AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Estudo da pirólise lenta da casca da castanha de caju

Renata Moreira

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé

São Paulo

2015

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Estudo da pirólise lenta da casca da castanha de caju

Renata Moreira

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

São Paulo

2015

Sempre parece impossível até que seja feito.

Nelson Mandela

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por me dar o suporte necessário em todos os momentos de minha vida. Aos meus pais, irmã e cunhado pelos apoio e compreensão.

Ao meu orientador, Dr. Estevam Vitorio Spinacé, indiscutivelmente um excelente orientador e amigo, por me acolher e me dar todo o suporte necessário para a conclusão deste trabalho.

Ao Dr. Jorge Moreira Vaz que pacientemente me ajudou e aconselhou em diversas etapas deste trabalho, sempre mostrando que seria possível. Muito obrigada.

A todos os colegas do Laboratório de Células a Combustível a Hidrogênio do IPEN que me ajudaram e me apoiaram a seguir em frente, com especial agradecimento à Adenilson Almeida Silva (Neymar) por sua imensa ajuda na elaboração dos experimentos no reator de pirólise, ao Dr. José Carlos Penteado pelas sugestões, auxílio nos experimentos e indicações bibliográficas, à Dra. Rosely dos Reis Orsini por me apoiar e acreditar na execução deste trabalho, ao Dr. Vanderlei Bergamaschi por me indicar orientações iniciais. A Dra. Fátima Maria Sequeira de Carvalho (*in memorian*) por inicialmente me aceitar, me apresentar e me orientar neste trabalho. Ao técnico Francisco Nabuco Tabuti e ao Dr. Rodrigo Fernando Brambilla de Souza pelo auxílio nas análises das amostras.

A Msc. Heloísa Antonoff Burkhardt pelo incentivo, apoio e compreensão desde o início para que eu realizasse este trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo por me dar a oportunidade de crescimento intelectual e profissional, e pelo apoio por disponibilizar suas instalações e equipamentos para a realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Combustíveis de Lubrificantes do IPT que desde o início me ajudaram grandiosamente, me apoiaram e sempre me incentivaram a não perder o foco. Muito obrigada, sem deixar de citar vocês que foram muito importantes: Madalena, Danilo, Jorge, Carina, Adriana, Marcelo, Gabriel, Fabiana, Mariana, Pâmela, Renato, Lúcia e Raynara.

A amiga Dra. Cristiane Angélica Ottoni, que sem sua eterna amizade e incentivo não estaria aqui. Obrigada pelas incontáveis horas dispensadas para incontáveis momentos desta e de outras etapas passadas. Meus sinceros agradecimentos.

A Rodolfo Rios, por nestas últimas etapas me incentivar sempre ao alcance do foco mais longínquo. Muito obrigada pelo apoio.

Aos amigos Klauss, Soraia, Mariana, Daniela e Viviane pelo incentivo e apoio.

Aos demais amigos que direta e indiretamente me apoiaram e me deram força pra seguir adiante, incluso as bicicletas emprestadas, que facilitaram boa parte do percurso. Meus sinceros agradecimentos.

ESTUDO DA PIRÓLISE LENTA DA CASCA DE CASTANHA DE CAJU

Renata Moreira

Resumo

A casca da castanha de caju (CCC), um resíduo agrícola da produção de castanha, proveniente da região nordeste do Brasil foi caracterizada e submetida ao processo de pirólise lenta. As propriedades do bio-carvão, do bio-óleo e dos gases produzidos foram investigados e potenciais aplicações foram propostas. A CCC foi caracterizada pelas seguintes técnicas: análise elementar CHNS, umidade total, conteúdo de cinzas, matérias voláteis, poder calorífico superior e por análise termogravimétrica. A análise termogravimétrica sob fluxo de nitrogênio mostrou que a decomposição é dominada pela degradação da hemicelulose e celulose na faixa de 250 a 350°C e pela decomposição da lignina na faixa de 400 a 500°C. Na presença de ar, o perfil de degradação é semelhante, porém observa-se uma maior degradação da lignina. A pirólise lenta da casca da castanha de caju foi realizada em um reator tipo batelada aquecido por chama ar-GLP sob diferentes fluxos (mL min^{-1}) de nitrogênio ou ar. O sólido obtido (bio-carvão), líquido (fase aquosa + bio-óleo) e a fase gás foram quantificados e caracterizados por diferentes técnicas. Os experimentos realizados sob fluxo de nitrogênio apresentaram um rendimento de cerca de 30, 40 e 30% em massa para as fases sólido, líquida e gás, respectivamente. Sob fluxo de ar ocorreu uma diminuição no rendimento da fase líquida, principalmente na produção de bio-óleo, e um aumento da fase gás. Os bio-carvões produzidos apresentaram elevados teores de carbono, na faixa de 70-75% em massa, poder calorífico na faixa de 25 a 28 MJ kg^{-1} , características de carbono amorfo, sem morfologias definidas e ausência de poros. Os espectros FTIR de bio-óleos produzidos sob fluxo de nitrogênio apresentaram um aumento da intensidade relativa das bandas cerca de 1700 cm^{-1} ($\nu \text{ C=O}$) e 1230 cm^{-1} ($\nu \text{ C-O}$) em comparação com os produzidos sob fluxo de ar, o que sugere a presença de grandes quantidades de compostos oxigenados de carbono, como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. As análises das fases gás mostraram a predominância de CO_2 e CO a temperaturas inferiores a 400°C e a formação preferencial de H_2 acima desta temperatura.

Palavras chaves: casca da castanha de caju, pirólise lenta, biomassa, bio-óleo, bio-carvão, hidrogênio.

A STUDY OF SLOW PYROLYSIS OF CASHEW NUT SHELL

Renata Moreira

Abstract

Cashew nut shell (CNS), an agricultural waste of cashew nut production, from northeast region of Brazil was characterized and slow pyrolyzed. The properties of char, bio-oil and gases products were investigated and potential applications were proposed. CNS was characterized by the following analyses: CHNS, total moisture, ash content, volatile matter, high heating value and thermogravimetric analysis. The thermogravimetric analysis under nitrogen flow showed that the decomposition is dominated by the degradation of hemicellulose and cellulose in the range from 250 to 350°C and the decomposition of lignin in the range of 400 to 500°C. In the presence of air, the degradation profile is similar; however the decomposition of lignin increases. Slow pyrolysis of cashew nut shell was carried out in batch-type reactor heated by a combustion flame (air + GLP) under different nitrogen and air flow rates. The resulting solid (char), liquid (water + bio-oil) and gas phases were characterized and quantified. The experiments performed under nitrogen showed a yield of solid, liquid and gas phases of about 30, 40 and 30wt%, respectively. Under air the yield of liquid phase was reduced, primarily the bio-oil yield; production of the gas phase was, in turn, increased. The produced biochars had high carbon contents in the range of 70-80 wt%, high heating values in the range of 25-28 MJ Kg⁻¹ and characteristics of amorphous carbons without defined morphology and the absence of pores. The FTIR spectra of bio-oils produced under nitrogen flow showed an increase of the relative intensity of the bands around 1700 cm⁻¹ (ν C = O) and 1230 cm⁻¹ (ν C-O) in comparison with those produced under air flow which suggests the presence of large amounts of oxygenated carbon compounds such as aldehydes, ketones and carboxylic acids. The analysis of gas phases showed the predominance of CO₂ and CO at temperatures lower than 400°C and the preferential formation of H₂ above this temperature.

Keywords: cashew nut shell, slow pyrolysis, biomass, bio-oil, biochar, hydrogen.

Conteúdo

Lista de Figuras	X
Lista de Tabelas	XI
Lista de Abreviaturas	12
1 Introdução.....	13
2 Revisão da literatura.....	14
2.1 Aproveitamento de resíduos agrícolas de biomassa	14
2.2 Biomassa	14
2.3 Pirólise da biomassa	16
2.4 Tipos de pirólise	19
2.5 Tipos de reatores de pirólise	21
2.5.1 Reator de leito fixo	22
2.6 Casca da castanha de caju.....	23
2.6.1 Pirólise da casca da castanha de caju.....	27
3 Objetivos.....	29
4 Materiais e métodos.....	29
4.1 Preparo da amostra para caracterização da casca da castanha de caju <i>in natura</i>	29
4.1.1 Moagem e umidade total	31
4.2 Caracterização da casca da castanha de caju <i>in natura</i>	32
4.2.1 Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	32
4.2.2 Teor de Enxofre	33
4.2.3 Poder Calorífico Superior e Inferior.....	33
4.2.4 Teor de cinzas	36
4.2.5 Matérias voláteis	37
4.2.6 Teor de carbono fixo.....	38
4.2.7 Teor de Oxigênio.....	39
4.2.8 Análise Termogravimétrica.....	39
4.3 Pirólise da casca da castanha de caju	39
4.3.1 Separação do bio-óleo da fase aquosa.....	41
4.4 Caracterização dos produtos de pirólise	41
4.4.1 Teor de água do bio-óleo	42
4.4.2 Análise por espectroscopia na região do infravermelho do bio-óleo.....	42
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de raios X por energia dispersiva.....	42
4.4.4 Difração de Raios-X.....	42
4.4.5 Cromatografia a gás.....	43
5 Resultados e discussões	44
5.1 Caracterização das Amostras de Biomassa " <i>In natura</i> "	44
5.2 Pirólise da casca da castanha de caju	48
5.3 Rendimento dos produtos de pirólise	48
5.4 Caracterização da fase sólida.....	50
5.4.1 Análise elementar (CHN), teor de enxofre e poder calorífico superior do bio-carvão.....	50
5.5 Caracterização da fase líquida (bióleo).....	53
5.5.1 Análise elementar CHN, teor de enxofre e poder calorífico superior do bio-óleo.....	53

5.5.2	Teor de água por Karl Fischer do bio-óleo	54
5.5.3	FTIR da casca da castanha de caju <i>in natura</i> e dos bio-óleos	54
5.6	Caracterização da fase gás	56
5.6.1	Cromatografia a gás	56
6	Conclusões	59
7	Referências bibliográficas	61

Lista de Figuras

Figura 1. Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante à processos de conversão térmica.....	15
Figura 2. Esquema de um processo de pirólise de biomassa.	17
Figura 3. Proporções relativas dos produtos finais do processo de pirólise.	19
Figura 4. Estrutura da castanha de caju. Fonte: Aboissa, 2015.	23
Figura 5. Produtos derivados do caju. Fonte: ETENE/BNB, 1973.....	25
Figura 6. CCC <i>in natura</i>	30
Figura 7. CCC <i>in natura</i> triturada.....	30
Figura 8. Processo de quarteamento da casca da CCC <i>in natura</i>	31
Figura 9. CCC <i>in natura</i> moída a 60 mesh.....	32
Figura 10. Pastilhas da CCC.	34
Figura 11. CCC após queima para determinação do teor de cinzas.	37
Figura 12. Determinação de materiais voláteis da CCC.....	38
Figura 13. Reator de pirólise tipo batelada utilizado na pirólise lenta da CCC.	40
Figura 14. Recipiente para recolhimento do produto líquido e mangueira acoplada para coleta do gás.....	40
Figura 15. Produto líquido (fase aquosa + bio-óleo) da pirólise da CCC.....	41
Figura 16. Curvas TG e DTG da CCC em N ₂	46
Figura 17. Curvas TG e DTG da CCC em ar.	47
Figura 18. Perfil de aquecimento do reator de pirólise.....	48
Figura 19. Micrografias eletrônica de varredura dos bio-carvões obtidos sob fluxo de ar (A) e nitrogênio (B)..	51
Figura 20.. Figura 20: Difratogramas de raios-X da CCC e dos bio-carvões obtidos sob fluxo de nitrogênio e ar.....	52
Figura 21. FTIR da CCC <i>in natura</i> e das amostras de bio-óleo.....	55
Figura 22. Cromatograma da fase gás obtido da pirólise da CCC sob fluxo de N ₂ (250 ml min ⁻¹).	57
Figura 23. Cromatograma da fase gás obtido da pirólise da CCC sob fluxo de ar (250 ml min ⁻¹).	58

Lista de Tabelas

Tabela 1. Etapas, temperatura e produtos gerados do processo de pirólise	18
Tabela 2. Principais processos de pirólise da biomassa	19
Tabela 3. Caracterização da CCC <i>in natura</i> de diferentes origens geográficas.....	26
Tabela 4. Resultado da determinação da umidade total da CCC (% massa)	44
Tabela 5. Resultados das determinações dos teores de cinza, matérias voláteis, carbono fixo, enxofre e oxigênio da CCC (% massa)	44
Tabela 6. Resultados das análises elementares, poder calorífico (superior e inferior) e poder calorífico em base úmida (superior e inferior) da CCC	45
Tabela 7. Rendimento das fases do processo de pirólise	49
Tabela 8. Resultados da análise elementar (CHN), teor de enxofre e poder calorífico superior do bio-carvão	50
Tabela 9. EDX do bio-carvão da pirólise da CCC.....	52
Tabela 10. Resultados da análise elementar (CHN), teor de enxofre e poder calorífico superior do bio-óleo da CCC.....	53
Tabela 11. Resultados do teor de água por KF volumétrico do bio-óleo	54

Lista de Abreviaturas

CCC	Casca da castanha de caju
LCC	Líquido da castanha de caju
CHN	Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
PCS	Poder Calorífico Superior
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS b.u. (B.U.)	Poder Calorífico Superior em base úmida
PCI b.u. (B.U.)	Poder Calorífico Inferior em base úmida
PCS b.s.	Poder Calorífico Superior em base seca
PCI b.s.	Poder Calorífico Inferior em base seca
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)
MEV	Miscroscopia Eletrônica por Varredura
EDX	Espectroscopia de Raios X por energia dispersiva
DRX	Difração de Raio X
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i> (Derivada da primeira curva termogravimetrica)
CG	Cromatografia a gás
ASTM	American Society for Testing and Materials
DIN	Deutsches Institut für Normung
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
IPEN-CNEN/SP	Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – Comissão Nacional de Energia Nuclear do Estado de São Paulo
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

1 Introdução

Boa parte da energia mundial ainda é demandada por fontes não-reváveis – incluem-se petróleo, gás natural, carvão mineral e nuclear. O esgotamento dessas fontes e o impacto ambiental gerado por elas, leva a busca por alternativas energéticas renováveis a partir de fontes renováveis. A participação dessas fontes renováveis na matriz energética global vem se tornando mais relevante a cada ano.

O reaproveitamento de resíduos de biomassa é uma das soluções para diversificar a matriz energética em todo o mundo. O Brasil apresenta situação privilegiada em termos de utilização de fontes renováveis de energia. Em relação a biomassa possui um dos maiores potenciais mundiais de distribuição dessas fontes. Seu desenvolvimento está atrelado à necessidade de redução da dependência de resíduos fósseis assim como de fontes renováveis que geram alto impacto ambiental, além de favorecer a destinação sustentável para resíduos urbanos, industriais e agrícolas.

A região nordeste do Brasil apresenta uma forte economia em relação ao beneficiamento de frutos originários da região, como o babaçu, cacau, mamona, coco e a castanha e caju. A casca da castanha de caju é o principal resíduo de biomassa gerado em grande quantidade no processo de beneficiamento do fruto da castanha, boa parte deste resíduo já é reaproveitado na própria indústria ou mini-fábrica beneficiadora e outra grande parte é destinada a aterros sanitários.

Em todo o mundo, existe um grande esforço para a implantação de sistemas alternativos para transformar a energia da biomassa em fontes energéticas que minimize o impacto ambiental e possa tornar processos de produção auto sustentáveis, como é o caso de indústrias e mini-fábricas beneficiados, sem grandes ou nenhuma emissão de poluentes, gerando energia limpa no próprio local de consumo, diminuindo as perdas associadas ao transporte de energia e chegando até mesmo em áreas isoladas.

Processos de conversão termoquímica são tecnologias largamente estudadas com o intuito de destinar estes resíduos de biomassa para a geração de produtos com alto teor energético. O processo de pirólise é uma dessas alternativas, no qual apresenta a possibilidade de geração de um produto sólido, líquido e gás, que podem ser destinados a outras áreas de aplicação. O controle de alguns parâmetros do processo, também possibilita a direcionar-lo para o produto de maior interesse.

A pirólise lenta é uma tecnologia versátil, de fácil aplicação e manuseio, na qual é uma alternativa para ser implantada numa mini-fábrica beneficiadora de castanha de caju como é o caso do povoado de Carrilhos, do município de Itabaiana, Sergipe, donde provêm a casca da castanha de caju estudada neste trabalho.

2 Revisão da literatura

2.1 Aproveitamento de resíduos agrícolas de biomassa

Os combustíveis fósseis continuam sendo a principal fonte mundial de energia primária e de materiais de partida para a indústria química, no entanto, efeitos econômicos e ambientais tem estimulado as pesquisas de produção de energia, de biocombustíveis e de produtos químicos a partir de resíduos agrícolas de biomassas (Yaman, 2004; Smets et al., 2013).

Em relação à geração de energia a partir de resíduos agrícolas, a densificação de resíduos de biomassa tem dado origem a produtos com maior poder calorífico e melhores condições de armazenamento como os pellets e os briquetes (Leal, 2005, Abreu et al. 2010).

Os resíduos de biomassa podem também ser convertidos em produtos químicos por meio de rotas bioquímicas e químicas. Os métodos de conversão bioquímicos baseiam-se na conversão de biomassa diretamente em biocombustíveis e/ou produtos químicos por meio do uso de enzimas e microorganismos, enquanto que, nas rotas químicas, processos termoquímicos ou reações de hidrólise são utilizados (Bulushev e Ross, 2013). Os processos termoquímicos baseiam-se na conversão de biomassa em uma fração volátil que consiste em gases, vapores e componentes do alcatrão, um resíduo sólido rico em carbono (carvão) e em uma fração líquida denominada bio-óleo (Demirbas, 2002).

As frações líquida, sólida e gás obtidas por processos termoquímicos podem ser submetidas posteriormente a outros processos tecnológicos para geração de produtos com maior valor agregado. Por exemplo, a produção de hidrogênio a partir do bio-óleo é uma alternativa de conversão atrativa por apresentar um impacto zero no ciclo de vida do dióxido de carbono e pode ser realizada por processos como a reforma a vapor ou a reforma auto térmica (Czernik e French, 2014). A fase gás, a qual é principalmente composta por CO, CO₂, H₂ e CH₄, pode ser usada como combustível ou na produção de produtos químicos (Bulushev e Ross, 2013; Mante e Agblevor, 2014).

2.2 Biomassa

Biomassa pode ser geralmente definida como toda matéria orgânica que consiste principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (Tsamba et al., 2006), incluindo madeira e seus resíduos derivados, diferentes resíduos orgânicos (incluindo resíduos sólidos urbanos biodegradáveis), agrícolas e de colheita e dejetos animais, entre outros.

As biomassas lignocelulósicas ou biomassas vegetais são aquelas que constituem a maior fonte de carboidratos naturais do mundo. Esses materiais lignocelulósicos são constituídos de fibras de celulose envolvidas em uma matriz amorfa de polioses e lignina. Essa matriz amorfa age como uma barreira natural ao ataque de microrganismos e/ou enzimas o que torna esses materiais estruturalmente rígidos e pouco reativos.

Os principais constituintes da biomassa lignocelulósica são celulose (aproximadamente 50% em peso – base seca), hemicelulose (aproximadamente 25% em peso – base seca) e lignina (aproximadamente 25% em peso – base seca). Também contém água e pequenas quantidades de produtos extratáveis e compostos inorgânicos (cinzas). Esta composição química varia e função do tipo de biomassa.

As principais frações da biomassa lignocelulósica, hemicelulose, celulose e lignina, reagem de forma diferente a diferentes temperaturas (Wild, 2011), no qual o aproveitamento da biomassa gerando um produto intermediário para fins energéticos pode ser direcionado à vários tipos de processos de conversão, como mostrado na Figura 1 (Vieira et al., 2014). Existem três processos frequentemente utilizados para extrair energia a partir de biomassa, estes são: de combustão (exotérmica), de gaseificação (exotérmica) e de pirólise (endotérmico) (Frassoldati et al., 2006) sendo este uma rota termoquímica para se obter produtos químicos de valor agregado.

Figura 1. Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante à processos de conversão térmica (Vieira et al.,2014).

A combustão é a oxidação do combustível em que a biomassa pode ser completamente oxidada e transferida na forma de calor. No entanto, a eficiência deste processo é apenas cerca de 10% e esta forma de utilização é uma fonte de poluição considerável (Pei-dong et al., 2007; Thornley et al., 2009).

Processos termoquímicos como a pirólise e a gaseificação tornaram-se um tema de interesse para a conversão da biomassa em energia limpa e produtos valiosos (Carrier et al., 2011). Os ganhos de eficiência de conversão de energia de biomassa em eletricidade através da combustão direta, por exemplo, são da ordem de 25 a 30%, no entanto, usando um processo de pirólise-gaseificação (conversão da biomassa em gás de síntese) e de ciclo combinado à tecnologia de turbinas de gás, a eficiência de conversão energética pode ser aumentada para 35 a 40% (Thornley et al., 2009). Portanto, a pirólise não é só uma tecnologia de conversão independente, mas também uma parte de gaseificação e combustão (Gronli et al., 2002), que consiste de uma degradação térmica do combustível sólido, biomassa, em gases e líquidos sem um agente oxidante ou em quantidades limitadas deste.

2.3 Pirólise da biomassa

O termo pirólise caracteriza-se pela decomposição térmica de materiais contendo carbono, na ausência de oxigênio ou em quantidades limitadas deste, dando origem a três fases: uma sólida, outra gasosa, não condensável, e uma fase líquida composta por duas frações, uma aquosa e outra oleosa (Demirbas e Arin, 2002; Kimura, 2009).

A pirólise implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-hidrogênio, ou seja, mais apropriadamente, a pirólise é um processo de oxidação-redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono e outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (Pérez, 2004). A Figura 2 (adaptada de Paradela, 2007) esquematiza o processo de pirólise da biomassa bem como seu aproveitamento energético.

Figura 2. Esquema de um processo de pirólise de biomassa (adaptado de Paradelo, 2007).

O processo de pirólise da biomassa é muito complexo consistindo em reações simultâneas e sucessivas quando o material orgânico é aquecido numa atmosfera não reativa. Neste processo, a decomposição térmica dos componentes orgânicos da biomassa começa a 350°C a 550 °C até 700 °C a 800 °C na ausência de ar/oxigênio (Fisher et al., 2002), ou em quantidades limitadas deste. As longas cadeias de compostos de carbono, hidrogênio e oxigênio da biomassa quebram em moléculas menores, sob a forma de gases, vapores condensáveis (alcatrão e óleos) e carvão sólido, sob condições de pirólise (Jahirul et al., 2012).

Parâmetros químicos e físicos podem influenciar o processo de pirólise, tais como: pré-tratamento da biomassa, tamanho das partículas (granulometria), taxa de aquecimento, tipo de reator, tempo de residência, pressão atmosférica e temperatura de pirólise (Pütün, 2007; Kimura, 2009). O processo ainda consiste em quatro etapas diferentes bem características: primeiramente a secagem do material, segunda etapa da decomposição da hemicelulose, seguido da decomposição da celulose e por fim a decomposição da lignina (Yang et al., 2007). Na Tabela 1 têm-se, aproximadamente, as faixas de temperaturas para cada etapa do processo de pirólise e seus produtos gerados.

Tabela 1. Etapas, temperatura e produtos gerados do processo de pirólise

ETAPA	TEMPERATURA (°C)	PRODUTOS
ENDOTÉRMICA (SECAGEM)	100 – 200	H ₂ O
ENDOTÉRMICA	170 – 280	CO ₂ , CO, H ₂ O, Alcatrão, CH ₃ OH, CH ₃ CHO, CH ₃ CO ₂ H
EXOTÉRMICA	280 – 290	CO ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ O, H ₂ , Alcatrão, H ₂ O, CH ₃ OH, CH ₃ CHO, CH ₃ CO ₂ H
EXOTÉRMICA	290 – 800	H ₂ , CO, CO ₂ , Hidrocarbonetos

Fonte: adaptado de Marques et al., 2015.

No processo de pirólise ocorre a degradação da biomassa ocasionada inicialmente pelo rompimento das ligações fracas seguido por reações de despolimerização. Na temperatura até 280°C, aproximadamente, ocorrem reações primárias que são endotérmicas e originam gases e vapores d'água e de líquidos orgânicos, alcatrão e resíduos carbonosos.

A partir de 280°C, o sistema torna-se exotérmico, ocorrendo reações secundárias que acontecem entre os produtos formados nas reações primárias dando origem a gases leves. Os gases não combustíveis geralmente são originados da hemicelulose.

A estrutura da celulose absorve energia suficiente para quebrar a ligação glicosídica e originar a glicose nesta etapa do processo. A glicose por sua vez desidrata-se originando levoglicosano e oligossacarídeos. Água e ácidos são produzidos a partir da hemicelulose e da celulose durante o processo de pirólise. A pirólise da lignina dá origem ao elevado número de fenóis e a grande parte do resíduo carbonoso (Diniz, 2005).

O rendimento dos principais produtos: líquido, sólido e gás dependem especialmente da temperatura de pirólise (Halwachs et al., 2009). Se o objetivo é maximizar o rendimento do produto líquido (bio-óleo), as condições do processo são selecionadas quanto a baixa temperatura, alta taxa de aquecimento e o curto tempo de residência do gás. Para alto rendimento do bio-carvão, o processo é direcionado a baixas temperaturas e baixas taxas de aquecimento. A fim de produzir um elevado rendimento da fase gás é necessário direcionar o processo a altas temperaturas, baixas taxa de aquecimento e um longo tempo de residência do gás (Yaman, 2004).

A Figura 3 (IEA, 2006) apresenta um modelo das proporções relativas dos produtos finais do processo de pirólise. No entanto, devido a grande variação da estrutura e da composição da biomassa os processos de pirólise não podem ser limitados a um único caminho de reação (Sinha et al., 2000).

Figura 3. Proporções relativas dos produtos finais do processo de pirólise (adaptado de IEA, 2006).

2.4 Tipos de pirólise

Em função das condições de operação, os processos de pirólise são classificados em carbonização (muito lenta), pirólise convencional (lenta), rápida e flash pirólise (Demirbas, 2007). A Tabela 2 apresenta os principais processos de pirólise utilizados para biomassa lignocelulósica (adaptado de Kimura, 2009).

Tabela 2. Principais processos de pirólise da biomassa (adaptação de Kimura, 2009).

Processo de pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura (°C)	Produtos obtidos
Carbonização	dias	muito baixa	400 a 450	carvão vegetal
Lenta	5 a 30 min	Baixa	até 600	bio-óleo, carvão e gás
rápida	0,5 a 5 s	muito alta	550 a 650	bio-óleo
flash-líquido	menos de 1 s	alta	inferior a 650	bio-óleo
flash-gás	menos de 1 s	alta	superior a 650	produtos químicos e gás combustível

A pirólise lenta da biomassa decompõe termicamente compostos de elevado peso molecular em fragmentos menores. Este processo envolve a desidratação e a descarboxilação a baixas temperaturas (Funazukuri et al., 1986; Hajaligol et al., 2001;

Phan et al., 2008). O aumento da temperatura de pirólise reduz o rendimento do composto sólido (bio-carvão) e aumenta o rendimento do gás. Em relação ao rendimento da porção líquida, seu valor máximo é atingido na faixa de 500 a 600°C e diminui em temperaturas mais altas devido ao craqueamento térmico de compostos pesados. A taxa de aquecimento também tem uma pequena influência sobre o rendimento dos produtos (Williams e Besler, 1996).

A pirólise lenta de biomassa esta sendo usualmente estudada visando um melhor rendimento do produto sólido (bio-carvão) gerado no processo e consequentemente afetando no rendimento dos demais produtos (líquido e sólido) garantindo altos poderes energéticos.

Lee et al. (2009), por exemplo, estudaram a pirólise de cinco resíduos agrícolas, bagaço de cana, cascas de coco, palha de arroz, casca de amêndoa da palma e o caule de madeira e a casca da árvore provenientes do processamento de serração da “árvore guarda-chuva” (*Maesopsis eminii*) visando atingir um alto rendimento do bio-carvão para uma posterior aplicação ao solo. Utilizando um reator de leito fixo em aço inoxidável acoplado a um forno elétrico. Porções de 100 a 400 gramas de biomassa foram aquecidas à temperatura de 500°C numa faixa de aquecimento de 10°C min⁻¹, mantidas durante pelo menos 1 h para pirólise completa. Foi utilizado nitrogênio como gás de arraste num fluxo de 1,5 L min⁻¹ para obtenção dos produtos condensáveis (bio-óleo, incluindo a água). A composição das espécies de gases não condensáveis foram medidas utilizando um analisador de gases, e então analisadas periodicamente por cromatografia a gás. Neste estudo o bio-carvão produzido a partir da pirólise das cinco amostras de biomassa apresentaram diferentes propriedades físicas e químicas, sendo o bio-carvão, provenientes da pirólise do bagaço de cana e do caule de madeira, favoráveis para aplicação no solo e assim estabelecer rotas alternativas de utilização dessas e de outras biomassas para energia e/ou produção do bio-carvão.

Park et al. (2014), estudaram a pirólise lenta da palha de arroz numa faixa de temperatura de 300 a 700°C, caracterizando os rendimentos e a composição detalhada do bio-carvão, bio-óleo e dos gases não condensáveis. Neste estudo utilizaram um reator semelhante ao descrito anteriormente por Lee et. al. (2009), no qual utilizaram porções de 100 a 110 gramas de amostra sob uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e fluxo de alimentação de 1,5 L min⁻¹ de nitrogênio por um período de 1 hora para pirólise completa. Os produtos obtidos da pirólise lenta foram caracterizados, apresentando um rendimento energético cerca de 40% para o bio-carvão a temperatura de 500°C e um rendimento energéticos de 50 a 60% dos gases não condensáveis e do bio-óleo.

Shariff et al. (2014), estudaram a influência do teor de cinzas do óleo de palma contido em cachos de frutos vazios em relação ao rendimento do bio-carvão produzido pela pirólise lenta a 550°C por 1 hora numa taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ no qual

cerca de 100 gramas de amostra foi utilizada no processo de pirólise que consistia num forno ligado a um sistema de condensação. A caracterização do bio-carvão também foi realizada apresentando redução no teor de cinzas com a redução do rendimento do bio-carvão e alto teor de carbono fixo tanto para a pirólise da biomassa bruta como da biomassa lavada.

As propriedades do bio-carvão obtidas por pirólise lenta do bambu da espécie *Dendrocalamus giganteus* Munro, foram estudadas por Hernandez-Mena et al. (2014). O processo foi conduzido num reator de leito fixo, a temperaturas entre 300 e 600 ° C e a uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹. Também uma análise termogravimétrica (TGA/DTG) foi realizada para investigar o comportamento de degradação térmica de bambu. A biomassa de bambu e do bio-carvão foram caracterizados por análises físico-químicas, a fim de investigar as principais alterações causadas pelo processo de pirólise nas propriedades do bio-carvão. Os resultados revelaram a vantagem do processo de pirólise, devido à produção simultânea de bio-carvão e bio-óleo. O bio-carvão da pirólise do bambu apresenta propriedades adequadas para a sua utilização como fonte de energia e para aplicações agrícolas. A sua elevada porosidade e teor de carbono sugerem ainda a sua aplicação como carvão ativado após uma ativação física ou química.

2.5 Tipos de reatores de pirólise

A fim de otimizar o desempenho do processo de pirólise assim como os produtos obtidos deste processo, o desenvolvimento de reatores de pirólise vem sendo estudados. Cada tipo de reator apresenta características específicas para cada material de interesse no processo. Os reatores de pirólise podem ser classificados num sistema em batelada ou contínuo, podendo apresentar um leito fluidizado ou fixo.

2.5.1 Reator de leito fluidizado

O reator de leito fluidizado é constituído por uma mistura de fluidos sólidos que apresenta propriedades semelhantes às do fluido. Isto é geralmente conseguido através da introdução do fluido pressurizado através do leito. Reatores de leito fluidizado são usualmente aplicados para a pirólise rápida uma vez que proporciona uma rápida transferência de calor, um bom controle da reação de pirólise e do tempo de residência do vapor, alta área de contato superficial entre o fluido e o sólido, por unidade de volume, bom transporte térmico no interior do sistema e alta velocidade relativa entre o líquido e a fase sólida (Lv et al. 2004).

2.5.2 Reator de leito fixo

O sistema de pirólise de leito fixo consiste em um reator com um sistema controlado de aquecimento. A tecnologia do reator de leito fixo é simples e confiável para os combustíveis que são relativamente uniformes em tamanho e têm um baixo teor de leves em sua composição (RAJA, 2013). Estes tipos de reator estão sendo utilizados para geração de calor e energia em pequena escala. Os reatores de leito fixo geralmente operam com a conservação de carbono elevado, longo tempo de residência sólida, baixa velocidade de gás e baixo teor de cinzas. O principal problema destes reatores é a remoção do alcatrão; no entanto os progressos recentes na conversão térmica e catalítica do alcatrão estão sendo empregados para sua remoção (Jahirul et. al. 2012).

A pirólise lenta da palha e do caule da semente de colza foi realizada por Karaosmanoglu et. al. (1999), em reator de leito fixo, em batelada e em escala de bancada, utilizando 30 gramas de biomassa para cada ciclo. O processo de pirólise foi realizado com partículas inferiores a 1 mm de diâmetro da biomassa previamente seca, em atmosfera inerte (N_2) que também servia como gás de arraste, com taxa de aquecimento de 10 e de $30^\circ C \text{ min}^{-1}$ nas temperaturas de 350, 450, 550 e $650^\circ C$, permanecendo por 30 minutos quando a temperatura programada era atingida. Havia dois sistemas de resfriamento para condensação dos vapores na saída dos produtos, sendo um deles composto por uma mistura de acetona e gelo ($-40^\circ C$) e o outro formado por gelo e sal ($-18^\circ C$). Neste experimento o rendimento máximo do bio-óleo foi observado a temperatura de $650^\circ C$ sob taxa de aquecimento de $30^\circ C \text{ min}^{-1}$. Foram identificadas várias características do bio-óleo obtido sob essas condições, entre elas a alta viscosidade à temperatura ambiente, um poder calorífico de $27,15 \text{ MJ kg}^{-1}$, baixos teores de cinzas, enxofre e nitrogênio e apresenta em sua composição uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Após a caracterização química, o bio-óleo originado a partir da palha e do caule da semente de colza foi apresentado como um candidato a um biocombustível.

Sensóz (2003), realizou a pirólise lenta da casca de madeira (*Pinus brutia*), com reator de batelada de leito fixo em pequena escala, utilizando porções de 20 gramas de biomassa, a taxas de aquecimento variadas de 7 e $40^\circ C \text{ min}^{-1}$, a temperaturas de 300 e $500^\circ C$. Avaliando a fração gás do processo, pode observar nessas condições do processo rendimentos de 11,0% para temperatura de $300^\circ C$ e de 23,4% para $500^\circ C$ sob fluxo de $7^\circ C \text{ min}^{-1}$. Já para um fluxo de $40^\circ C \text{ min}^{-1}$ o rendimento foi de 14,8% para temperatura de $300^\circ C$ e de 25,6% para $500^\circ C$.

Gonzáles et al. (2003), realizou a pirólise lenta do caroço de cereja em reator tipo batelada, em pequena escala, com porções de 10 gramas de biomassa e vazão de gás de arraste (N_2) de $0,2 \text{ L min}^{-1}$. Avaliando também o rendimento da fração gás, puderam

observar que este rendimento foi elevado com o aumento da temperatura, na qual foi variada de 300°C para 800°C com rendimento gasoso de 8,8 e 47,6% respectivamente. As taxas de aquecimento do processo de pirólise foram variadas de 5 para 20 °C min⁻¹.

2.6 CCC - *Anacardium occidentale*

No contexto citado neste trabalho a CCC, proveniente de indústrias beneficiadoras de CCC da região nordeste do Brasil, é um tipo de biomassa lignocelulósica que pode ser utilizada como fonte de energia e de produtos químicos através da pirólise lenta.

O cajueiro (*Anacardium occidentale*) é uma árvore de aparência exótica, troncos tortuosos, folhas glabras, flores masculinas e hermafroditas e fruto reniforme. O fruto do cajueiro, popularmente conhecido como castanha de caju, é um aquênio de comprimento e largura variável, casca coriácea lisa e dupla contendo a toxina urushiol, mesocarpo alveolado, repleto de um líquido escuro quase preto, cáustico e inflamável, chamado de líquido da casca da castanha de caju (LCC). A castanha de caju é o pseudofruto, cientificamente denominado de pedúnculo floral, do fruto do cajueiro pertencente a família Anacardiaceae. Na parte mais interna da castanha está localizada a amêndoa, constituída de dois cotilédones carnosos e oleosos, que compõem a parte comestível do fruto, revestida por uma película em tons avermelhados. A Figura 4 apresenta a estrutura da castanha de caju.

Figura 4. Estrutura da castanha de caju. Fonte: Aboissa, 2015.

A planta está disseminada em diversos países como Índia, Moçambique, Tanzânia, Quênia e mais recentemente Vietnã, Indonésia e Tailândia (Mazzetto et. al. 2009). No ranking de produção mundial o Brasil ocupa a quinta posição (Conab, 2013). O

cultivo do caju é feito em vários estados brasileiros com destaque para os Estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte, maiores produtores nacionais. (Amêndoas do Brasil, 2012).

Segundo o IBGE em 2015 a estimativa para a safra da castanha de caju será uma produção de 230.373 toneladas (Conab, 2015). O cajueiro adapta-se melhor às regiões costeiras do nordeste brasileiro, onde faz parte da vegetação de praias e dunas, além das formações de restingas, permitindo supor que a origem filogenética da espécie reside em limítrofes da Mata Amazônica ou cerrados com ecossistemas da região Nordeste, com base na maior diversidade e adaptação da planta nestas localidades (Mazzetto et al., 2009).

Do cajueiro praticamente tudo é aproveitado, a Figura 5 ilustra os produtos gerados do aproveitamento do cajueiro.

Figura 5. Produtos derivados do caju. Fonte: ETENE/BNB, 1973.

A CCC é um resíduo agrícola resultante do processo de beneficiamento da castanha de caju. A CCC apresenta um grande potencial como fonte renovável para a geração de energia, por seu poder calorífico apresentar excelentes valores em relação a outras biomassas e por apresentar 60% da massa da noz de caju (Figueiredo, 2009). No processo a extração da CCC é feita após a queima da castanha na qual primeiramente provoca a extração da parte líquida, comumente conhecida como LCC, e posteriormente torna a casca fria e quebradiça simultaneamente.

Uma parte significativa da casca já é aproveitada nas próprias fábricas de beneficiamento de castanha de caju como combustível de caldeira para a geração de energia. Outro destino é a venda para outras indústrias como, por exemplo, as indústrias de cimento (Embrapa, 2012). Porém, segundo Figueiredo (2009), a destinação de grande parte destas cascas, que normalmente são descartadas nos aterros sanitários, ainda ocupa grande volume destas instalações.

A produção de castanha de caju no Estado do Sergipe vem se destacando não só por uma perspectiva produtiva, mas também pelo uso do trabalho familiar. No povoado de Carrilho, município de Itabaiana, de onde vem o material para este trabalho, a produção de castanha de caju apresenta aspectos de tradição e dinamismo familiar no processo de beneficiamento. A preocupação com o meio ambiente faz parte da realidade dos itabaianenses que, num ato de auto sustentabilidade, já utilizam uma parte da CCC, após o beneficiamento, para alimentar fogueiras e torrar as 40 toneladas do produto *in natura* que chegam semanalmente da Bahia e do Piauí (Carvalho et al., 2009).

A Tabela 3 apresenta resultados da caracterização da CCC de diferentes origens geográficas.

Tabela 3. Caracterização da CCC *in natura* de diferentes origens geográficas

	África Tsamba et al. (2006)	Brasil Figueiredo (2011)	África Melzer et. al. (2013)	Índia Gangil (2014)
Umidade (%)	-	8.7	8.2	7.5
C (%)	58.3	52.9	58.1	45.8
H (%)	7	6.9	7.1	6.3
N (%)	0.7	0.8	0.5	0.7
O (%)	32	39.4	32.4	-
M.V. (%)	81.8	79.6	84.5	-
C – fixo (%)	17.3	19.0	13.6	-
Cinzas (%)	0.9	1.4	1.9	2.2
PCS (MJ kg⁻¹)	24.05	22.5	25.7	-

2.6.1 Pirólise da casca da castanha de caju

O processo de pirólise da CCC já vem sendo estudado por alguns pesquisadores como rota alternativa de aproveitamento desta biomassa. Das e Ganesh (2003) descreveram a distribuição dos produtos (líquido, gás e carvão) da CCC usando um reator de pirólise a vácuo e mostraram que a proporção de bio-óleo nos produtos de pirólise, manteve-se praticamente constante na faixa entre 400°C e 550°C e o rendimento máximo de bio-óleo foi obtido a 500°C. O poder calorífico do bio-óleo obtido foi de 40 MJ.kg⁻¹, o qual é semelhante aos combustíveis provenientes do petróleo.

Das et al. (2004) estudaram também a composição química do bio-óleo da pirólise da CCC por meio de diferentes técnicas identificando a presença de cardanol, di-n-octil ftalato, bis (2-etil hexil) ftalato, cardol, di-n-decil ftalato como os produtos principais. A ausência de ácido anacárdico no bio-óleo foi atribuída a descarboxilação do ácido anacárdico nas condições de reação de pirólise. Assim, a presença de compostos orgânicos com cadeias lineares longas (C6-C15) e com elevada razão C/H contribuiu para o elevado poder calorífico de 40 MJ.kg⁻¹ do bio-óleo obtido.

Tsamba et al. (2006) estudaram as características e a cinética global do processo de pirólise da CCC e da casca de coco usando pellets de madeira como comparativo a essas biomassas. A degradação das biomassas foi estudada em atmosfera inerte por análise termogravimétrica acoplada a espectroscopia na região do infravermelho variando as taxas de aquecimento de 5 a 50°C min⁻¹ num intervalo de temperatura até 900°C, onde foi avaliado o perfil da pirólise e os parâmetros cinéticos. A CCC previamente caracterizada é mais rica em hidrocarbonetos do que a madeira, o que levou a um baixo rendimento do bio-carvão e energia de ativação moderada (130 – 216 kJ mol⁻¹).

Patel et al. (2011) estudaram a pirólise da CCC em um reator de leito a 500°C e sob vácuo de 720 mmHg. O bio-óleo obtido foi extraído com fluido supercrítico (CO₂) e analisador por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG-MS) e por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) mostrando a presença de altas concentrações de cardanol e fenóis, sendo considerado um bom material para fabricação de resinas.

Kiruthika et al. (2013) estudaram a produção de bio-óleo a partir da pirólise de vários resíduos agrícolas, incluindo a CCC, utilizando um pirolisador em escala laboratorial. Neste equipamento foi utilizado de 10-15 g de biomassa a diferentes temperaturas entre 450°C e 550°C. Verificou-se que a produção de bio-óleo aumenta com o aumento da temperatura até 550°C e a produção de carvão diminui com o aumento da temperatura.

A pirólise rápida de resíduos agroindustriais entre eles a CCC foram estudados por Melzer et al., (2013). As biomassas foram submetidas a um reator tubular

previamente aquecido a 500°C sob um fluxo de nitrogênio de 0,666 L min⁻¹. A fração líquida foi obtida no tempo de 12 min enquanto que a fração gás foi recolhida em 15 min de processo. Dentre as biomassas estudadas a CCC apresentou ser uma biomassa lignocelulósica rica em extrativos, revelando a influência destes sobre o comportamento de decomposição e de conversão da biomassa. A pirólise pode revelar também a influência do alto teor de extrativos na biomassa inicial em relação ao rendimento do produtos de pirólise, no qual o rendimento do produto líquido foi maior enquanto que o bio-carvão e o gás apresentaram menor rendimento. Um estudo detalhado de pirólise mostrou que os extrativos do óleo de pirólise da CCC não são totalmente craqueados em comparação com óleos vegetais que se decompõem quase inteiramente levando a sugerir propriedades físico-químicas semelhantes ao óleo diesel combustível. Além disso, estes óleos de pirólise contêm produtos químicos que podem ser extraídos como os fenóis e aminas.

Apesar de existirem descritos na literatura vários estudos referente a pirólise de biomassas (Bulushev e Ross, 2013; Carpenter et al., 2014; Mante and Agblevor, 2014; Mohan et al., 2006; Bridgwater, 2012), poucos estudos (Das e Ganesh, 2005; Das et al, 2004; Tsamba et al., 2006; Petel et al., 2011; Kiruthika et al., 2013; Melzer et al., 2013) são descritos referentes a pirólise utilizando a CCC.

3 Objetivos

Estudar a decomposição da CCC (*Anacardiun occidentale*), proveniente do povoado de Carrilhos, cidade de Itabaiana – Sergipe, pela pirólise lenta em um reator tipo batelada;

Caracterizar a CCC e quantificar e caracterizar os produtos formados (bio-carvão, bio-óleo e gases) e propor possíveis aplicações para estes.

4 Materiais e métodos

A pirólise lenta da casca da castanha de caju (CCC) e a análise da fase gás foram realizadas no Laboratório de Hidrogênio do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio do IPEN-CNEN/SP. A caracterização da CCC e dos produtos gerados do processo de pirólise (carvão e bio-óleo) foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do IPT.

4.1 Preparo da amostra para caracterização da casca da castanha de caju *in natura*

Primeiramente foi feita a preparação da CCC *in natura* e da CCC *in natura* triturada, para sua caracterização, realizando o processo de quarteamento da amostra baseando-se nas normas ABNT NBR 10007 – *Amostragem de resíduos sólidos* e ASTM D 2013 – *Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis*.

O processo de quarteamento consiste em reduzir a amostra em pequenas porções representativas da amostra inicial. Este processo foi realizado manualmente, no qual inicialmente foi homogeneizado o montante de amostra tanto da CCC *in natura* como dela triturada (Figuras 6 e 7), e com auxílio de uma pá, separado quatro partes aparentemente iguais (Figura 8). Foram escolhidas diagonalmente duas porções da amostra e descartada as duas porções restantes.

Figura 6. CCC *in natura*.

Figura 7. CCC *in natura* triturada.

Figura 8. Processo de quarteamento da casca da CCC *in natura*.

4.1.1 Moagem e umidade total

Após o quarteamento foi realizada a pré-secagem (U) dessas porções por um período de 24 horas a temperatura de $100^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ em estufa com circulação de ar Fabbe 170. Passado este período, esfriou-se e foi pesado até que a diferença entre duas pesagens consecutivas não excedesse 0,2% e então foi calculada conforme Equação 1.

$$\text{Umidade de pré-secagem, \% massa} = \frac{(B-C)}{(B-A)} \times 100 \quad (1)$$

Onde: A = massa da bandeja (expresso em gramas)

B = massa da bandeja + amostra (expresso em gramas)

C = massa da bandeja + amostra após secagem (expresso em gramas)

Após esse procedimento foi realizado o processo de moagem da CCC em moinho de facas industrial Tokyo 500 GO e peneirada a 60 mesh (0,250 mm).

A umidade residual (u) foi determinada baseando-se nas normas DIN EN 14774-1/EN14774-2 – *Solid biofuels - Methods for determination of moisture content* e ASTM D1756 – *Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass*, utilizando estufa Fanem – Orion 520/3 – C, que consistiu em pesar cerca de 5 gramas de amostra moída a 60 mesh e previamente seca e retirar a umidade (Figura 9) numa temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ por um período de 24 horas até que a diferença entre duas pesagens consecutivas não excedesse 0,003 gramas e calculada conforme Equação 2.

Figura 9. CCC *in natura* moída a 60 mesh.

$$\text{umidade residual, \% massa} = \frac{(b-c)}{(b-a)} \times 100 \quad (2)$$

Onde: a = massa do pesa filtro, (valor expresso em gramas)

b = massa do pesa filtro + amostra, (valor expresso em gramas)

c = massa do pesa filtro + amostra após secagem, (valor expresso em gramas).

Utilizando os resultados das determinações da umidade de pré-secagem (U) e de umidade residual (u), foi calculado o teor de umidade total através da Equação 3.

$$\text{Umidade total, \% massa} = U + u \times \frac{(1-u)}{100} \quad (3)$$

Onde: U = umidade da pré-secagem, (expresso em % massa) da amostra original.

u = umidade residual, (expresso em % massa) determinada na amostra.

Após retirada e calculada a umidade das amostras da CCC, foram realizadas as metodologias a seguir.

4.2 Caracterização da casca da castanha de caju *in natura*

4.2.1 Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

Foi determinado o teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) presentes na CCC baseando-se na norma ASTM D 5373 – *Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal*, utilizando o Analisador de CHN Elementar Analyse NS System GMBH – Vario El Cube.

Para esta determinação é empregada a técnica analítica de termo condutividade no qual a amostra é submetida a combinação da temperatura do forno a 950°C com uma vazão de oxigênio (99,999% de pureza) de 20 mL min⁻¹, que resulta na combustão de uma massa conhecida que foi pesada utilizando uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Todo o material contido na amostra passa por um processo de oxi-redução e o carbono, hidrogênio e nitrogênio e enxofre contidos são liberados na forma de SO₂, H₂O na forma de vapor e N₂, respectivamente. A célula de condutividade térmica registra o sinal elétrico referente à concentração desses elementos no gás de arraste e, utilizando curva de calibração do equipamento, o converte em % em massa.

A faixa útil de medição é de acordo com a curva de calibração construída e o limite de detecção se aplica para o carbono na faixa de 54,9 %mm a 84,7 %mm, hidrogênio na faixa de 3,25 %mm a 5,10 %mm e nitrogênio na faixa de 0,57 %mm a 1,80 %mm para amostras de carvão. Os valores encontrados fora destas faixas foram calculados por extrapolação através do software *vario EL cube V.1* utilizado para gerenciamento do experimento e determinação experimental do CHN.

4.2.2 Teor de Enxofre

O teor de enxofre foi determinado por Infravermelho utilizando um analisador de enxofre LECO S-144 DR baseado-se na norma ASTM D 4239 – *Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion*.

A técnica utilizada é por infravermelho, se dá na combustão de uma amostra de massa conhecida utilizando uma balança analítica com precisão de 0,1 mg em condições de temperatura do forno a aproximadamente 1370°C com uma vazão de oxigênio ultrapuro (99,97% de pureza) de 40 psi.

As biomassas que foram introduzidas ao forno passam por um processo de oxi-redução e o enxofre contido é liberado na forma de SO₂ e arrastado pela vazão até a célula de infravermelho e através da curva de calibração é convertido pelo software S-144DR *Sulfur Determinator 1.3* em % massa.

A faixa útil de medição é de acordo com a faixa de curva de calibração construída pelo operador, e o limite de detecção se aplica para valores acima de 0,06 % massa de enxofre.

4.2.3 Poder Calorífico Superior e Inferior

Para a determinação do PCS e PCI foi utilizado um Calorímetro Isoperibol Parr 6400 baseando-se na norma ASTM D 5865 – ASTM D 14918 – *Solid biofuels – Determination of calorific value*. Foi determinado por cálculo também o poder calorífico

superior em base úmida (PCS-BU) e o poder calorífico inferior em base úmida (PCI-BU). Para a determinação do PCS foi preparado uma pastilha de 1,0 g da CCC moída a 60 *mesh* em base seca. A pastilha com diâmetro de 2 cm ilustrada na Figura 10 é pesada a fim de confirmar a massa que deve ter 1,0 g utilizando uma balança analítica com precisão de 0,1 mg.

Figura 10. Pastilhas da CCC.

A pastilha foi colocada em um cadinho de ferro limpo e encaixado na cabeça da bomba calorimétrica, na qual é colocado um fio de algodão que em contato com a amostra entra em ignição e combustão.

A bomba é pressurizada automaticamente com oxigênio (99,5%), é dada a ignição e a combustão da amostra iniciada. O valor calórico da combustão é determinado com o registro da temperatura inicial antes e a maior temperatura após a combustão completa, com as compensações devidas pela termoquímica e as correções referentes à transferência de calor, na finalização da queima o software *6400 Calorimeter operation* calcula o resultado e expressa em unidade MJ kg⁻¹.

Através da combustão, há liberação de energia, elevando a temperatura do banho de água que envolve o corpo da bomba calorimétrica no interior do equipamento. A variação de temperatura ΔT é medida em função do tempo, conforme Equação 3 é calculado o PCS.

$$PCS = \frac{\Delta T \times A - (e1 + e2 + e3)}{m} \quad (3)$$

Onde: A = equivalente em água do calorímetro (mL),

e1 = correção para o calor de formação do ácido nítrico (cal)

e2 = correção para o poder calorífico do fio de algodão (cal)

e3 = correção para o calor de formação do ácido sulfúrico (cal)

m = massa da amostra (kg).

As correções referentes à transferência de calor são e1, e2 e e3 que devem ser descontadas no cálculo final. Para e1 a correção é feita pela neutralização do ácido formado condensado no interior da bomba calorimétrica titulado com solução de carbonato de sódio a 0,0709 N (normalidade), o volume gasto é equivalente a caloria liberada. Para e2, a correção da utilização de 10 cm de fio de algodão equivale a 50 calorias.

O e3 é a correção do calor de formação causado pela reação onde o ácido sulfúrico se decompõe em água no estado líquido, cada 1% de enxofre total determinado no (item 3.2.2) equivale a $94,1 \text{ J g}^{-1}$ que equivale a 22,475 caloria.

4.2.3.1 Poder Calorífico Inferior

O PCI é calculado subtraindo na reação de combustão a quantidade de energia liberada durante a condensação da água. Para tanto é necessária realizar a determinação de PCS (item 4.2.3) e a determinação do teor de hidrogênio (H) (item 3.2.1) e calcular conforme Equação 4.

$$\text{PCI} = \text{PCS} - (0,2155 \times \%H) \quad (4)$$

Onde: PCS = Poder calorífico superior em base seca, em MJ kg^{-1}

H = teor de hidrogênio em base seca, (expresso em % massa)

0,2155 = entalpia de vaporização da água MJ kg^{-1}

A presença do teor de umidade total representa a redução do poder calorífico, em razão da energia necessária para evaporá-la. Além disso, o teor de umidade é muito variável, o controle do processo de combustão pode se tornar difícil. Sendo assim é importante conhecer o valor do PCI em base úmida (b.u.) por ser o real poder calorífico liberado pela amostra na condição *in natura*. Para calcular o PCI (b.u.) é necessário calcular inicialmente PCS (b.u.) apresentada pela Equação 5.

$$PCS_{b.u.} = PCS_{b.s.} \times \left(\frac{100 - \%U}{100} \right) \quad (5)$$

Onde: PCS (b.s) = Poder calorífico superior em base seca, (expresso em MJ kg⁻¹)
 PCS (b.u) = Poder calorífico superior em base úmida, (expresso em MJ kg⁻¹)
 %U = teor de umidade, (expresso em % massa)

E a Equação 6 apresenta o cálculo para a PCI (b.u).

$$PCI\ b.u = PCS\ b.u - 0,2155 \times \left[\%H\ b.s \times \left(\frac{100 - \%U}{100} \right) + 0,1119 \times \%U \right] \quad (6)$$

Onde: PCS (b.s) = Poder calorífico superior em base seca, (expresso em MJ kg⁻¹)
 PCS (b.u) = Poder calorífico superior em base úmida, (expresso em MJ kg⁻¹)
 PCI (b.u) = Poder calorífico inferior em base úmida, (expresso em MJ kg⁻¹)
 %H = teor de hidrogênio em base seca, (expresso em % massa)
 %Umidade total = teor de umidade, (expresso em % massa).

4.2.4 Teor de cinzas

Foi determinado o teor de cinzas da CCC baseando-se na norma ASTM E 1755 – *Standard Test Method for Ash in Biomass*. Primeiramente foi necessário colocar o cadinho vazio em mufla a 575 ± 25°C por 3 horas, após essa etapa retirou-se deixando o cadinho a temperatura ambiente em dessecador. Adicionou-se 0,5 a 1,0 g de amostra, com balança de precisão de 0,1 mg e colocou-se o cadinho na mufla fria, e aumentado a temperatura até 250°C por 30 minutos e depois aumentando até 575 ± 25°C permanecendo a esta temperatura final por no mínimo 3 horas. A Figura 11 demonstra o aspecto da CCC após a queima. Após este período esfriou-se e foi pesado, repetiu-se a secagem a 575 ± 25°C até que a diferença entre duas pesagens consecutivas não excedesse 0,0003 g e calculado conforme Equação 7.

$$Cinzas, \% \text{ massa } (Cz) = \frac{(F-D)}{(E-D)} \times 100 \quad (7)$$

Onde: D = massa do cadinho, (expresso em gramas)

E = massa do cadinho + amostra, (expresso em gramas)

F = massa do cadinho + amostra após mufla, (expresso em gramas)

Figura 11. CCC após queima para determinação do teor de cinzas.

4.2.5 Matérias voláteis

Foi determinado o teor dos componentes voláteis da CCC baseado-se na norma ASTM D 1762 – *Standart Test Method for Chemical Analysus of Wood Charcoal*. Consistiu primeiramente em submeter os cadinhos vazios com tampa em mufla, Formitec 1065, a 950°C por 10 minutos e depois deixa-los a temperatura ambiente em dessecador. Foi adicionado 1,0 g de amostra da casca da castanha de caju nos cadinhos com tampa. Com a mufla aberta, previamente aquecida a 950°C, foram colocados os cadinhos sobre a porta da mufla por 2 min, conforme Figura 12. Após esta etapa foram colocados os cadinhos com tampa na entrada da mufla com a porta aberta por 3 minutos, conforme Figura 12. Depois foram colocados os cadinhos com tampa no interior da mufla por 6 minutos com a porta fechada. Após este período foi retirado e colocados em dessecador por 1 hora e pesados utilizando balança analítica com precisão de 0,1 mg.

Figura 12. Determinação de materiais voláteis da CCC.

Para calcular o teor de matérias voláteis foi utilizado a seguinte Equação 8.

$$MV = \frac{(H-I)}{(H-G)} \times 100 \quad (8)$$

Onde: MV= teor de matérias voláteis, em % massa.

G = massa do cadinho com tampa, (expresso em gramas)

H = massa do cadinho + amostra com tampa, (expresso em gramas)

I = massa do cadinho com tampa + amostra após mufla, (expresso em gramas)

4.2.6 Teor de carbono fixo

Para a determinação do teor de carbono fixo da CCC foi seguida a norma ABNT NBR 8812, na qual foram utilizados os resultados obtidos nas determinações de teor de cinzas (item 3.2.5) e matérias voláteis (item 3.2.6) nos quais são apresentadas descrições das metodologias empregadas.

Para calcular o teor de carbono fixo, em base seca, foi utilizado a seguinte Equação 9.

$$CF = 100 - (Cz + MV) \quad (9)$$

Onde: CF = carbono fixo, (expresso em % mássica)

Cz = teor de cinzas, (expresso em % mássica)

MV = teor de matérias voláteis, (expresso em % mássica)

4.2.7 Teor de Oxigênio

Para a determinação do teor de oxigênio da CCC utilizou-se como referência a norma ASTM D 3176 – *Standard Test Method for Ultimate Analysis of Coal and Coke*. A determinação de oxigênio foi realizada pela diferença da análise elementar, ou seja, resultados obtidos nas determinações de teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio (item 3.2.1), enxofre total (item 3.2.2) e teor de cinzas (item 3.2.5), nos quais são apresentadas descrições das metodologias empregadas.

Para o cálculo foi utilizada a Equação 10.

$$\text{Oxigênio, \% massa} = 100 - (Cz + S + C + H + N) \quad (10)$$

Onde: O = teor de oxigênio, (expresso em % massa)

Cz = teor de cinzas, (expresso em % massa)

S = teor de enxofre total, (expresso em % massa)

C = teor de carbono, (expresso em % massa)

H = teor de hidrogênio, (expresso em % massa)

N = teor de nitrogênio, (expresso em % massa)

4.2.8 Análise Termogravimétrica

Foi determinada as curvas TG/DTG da CCC *in natura* moída a 60 mesh utilizando o analisador TG-DTA/DSC Setaram Instrumentation modelo Labsys com velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ e fluxo de argônio ou ar sintético de 50 mL min⁻¹ de 25 a 700°C.

4.3 Pirólise da casca da castanha de caju

As reações de pirólise da CCC foram realizadas em um reator tipo batelada com aquecimento por chama.

O reator como mostra a Figura 13 na forma de um tubo possui uma entrada na parte inferior onde um fluxo de gás (nitrogênio ou ar) pode ser alimentado, logo acima deste encontra-se uma tela onde o material a ser pirolisado foi colocado. Esta região do reator foi principalmente aquecida pela chama resultante da combustão de gás liquefeito de petróleo (GLP). Na parte superior do reator encontra-se um tubo de saída o qual foi acoplado a um condensador refrigerado a água, onde os gases e as substâncias vaporizadas eram resfriados, e na saída do condensador, apresentado na Figura 14, havia um recipiente onde o líquido condensado era recolhido e separado dos gases produzidos. O reator de pirólise foi alimentado com porções de 50 g de CCC moída e

peneirada a 8 mesh. A temperatura de operação era medida por dois termopares, um colocado na parte inferior do reator próximo a tela onde a CCC é colocada e outro na parte superior do reator. Nos experimentos foram variados o gás de arraste (nitrogênio ou ar) e o fluxo (mL min^{-1}).

Figura 13. Reator de pirólise tipo batelada utilizado na pirólise lenta da CCC.

Figura 14. Recipiente para recolhimento do produto líquido e mangueira acoplada para coleta do gás.

4.3.1 Separação do bio-óleo da fase aquosa

Para a separação do bio-óleo da fase aquosa do produto líquido da pirólise da CCC, Figura 15, foi realizado o método de separação por decantação utilizando uma bureta de vidro graduada de 50 mL.

Primeiramente foram realizadas lavagens de pequenas porções com acetona (Synth) para a transferência do produto líquido da pirólise, do recipiente de coleta para um frasco âmbar de 50 mL que posteriormente seu conteúdo foi transferido, repetindo lavagens de pequenas porções de acetona, para uma bureta de vidro graduada de 50 mL permanecendo nesta em repouso por um período de 7 dias.

Após o período de repouso foi descartada a fase aquosa do produto líquido de pirólise pela parte inferior da bureta e posteriormente recolhido, em um béquer de 100 mL, o bio-óleo seguido do auxílio de lavagens de pequenas porções de acetona. O bio-óleo foi então submetido em chapa de aquecimento a temperatura de 56°C referente ao ponto de ebulição da acetona para evaporação desta por um período de 15 minutos.

Figura 15. Produto líquido (fase aquosa + bio-óleo) da pirólise da CCC.

4.4 Caracterização dos produtos de pirólise

Para os produtos líquido (bio-óleo) e sólido (cinzas de pirólise), foram realizados ensaios de enxofre, poder calorífico superior, análise elementar (carbono, hidrogênio e nitrogênio) baseados na mesma metodologia usada na caracterização da CCC *in natura*, como descrito anteriormente neste capítulo.

Algumas metodologias adicionais foram usadas como descrita a seguir.

4.4.1 Teor de água do bio-óleo

Para a determinação do teor de água do bio-óleo foi usado o método por Karl Fisher volumétrico, utilizando o titulador modelo 794 Basic Titrino, da marca Mettler baseado na norma ABNT NBR 15531.

Primeiramente foi padronizado o reagente de KF, encontrando seu equivalente em água em mg mL^{-1} (F). Após a padronização foi pesado, com auxílio de uma seringa de 2 mL, cerca de 0,04 gramas de amostra e adicionada ao vaso de medição previamente condicionado utilizando metanol como solvente de titulação.

Para o cálculo do teor de água foi utilizado conforme Equação 11.

$$\text{Água (\% massa)} = \frac{A \times F \times 0,001 \times 100}{M} \quad (11)$$

Onde: A = volume de reagente Karl Fischer gasto, em mililitros;
F = equivalente em água do reagente de Karl Fischer, em $\text{mg H}_2\text{O mL}^{-1}$;
M = massa de amostra, em gramas;

4.4.2 Análise por espectroscopia na região do infravermelho do bio-óleo

Os espectros de FTIR do bio-óleo foram registrados na região de 4000 a 800 cm^{-1} em um espectrômetro de infravermelho Nicolet 6700 FTIR utilizando um acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) com um cristal de seleneto de zinco (ZnSe).

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura e as análises de espectroscopia de raios X por energia dispersiva do bio-carvão foram realizadas em um microscópio Jeol modelo JSM-6010LA. Para a obtenção das micrografias o material foi disperso em álcool isopropílico, depositado sobre o suporte e metalizado com Au. Para as análises por EDX o material foi depositado sobre cola de carbono e metalizado com Au.

4.4.4 Difração de Raios-X

As análises por difração de raios-X do bio-carvão foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex usando um tubo de cobre ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) como

fonte de radiação. Os difratogramas foram registrados entre $2\theta = 20^\circ$ to 90° com passo de 0.05° e tempo de contagem de 2 s por etapa.

4.4.5 Cromatografia a gás

Para a determinação da composição da fase gás do processo de pirólise da CCC, foi utilizado o cromatógrafo a gás marca Agilent, modelo 7890A configurado com duas colunas HP Plot U (30 m de comprimento e diâmetro de 0,53 mm) e HP MolSieve 5A (30 m de comprimento e diâmetro 0.53 mm), metanador e detectores de condutividade térmica e de ionização de chama (limite de detecção de 0,1 %mol/mol gás). As colunas, o metanador, os detectores e o circuito da amostra estavam conectados a uma válvula de 6-vias com atuador pneumático. O gás argônio 5.0 foi utilizado como gás de arraste. Foi utilizado a seguinte programação do forno: 3.5 min at 35°C , $35^\circ\text{C}/\text{min}$ to 150°C , 13.2 min at 150°C e da válvula de 6-vias: 3.2 min aberta, 16,8 min fechada. Ordem de eluição da amostra: CO_2 , C_2 , C_3 , H_2O , H_2 , CH_4 e CO . As amostras foram coletadas a diferentes temperaturas utilizando uma seringa e injetadas no cromatógrafo. Os compostos foram identificados e quantificados utilizando padrões.

5 Resultados e discussões

5.1 Caracterização das Amostras de Biomassa “*In natura*”

Para a determinação do teor de umidade total da CCC, utilizou-se amostragens tanto da casca *in natura* como triturada a uma granulometria de 8 mesh (2,54 cm), os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultado da determinação da umidade total da CCC (% massa)

Umidade total (U) - % massa	
Casca da castanha de caju “ <i>in natura</i> ”	Casca da castanha de caju triturada
9,2	8,9

Os resultados mostram que a CCC *in natura* e triturada apresentam umidade total ao redor de 9% em massa, não havendo diferença significativa devido à estocagem desse material. Comparando com outras biomassas (Mohan et al, 2006), o teor de umidade da CCC é semelhante aos observados para outros tipos de biomassas que variaram entre 8,4 e 9,1% em peso. Almeida, 2008, relata em seu estudo com palha da cana de açúcar que valores de umidade menores que 10% em massa são adequados para transformação em processos termoquímicos como a pirólise e a gaseificação, estando os valores de umidade da CCC adequados para serem utilizados na pirólise.

Os resultados das determinações dos teores de cinzas, matérias voláteis, enxofre, carbono fixo e oxigênio nas amostras da CCC *in natura* e triturada são mostrados na Tabela 5, sendo os teores de carbono fixo e oxigênio, obtidos por cálculo de diferença.

Tabela 5. Resultados das determinações dos teores de cinza, matérias voláteis, carbono fixo, enxofre e oxigênio da CCC (% massa)

	Casca da castanha de caju <i>in natura</i>	Casca da castanha de caju triturada
Teor de cinzas - % massa	7,9	5,3
Matérias voláteis - % massa	69,8	70,9
Carbono fixo - % massa	22,3	23,8
Enxofre - % massa	<0,1	<0,1
Oxigênio - % massa	34,80	38,06

Mais uma vez observa que os valores do material *in natura* e triturado apresentam pouca diferença. Estes valores foram semelhantes aos já descritos para amostras da

CCC de diferentes origens geográficas (Bridgwater et al, 2012; Das et al, 2004; Tsamba et al, 2007). Apenas o teor de cinzas (5,3% em peso) foi maior do que os observados nesses trabalhos, que foram na faixa de 0,7-2,4% em peso. A metodologia usada para a realização do ensaio pode ser um dos motivos para esta diferença, principalmente em relação à temperatura de queima da amostra, já que o teor de cinzas é composto basicamente de óxidos metálicos, por não sofrerem combustão. Altos teores de cinzas afetam o rendimento de pirólise de uma forma negativa, ainda assim em comparação com a literatura, como descrito anteriormente, o teor de cinzas encontrado neste trabalho é pequeno, favorecendo a CCC para utilização em processos de conversão termoquímicos. A análise elementar (carbono, hidrogênio e nitrogênio) e poder calorífico superior e inferior da CCC são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados das análises elementares, poder calorífico (superior e inferior) e poder calorífico em base úmida (superior e inferior) da CCC

	Casca da castanha de caju in natura	Casca da castanha de caju triturada
Carbono - % massa	50,5	49,9
Hidrogênio - % massa	6,20	6,04
Nitrogênio - % massa	0,6	0,7
PCS – MJ kg⁻¹	21,3	20,7
PCI – MJ kg⁻¹	20,0	19,4
PCS – BU – MJ kg⁻¹	19,4 / 19,3	18,8 / 18,9
PCI – BU – MJ kg⁻¹	18,0 / 17,9	17,4 / 17,5

Os valores de % em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio são bastante similares aos relatados na literatura por Das and Ganesh (2003), para a CCC *in natura* obtendo 49%, 7% e 0,4% para o carbono, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente. Quando a casca foi submetida a um processo para a remoção da fase líquida (líquido castanho avermelhado) a 150°C, os valores obtidos foram 35%, 5% e 0,4%, respectivamente. Assim, os resultados sugerem que a casca que estamos utilizando corresponde ao material *in natura* sem a remoção da fase líquida. A CCC apresentou um valor de 20,7 MJ kg⁻¹ que está entre os mais altos encontrados para diferentes tipos de biomassa como descrito por (Mohan et al, 2006). Yin et al. (2011) compilou uma série de valores de poder calorífico (PCS) para mais de 50 diferentes biomassas e o valor obtido para a CCC de 20,7 MJ Kg⁻¹ encontra-se na faixa entre 20 e 22.5 MJ Kg⁻¹, os quais foram os maiores valores encontrados. Figueiredo, 2011, determinou o poder calorífico da CCC *in natura*, 22,48 MJ kg⁻¹, e comparou ao de outras biomassas, 16,35 a 22,83 MJ kg⁻¹, observando que o poder calorífico da CCC é maior provavelmente pela presença do óleo na casca.

Recentemente Doumer et al. (2015) estudaram a pirólise lenta de cinco fontes de biomassa existentes em grandes quantidades no Brasil como resíduos de colheita de eucalipto, farelo de mamona, pericarpo do coco, bagaço de cana e aguapé (*water hyacinth*). Em comparação com a CCC o pericarpo do coco e a torta de mamona apresentaram os melhores valores de poder calorífico dentre as biomassas estudadas, 21,2 e 23,5 MJ kg⁻¹ respectivamente, sendo semelhantes ao valor de poder calorífico encontrado neste estudo para a CCC. As demais biomassas estudadas apresentaram menores valores de poder calorífico na faixa entre 14 e 18 MJ Kg⁻¹. O poder calorífico é um importante indicador do potencial energético de um determinado tipo de biomassa. Seu valor pode ser diferente dependendo da composição química, da qualidade e da natureza dos depósitos de outras matérias orgânicas e inorgânicas, existindo uma diferença entre espécies ou até mesmo dentro de uma mesma espécie (Cortez, 1997). Dentro deste contexto, o alto teor de cinzas, altos teores de umidade e o teor de hidrogênio, interferem em bons valores de poder calorífico, no qual a CCC apresentou bons resultados para estes parâmetros.

Foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) para verificar o comportamento da CCC triturada nas duas condições de trabalho (ar e nitrogênio). As curvas de TGA e DTG da CCC em nitrogênio e ar sintético são mostradas nas Figuras 16 e 17.

Figura 16. Curvas TG e DTG da CCC em N₂.

Figura 17. Curvas TG e DTG da CCC em ar.

Na Figura 16 observa-se no gráfico da derivada do termograma um pico largo na região entre 40 e 120°C referente a perda de umidade presente na CCC. Em torno de 170°C observa um pico de pequena intensidade o qual pode estar relacionado a descarbonilação do ácido anacárdico, o qual é um composto químico encontrado na CCC. É relatado na literatura a presença deste pico na análise termogravimétrica do líquido extraído da CCC e na casca *in natura* (Melzer et al, 2013). O gráfico da derivada do termograma mostra que a decomposição da CCC é dominada por um pico principal ao redor de 300°C com um ombro em torno de 270°C os quais foram atribuídos a decomposição da hemicelulose, enquanto que, o ombro ao redor de 330°C representa a decomposição da celulose. O pico ao redor de 430°C é atribuído a decomposição da lignina e de intermediários presentes na fase líquida da CCC. Observa-se no termograma realizado em atmosfera de nitrogênio uma perda de massa total de cerca de 70%.

Em relação à análise termogravimétrica realizada na presença de ar, Figura 17, o gráfico da derivada do termograma apresenta-se semelhante à análise termogravimétrica com nitrogênio até a temperatura de 350°C, porém a partir dessa temperatura observa-se um pico de maior intensidade em torno de 470°C com um ombro em 430°C mostrando que a lignina e os intermediários da fase líquida estão sofrendo uma maior degradação na presença de ar. A perda total de massa observada para a análise termogravimétrica em presença de ar foi de 85%.

5.2 Pirólise da casca da castanha de caju

A pirólise lenta da CCC foi realizada em um reator tipo batelada aquecida por chama onde um perfil típico de aquecimento é mostrado na Figura 18. O tempo total do processo foi em média de 50 min, porém observa-se que em cerca de 30 min a temperatura máxima é alcançada (Termopar 1). Observa-se também após este período que o bio-óleo não é mais produzido numa faixa de 420 a 430°C (aproximadamente 12 a 14 minutos de operação).

Figura 18. Perfil de aquecimento do reator de pirólise.

Após a pirólise da CCC, os produtos de pirólise (gás, líquido e sólido) foram quantificados e caracterizados separadamente.

5.3 Rendimento dos produtos de pirólise

No processo de pirólise da CCC, foram estudados o tipo e o fluxo de gás de arraste, utilizando uma massa de 50 gramas de CCC. Os gases utilizados foram o nitrogênio e ar comprimido, nos fluxos de 100, 250 e 500 mL min⁻¹. A Tabela 7 mostra o rendimento das diferentes fases obtidas no processo de pirólise.

Tabela 7. Rendimento das fases do processo de pirólise

Gás de alimentação	Massa de biomassa (g)	Fluxo (mL min⁻¹)	Fase sólida (%)	Fase líquida* (%)	Fase Gás (%)	Bio-óleo (%)
N ₂	50	100	30,4	38,6	31,0	10,7
		250	29,7	41,0	29,2	11,4
		500	29,0	40,8	30,2	10,1
Ar	50	100	29,4	25,6	45,0	6,5
		250	22,0	31,0	47,0	3,6

* Composta de fase aquosa e bio-óleo

Quando a pirólise da CCC é realizada sob fluxo de nitrogênio, obtém-se um rendimento das fases sólida, líquida e gás de cerca de 30%, 40% e 30%, respectivamente, independente do fluxo (mL min⁻¹) utilizado. Estes valores são característicos de processos de pirólise lenta e longo tempo de residências (reatores em batelada) onde são relatados rendimentos de cerca de 30% para a fase líquida, 35% para a fase sólida e 35% para a fase gás, enquanto para a pirólise rápidas rendimentos de 75%, 12% e 13% são relatados para as fases líquida, sólida e gás, respectivamente (Bulushev e Ross, 2011). A fase líquida obtida é um composto de uma fase aquosa, que normalmente contém uma grande variedade de compostos oxigenados de carbono de baixo peso molecular, e um bio-óleo, um líquido de cor castanho escuro e odor irritante contendo carbono insolúvel oxigenado (principalmente aromáticos) compostos (Dermibas, 2007 e Mohan et al, 2006). O rendimento em bio-óleo (10-11%) também não apresentou variações significativas com a variação do fluxo de nitrogênio. Em relação à fase sólida (bio-carvão) observou-se um rendimento de 30% similar ao observado nos experimentos de TG (Figura 16) onde um resíduo de 30% também foi observado na análise sob fluxo de nitrogênio.

Para os experimentos realizados sob fluxo de ar, observou um aumento da fase gás (45%) em relação aos experimentos sob fluxo de nitrogênio (30%). Como esperado, a presença de oxigênio leva a combustão da matéria orgânica e a um aumento na formação de gases, principalmente CO₂ e CO. Dessa forma, observa-se uma diminuição dos valores das fases líquida e sólida. No entanto, comparando com a análise TG em fluxo de ar sintético (Figura 17), observa-se para esta análise um resíduo de 15%, porém, nos experimentos de pirólise a fase sólida obtida apresenta valores maiores, sugerindo que para os fluxos utilizados, a quantidade de oxigênio não atingiu a quantidade estequiométrica para a combustão total do material. Observa-se também neste experimento que a quantidade de bio-óleo produzida diminui fortemente.

5.4 Caracterização da fase sólida

5.4.1 Análise elementar (CHN), teor de enxofre e poder calorífico superior do bio-carvão

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos da caracterização do bio-carvão obtidos da pirólise da CCC.

Tabela 8. Resultados da análise elementar (CHN), teor de enxofre e poder calorífico superior do bio-carvão

Gás de arraste	Fluxo (mL min ⁻¹)	% massa C	% massa H	% massa N	% massa S	PCS (MJ kg ⁻¹)
N ₂	100	77,1	1,7	0,3	0,05	28,8
	250	73,5	1,6	0,2	0,07	26,6
	500	79,2	1,7	0,3	0,06	27,5
Ar	100	67,0	1,4	0,1	0,07	25,0
	250	73,4	1,4	0,2	0,06	25,6

O comportamento da composição do bio-carvão manteve-se similar em todos os fluxos e tipo de gás de arraste utilizado no processo de pirólise. Figueiredo (2011) caracterizou o bio-carvão da pirólise da CCC descrevendo valores semelhantes ao encontrado neste trabalho principalmente em relação ao poder calorífico superior, no qual é possível comparar com seus resultados que todos os carvões obtidos neste trabalho apresentaram também poder calorífico superior ao da biomassa de origem (20,7 MJ kg⁻¹), sendo uma opção de carvão combustível. Altos teores de carbono também é um parâmetro importante para a utilização desta cinza como carvão ativado ou combustível sólido. O bio-carvão pode ser utilizado diretamente como combustível ou ser submetido a um novo processamento para produzir produtos químicos de valor agregado, como o carvão ativado (Hernandez-Mena et al., 2014; Shariff et al, 2014).

As micrografias do bio-carvão obtidos sob fluxo de ar e nitrogênio são mostrados na Figura 19 A e B, respectivamente.

Figura 19 A: Micrografias do bio-carvão obtidos sob fluxo de ar

Figura 19 B: Micrografias do bio-carvão sob fluxo de nitrogênio

As micrografias não apresentaram morfologia definida e ausência de poros de ambos os materiais. Difratomogramas de raios-X (Figura 20) dos bio-carvões mostraram picos de difração de largura cerca de $2\theta = 25^\circ$ e 42° que estão associados com (002) e

(100) de estrutura de grafite planos, respectivamente, e são característicos de carbono amorfo (Li et al., 2006).

Figura 20: Difrátogramas de raios-X da CCC e dos bio-carvões obtidos sob fluxo de nitrogênio e ar.

As análises semi quantitativas por EDX do bio-carvão obtidas estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. EDX do bio-carvão da pirólise da CCC.

Elemento químico	% massa
C	79,9
Mg	1,0
Al	0,8
Si	1,0
Cl	0,2
K	8,4
Ca	0,9
Fe	2,1
Cu	1,2
Zn	0,8
Rb	2,8
Mo	0,8

Foi possível observar teores de carbono cerca de 80% massa, presença de quantidades significativas de K (8% massa) e pequenas quantidades (cerca de 1% massa) de Mg, Ca e metais de transição como Cu, Zn e Fe.

5.5 Caracterização da fase líquida (bióleo)

5.5.1 Análise elementar CHN, teor de enxofre e poder calorífico superior do bio-óleo

Na Tabela 10 são mostrados os resultados de análise elementar (CHN), teor de enxofre e poder calorífico dos bio-óleos obtidos no processo de pirólise.

Tabela 10. Resultados da análise elementar (CHN), teor de enxofre e poder calorífico superior do bio-óleo da CCC

Gás de arraste	Fluxo (mL min ⁻¹)	% massa C	% massa H	% massa N	% massa S	PCS (MJ kg ⁻¹)
N ₂	100	72,7	8,39	0,7	0,03	32,1
	250	70,3	8,35	0,7	0,03	33,7
	500	69,5	8,28	0,6	0,03	32,8
Ar	100	74,7	8,6	0,7	0,04	31,6
	250	76,3	8,7	0,6	0,04	33,5

Os valores de % em massa de C, H, N e S e de PCS não apresentaram variações significativas independente do fluxo e do gás de arraste utilizado. Das and Ganesh (2003) obtiveram para o bio-óleo da CCC, provenientes da pirólise a vácuo, resultados que variaram de 76,4% a 79,9% em massa para o C, 10,5% a 11,8% em massa para o H e valores menores 0,2% em massa para o N. Para o poder calorífico foi obtido valores entre 33 e 40 MJ kg⁻¹, no qual, em comparação aos resultados obtidos neste trabalho, observa-se valores semelhantes. É interessante destacar que estes óleos têm um valor calorífico muito mais elevado em comparação com os valores obtidos para os bio-óleos provenientes da pirólise de outras biomassas (Asadullah et al., 2013; Demiral et al., 2012 e Park et al., 2014). O valor calórico do bio-óleo a partir da pirólise do CCC é tão significativo como o de combustíveis de petróleo convencional, no entanto, são menores que os descritos para o Diesel comercial (42,5 MJ kg⁻¹) não sendo apropriados para utilização na forma pura. Porém, misturas destes com Diesel podem ser utilizados em motores modernos (Volli et al, 2012).

5.5.2 Teor de água por Karl Fischer do bio-óleo

A metodologia usada para separar a fase aquosa da fase bio-óleo influencia no rendimento e no teor de água no bio-óleo. Neste trabalho foi utilizado tanto o método de decantação líquido-líquido submetendo a amostra a um repouso de sete dias e o método de centrifugação a 1800 RPM por 10 minutos, três vezes consecutivas. A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos da determinação de água pelo método Karl Fisher, mostrando que os bio-óleos obtidos contêm entre 3 e 7% de água.

Tabela 11. Resultados do teor de água por KF volumétrico do bio-óleo

Gás de arraste	Fluxo (mL/min)	% H ₂ O
N ₂	100	3,5
	100	4,4
	250	5,3
	500	4,9
Ar	100	7,0
	250	2,8

5.5.3 FTIR da casca da castanha de caju *in natura* e dos bio-óleos

Quimicamente, o bio-óleo é uma mistura complexa de várias substâncias como os guaiacóis, catecóis, siringóis, vanilina, furancarboxaldeídos, isoeugenol, pironas, ácido acético, ácido fórmico, e outros ácidos carboxílicos. Ele também contém outros grupos principais de compostos, como hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares e compostos fenólicos (Mohan et al., 2006).

A Figura 21 apresenta os espectros de FTIR da CCC *in natura* e dos bio-óleos obtidos nos experimentos de pirólise.

Figura 19. FTIR da CCC *in natura* e das amostras de bio-óleo.

É descrito na literatura a análise por FTIR de um bio-óleo proveniente da CCC onde foram identificados os seguintes grupos funcionais (Fisher et al, 2002): uma banda larga entre 3600 e 3050 cm^{-1} a qual foi atribuída às vibrações de estiramento dos grupos O-H referente à presença de água. A presença de alcanos foi identificada pelos picos intensos entre 3050 e 2800 cm^{-1} provenientes das vibrações de estiramento dos grupos C-H e pelas deformações angulares dos grupos C-H na região entre 1470 e 1350 cm^{-1} . Foi observado um pico em 1714 cm^{-1} atribuído ao estiramento de grupos C=O indicando a presença de aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos. A presença de alcenos foi identificada pela presença de picos na região entre 1650 e 1580 cm^{-1} . Também foram identificados picos na região entre 1300 e 950 cm^{-1} referentes à vibração de estiramento da ligação C-O atribuída à presença de alcoóis primários, secundários e terciários e picos na região entre 900 e 650 cm^{-1} referente à vibração de deformação de grupos O-H provenientes de grupos aromáticos substituídos como os fenóis.

Neste trabalho os espectros FTIR dos bio-óleos obtidos sob fluxo de nitrogênio ou ar apresentaram-se semelhantes aos descritos na literatura (Fisher et al., 2002) sendo observado bandas e picos em aproximadamente: 1150 e 1230 cm^{-1} (ν C-O), 1360 e 1450 cm^{-1} (ν C-H), 1600 cm^{-1} (ν C=C), 1700 cm^{-1} (ν C=O), 2850 e 2920 cm^{-1} (ν C-H) e 3300 cm^{-1} (ν O-H). A principal diferença observada para o espectro de FTIR da casca de castanha de caju quando comparada com os espectros obtidos para os bio-óleos (Figura 21) foi a presença de uma banda larga em 1028 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-O

relativo a alcoóis primários, secundários ou terciários e de uma banda de menor intensidade em 911 cm^{-1} referente a deformação O-H presentes em compostos aromáticos, as quais não foram observadas nos espectros dos bióleos. Isto sugere que os compostos aromáticos fenólicos presentes na casca de castanha de caju são degradados durante a pirólise levando a formação de novos compostos.

Em relação aos bióleos obtidos sob fluxo de nitrogênio ou ar a principal diferença observada nos espectros FTIR destes bióleos (Figura 21) é uma maior intensidade relativa da banda em aproximadamente 1700 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$) para o bio-óleo obtido sob fluxo de nitrogênio, sugerindo uma maior quantidade de compostos oxigenados contendo ligações C=O características de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Estes resultados são semelhantes aos descritos por Melzer et al. (2013) na pirólise rápida da CCC a 500°C . O bio-óleo resultante foi analisado por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS), onde o espectrômetro de massas foi operado no modo de ionização por elétrons, de modo que 65 compostos pertencentes a diferentes grupos químicos puderem ser quantificados. Para a CCC os componentes em maior quantidade em massa estavam presentes no grupo dos ácidos carboxílicos (30%), aldeídos e cetonas (13%), alcoóis (6%), fenóis (6%) e furanos (4%).

5.6 Caracterização da fase gás

5.6.1 Cromatografia a gás

O experimento de pirólise foi realizado sob fluxo de nitrogênio e ar (250 mL min^{-1}) e a fase gás foi coletada a diferentes temperaturas e analisada por CG.

Os resultados obtidos sob fluxo de nitrogênio (250 mL min^{-1}) são mostrados na Figura 22.

Figura 20. Cromatograma da fase gás obtido da pirólise da CCC sob fluxo de N₂ (250 ml min⁻¹).

Nos experimentos foram identificados e quantificados os seguintes gases: H₂, CO₂, CO, CH₄, N₂ e O₂. No gráfico é mostrada também a soma total destes gases. A diferença corresponde a outros gases ou componentes voláteis que não foram identificados. Observa-se também que a quantidade de produtos não identificada diminui à medida que a temperatura aumenta. A temperatura de 100°C observa-se que pequenas quantidades de CO₂, CO, H₂ e CH₄ são formadas. A partir de 200°C até a temperatura de 400°C observa-se a predominância de formação de CO₂ e a partir de 400°C observa-se uma forte diminuição em sua produção com o aumento da temperatura. A 300°C a quantidade de CO atinge seu máximo e com o aumento da temperatura ocorre uma leve diminuição em sua produção. O CH₄ apresenta um aumento em sua produção na faixa de temperatura de 200 a 500°C e a partir desta temperatura observa-se uma diminuição. A quantidade de H₂ começa a aumentar mais fortemente a partir de 400°C e sua produção torna-se predominante a partir de 500°C. Resultados similares são descritos por Ryu et al, 2008, no processo de pirólise lenta de madeira, de papelão e de resíduos têxteis onde observou-se também duas fases de evolução da composição do gás de pirólise. A predominância da formação de CO₂ e CO a temperaturas abaixo de 400°C e a formação preferencial de H₂ a partir desta temperatura.

Yang et al, 2007, estudaram a pirólise da hemicelulose, celulose e lignina usando TGA-FTIR e Micro-CG e observaram que a hemicelulose degrada a baixas temperaturas (200-400°C) conduzindo a um elevado rendimento de CO₂. A degradação da celulose ocorre em 300-450°C, levando a um alto rendimento de CO e acima de 400°C ocorre a degradação e craqueamento da lignina levando a altos rendimentos de H₂ e CH₄. Ao analisar as temperaturas de degradação térmica da hemicelulose (Figura 16), verificou-se que a celulose e a lignina estavam presentes tanto na pirólise lenta da CCC como nos produtos gerados da fase gás (Figura 22). Estes resultados estão em conformidade com os resultados relatados por Yang et al, 2007.

Os resultados obtidos sob fluxo de ar (250 mL min⁻¹) são mostrados na Figura 23.

Figura 21. Cromatograma da fase gás obtido da pirólise da CCC sob fluxo de ar (250 ml min⁻¹).

Foi observado o perfil de CO₂ e CH₄ foi semelhante ao observado sob o fluxo de nitrogênio. No entanto, o perfil de CO e H₂ foram diferentes. Sob fluxo de nitrogênio, houve uma leve diminuição da produção de CO, observado acima de 300°C, e ao fim um razão molar de 3:1 de H₂:CO, foi observada a 700°C. Sob fluxo de ar, houve um aumento da produção de CO a 300°C e manteve-se praticamente constante até 600°C, diminuindo à 700°C. Em relação ao H₂, sua produção foi observada a temperaturas elevadas até 600°C e diminuída a 700°C, resultando numa razão molar de cerca 1:1 de H₂:CO a esta temperatura.

6 Conclusões

O estudo da degradação da casca da castanha de caju por análise termogravimétrica sob atmosfera de nitrogênio mostrou que a decomposição é dominada pela degradação da hemicelulose e celulose na faixa de 250 a 350°C e pela decomposição da lignina na faixa de 400 a 500°C. Na presença de ar sintético, o perfil de degradação é semelhante, porém observa-se uma maior degradação da lignina.

A pirólise lenta da casca da castanha de caju em um reator tipo batelada quando realizada sob diferentes fluxos de nitrogênio permitiu obter rendimentos em massa para as fases sólida, líquida e gás de cerca de 30%, 40% e 30%, respectivamente. Estas quantidades são características de processos de pirólise lenta. O rendimento em massa de bio-óleo presente na fase líquida foi cerca de 10 a 11% em massa e diminui sob fluxo de ar. Quando os experimentos foram realizados sob fluxo de ar observa-se um maior rendimento para a fase gás (40%) e uma diminuição do rendimento de bio-óleo presente na fase líquida (4 a 6%).

As fases sólidas (bio-carvão) obtidas sob fluxo de nitrogênio e ar apresentaram composições de CHN semelhantes e os valores de poder calorífico na faixa de 25 a 28 MJ Kg⁻¹ sendo superior ao da biomassa de origem (20,7 MJ kg⁻¹) e altos teores de carbono, 70 a 75% em massa, foram caracterizados tanto sob fluxo de nitrogênio como em ar, podendo estes materiais serem utilizados como fonte de energia. O bio-carvão apresenta característica de carbono amorfo, sem morfologias definidas e ausência de poros, além disso, contém quantidades significativas de K (8% em massa) e pequenas quantidades (aproximadamente 1% em massa) de metais de transição como Cu, Zn e Fe mostrando também potencial para ser aplicado como fertilizante.

A análise dos bio-óleos obtidos sob fluxo de nitrogênio e ar apresentaram composições CHNS bastante semelhantes e o PCS apresentaram-se na faixa de 31 a 34 MJ Kg⁻¹ sendo similar ao obtido para outras biomassas. Apesar destes valores não serem adequados para uso dos bio-óleos na forma pura, estes poderiam ser adicionados em misturas com óleo Diesel (42,5 MJ Kg⁻¹). Os espectros FTIR de bio-óleos produzidos sob fluxo de nitrogênio apresentou um aumento da intensidade relativa das bandas cerca de 1700 cm⁻¹ (ν C=O) e 1230 cm⁻¹ (ν C-O) em comparação com os produzidos sob fluxo de ar, o que sugere a presença de grandes quantidades de compostos oxigenados de carbono, como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

Para os experimentos realizados sob fluxo de nitrogênio a análise da fase gás mostrou a predominância de CO₂ e CO a temperaturas inferiores a 400°C. Acima desta temperatura ocorreu preferencialmente a formação de H₂ e a 700°C foi observada uma razão molar de H₂:CO de cerca de 3:1. Sob as condições de fluxo de ar ocorreu uma forte

diminuição da produção de H_2 a $700^{\circ}C$ resultando numa razão molar de $H_2:CO$ de cerca de 1: 1. As misturas de H_2 e CO (gás de síntese) poderiam ser queimadas para produzir o calor necessário para o processo de pirólise.

7 Referências bibliográficas

Aboissa - Óleos vegetais. Disponível em:

<http://www.aboissa.com.br/produtos/view/130/liquido-da-casca-de-castanha-de-caju-lcc.html> acesso em março de 2015.

ABREU, Y.V.de; SILVA, C.M.; NASCIMENTO, H.R.; GUERRA, S.M.G.; Aproveitamento da Biomassa Florestal: Produção de Energia Verde no Brasil. 48º Congresso SOBER – Sociedade Brasileira de Economia Administração e Sociologia Rural, 2010.

ALMEIDA, M. B. B. Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico. UFRJ, 2008.

Amêndoas do Brasil. Castanha de caju: panorama nacional. Disponível em: <http://www.amendoasdobrasil.com.br/pt/blog/item/312-castanha-de-caju-panorama-nacional> acesso em março de 2015.

ASADULLAH, M.; RASID, N.S.A.; KADIR, S.A.S.A.; AZDARPOUR, A. Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm kernel shell. Biomass and Bioenergy, v. 59, p. 316-324, 2013.

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

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

CARPENTER, D.; WESTOVER, T.L.; CZERNIK, S.; JABLONSKI, W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. Green Chemistry, v. 16, n. 2, p. 384-406, 2014.

CARRIER, M.; HUGO, T.; GORGENS, J.; KNOETZE, H. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 90, p. 18-26, 2011.

CARVALHO, D.M., JESUS, G.S., COSTA, J.E., SANTOS, M.C., O trabalho familiar no processo de beneficiamento da castanha de caju em Sergipe: O caso do município de Itabaiana, Relatório de pesquisa (Programa de Pós-Graduação) - Universidade Federal de Sergipe, 2009.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Proposta de preços mínimos 2013/2014, 2013.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Conjuntura Mensal – Castanha de Caju, 2015.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S. Tecnologia de conversão energética da biomassa. Amazonas. pp. lx - 19 - Universidade do Amazonas/EFEI, 1997.

- CZERNIK, S.; FRENCH, R. Distributed production of hydrogen by auto-thermal reforming of fast pyrolysis bio-oil. *International Journal of Hydrogen*, v. 39, p. 744750, 2014.
- DAS P.; SREELATHA, T.; GANESH A. Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties. *Biomass Bioenergy*, v. 27, n. 3, p.265-275, 2004.
- DAS, P.; GANESH, A.; Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell - a near fuel. *Biomass and Bioenergy*, v.25, p. 113-117, 2003.
- De WILD, P.J.; REITH, H.; HEERES, H.J. Biomass pyrolysis for chemicals. *Biofuels*, v. 2, n. 2, p. 185-208, 2011.
- DEMIRAL, I.; ERYAZICI, A.; SENSÖZ, S. Bio-oil production from pyrolysis of corncob (*Zea Mays. L.*). *Biomass and Bioenergy*, v. 36, p. 43-49, 2012.
- DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 6, p. 591-597, 2007.
- DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, v. 24, p. 471-482, 2002.
- DINIZ, J.; Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente. UFSM, 2005.
- DOUMER, M.E.; ARÍZAGA, G.G.C.; da SILVA, D.A.; YAMAMOTO, C.; NOVOTNY, E.H.; SANTOS, J.M.; dos SANTOS, L.O.; WISNIEWSKI, A.J.; de ANDRADRE, J.B.;
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Informação Tecnológica - Coleção 500 Perguntas 500 Respostas – Capítulo: Aproveitamento Industrial do Caju. Disponível em: <http://www.sct.embrapa.br/500p500r/>, acesso em Janeiro 2012.
- ETENE/BNB - Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste/Banco do Nordeste do Brasil S.A. - A agroindústria do caju no Nordeste: situação atual e perspectiva. Fortaleza, 1973.
- FIGUEIREDO, F. A. B. Pirólise e Gaseificação de Casca de Castanha de Caju: Avaliação da Produção de Gás, Líquidos e Sólidos. UNICAMP, 2009.
- FIGUEIREDO, R. A. Caracterização dos Produtos da Pirólise da Casca de Castanha de Caju: Influência da Taxa de Aquecimento e da Temperatura. UNICAMP, 2011.
- FISHER, T.; HAJALIGOL, M.; WAYMACK, B.; KELLOGG, D.; Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 62, p. 331–349, 2002.
- FRASSOLDATI, A.; MIGLIAVACCA, G.; CRIPPA, T.; VELATA, F.; FARAVELLI, T.; RANZI, E. Detailed Kinetic Modeling of Thermal Degradation of Biomasses. 29th Meeting on Combustion, Napoli, Italia, 2006.

FUNAZUKURI, T.; HUDGINS, R.R.; SILVESTON, P.L. Product distribution in pyrolysis of cellulose in a microfluidized bed. *Journal Analytical Applied Pyrolysis*, v. 9, p. 139-158, 1986.

GANGIL, S.; Dominant thermogravimetric signatures of lignin in cashew shell as compared to cashew shell cake. *Bioresource Technology*, v.155, p 15-20, 2014.

GONZÁLEZ, J.; CANITO, E.J. Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, v. 67, p. 165-190, 2003.

GRONLI, M.G.; VARHEGYI, G.; BLASSI, C.D. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 41, p. 4201-4208, 2002.

HAJALIGOL, M.; WAYMACK, B.; KELLOG, D. Low temperature formation of aromatic hydrocarbon from pyrolysis of cellulosic materials. *Fuel*, v. 80, p.1799-1807, 2001.

HALWACHS, M.; KAMPICHLER, G.; HOFBAUER, H. Low temperature pyrolysis of agricultural residues – first results of a pilot plant. *International Conference on Polygeneration Strategies*, 2009.

HERNANDEZ-MENA, L. E.; PÉCORA, A. A. B.; BERALDO, A. L.; Slow pyrolysis of bamboo biomass: analysis of biochar properties. *Chemical Engineering Transactions*, v. 37, p. 115-120, 2014.

IEA - International Energy Agency. Annual Report, 2006: IEA Bioenergy: Task 34, Pyrolysis of Biomass; International Energy Agency: Paris, France, v. 31, 2006.

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.

KARAOSMANOGLU, F.; TETIK, E. Fuel properties of pyrolytic oil of the straw and stalk of rape plant. *Renew. Energy* 1999, v. 16, p. 1090-1093, 1999.

KIMURA, L. M. Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa. *UFU*, 2009.

KIRUTHIKA, R.; SUBRAMANIAN, P.; RAJIVGANDHI, M.M.C. Bio oil Production from various Agro Residues through Pyrolysis. *International Journal of Engineering Research & Technology*, v. 2, n. 9, p. 1678-1681, 2013.

LEAL, M.R.L.V. O potencial de aproveitamento da energia da biomassa. *Inovação Uniem* [online], v.1, n.3, p. 40-41, 2005. Disponível em: http://inovacao.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1808-23942005000300024&lng=es&nrm=iso, acesso em junho de 2015.

LEE, Y.; PARK, J.; RYU, C.; GANG, K.S.; YANG, W.; PARK, Y.K.; JUNG, J.; HYUN, S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. *Bioresource Technology*, v. 148, p. 196-201, 2013.

LI, L.; WU, G.; XU, B-Q. Electro-catalytic oxidation of CO on Pt catalyst supported on carbon nanotubes pretreated with oxidative acids. *Carbon*, v. 44, n. 14, p. 2973-2983, 2006.

LV, P.M.; XIONG, Z.H.; CHANG, J.; WU, C.Z.; CHEN, Y.; ZHU, J.X. An experimental study on biomass air–steam gasification in a fluidized bed. *Bioresources Technology*, v. 95, p. 95-101, 2004.

MANGRICH, A.S. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.006>, 2015.

MANTE, O.D.; AGBLEVOR, F.A. Catalytic pyrolysis for the production of refinery-ready biocrude oils from six different biomass sources. *Green Chemistry*, v. 16, p. 3364-3377, 2014.

MARQUES, D.; GUTIERRE, E.B.; IKEDA, F.K.; BOMBINI, G.R.; JAIR, C.F.; BARBOSA, M.C.; BIANCHINI, M.B.; ADACHI, R.P. Pirólise para produção de carvão vegetal. USP. Disponível em: <http://www.mecatronica.eesc.usp.br/wiki/index.php?title=Sem0532&redirect=no&printable=yes> acesso em março de 2015.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G.; Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 732-741, 2009.

MELZER, M.; BLINA, J.; BENSAXHRIAC, A.; VALETTEB, J.; BROUSTB, F. Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.104, p. 448-460, 2013.

MOHAN D.; PITTMAN Jr, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006.

PARADELA, F. Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa. UNL, 2007.

PARK, J.; LEE, Y.; RYU, C.; PARK, Y.K. Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields. *Bioresource Technology*, v. 155, p. 63-70, 2014.

PATEL, R.N.; BANDYOPADHYAY, S.; GANESH, A. Extraction of cardanol and phenol from bio-oils obtained through vacuum pyrolysis of biomass using supercritical fluid extraction. *Energy*, v. 36, n. 3, p. 1535-1542, 2011.

PEI-DONG, Z.; GUOMEI, J.; GANG, W. Contribution to emission reduction of CO₂ and SO₂ by household biogas construction in rural China. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1903-1912, 2007.

PÉREZ, J.M.M. Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização. UNICAMP, 2004.

PHAN, A.N.; RYU, C.; SHARIFI, V.N.; SWITHENBANK, J. Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 81, p. 65-71, 2008.

PÜTÜN, A. E.; ÖNAL, E.; UZUN, B. B.; ÖZBAY, N. Comparision between the "slow" and the "fast" pyrolysis of tobacco residue. *Industrial Crops and Products*, v. 26, p. 307-314, 2007.

RAJA A.S.; Parametric studies on pyrolysis of Jatropha oil cake in fluidized bed reactor. Chapter 5: Pyrolysis Reactor. Karunya University, 2012. Disponível em: http://shodhganga.inflibnet.ac.in:8080/jspui/bitstream/10603/10119/12/12_chapter5.pdf, acesso em maio de 2015.

RYU, C.; PHAN, A.N.; SHARIFI, V.N.; SWITHENBANK, J.; Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 81, p. 65-71, 2008.

SENSÖZ, S.; Slow pyrolysis of wood barks *Pinus brutia Ten* and product compositions. *Bioresource Technology*, v. 89, p. 307-311, 2003.

SHARIFF, A.; AZIZ, N. S. M.; ADDULLAH, N. Slow pyrolysis of oil palm empty fruit bunches for biochar production and characterisation. *Journal of Physical Science*, v. 25, n. 2, p. 97-112, 2014.

SINHA, S., JHALANI, A., RAVI, M.R. AND RAY, A. Modelling of pyrolysis in wood: A review, *Journal Solar Energy Society of India*, v. 10, p. 41-62, 2000.

SMETS, K.; ROUKAERTS, A.; CZECH, J.; REGGERS, G.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Slow catalytic pyrolysis of rapeseed cake: Product yield and characterization of the pyrolysis liquid. *Biomass Bioenergy*, v. 57, p. 180-190, 2013.

THORNLEY, P.; UPHAM, P.; HUANG, Y.; REZVANI, S.; BRAMMER, J.; ROGERS, J. Integrated assessment of bioelectricity technology options. *Energy Policy*, v. 37, p. 890-903, 2009.

TSAMBA, A. J.; YANG, W.; BLASIAK, W. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. *Fuel Processing Technology*, v. 87, p. 523-530, 2006.

TSAMBA, A.J.; YANG, W.; BLASIAK, W.; WÓJTOWICZ, M.A. Cashew Nut Shells Pyrolysis: Individual Gas Evolution Rates and Yields. *Energy & Fuels*, v.21, n.4, p. 2357-2362, 2007.

VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; COLEN, A. G. N.; Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. *Revista Liberato*, v. 15, n. 24, p. 105-212, 2014.

VOLLI, V.; SINGH, R. K. Production of bio-oil from de-oiled cakes by thermal pyrolysis. *Fuel*, v.96, p. 579-585, 2012.

WILLIAMS P.Y.; BESLER, S. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, v.7, n.3, p. 233-250, 1996.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion and Management*, v. 45, n.5, 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.