizado por apresentar razões molares H₂/CO entre 0.8 e 1,5 (PIROLA et al., 2014). A razão molar H₂/CO a 500 °C apresenta valores típicos para gases produzidos a partir de biomassas (0,459 para 0 rpm; 0,299 para 2 rpm; 0,233 para 4 rpm).

O interesse na produção de combustíveis renováveis, tais como gasolina e diesel, tem aumentado a partir de biomassa. A síntese de Fischer-Tropsch (FT) consiste na reação entre diferentes concentrações de CO e H₂ na presença de catalisadores, produzindo hidrocarbonetos saturados e não saturados. O processo, basicamente, é conduzido em temperaturas de 473 a 573 K e pressões de 1 a 6 atm (DALAI e DAVIS, 2008), segundo a reação 6:



Um gás de síntese com uma razão molar (H₂/CO) de 2 é adequado para a síntese de combustíveis líquidos (FT). Os experimentos com velocidades de rotação de 2 e 4 rpm com 30 minutos de isoterma, apresentaram uma razão molar H₂/CO adequada para a FT. Nessa condição de operação, também é observada uma elevada concentração total de gás de síntese (H₂+CO).

Os rendimentos de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO) são apresentados nas figuras 23 e 24, respectivamente. Os rendimentos foram obtidos segundo a Equação 4.

$$Y_i = (x_i \cdot Y_{gás})1000 \quad (4)$$

Sendo que

Y_i é o rendimento do gás i (g/kg biomassa);

x_i é a fração mássica do gás i ;

$Y_{gás}$ é o rendimento de gás no experimento (g/g biomassa).

O rendimento dos gases (Y_i) foi obtido a partir da fração mássica média para as diferentes temperaturas de operação.

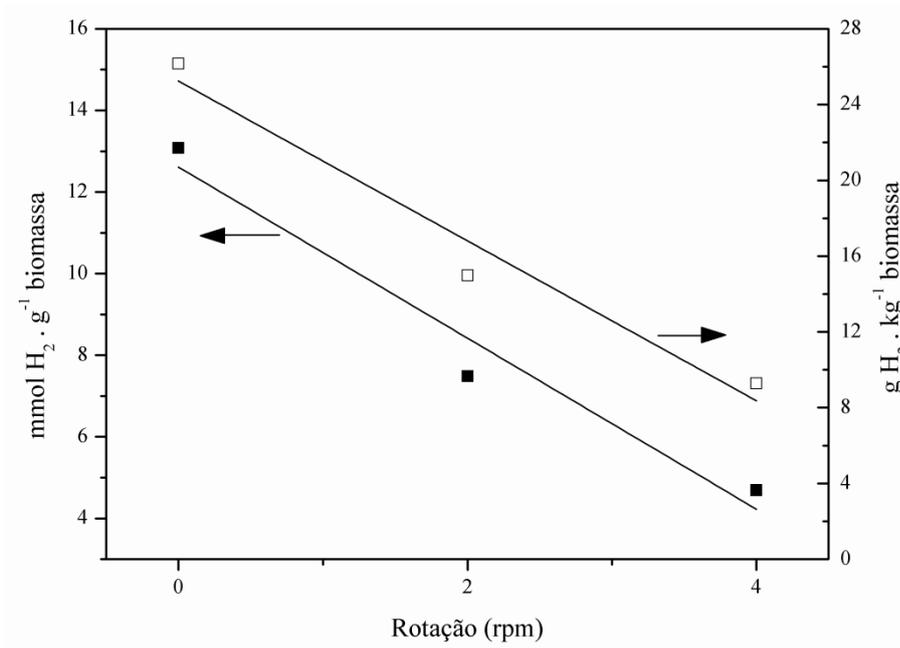


Figura 23. Rendimento de hidrogênio.

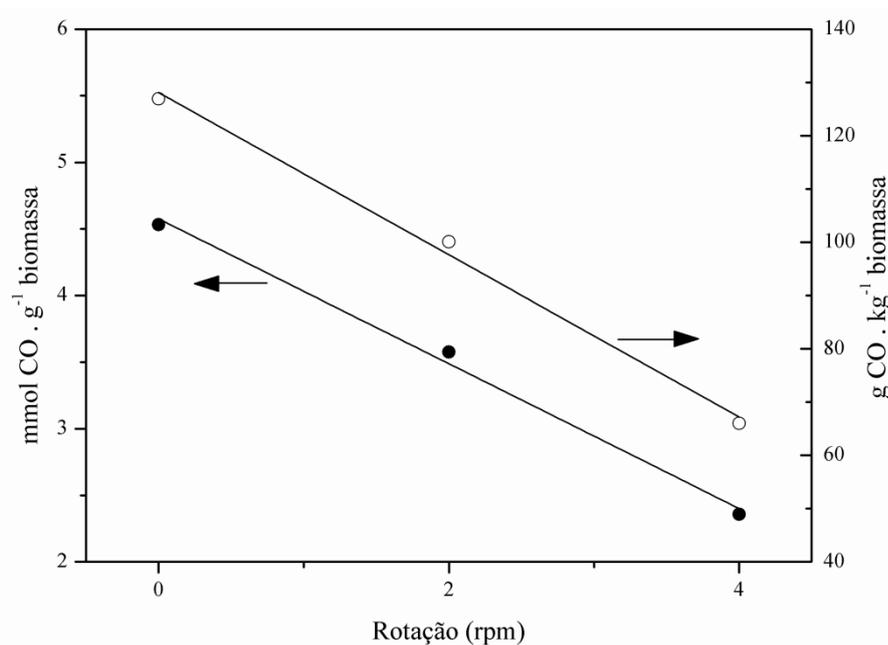


Figura 24. Rendimento de monóxido de carbono.

Os rendimentos para ambos os gases (CO e H₂) diminuíram com o aumento da velocidade de rotação. Os rendimentos máximos de H₂ e CO foram 13,08 e 4,70 mmol/g biomassa, respectivamente. Waheed, Wu e Williams (2015) obtiveram um rendimento máximo em hidrogênio de 20,03 mmol/g biomassa a 850 °C para a pirólise de casca de arroz, enquanto que Chen et al. (2015) obtiveram um rendimento de hidrogênio de 9,65 mmol/g

biomassa a 800°C. Dessa forma, o rendimento de H₂, observado no presente trabalho, é semelhante aos reportados na literatura, embora os resultados relatados na literatura tenham sido obtidos a temperaturas superiores à utilizada no presente trabalho, bem como são processos que utilizam catalisadores.

O poder calorífico (HHV) do gás de pirólise foi calculado conforme a Equação 5.

$$HHV = \frac{\sum y_i \cdot \Delta H_c^\circ}{0,0224} \quad (5)$$

Sendo que

HHV é o poder calorífico superior do gás (MJ/Nm³);

y_i é o fração molar do gás *i*;

ΔH_c° é o calor de combustão pra cada gás (H₂ = 0,2855, CO = 0,2825, CH₄ = 0,8894) todos em MJ/mol.

Os resultados do poder calorífico do gás são apresentados na Figura 25.

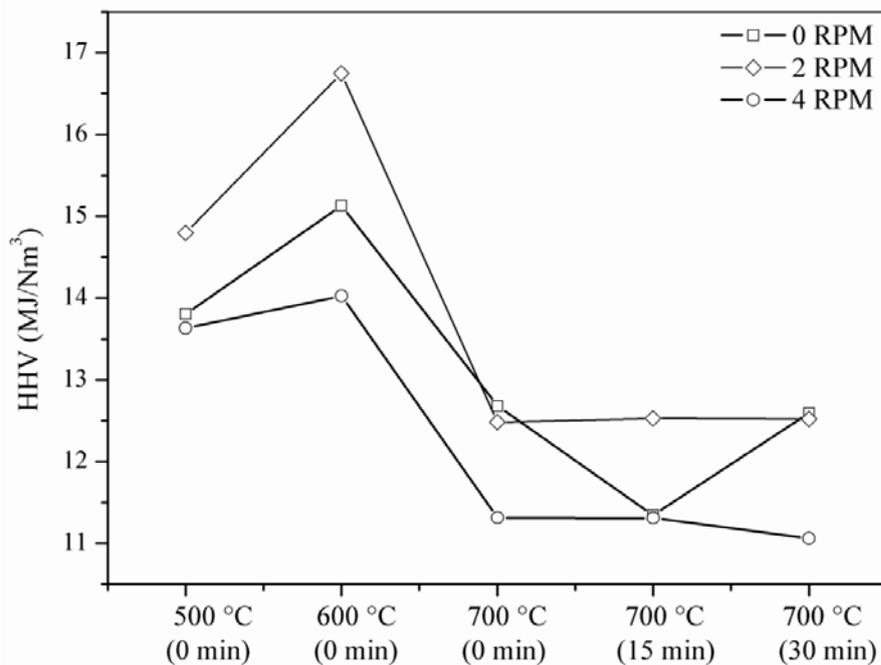


Figura 25. Poder calorífico dos gases não condensáveis.

O poder calorífico máximo foi observado à temperatura de 600 °C para todas as velocidades de rotação investigadas. À temperatura de 700 °C, é observada uma redução do poder calorífico do gás, associada à diminuição da concentração de CH₄ a essa temperatura. A elevada concentração de CO₂ à temperatura de 500 °C, diminui o poder calorífico do gás.

Srinivasan et al. (2015) conduziram a pirólise de diferentes biomassas, incluindo uma gramínea (*Paunch grass*) à temperatura de 680 °C. O poder calorífico do gás produzido na pirólise da gramínea apresentou um poder calorífico de 14,7 MJ/Nm³.

6 CONCLUSÕES

A partir dos objetivos propostos no presente trabalho, foram obtidas as seguintes conclusões:

a) caracterizar a biomassa (capim-elefante);

A análise imediata do capim-elefante apresentou resultados típicos de biomassas, ou seja, elevado conteúdo de matéria volátil (72,5% m.m⁻¹) e baixo conteúdo de carbono fixo (19,2% m.m⁻¹). A análise elementar do capim-elefante apresentou resultados muito semelhantes ao reportado na literatura, exceto para o conteúdo de carbono, que foi inferior ao reportado por outros autores. O poder calorífico superior (15,77 MJ.kg⁻¹) do capim-elefante é semelhante ao da literatura. A concentração de lignina (26,02% m.m⁻¹) observada no presente trabalho é semelhante aos valores da literatura para o capim-elefante e superior aos valores reportados para outras gramíneas perenes. A concentração de celulose (30,37% m.m⁻¹) observada é semelhante aos valores da literatura para o capim-elefante, mas inferior aos valores para outras gramíneas perenes. Na análise de metais e não metais, foi possível identificar uma quantidade significativa de potássio (2,736% m.m⁻¹) no capim-elefante.

b) determinar o rendimento do processo de pirólise do capim-elefante em um reator rotativo;

O rendimento de óleo aumentou com o aumento da velocidade de rotação (37,25% para 0 rpm, 44,52% para 2 rpm, 52,99% para 4 rpm), enquanto o rendimento de gás diminuiu com o aumento da rotação (34,64% para 0 rpm, 28,00% para 2 rpm, 19,17% para 4 rpm).

c) caracterizar os produtos do processo da pirólise (char/gás combustível) do capim-elefante em um reator rotativo;

O biochar apresenta menos oxigênio e mais carbono em relação à amostra de capim-elefante. As razões atômicas (O/C)_{biomassa}/(O/C)_{biochar} (valores na presença de cinzas) observadas para as velocidades de rotação de 0 rpm, 2 rpm e 4 rpm foram de 2,09, 2,09 e 1,84, respectivamente. Consequentemente, há um aumento significativo do poder calorífico da biomassa (15,77 MJ.kg⁻¹) em relação ao biochar (23,86 MJ.kg⁻¹ para 0 rpm; 24,09 para 2 rpm; 24,03 MJ.kg⁻¹ para 4 rpm). O poder calorífico observado para o biochar habilita o seu uso como fonte de calor em processos industriais, tendo em vista a sua elevada densidade energética.

Os principais metais e não metais presentes no biochar seguem a seguinte ordem: K>Ca>Mg. O pH das amostras de biochar apresentaram um pH alcalino (em torno de 10,0). As elevadas quantidades de metais alcalinos (Na, Mg, K e Ca) no biochar de capim-elefante,

bem como o seu pH alcalino, indicam sua capacidade para aumentar a fertilidade do solo, bem como reduzir a sua acidez.

Para todas as velocidades de rotação avaliadas (0, 2, 4 rpm), a taxa de reação máxima foi observada aproximadamente à temperatura final do experimento (700 °C). A produção máxima de gases não condensáveis para as velocidades de rotação de 0, 2 e 4 rpm foram 44,82% (vol.), 38,01% (vol.) e 36,55% (vol.), respectivamente. Para todas as velocidades de rotação investigadas, a concentração molar máxima de H₂ foi observada a 700 °C. Para as velocidades de rotação de 0, 2 e 4 rpm, as concentrações molares de H₂ foram de 66,64±2,54% (vol.), 57,16±1,62% (vol.) e 48,86±1,53% (vol.), respectivamente.

A partir dos experimentos, foi possível observar que ocorre uma redução significativa da concentração molar de CO quando a temperatura aumenta de 500 para 600 °C para todas as velocidades de rotação investigadas. Com o aumento da temperatura para 700 °C, há um incremento da concentração molar de CO. Para as velocidades de rotação de 0, 2 e 4 rpm, as máximas concentrações molares de CO foram de 31,23±2,55% vol., 28,46±2,08% vol. e 29,16±2,01% vol., respectivamente.

A concentração total de gás de síntese (H₂+CO) foi máxima a 700 °C para todas as velocidades de rotação. Para as velocidades de rotação de 0, 2 e 4 rpm, a concentração total de gás de síntese (H₂+CO) foi de 87,1±2,61% vol., 80,6±1,78% vol. e 70,3±1,53% vol., respectivamente. Os experimentos com velocidades de rotação de 2 e 4 rpm com 30 minutos de isoterma apresentaram uma razão molar H₂/CO adequada (em torno de 2) para a síntese de Fischer-Tropsch. Nessa condição de operação, também é observada uma elevada concentração total de gás de síntese (H₂+CO). Os rendimentos para ambos os gases (CO e H₂) diminuíram com o aumento da velocidade de rotação. Os rendimentos máximos de H₂ e CO foram 13,08 e 4,70 mmol/g biomassa, respectivamente.

O rendimento de H₂ observado no presente trabalho é semelhante aos reportados na literatura, embora os resultados relatados na literatura fossem obtidos a temperaturas superiores à utilizada no presente trabalho, bem como são processos que utilizam catalisadores.

d) avaliar o efeito da temperatura e da velocidade de rotação (reator rotativo) sobre a taxa de produção de hidrogênio no processo de pirólise do capim-elefante.

A análise estatística indicou que há significância do efeito da rotação, da temperatura e da interação entre eles sobre a concentração molar de H₂.

7 SUGESTÕES

As seguintes sugestões para futuros trabalhos são:

- Caracterização do bio-óleo produzido no processo para verificar possíveis aplicações.
- Avaliar possíveis processos de separação (membranas/carvão ativado/CMS) para enriquecer o gás combustível em hidrogênio.

REFERÊNCIAS

- ACEVEDO, B.; BARRIOCANAL, C. The influence of the pyrolysis conditions in a rotary oven on the char characteristics of the products. **Fuel Processing Technology**. v. 131. p. 109–116, 2015.
- AHMAD, M.; SUBAWI, H. New Van Krevelen diagram and its correlation with the heating value of biomass. **Journal of Agriculture and Environmental Management**. v. 2(10), p. 295-301, 2013.
- ALMEIDA, G.; BRITO, J.O.; PERRÉ, P. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 24, p. 9778-9784, 2010.
- ANTONIOU, N.; ZABANIOTOU, A. Experimental proof of concept for a sustainable End of Life Tyres pyrolysis with energy and porous materials production. **Journal of Cleaner Production**. v. 101, p. 323-336, 2015.
- AROEIRA, L. J. M.; LOPESA, F. C. F.; DERESZA, F.; VERNEQUEA, R.S.; DAYRELLA, M.S.; MATOSA, L.L.; MALDONADO-VASQUEZB, H.; VITTORI, A. Pasture availability and dry matter intake of actinotrichum bred cows grazing elephant grass (*Pennisetum purpureum*, Schum.). **Animal Feed Science and Technology**. v. 78, p. 313-324, 1999.
- AYANOGLU, A.; YUMRUTAS, R. Rotary kiln and batch pyrolysis of waste tire to produce gasoline and diesel like fuels. **Energy Conversion and Management**. v. 111, p. 261–270, 2016.
- AZEVEDO, D.M.P. Controle químico de plantas daninhas em algodoeiro herbáceo no cerrado mineiro. **Embrapa, Comunicado técnico 191**. Campina Grande, PB, 2003.
- BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: Practical design and theory**. Burlington: Academic Press, 2010.
- BALAT, M.; BALAT, H.; OZ, C. Progress in bioethanol processing. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 34, p. 551-573, 2008.
- BARNETO, A.G.; CARMONA, J.A.; ALFONSO, J.E.M.; FERRER, J.A.C. Use of thermogravimetry/ mass spectrometry analysis to explain the origin of volatiles produced during biomass pyrolysis. **Ind Eng Chem Res**. v. 48, p. 7430–62, 2009.
- BEN. Balanço Energético Nacional, 2015, **Ministro de Minas e Energia**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/> Acesso em: 10 fev. 2016.
- BODDEY, R.M., POLIDORO J.C., RESENDE A.S., ALVES B.J.R. & URQUIAGA S. Use of the ¹⁵N natural abundance technique for the quantification of the contribution of N₂ fixation to grasses and cereals. **Australian Journal of Plant Physiology**, v. 28, p. 889-895, 2001.

- BRAGA, R.M.; COSTA, T. R.; FREITAS, J.C. O.; BARROS, J.M. F.; MELO D. M.A.; MELO, M. A.F. Characterization and comparative study of pyrolysis kinetics of the rice husk and the elephant grass. **J Therm Anal Calorim**, v. 115, p. 1915–20, 2014.
- BRAND, M.A. Energia de biomassa florestal. Rio de Janeiro: **Interciência**, p.131, 2010.
- CANILHA, L.; MILAGRES, A.M.F.; SILVA, S.S.; SILVA, J.B.A.; FELIPE, M.G.A.; ROCHA, G.J.M.; FERRAZ, A.; CARVALHO, W. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal. **Revista Analytica**. v. 44, p. 48-54, 2010.
- CARNEIRO, P.; FERREIRA, P. The economic, environmental and strategic value of biomass. **Renewable Energy**, [S.l.], v. 44, p. 17-22, 2012.
- CEN Comité Européen de Normalisation. BT/TF 143: Biomass Gasification: Tar and Particles in Product Gases– Sampling and Analysis, 2004.
- CHEN F.; WU C.; DONG L.; JIN F.; WILLIAMS P.T.; HUANG J. Catalytic steam reforming of volatiles released via pyrolysis of wood sawdust for hydrogen-rich gas production on Fe–Zn/Al₂O₃ nanocatalysts. **Fuel**. v. 158, p. 999–1005, 2015.
- CHUTIA, R.S.; KATAKI, R.; BHASKAR, T. Thermogravimetric and decomposition kinetic studies of Mesua ferrea L. deoiled cake. **Bioresour Technol**. v. 139, p. 66–72, 2013.
- COLLARD, F.X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses, and lignin. **Renew Sustain. Energy**, v. 38, p. 594–608, 2014.
- CORDERO, T.; MARQUEZ, F.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; RODRIGUEZ, J.J. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. **Fuel**, v. 80, p. 1567 – 1571, 2001.
- COUHERT, C.; COMMANDRE, J.M.; SALVADOR, S. Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin? **Fuel**, v. 88, p. 408–417, 2009.
- CRUZ, R. S.; SANTOS, A. C.; CASTRO, J. G. D.; ALEXANDRINO, E.; CARAÇA, D. C.; DINIZ, J. P. Produtividade do Capim-Cameroon estabelecida em duas classes de solos e submetido a doses crescentes de nitrogênio no norte tocantinense. **Acta Scientiarum. Animal Sciences**, v. 32. P. 393-399, 2010.
- DAHER, R. F.; VÁZQUEZ, H. M.; PEREIRA, A. V.; FERNANDES, A. M; Introdução e avaliação de clones de capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) em Campos dos Goytacazes, RJ. **Rev. bras. zootec.** v. 29, p. 1296-1301, 2000.
- DALAI, A.K.; DAVIS, B.H. Fischer Tropsch synthesis: a review of water effects on performances of unsupported Co catalysis. **Applied Catalysis A General**, v. 348, p. 1-15, 2008.

DEMIRBRAS, A. Biofuels securing the planet's future energy needs. **Energy Conversion and Management**, n.50, p. 2239-2249, 2009.

DÍAZ-REY, M.R.; CORTÉS-REYES, M.; HERRERA, C.; LARRUBIAA, M.A.; AMADEOB,N.; LABORDEB, M.; ALEMANY, L.J. Hydrogen-rich gas production from algae-biomass by low temperature catalytic gasification. **Catalysis Today**. v. 257, p. 177–184, 2015.

DI BLASI, C. Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 19, p. 71-104, 1993.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure and reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, p. 615, 1989.

FIGUEIREDO J.L, RIBEIRO F.R. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1989.

FLORES, R. A. (2009) **Produção de capim-elefante (Pennisetum purpureum schum.) para fins energéticos no cerrado: resposta a adubação nitrogenada e idade de corte**. 2009. 66f. Tese (Mestrado em Agronomia) -Seropédica -RJ, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro-UFRRJ, Rio de Janeiro, 2009.

FLORES, R. A.; URQUIAGA, S. S.; ALVES, B. J. R.; COLLIER, L. S.; ZANETTI, J. B.; PRADO, R. M. Nitrogênio e idade de corte na qualidade da biomassa de capim-elefante para fins agroenergético cultivado em Latossolo. **Semina: Ciências Agrárias (Online)**, v. 16, p. 1282-1288, 2012.

FONTES, L.A.O. **Desenvolvimento de uma unidade pirolítica com reator de cilindro rotativo: Obtenção de bio-óleo**. 2011. 55f. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

FONTOURA, F.C.; BRANDÃO, L.E.; GOMES, L.L. Elephant grass biorefineries: towards a cleaner Brazilian energy matrix? **Journal of Cleaner Production**. v. 96, P. 85-93, 2015.

FREITAS, E.V.; LIRA, M.A.; DUBEUX JR.; J.C.B. SANTOS, M. V. F.; MELLO, A. C. L.; TABOSA, J. N.; FARIAS, I. Características produtivas e qualitativas de clones de capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) avaliados sob pastejo na Zona da Mata de Pernambuco. **Acta Scientiarum. Animal Sciences**, v. 26, p. 251-257, 2004.

FUDIHIRA, T.J. **Modelagem e simulação de um forno rotativo em regime permanente**. 1995. 171f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 1995.

GIL, R.; GIRÓN, R.P.; LOZANO, M.S.; RUIZ, B.; FUENTE E. Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 98, p. 129-136, 2012.

GIRGIS, B.S.; ISHAK, M.F. Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid. **Materials Letters**, v. 39, p. 107–114, 1999.

GIUDICIANNI, P.; CARDONE, G.; RAGUCC, IR.; CAVALIERE, A. Effect of temperature and pressure on steam pyrolysis of cellulose. **XXXIV Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute**, Itália, 2011.

GREENHALF, C.E; NOWAKOWSKI, D.J; HARMS, A.B; TITLOYE, J.O; BRIDGWATER A.V. A comparative study of straw, perennial grasses and hardwoods in terms of fast pyrolysis products. **Fuel**, p. 216-230, 2013.

HE, R.; YE, X.P.; ENGLISH, B.C.; SATRIO, J.A. Influence of pyrolysis condition on switchgrass bio-oil yield and physicochemical properties. **Bioresour Technol.** v. 100, p. 5305–11, 2009.

HLAVSOVÁ, A.; CORSARO, A.; RAČLAVSKÁ, H.; JUCHELKOVÁ, D.; ŠKROBÁNKOVÁ, H.; FRYDRYCH, J. Syngas Production from Pyrolysis of Nine Composts Obtained from Nonhybrid and Hybrid Perennial Grasses. **Hindawi Publishing Corporation e Scientific World Journal**, p. 11, 2014.

INGUANZO, M.; DOMMGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J.; BLANCO, C.; PIS, J. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. **Journal of Analytical and Applied pyrolysis**, v. 63, p.22-209, 2002.

Instituto Hórus de Conservação e desenvolvimento ambiental. Disponível em: http://www.institutohorus.org.br/index.php?modulo=inf_ficha_pennisetum_purpureum
Acesso em: 29 de ago. de 2015.

IRFAN, M.; CHEN, Q.; YUE, Y.; PANG, R.; LIN, Q.; ZHAO, X.; CHEN, H. Co-production of biochar, bio-oil and syngas from halophyte grass (*Achnatherum splendens* L.) under three different pyrolysis temperatures. **Bioresource Technology**. v. 211, p. 457–463, 2016.

JAHIRUL, M.I.; RASUL, M.G.; CHOWDHURY, A.A.; ASHWATH, N. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis - A Technological Review. **Energies**, v. 5, p. 4952-5001, 2012.

JENKINS, B.M.; BAXTER, L.L.; MILES, J.R.; MILES, T.R. Combustion properties of biomass. **Fuel Process Technol.** v. 54, p. 17–46, 1998.

JUCHELKOVA, D.; CORSARO, A.;HLAVSOVA, A.; RAČLAVSKA, H. Effect of composting on the production of syngas during pyrolysis of perennial grasses. **Fuel**, n. 154, p. 380–390, 2015.

JUNGES, J.; DETTMER, A.; GODINHO M. Caracterização da madeira tratada com cca presente nos postes de distribuição da rede elétrica: constituintes e infravermelho. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 13. 2015, Natal. **Anail...** Rio Grande do Norte, 2015. CD-ROOM.

KERN, S.; HALWACHS, M.; KAMPICHLER, G.; PFEIFER, C.; PRÖLL, T.; HOFBAUER, H. Rotary kiln pyrolysis of straw and fermentation residues in a 3 MW pilot plant – Influence of pyrolysis temperature on pyrolysis product performance. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 97, p. 1–10, 2012.

KUMAGAI, S.; ALVAREZ, J.; BLANCO, P.H.; WU, C.; YOSHIOKA, T.; OLAZAR, M.; WILLIAMS, P.T. Novel Ni–Mg–Al–Ca catalyst for enhanced hydrogen production for the pyrolysis–gasification of a biomass/plastic mixture. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 113, p. 15–21, 2015.

LEE, M.K.; TSAI, W.T.; TSAIC, Y.L.; LIN, S.H. Pyrolysis of Napier grass in an induction-heating reactor. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. v. 88, p. 110–116, 2010.

LI, A.M.; LI, X.D.; LI, S.Q.; REN, Y.; SHANG, N.; CHI, Y.; YAN, J.H.; CEN, K.F. Experimental studies on municipal solid waste pyrolysis in a laboratory-scale rotary kiln. **Energy**. v. 24, p. 209–218, 1999

LIU, S.; ZHU, J.; CHEN, M.; XIN, W.; YANG, Z.; KONG, L. Hydrogen production via catalytic pyrolysis of biomass in a two-stage fixed bed reactor system. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 39, p. 13128-13135, 2014.

LOU, R., WU, S.B., LYU, G.J. Quantified monophenols in the bio-oil derived from lignin fast pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis*. v. 111, p. 27–32, 2015.

MACÊDO, L.A. **Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação**. 2012. 37f. Dissertação (Mestrado em ciências florestais) – Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

MAZZARELLA, V. **Capim-elefante: a energia renovável moderna**. 2013. Disponível em: <<http://www.capimelefante.org>>. Acesso em: 13 Ago. 2015.

MCKENDRY P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresour Technol**. v. 83, p. 37–46, 2002.

MEINERZ, G. R.; OLIVO, C. J.; AGNOLIN, C. A.; DULLIUS, A. P.; MORAES, R. S.; MOMBACH, G.; FOLETTTO, V.; MACHADO, P. R. Produção e valor nutritivo da forragem de capim-elefante em dois sistemas de produção. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 40, p. 2673-2680, 2011.

MENG, A.; ZHANG, Y.; ZHUO, J.; LI Q.; QIN, L. Investigation on pyrolysis and carbonization of Eupatorium adenophorum Sprengend to baccostem. **Journal of the Energy Institute**. v. 88, p. 480-489, 2015.

MOHAMMED, I.Y.; ABAKR, Y.A.; KAZI, F. K.; YUSUP, S.; ALSHAREEF, I.; CHIN, S.A. Comprehensive Characterization of Napier Grass as a Feedstock for Thermochemical Conversion. **Energies**, v. 8, p. 3403-3417, 2015.

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

MOHANTY, P.; NANDA, S.; PANT, K.K.; NAIK, S.; KOZINSKI, J.A.; DALAI, A.K. Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: Effects of heating rate. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 104, p. 485–493, 2013.

MORAIS, R. F. **Potencial produtivo e eficiência da fixação biológica de nitrogênio de cinco genótipos de capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.), para uso como fonte alternativa de energia.** 2008. 87f. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MORAIS, R.F.; ZANETTI, J.B.; PACHECO, B.M.; JANTALIA, C.P.; BODDEY, R.M.; ALVES, B J.R.; URQUIAGA, S.S. Produção e qualidade da biomassa de diferentes genótipos de capim-elefante cultivados para uso energético. **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 4, p. 1103-1107, 2009.

NAKANISHI, E.Y.; FRÍAS, M.; RAMÍREZ, M.S.; SANTOS, S.F.; RODRIGUES, M.S.; RODRÍGUEZ, O.; SAVASTANO, H.JR. Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)₂ pastes. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 391–398, 2014.

NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GÓMEZ-BAREA, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 611-630, 2011.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. Dendroenergia: fundamentos e aplicações. 2° ed. Rio de Janeiro: **Interciência**, p. 200, 2003.

ONAY, O.; KOCKAR, O. M. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. **Renewable Energy**, v. 28, p. 2417–2433, 2003.

PEREZ, J. M. M., CORTEZ, L. A. B.; MESA H.R. M.; ROCHA J.D.; Samaniego M.R.P.; Cascarosa E. A statistical analysis of the auto thermal fast pyrolysis of elephant grass in fluidized bed reactor based on produced charcoal. **Applied Thermal Engineering**. v. 65, p. 322-329, 2014.

PERONDI, D. **Co-pirólise de pneus e resina polimérica presente na areia de fundição em um reator de leito fluidizado.** 2013. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.

PIROLA, C.; FRONZO, A.; GALLI, F.; BIANCHI, C.L.; COMAZZI, A.; MANENTI, F. Biosyngas Conversion by Fischer – Tropsch Synthesis: Experimental Results and Multi-scale Simulation of a PBR with High Fe Loaded Supported Catalysts. **Chemical Engineering Transactions**. v. 37, p. 595-600, 2014.

PERRY, R.; GREEN, D. **Perry's chemical engineers' handbook.** 7. ed. New York: McGraw-Hill, 1999. 1650 p.

QU, T.; GUO, W.; SHEN, L.; XIAO, J.; ZHAO, K. Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin. **Ind Eng Chem Res**. v. 50, p. 10424–33, 2011.

QUEIROZ FILHO, J. L.; SILVA, D. S.; NASCIMENTO, I. S. Produção de matéria seca e qualidade do capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) cultivar Roxo em diferentes idades de corte. **Rev. bras. zootec.**, v. 29, p. 69-74, 2000.

QUESADA, D. M. **Parâmetros quantitativos e qualitativos de diferentes genótipos de capim elefante com potencial para uso energético.** 2005. Tese de Doutorado. Instituto de Agronomia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Seropédica, 2005.

QUIRINO, W. F.; VALE, A. T.; ANDRADE, A. P. A.; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. S. Poder calorífico da madeira e de materiais ligno-celulósicos. **Revista da Madeira**, v. 89, p. 100-106, 2005.

RAHMAN, M.; MOSTAFIZ, S.B.; PAATERO, J.V.; LAHDELAMA, R. Extension of energy crops on surplus agricultural lands: a potentially viable option in developing countries while fossil fuel reserves are diminishing. **Renew Sustain Energ Rev.** v. 29, p. 108–19, 2014.

REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. **Trens in Biotechnology.** v. 23, p. 22-27, 2005.

REGULY, J. C. **Biotechnologia dos processos fermentativos: fundamentos, matérias-primas agrícolas, produtos e processos.** Editora universitária, Universidade Federal de Pelotas. v.1, 1996.

ROCHA, E.P.A.; SOUZA, D.F.; DAMASCENO, S.M. Estudo da viabilidade da utilização de briquete de capim como fonte alternativa de energia para queima em alto-forno. VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Uberlândia-MG. **Anais...** Uberlândia, 2009.

ROWELL, R.M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J.S.; TSHABALALA, M.A. Cell wall chemistry. In: Rowell, R.M. (ed), **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites.** Boca Raton: CRC Press, p. 35-72, 2005.

RUANE, J.; SONNINO, A.; AGOSTINI, A. Bioenergy and the potential contribution of agricultural biotechnologies in developing countries. **Biomass And Bioenergy**, Oxford, v. 34, p. 1427-1439, 2010.

SALGADO, R. (2010). **O capim que gera energia.** Época Negócios. Disponível em: <http://epocanegocios.globo.com/Revista/Common/0,,ERT131148-16368,00.html> Acesso em: 13 de mar. 2016.

SAIKIA, R.; CHUTIA, R.S.; KATAKI, R.; PANT, K.K. Perennial grass (*Arundo donax* L.) as a feedstock for thermo-chemical conversion to energy and materials. **Bioresource Technology**, n. 188, p. 265–272, 2015.

SANGINÉS, P.; DOMINGUÉZ, M. P.; SÁNCHEZ, F.; SAN MINGUEL, G. Slow pyrolysis of olive stones in a rotary kiln: Chemical and energy characterization of solid, gas, and condensable products. *J. Ren. Sust. Ene.*, v. 7, p. 1-13, 2015.

SANTOS, F.A.; QUEIRÓZ, J.H.; DE; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; RESENDE, S.T.; Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol. **Química Nova**, v.35, p.1004-1010, 2012.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. **In: Proceeding softhe 3º ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL**, 2003, Campinas, Brasil.

SILVA, A. T. O. S. **Análise Termodinâmica de uma Central de Biomassa Lenhosa**. 2013. 18f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2013.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and application**. London: Academic Press, p. 293, 1993.

SRINIVASAN, P.; SARMAH, A.K.; SMERNIK, R.; DAS, O.; FARID, M.; GAO, W. A feasibility study of agricultural and sewage biomass as biochar, bioenergy and biocomposite feedstock: Production, characterization and potential applications. **Science of the Total Environment** v. 512–513, p. 495–505, 2015.

STREZOV, V.; EVANS, T. J.; HAYMAN, C. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum* Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8394–8399, 2008.

TANCREDI, N.; CORDERO, T.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; RODRÍGUEZ, J. J. CO₂ gasification of eucalyptus wood chars. **Fuel**, v. 75, n. 13, p. 1505–1508, 1996b.

VILELA, H. Capim-elefante Paraíso na produção de energia. Agronomia O portal da ciência e da inovação (2009). Disponível em: www.agronomia.com.br/conteudo/artigos/artigos.htm. Acesso em 5 de mar. de 2016.

VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. C. O.; PEREIRA, B. L. C. Qualidade da Madeira para Fins Energéticos. In: SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. **BIOENERGIA E BIORREFINARIA: Cana-de-açúcar & Espécies Florestais**. 1. ed. Viçosa, MG: Os Autores, cap. 12, p. 321-354, 2013.

VITOR, C. M. T.; FONSECA, D. M.; CÓSER, A. C.; MARTINS, C. E.; NASCIMENTO JÚNIOR, D.; RIBEIRO JÚNIOR, J. I. Produção de matéria seca e valor nutritivo de pastagem de capim-elefante sob irrigação e adubação nitrogenada **R. Bras. Zootec.**, v. 38, p. 435-442, 2009.

WAHEED, Q.M.K., WU, C., WILLIAMS, P.T. Hydrogen production from high temperature steam catalytic gasification of bio-char. **Journal of the Energy Institute** xxx, 2015(a), 1-9. Artigo In press.

WAHEED, Q.M.K.; WU, C.; WILLIAMS, P.T. Pyrolysis/reforming of rice husks with a Niedolo mite catalyst: Influence of process conditions on syngas and hydrogen yield. **Journal of the Energy Institute**. p. 1-11, 2015(b).

WEIH, M. Perennial energy crops: growth and management. **Soils, plant growth and crop production** , v. .III, 2016

WIGHTMAM, C.; MOAKHER, M.; MUZZIO, F.J. Simulation of flow and mixing of particles in a rotating and rocking cylinder. **Aiche Journal**, n. 4, p. 1266-1276, 1998.

WILD, P.J.; DEN UIL, H.; REITH, J.H.; KIEL, J.H.A.; HEERES, H.J. Biomass valorisation by staged degasification: A new pyrolysis-based thermochemical conversion. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 124–133, 2009.

World Nuclear Association. Transport and Hydrogen Economy. Disponível em: <http://www.world-nuclear.org/info/Non-Power-NuclearApplications/Transport/Transport-and-the-Hydrogen-Economy/>. Acesso em: 29 de ago. de 2015.

XIE, X.M.; ZHANG, X.Q.; DONG, Z.X.; GUO, H.R. Dynamic changes of lignin contents of MT-1 elephant grass and its closely related cultivars. **Biomass and Bioenergy**. v. 35, p. 1732-1738, 2011.

YAMAN, S.; Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemicals Feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v.45, p. 651-671, 2004.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**. v. 86, p.1781-1788, 2007.

ZANETTI, J.B. **Identificação de Genótipos de Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum* Schumach.) de Alta Produção de Biomassa com Qualidade para Fins Energéticos**. 2010. 40f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Instituto De Agronomia, Universidade Federal Rural Do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

ZHANG, L.; XU, C.H. Champagne P. Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. **Energ Convers Manage**. v. 51, p. 969–82, 2010.

ZOLEZZI, M.; NICOLELLA, C.; FERRARA, S.; IACOBUCCI, C.; ROVATTI, M. Conventional and fast pyrolysis of automobile shredder residues (ASR). **Waste Management**, v. 24, p. 691–699, 2004.

ZATEC, L. **Slow pyrolysis ia a Rotary kilnreactor: optimization and experimete**. 2009. 27 f. Tese de mestrado, University of Iceland e Univercity of Akureyri, Akureyni, 2009.

Apêndice A

Os resultados da análise estatística ANOVA são apresentados a seguir.

Na Tabela I, é apresentada a Anova para o efeito da temperatura e da rotação na concentração de H₂.

Tabela I. Anova para o efeito da temperatura e da rotação na concentração de H₂.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Temperatura	14138,63	2	7069,313	548,0605	7,5E-17	3,554557
Rotação	1093,5	2	546,7501	42,38773	1,55E-07	3,554557
Interação	380,0332	4	95,00829	7,365679	0,001069	2,927744
Erro	232,1781	18	12,89878			
Total	15844,34	26				

Onde:

SQ é a soma dos quadrados;

gl é o grau de liberdade;

MQ é a média quadrada;

F é o calculado;

Valor-P é de 0,05;

F crítico é o tabelado.

Na Tabela II, é apresentada a Anova para o efeito da temperatura e da rotação na concentração de CO.

Tabela II. Anova para o efeito da temperatura e da rotação na concentração de CO.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Temperatura	857,3469	2	428,6735	107,3906	9,88E-11	3,554557
Rotação	17,96455	2	8,982276	2,250226	0,134193	3,554557
Interação	25,70963	4	6,427408	1,610184	0,214919	2,927744
Erro	71,85099	18	3,991721			
Total	972,8721	26				

Na Tabela III, é apresentada a Anova para o efeito da temperatura e da rotação na concentração de CH₄.

Tabela III. Anova para o efeito da temperatura e da rotação na concentração de CH₄.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Temperatura	1445,481	2	722,7406	83,26909	7,99E-10	3,554557
Rotação	54,0135	2	27,00675	3,111528	0,069086	3,554557
Interação	54,00771	4	13,50193	1,555597	0,228869	2,927744
Erro	156,2324	18	8,679578			
Total	1709,735	26				

Na Tabela IV, é apresentada a Anova para o efeito da temperatura e da rotação na concentração de CO₂.

Tabela IV. Anova para o efeito da temperatura e da rotação na concentração de CO₂.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Temperatura	3387,557	2	1693,779	276,8523	3,04E-14	3,554557
Rotação	21,24018	2	10,62009	1,73588	0,204477	3,554557
Interação	383,658	4	95,91451	15,67746	1,09E-05	2,927744
Erro	110,1238	18	6,117987			
Total	3902,579	26				