UFPB UFC UFPE UESC UFRN UFS UFPI

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

PROGRAMA REGIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO E MEIO AMBIENTE

VALDIR BERNARDINO DA SILVA SEGUNDO

Avaliação do Potencial energético da cana energia e do ciclo de vida da produção de eletricidade via combustão da biomassa

PRODEMA

João Pessoa-PB

2016

Avaliação do Potencial energético da cana energia e do ciclo de vida da produção de eletricidade via combustão da biomassa

Dissertação apresentada ao Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção de grau de Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente.

Orientador: Drª. Nataly Albuquerque dos Santos

Co-orientador: Dr. Luiz Moreira Coelho Junior

João Pessoa - PB

2016

S586a Silva Segundo, Valdir Bernardino da.
Avaliação do potencial energético da cana energia e do ciclo de vida da produção de eletricidade via combustão da biomassa / Valdir Bernardino da Silva Segundo. - João Pessoa, 2016.
102 f. : il.

Orientação: Nataly Albuquerque dos Santos.
Coorientação: Luiz Moreira Coelho Junior.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Meio ambiente - Desenvolvimento. 2. Biomassa. 3. Bagaço de cana-de-açúcar. 4. Pirólise. I. Santos, Nataly Albuquerque dos. II. Junior, Luiz Moreira Coelho. III. Título.

UFPB/BC

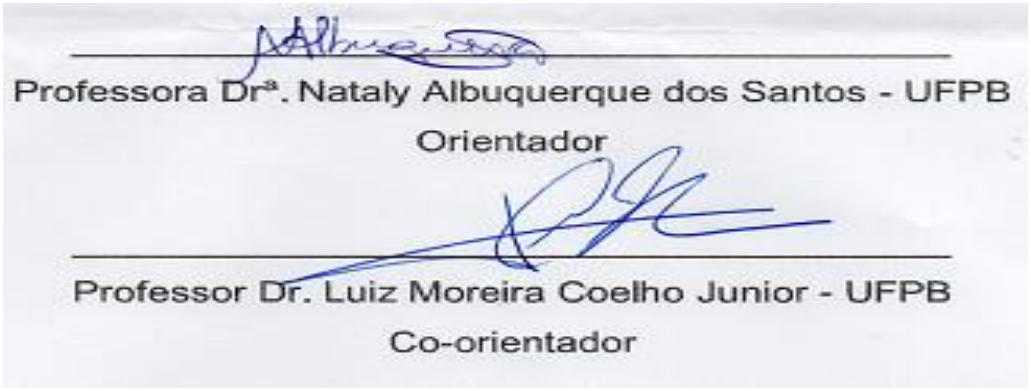
VALDIR BERNARDINO DA SILVA SEGUNDO

Avaliação do Potencial energético da cana energia e do ciclo de vida da produção de eletricidade via combustão da biomassa

Dissertação apresentada ao Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção de grau de Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente.

Aprovado em: ____/____/_____

BANCA EXAMINADORA



_____

Professora Drª. Maria Cristina Basílio Crispim da Silva – UFPB

Examinador Interno

_____

Professora Drª. Márcia Helena Pontieri – DTS-UFPB

Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Aos meus pais pelo apoio incondicional,
irmãos, amigos, minha namorada Layz
e todos que contribuíram para realização
deste trabalho.

O sofrimento é passageiro,
as glórias são para sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, POR NUNCA me deixar desistir na dificuldade e quando falta a motivação.

Ao amigo Ullysmar, Arnaldo, Bida e demais contribuintes da Usina Agroval pela receptividade, paciência e disponibilidade que sempre fui recebido. Devo agradecer também pela oportunidade de desenvolver este trabalho com dados da empresa, sem os quais não seria possível a conclusão o trabalho.

Agradeço em especial a Prof. Dr^{a}. Nataly Albuquerque dos Santos, responsável pela realização deste trabalho.

Ao professor Luiz pelas orientações que foram valiosas para melhorar a qualidade do trabalho.

À professora Monica Carvalho pela atenção e orientação na análise do ciclo de vida dos materiais.

Agradeço a Amanda e Renata Braga da UFRN, pela disponibilidade e experiências passadas que facilitaram a realização deste trabalho.

A todos os professores do Prodema que me acompanharam e incentivaram durante as disciplinas.

À CAPES pelo financiamento que possibilitou uma maior consistência para esta pesquisa.

A todos os meus colegas do Mestrado, pelas experiências divididas e pelo apoio.

Aos meus pais, (Valdir) e (Ana), a quem devo a existência e todas as demais conquistas.

Ao secretário Saulo e à copeira Dona Lêda, pela atenção e pelo seu trabalho que trazem um ambiente aconchegante ao Prodema.

Aos amigáveis Djalma e Evanilson e todos os contribuintes da estação experimental de cana de açúcar de Carpina, PE por disponibilizarem as variedades de cana que possibilitaram essa pesquisa.

E a todos que de alguma forma participaram deste trabalho. Meu sincero obrigado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fontes para obtenção de biomassa..... 20

Figura 1.2. - Estrutura celular vegetal..... 23

Figura 1.3. - Processos de conversão da biomassa..... 27

Figura 1.4. - Produtos de pirólise lignocelulósica..... 33

Figura 1.5. - Fluxograma do processo de pirólise rápida..... 35

Figura 1.6. - Possibilidades para utilização do bio-óleo..... 37

Figura 1.7. - Etapas metodológicas da ACV 42

Figura 2 – Curvas calorimétricas obtidas por DSC..... 56

Figura 2.2. - Curvas Termogravimétricas (TG) de cana energia, bagaço e palha em atmosfera inerte..... 58

Figura 2.3. - Curvas da Derivada Termogravimétrica (DTG) de cana energia, bagaço e palha em atmosfera inerte..... 58

Figura 2.4. - Curvas Termogravimétricas (TG) de cana energia, bagaço e palha em atmosfera oxidante..... 60

Figura 2.5. - Curvas da Derivada Termogravimétrica (DTG) de cana energia, bagaço e palha em atmosfera oxidante..... 61

Figura 2.6. - Cromatograma a 350ºC..... 64

Figura 2.7. - Cromatograma a 300ºC..... 65

Figura 2.8. - Cromatograma a 250ºC..... 66

Figura 2.9. - Fórmula estrutural 2,3-dihidro-Benzofurano..... 67

Figura 3 - Processo de geração de energia elétrica via combustão do bagaço..... 76

Figura 3.2. - Processo de produção de energia elétrica utilizando óleo Diesel..... 77

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Comparação das características da cana-de-açúcar com a cana energia..... 25

Quadro 1.2. – Principais modalidades do processo de pirólise de biomassa celulósica..... 32

Quadro 1.3. – Propriedades do Bio-óleo..... 36

Quadro 1.4. – Resultados de estudos térmicos com biomassa lignocelulosica..... 39

Quadro 3 – Comparação de dados Maués (2007) *vs.* Usina PB..... 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2 – Características físico-químicas das variedades de cana. 54

Tabela 2.2 –Curvas DSC das variedades de cana. 57

Tabela 2.3. - Resultados das Curvas TG de cana energia, bagaço e palha. 59

Tabela 2.4. - Resultados das Curvas TG de cana energia, bagaço e palha em atmosfera oxidante. 62

Tabela 2.5. – Poder calorífico superior 62

Tabela 2.6. – Produtos da pirólise da cana energia a 350ºC. 64

Tabela 2.7. – Produtos da pirólise da cana energia a 300ºC. 65

Tabela 2.8. – Produtos da pirólise da cana energia a 250ºC. 66

Resumo

O uso demasiado de combustíveis derivados do petróleo tem gerado preocupações devido à grande quantidade de gases do efeito estufa emitidos. A biomassa desponta como fonte alternativa para a produção de energia renovável. O Brasil sempre se destacou por sua produção de bioetanol a partir da cana-de-açúcar. Atualmente uma nova variedade de cana-de-açúcar está sendo desenvolvida (cana energia), que prioriza a produção de fibra em substituição à acumulação de sacarose. Dentre as rotas de conversão em que a cana energia pode ser empregada está a pirólise rápida, que consiste na degradação térmica em atmosfera inerte. Por ser uma biomassa nova, é importante comparar as características da cana energia com as variedades de cana convencionais, e avaliar a sua eficiência como combustível em comparação à palha e ao bagaço. Este trabalho comparou as características físico-químicas da cana energia com variedades de cana convencional, avaliou o comportamento térmico da cana energia, bagaço e palha, e avaliou os produtos obtidos pela pirólise rápida da cana energia. Para evidenciar os aspectos ambientais referentes à utilização da biomassa como fonte de energia foi realizada uma análise comparativa de ciclo de vida da geração de eletricidade a partir do bagaço de cana e do óleo combustível. A cana energia apresentou alto poder calorífico 4.075,7cal/g, que lhe confere a condição de bom combustível para processos termoquímicos. Os produtos obtidos pela pirólise da cana energia demonstram potencial para a produção de compostos orgânicos oxigenados. Vários produtos de grande interesse comercial foram identificados pelas técnicas de cromatografia gasosa e espectrometria de massa. A produção de energia elétrica via combustão do bagaço de cana-de-açúcar apresentou baixos níveis de emissão de carbono para a atmosfera (0,227 kg CO_2-eq/kWh), sendo mais adequada do que o processo termelétrico a óleo diesel (0,900 kg CO_2-eq/kWh), resultando em emissões evitadas de -0,673 kg CO_2-eq/kWh. A progressiva utilização do bagaço como fonte de eletricidade pode ser uma alternativa para a mitigação de mudanças climáticas.

Palavras-chave: Pirólise, poder calorífico, Cana energia, bagaço de cana-de-açúcar, geração de eletricidade, análise do ciclo de vida.

Abstract

The overuse of petroleum-derived fuels has raised concerns due to the large amount of emitted greenhouse gases.The biomass has emerged as an alternative source for renewable energy production. Brazil has featured for its production of bioethanol from sugarcane. Currently a new variety of sugarcane is being developed (sugarcane energy), which prioritizes the production of fiber in replacement for the accumulation of sucrose. Among the routes that conversion cane energy can be employed is the fast pyrolysis, which consists of thermal degradation in an inert atmosphere. As a new biomass, it is important to compare sugarcane energy features with the varieties of conventional sugarcane energy, and evaluate its efficiency as fuel compared to straw and bagasse. This study compared the physicochemical characteristics of sugarcane energy with the varieties of conventional sugarcane, and evaluated the thermal behavior of sugarcane energy, bagasse and straw, and evaluated the products obtained by fast pyrolysis of sugarcane energy. To highlight the environmental aspects of the use of biomass as an energy source a comparative analysis of electricity generation lifecycle from sugarcane bagasse and fuel oil was performed. Sugarcane energy was high calorific value 4.075,7cal / g, which gives to it the condition of good fuel for thermochemical processes. The products obtained by pyrolysis of sugarcane energy demonstrate potential for the production of organic oxygenates. Several products of great commercial interest were identified by gas chromatography and mass spectrometry techniques. The production of electrical energy via combustion of sugarcane bagasse showed low carbon emission levels to the atmosphere (0227 kg CO2-eq / kWh) and more appropriate than the thermoelectric process that uses diesel oil (0900 kg CO2- eq / kWh), resulting in emission avoided -0.673 kg CO2-eq / kWh. The progressive use of sugarcane bagasse as a source of electricity can be an alternative to the climate change mitigation.

Keywords: Pyrolysis, calorific value, Sugarcane energy, bagasse sugarcane, electricity generation, life cycle analysis.

SUMÁRIO

1.0.	Capítulo 1 - Introdução, objetivos e referencial teórico	15
1.1.	Introdução	16
1.2.	Objetivos	19
1.2.1.	Objetivos Específicos	19
1.3.	Referencial Teórico	20
1.3.1.	Biomassa	20
1.3.2.	Cana Energia	23
1.3.3.	Conversão da biomassa	26
1.3.4.	Combustão	28
1.3.5.	Gaseificação	28
1.3.6.	Pirólise	31
1.3.7.	Análise Térmica	38
1.3.8.	Poder calorífico	40
1.3.9.	Avaliação do ciclo de vida	41
2.	Capítulo 2 - Avaliação do Potencial energético da cana energia	48
2.1.	Introdução	49
2.2.	Metodologia	50
2.2.1.	Caracterização da biomassa e Pré-tratamento	50
2.2.2.	Análises térmicas (termogravimetria e calorimetria)	52
2.2.3.	Determinação do PCS	53
2.2.4.	Pirólise Rápida de Cana Energia	54
2.3.	Resultados e discussões	54
2.3.1.	Calorimetria	56
2.3.2.	Comparação da cana energia em relação ao bagaço e a palha de cana- de-açúcar em atmosfera inerte	57
2.3.3.	Comparação da cana energia em relação ao bagaço e a palha de cana- de-açúcar em atmosfera de ar	60
2.3.4.	Poder Calorífico Superior	62
2.3.5.	Produtos obtidos pela Pirólise Rápida	63
2.4.	Conclusões	67
3.	Capítulo 3 - Análise de Ciclo de Vida comparativa para a geração de energia elétrica a partir de bagaço de cana-de-açúcar: estudo de caso em uma usina sucroalcooleira	69
3.1.	Introdução	70
3.2.	Metodologia	72
3.2.1.	Objeto de Estudo	72
3.2.2.	Análise do ciclo de vida	72
3.3.	Resultados e discussões	75

3.4. Conclusões..... 79
4. Referências 81
Apêndice 1..... 94
Apêndice 2..... 97
Apêndice 3..... 100

Capítulo 1

Introdução, objetivos e referencial teórico

1.1. Introdução

Apesar da preocupação mundial em reduzir as emissões de poluentes gerados pela queima de produtos derivados do petróleo a demanda e o consumo do petróleo continuam crescendo mundialmente. As projeções do relatório da Energy Information Administration (EIA) de 2009, mostram que o consumo mundial de petróleo que foi de 169,4 quadrilhões de Btu (unidade térmica britânica) entre os anos de 2005 a 2010, aumentará para 229,3 quadrilhões de Btu, em 2030. Desta forma, torna-se evidente a necessidade de implementar políticas de incentivo a criação de novas tecnologias alternativas ao petróleo.

Matsuoka et al.,(2012), consideram o cultivo agrícola de culturas dedicadas à produção de energia, independente da finalidade (térmica, elétrica ou biocombustíveis), como sendo mais apropriado e de maior potencial econômico.

O Brasil sempre ocupou posição de destaque na produção de bioenergia, principalmente pela produção de biocombustíveis, com destaque para o bioetanol, obtido a partir da cana-de-açúcar. De acordo com a ÚNICA (União da Indústria da Cana de Açúcar, 2015) a produção do etanol de 2014/ 2015 foi de 25,17 bilhões de litros.

Apesar de ser obtido através de uma fonte renovável o etanol ainda possui alguns pontos a serem melhorados em sua cadeia produtiva. Como a expansão da monocultura que diminui a área disponível para a produção de alimentos, uso abusivo do solo que causa deficiência no mesmo e a utilização de combustíveis fósseis durante o transporte da matéria prima. A alteração do mercado do açúcar, também representa um concorrente para a produção do etanol, desde que o preço do alimento passe a ser mais atrativo, diminuindo assim a disponibilidade de matéria prima para o mesmo.

No panorama atual de produção apenas 80% do peso produzido de biomassa na cultura da cana de açúcar é aproveitado industrialmente (ABRAMO FILHO et al., 1993). O não aproveitamento da palha representa uma perca de aproximadamente 40% (RIPOLI et al., 2000) da energia produzida pelo vegetal. Tal fato pode ser explicado pelo alto poder calorífico da palha seca, que é superior ao do bagaço

devido ao teor de umidade do mesmo ser maior. Para cada tonelada de cana são produzidos em média 140 kg (base seca) de palha e 140 kg (base seca) de bagaço (ALMEIDA, 2008).

O bagaço é atualmente utilizado na cogeração para produção de energia elétrica e térmica, e o seu excedente é vendido para terceiros. Enquanto, a palha é majoritariamente queimada nos canaviais. A proibição das queimadas vai garantir a disponibilidade de uma quantidade considerável desta biomassa. Segundo a UNICA (2015) a produção de cana-de-açúcar foi de 571,34 milhões de toneladas, o que gerou aproximadamente 70 milhões de toneladas de palha, considerando que toda cana fosse colhida sem a prática de queimadas. Devido à grande quantidade destas biomassas é importante sugerir alternativas para o aproveitamento das mesmas, que até então são subaproveitadas.

A produção de etanol utiliza uma plataforma de produção de primeira geração. Configura-se como um processo maduro e disseminado que atingiu um patamar onde é difícil conseguir melhorias significativas no rendimento. Um fator limitador para isto são as características da matéria-prima. Durante muito tempo os pesquisadores concentraram os seus esforços para melhorar a qualidade da matéria-prima atendendo aos parâmetros industriais e tecnológicos disponíveis, em que o objetivo era aumentar a produtividade de sacarose, manter o teor de fibra e melhorar a resistência a doenças (MOORE, 2005).

Novos estudos estão direcionando o melhoramento para outra característica, a acumulação de fibra. Ao se priorizar a produção de fibra, surgirão plantas mais rústicas, menos exigentes em solo, clima, água e nutrientes e mais resistentes a pragas e doenças, resultando em maior eficiência energética no seu cultivo, ou seja, maior unidade de energia produzida por energia gasta, além de menor competição com a produção de alimentos (MATSUOKA et al., 2012).

Surge então um novo conceito de produção de cana de açúcar no Brasil, a cana energia, cultura voltada para a produção de biomassa, que devido à menor exigência de nutrientes e boa adaptação a vários tipos de clima pode ser implantada em várias regiões do nosso país (VIOLANTE, 2012). Apresentando um alto potencial de produção de biomassa que pode ser utilizado para a obtenção de

energia, seja na forma térmica ou elétrica, por meio de novas rotas tecnológicas como a pirólise e a gaseificação.

Por apresentar alta produção de biomassa, a cana energia é uma matéria-prima ideal para usinas de segunda geração, que utilizam processos bioquímicos ou termoquímicos. Dentre as tecnologias de conversão que mais se destacam está a pirólise, esse processo consiste basicamente na decomposição térmica na ausência de oxigênio. Trata-se de um processo de custo relativamente baixo, versátil e que produz combustíveis de diversas características, líquidos (bio-óleo), sólidos (carvão) e gasosos (metano, hidrogênio), Braga (2012).

O bio-óleo, combustível líquido obtido através do processo de pirólise rápida. Tem despertado interesse de diversos países por apresentar algumas características semelhantes à dos combustíveis fósseis e poder receber tratamentos que viabilizam a sua utilização, substituindo combustíveis fósseis em motores de combustão interna. A produção de bio-óleo é visada devido ao seu alto poder calorífico, facilidade de transporte e armazenagem, e baixo teor de nitrogênio e enxofre (FERREIRA, 2012).

Visando promover análises palpáveis sobre desempenhos ambientais, tem-se desenvolvido e aprimorado as técnicas de avaliação de ciclo de vida. Que consideram todos os aspectos ambientais de um produto ou serviço, desde a obtenção de sua matéria-prima até o destino final ou descarte. Possibilitando uma avaliação mais sólida do ponto de vista ambiental dos produtos, insumos ou processo. Basicamente é feita uma quantificação de energia e fluxo (entrada e saída) em todos os estágios da vida de determinado sistema em análise (GAMA, 2010).

Nesse contexto, é importante avaliar as características da cana energia como combustível comparando à mesma com o bagaço e a palha, e avaliar a sua aplicação no processo de pirólise rápida. Para evidenciar os impactos ambientais obtidos pelo uso da biomassa como fonte de energia, é imprescindível avaliar os resultados da substituição de combustíveis fósseis pela biomassa através da avaliação do ciclo de vida.

1.2. Objetivos

Avaliar o potencial energético da cana energia e os aspectos ambientais da utilização da biomassa como combustível para geração de eletricidade.

1.2.1. Objetivos Específicos

- ✓ Determinar as propriedades físico-químicas da cana energia e compará-las com variedades de cana convencionais;
- ✓ Verificar o comportamento da cana energia, bagaço e palha da cana-de-açúcar em processos de degradação térmica, utilizando termogravimetria e calorimetria;
- ✓ Avaliar o poder calorífico superior da cana energia em comparação com as variedades comerciais, bagaço e palha;
- ✓ Avaliar os produtos obtidos pela aplicação da cana energia no processo de pirólise rápida;
- ✓ Realizar uma analise comparativa de ciclo de vida da geração de eletricidade a partir do bagaço de cana e do óleo combustível.

Para cumprir os objetivos propostos, este trabalho foi divido em três capítulos. No capítulo 1 encontra-se a introdução, objetivos e referencial teórico. No segundo capítulo foram feitas as análises de poder calorífico, termogravimetria, calorimetria e pirólise. O terceiro capítulo apresentou as discussões sobre o ciclo de vida da eletricidade obtida via combustão da biomassa. Após o terceiro capítulo estão disponíveis as referências e apêndices.

1.3. Referencial Teórico

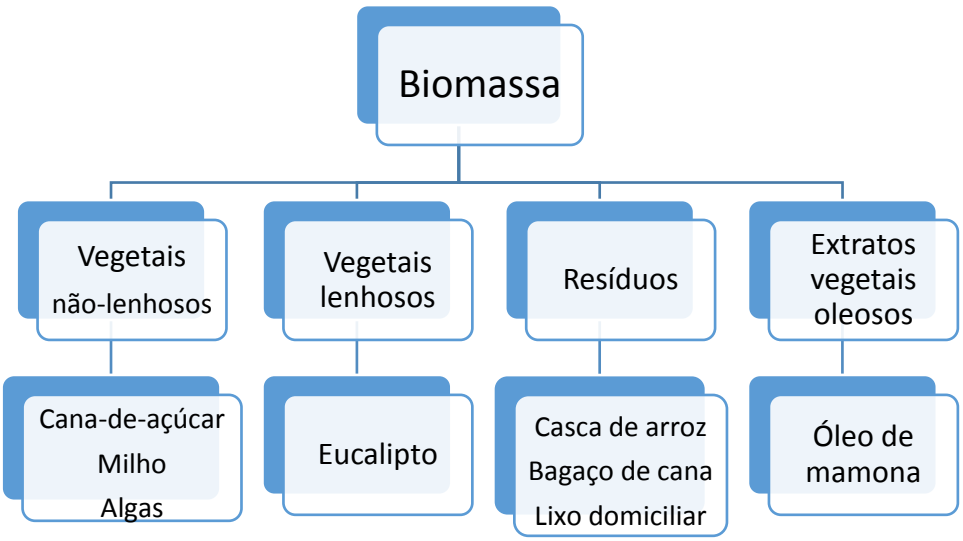
1.3.1. Biomassa

De acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica o termo biomassa refere-se a todo recurso renovável constituído principalmente de substâncias de origem orgânica (de origem vegetal ou animal) (ANEEL, 2009).

Nogueira (2000) afirma que toda a matéria orgânica que pode ser utilizada como combustível para fornecer energia pode ser considerada como biomassa. A energia contida é produzida a partir da captação dos raios solares durante a reação de fotossíntese realizada pelos vegetais. Pode ser utilizada de diversas maneiras, tanto para combustão direta como em processos que disponibilizem outros produtos de maior poder energético como biocombustíveis.

Existem várias fontes de biomassa disponíveis, sendo esta uma possível maneira de classificação. As fontes podem ser vegetais (lenhosos e não lenhosos), residuais (agrícolas, urbanos e industriais) e ainda óleos extraídos de vegetais, assim como demonstra a Figura 1.

Figura 1 - Fontes para obtenção de biomassa.



Fonte: Adaptado de Braga (2012).

Para ser utilizada de forma rentável é necessário que tecnologias industriais eficientes, sejam desenvolvidas no que diz respeito ao aproveitamento energético da biomassa. É de suma importância conhecer suas características químicas e térmicas, que expressam o potencial energético da biomassa, subsidiando análises sobre o funcionamento do processo. As análises que determinam essas características são a composição elementar, composição imediata e o poder calorífico, segue a definição das mesmas (CORTEZ, LORA e GOMÉZ, 2011):

- Composição elementar de uma amostra é o conteúdo em porcentagem de massa de carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O), nitrogênio (N), umidade e matéria residual (cinzas, A). É a característica técnica mais importante do combustível e constitui a base para análise dos processos de combustão, tais como cálculo dos volumes de ar, gases e entalpia, determinando o poder calorífico do combustível.

- Composição imediata de uma amostra é o conteúdo em porcentagem de massa de carbono fixo (F), voláteis (V), umidade (W) e cinzas (A). Onde os voláteis têm um papel importante durante a ignição e as etapas iniciais de combustão de biomassa.

- Poder calorífico de um energético qualquer pode ser definido como a quantidade de energia liberada na forma de calor durante a combustão completa da unidade de massa do combustível. O valor quantitativo desse parâmetro pode variar muito de acordo com o teor de umidade. Define-se o poder calorífico inferior (PCI), ao invés do superior (PCS), quando não se considera o calor latente de condensação da umidade dos produtos de combustão. A diferença entre PCS e PCI é a energia requerida para evaporar a umidade presente no combustível e a água de formação obtida a partir da oxidação do hidrogênio do combustível.

Os produtos resultantes de processos de conversão química estão diretamente relacionados com a composição química da biomassa. Cada material exibe uma característica peculiar quando é submetido a determinados processos

como a pirólise, devido à proporção dos seus componentes. Estudos comprovam que as cinzas inibem a formação de determinados compostos durante a decomposição térmica, sendo assim um fator indesejado da mesma forma que teores excessivos de umidade (GOMÉZ, 2002).

O aquecimento nas pesquisas para desenvolver novas rotas de tecnologias emerge a possibilidade de novas culturas serem adotadas, visando a sua alta produtividade de biomassa, aliado à baixa necessidade de insumos químicos e fertilizantes. Dentre essas culturas, merecem destaque as lignocelulósicas, que recebem esse nome por serem majoritariamente compostas por celulose, hemicelulose e lignina, dois exemplos promissores deste tipo de material são o capim elefante e cana energia, trata-se de uma nova percepção em que o objetivo é maximizar os ganhos energéticos.

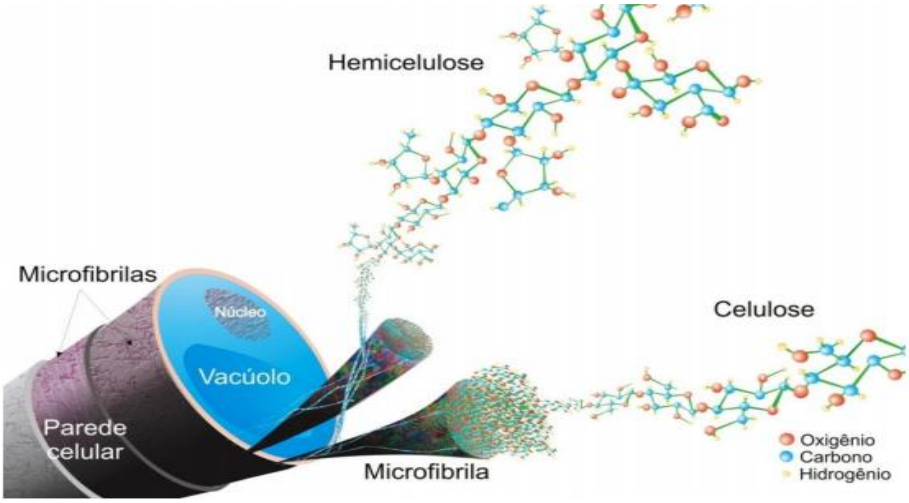
A proporção dos componentes e suas respectivas características segundo, Hamelinck et al., (2005) são:

- Celulose (40 – 60% da biomassa seca) é um polímero linear glicosídico com estrutura rígida e difícil de quebrar. Na hidrólise os polissacarídeos são quebrados em moléculas de açúcar livres mediante ação da água.

- Hemicelulose (20 – 40%) consta de cadeias altamente ramificadas (que facilitam o processo de hidrólise) de vários açúcares (xilose, galactose, glicose e manose).

- Lignina (10 – 15%) está presente em toda a biomassa lignocelulósica, não é possível convertê-la em açúcares, qualquer processo de produção de biocombustível terá a lignina como resíduo. É um polímero muito complexo de fenilproprano e grupos metoxílicos, uma substância polifenólica sem carboidratos que cobre as paredes celulares. Sua função é proteger a celulose e hemicelulose da degradação por microorganismos, pode produzir aditivos valiosos se submetida a processos químicos. A estrutura celular pode ser visualizada na Figura 1.2.

Figura 1.2. - Estrutura celular vegetal.



Fonte: (BUCKERIDGE; SANTOS; SOUZA, 2009).

1.3.2. Cana Energia

Apesar de ser uma cultura pioneira em nosso país a expansão da cana de açúcar só alcançou os níveis de produtividade atuais devido ao melhoramento genético. A cana é uma planta da família *Graminae (Poaceae)* e gênero *Saccharum* que apresenta um grande potencial para o melhoramento genético. No tocante às espécies Daniels e Roach (1987) descrevem as seguintes: *S. robustum, S. sinense, S. barberi, S. edule, S. offinarum e S. spontaneum*. O cruzamento entre essas espécies dão origem às cultivares modernas conhecidas como *Saccharum spp.*

Segundo Barbosa et al., (2000), os métodos de hibridização de cana-de-açúcar mais usados são o policruzamento, que consiste em reunir vários genitores e promover o cruzamento entre eles, e o cruzamento biparental onde os genitores masculinos e femininos são conhecidos, sendo este último o mais preferível.

Não por acaso, quando as variedades modernas começaram a ser utilizadas houve um aumento significativo na produção, isto pode ser evidenciado comparando

a produção de açúcares redutores totais (ART) que representam a quantidade total de açúcar produzida pela cana e a produção de toneladas de colmo por hectare (TCH) da década de 70 com a de 90, onde a produção ART era de 84 kg/tonelada de cana e aumentou para 140 kg/tonelada de cana, e na TCH a produção de 49 elevou-se para 64 TCH (BARBOSA et al., 2000). Embora não se possa dar todo o mérito ao melhoramento na qualidade da matéria prima, devido ao avanço tecnológico implantado nos processos industriais que ocorreu de forma simultânea. É inegável que os novos clones merecem destaque neste aumento de rendimento.

Durante quase toda a história de cultivo de cana-de-açúcar um dos principais objetivos sempre foi aumentar a produção de sacarose (VIOLANTE 2012). Um dos fatores que demonstram tal afirmação, é a não aceitação de clones com baixo diâmetro de colmo (<1,9 cm). Devido à correlação negativa entre diâmetro e teor de fibra, ou seja, quanto menor o diâmetro, maior o teor de fibra (GRAVOIS e MILLIGAN, 1992).

No entanto, o fortalecimento de novas pesquisas, que desenvolvem promissoras rotas para a produção de energia como o etanol de segunda geração. Obtido a partir de materiais lignocelulósicos, o etanol de segunda geração, abre espaço para que novas características sejam investigadas. Dentre elas a acumulação de fibra, e consequente maior produção de biomassa despontam como mais importantes. Tornando-se foco de vários programas de melhoramento como o IAC (Instituto Agronômico), RIDESA (Rede Interuniversitária para Desenvolvimento do Setor Sucroenergético), CTC (Centro de Tecnologia Canavieira), CanaVialis/Monsanto e Syngenta (VIOLANTE, 2012).

Segundo uma entrevista publicada pela SIFAEG (Sindicato da Indústria de Fabricação de etanol do Estado de Goiáis) (2015), desde a década de 70, alguns países (Barbados, Cuba, Louisiana, Índia, África do Sul, Austrália, Ilhas Maurício e Ilhas Reunião) têm desenvolvido variedades de cana com baixo teor de sacarose e elevado nível de fibra (acima de 28 %). Denominadas de cana energia, suprem a necessidade de produção de biomassa para a cogeração de eletricidade. No Brasil apenas nos últimos 5 anos os programas de melhoramento começaram a direcionar pesquisas para produzir estas variedades, apesar de terem existido alguns esforços para produção de clones com essas características na década de 80.

De acordo com Violante (2012), um novo paradigma está surgindo para otimizar a produção de energia, a produção de híbridos da espécie *Saccharum spp*. direcionados para a produção exclusiva de biomassa moderna, a cana-energia. Dada a grande variabilidade genética existente na espécie, esta mudança de perfil nos cultivares de cana seria possível via realização de retrocruzamentos dos híbridos atuais com ancestrais selvagens de *S. spontaneum*, para que as características de alta produção e alto conteúdo de fibras fosse introgredido nas populações melhoradas. Levando a aumentos de produtividade, maior rusticidade e adaptabilidade a áreas agrícolas marginais, revertendo a priorização que foi dada até o momento para sacarose.

Ao contrário da cana-de-açúcar, a cana energia é mais tolerante a climas adversos, exige menos fertilizantes, menos água, e requer replantio apenas a cada dez anos, em comparação a cada três anos no máximo para a cana-de-açúcar (SIERRA et al., 2008). O Quadro 1 compara algumas características da cana energia com a cana-de-açúcar.

Quadro 1. Comparação das características da cana-de-açúcar com a cana energia.

Características	Cana-de-açúcar	Cana energia
Produtividade	85 t/há	200t/há
Ganho genético	1,5%/ano	5%/Ano
Exigência de fertilidade	Alta	Baixa
Resistência a pragas e doenças	Baixa	Alta
Nº de colheitas	3 a 5	12 a 15
Taxa de multiplicação	1:10	1:30
Tempo para desenvolvimento	8 a 12 anos	3 a 5 anos

Fonte: SIERRA et al., 2008.

Algumas características da cana-energia são (MATSUOKA et al. (2012), citado por VIOLANTE, 2012):

- produz energia renovável, possibilitando a redução de gases do efeito estufa;

- alta capacidade de conversão do carbono atmosférico em carbono orgânico na formação de biomassa;
- constitui alternativa de diversificação na matriz energética e redução do consumo de petróleo;
- tem alta densidade de energia, ou seja, energética e economicamente é matéria-prima mais eficiente do que aquela de plantas alimentícias;
- plantas adaptadas às condições de estresse e resistentes aos microrganismos maléficos;
- não compete com a produção de alimentos, podendo ser plantada em regiões degradadas ou de expansão, impróprias para outras culturas e pode ser usada no controle de erosões;
- a colheita pode ser feita durante todo ano e seu produto pode ser armazenado para prolongamento do uso.

1.3.3. Conversão da Biomassa

Para fornecer produtos de maior densidade energética que se apliquem à realidade moderna, a biomassa precisa ser submetida a processos que podem ter naturezas distintas, dentre as possibilidades existem os processos físicos, bioquímicos e termoquímicos. Os processos físicos não alteram significativamente a composição da matéria-prima, alterando apenas características como granulometria e densidade, já os processos bioquímicos e termoquímicos podem modificar drasticamente as características da biomassa podendo gerar combustíveis ou energia elétrica.

Empregam-se os processos físicos quando se deseja adequar a biomassa para processos posteriores ou agregar valor à mesma, um processo corriqueiramente usado é a compactação do bagaço de cana transformando o mesmo em briquetes, a prática facilita o transporte e melhora a combustão para determinado tipo de caldeiras. A prensagem mecânica para extração de óleos vegetais também é eficientemente utilizada para direcionar compostos complexos para fins mais nobres (OLIVEIRA, 2006).

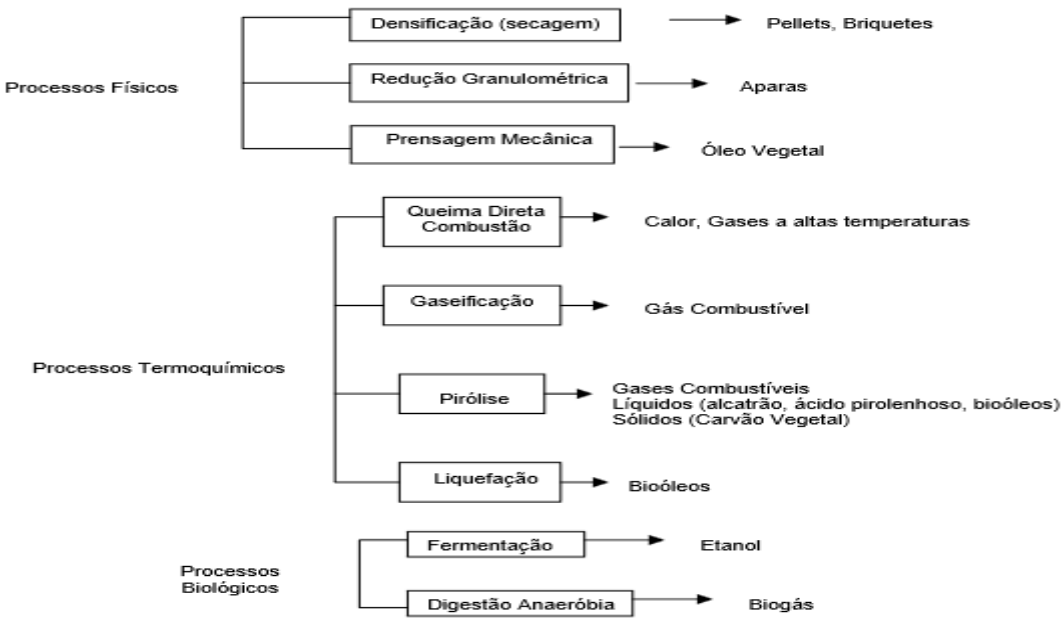
A diferença entre os processos termoquímicos e bioquímicos são os agentes envolvidos no processo, na segunda modalidade os agentes responsáveis pela

conversão são microorganismos como leveduras e bactérias que utilizarão carboidratos para desempenhar suas atividades metabólicas e produzir algum combustível como etanol ou biogás. As pesquisas bioquímicas mais avançadas são a de etanol de celulose produzido através da hidrólise destes materiais (os métodos mais utilizados são o enzimático e o químico, em que ácidos são utilizados) e sua posterior fermentação.

Os processos termoquímicos por sua vez empregam reações onde calor é absorvido ou liberado em atmosfera controlável (ar, oxigênio puro, nitrogênio) para promover a degradação de alguns compostos produzindo combustíveis das mais diversas características e estados físicos (sólido, líquido e gasoso).

Os processos termoquímicos são divididos em duas etapas, sendo a primeira composta pela decomposição térmica da carga combustível primária e a segunda pela combustão dos produtos resultantes da decomposição (VIOLANTE, 2012). O esquema apresentado na Figura 1.3. resume os principais tipos de conversão da biomassa.

Figura 1.3. – Processos de conversão da biomassa.



Fonte: OLIVEIRA (2006).

Dentre os processos termoquímicos merecem destaque a combustão, gaseificação e pirólise. Em âmbito nacional estes possuem alto potencial devido à grande quantidade de biomassa disponível (residual e potenciais culturas a serem

implementadas), e ao clima extremamente favorável para estes procedimentos, o que diminui os gastos com energia para realização dos mesmos.

1.3.4. Combustão

A combustão ou queima direta é a tecnologia mais antiga e mais difundida, aplicada principalmente para madeira e diversos resíduos agroindustriais, como o bagaço de cana, o processo ocorre em 6 etapas que respeitam a sequência a seguir: secagem, emissão de voláteis, ignição dos voláteis, queima dos voláteis em chama, extinção da chama dos voláteis e combustão do resíduo de carbono (LORA, VENTURINI, 2012).

Indiscutivelmente a queima de biomassa para produção de vapor em caldeiras é o emprego mais prático e disseminado em nosso país, como exemplo podem-se observar as usinas sucroalcooleiras que administram de forma inteligente os estoques de bagaço. Além de garantir energia térmica para o processo na forma de vapor, o mesmo é utilizado como força motriz para propulsionar geradores de energia elétrica, cujo excedente é negociado com as operadoras de energia, gerando capital extra. Sendo assim a indústria torna-se autossuficiente do ponto de vista energético.

As caldeiras podem ainda ser utilizadas no período de manutenção onde as usinas passam até 5 meses em manutenção em alguns estados. Este uso teria como finalidade exclusiva a geração energia elétrica, e poderia ser viabilizado por outras culturas, como a cana energia. Devido à semelhança entre os materiais não seria necessário nenhuma alteração no equipamento, além disso toda a logística e estrutura para este funcionamento já estão disponíveis nas usinas, podendo assim ser uma fonte de renda extra durante o período de manutenção.

1.3.5. Gaseificação

Outro destino promissor para culturas energéticas como a cana energia e resíduos industriais é a gaseificação, que converte a biomassa em um gás combustível (producer gas ou gás de síntese), através de sua oxidação parcial em temperaturas elevadas. Os reatores onde esses processos se desencadeiam são chamados de gaseificadores (NOGUEIRA, 2000).

O gás de síntese é uma mistura de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), o objetivo de sua produção é propiciar a sua utilização em equipamentos como turbinas a gás (TG) e motores alternativos de combustão interna (MACI). Este gás pode ser convertido em hidrocarbonetos, álcoois, hidrogênio, amônia, gás natural sintético e energia elétrica. Existem vários tipos de reatores para o processo de gaseificação, os mais utilizados são: de leito fixo contracorrente, leito fixo cocorrente, leito fixo tipo fluxo cruzado, leito fluidizado borbulhante, leito fluidizado circulante e leito fluidizado arrastado (LORA e VENTURINI, 2012).

Dentre as aplicações que mais se destacam para a gaseificação está a produção de energia elétrica, que devido à sua importância para a qualidade de vida moderna. É necessário garantir o acesso de todos a este insumo, no entanto, existem ainda no Brasil alguns locais sem a disponibilidade de energia elétrica ou com modos de produção insustentável, baseando-se no uso de combustíveis fósseis. A utilização de biomassa surge, então como solução potencial para estas comunidades que até então não desfrutam de um sistema de produção adequado de energia.

Uma das regiões brasileiras que mais sofrem com dificuldades na produção de energia elétrica é a região Norte, onde segundo Oliveira (2006). O uso de diesel é muito comum para a geração de energia elétrica e sua substituição por biomassa pode diminuir a quantidade de importação deste combustível. Outra contribuição importante para a região seria a geração de empregos que estariam envolvidos na produção da biomassa na qual poderia ser implantada a cana energia, gerando renda para população local.

No caso brasileiro, a geração de energia elétrica a partir da biomassa, em particular através da tecnologia de gaseificação, conta com significativos atrativos (CORRÊA NETO, 2001):

- País de clima tropical, com elevada taxa de insolação ao longo de todo ano;
- Grande extensão territorial, permitindo a existência de culturas energéticas sem exercer pressão sobre a área de plantio alimentar;
- Potencial de produção alimentar com significativa presença de resíduos vegetais;

• Manutenção do perfil renovável da geração elétrica brasileira;

• A exaustão dos potenciais hidroelétricos das bacias hidrológicas mais próximas dos grandes centros consumidores, elevando os custos de geração e transmissão da energia elétrica;

• A elevação dos custos de instalações hidroelétricas, principalmente a partir da internalização dos custos ambientais;

• Incremento da participação de unidades termelétricas na matriz de geração, aumentando a flexibilidade do sistema e reduzindo sua incerteza hidrológica.

No Brasil existem algumas plantas que produzem energia elétrica através da gaseificação da biomassa, as mesmas começaram a ser impulsionadas com o PROINFA (Programa de incentivo às fontes alternativas). O programa garante a compra da energia produzida dentro dos requisitos impostos pelo mesmo durante um período de 20 anos, em que será contratado um total de 3300 MW, sendo 1100MW para cada uma das modalidades contempladas (energia eólica, advinda da biomassa e de pequenas centrais hidrelétricas) (OLIVEIRA, 2006).

Alguns projetos já foram testados no Brasil, visando à produção de energia elétrica via gaseificação de biomassa. Além de várias plantas piloto existiram dois projetos mais relevantes em termos de produtividade, foram o WBP/SIGAME (Wood Biomass Project/ Sistema Integrado de Gaseificação da madeira para produção de eletricidade) que foi iniciado em 1991 e possuía uma capacidade instalada de 30MW. E o TPS/Copersucar que foi iniciado em 1995 e tinha o objetivo de desenvolver tecnologias de gaseificação para serem implantadas nas usinas sucroalcooleiras, atualmente ambos os projetos estão parados (OLIVEIRA, 2006).

O projeto GASEIFAMAZ cujo objetivo é a “Comparação entre Tecnologias de Gaseificação de Biomassa Existentes no Brasil e no Exterior e Formação de Recursos Humanos na Região Norte”, desenvolvido pelo Centro Nacional de Referência em Biomassa (CENBIO) em parceria com o Biomass Users Network do Brasil (BUN), nos anos de 2002 a 2005, demonstra o interesse da aplicação da gaseificação no âmbito nacional. Este programa, importou dois sistemas de gaseificação de 20 kW e 5 kW, com reatores do tipo cocorrentes de topo aberto do Indian Institute of Science (IISc) e instalou-os para testes no Instituto de Pesquisas

Tecnológicas (IPT), com o intuito de suprir a demanda de energia elétrica em comunidades isoladas de modo sustentável (COELHO et al., 2006).

Atualmente a gaseificação é uma tecnologia de interesse mundial, várias empresas e institutos localizados em diferentes porções do mundo (Índia, Bélgica, Espanha, Áustria, Estados Unidos, Holanda e Finlândia) estão desenvolvendo tecnologias para a produção de energia elétrica através da biomassa, que encontra-se num estágio pré-comercial (LORA e VENTURINI, 2012).

Visto que a gaseificação é um método de conversão termoquímica de grande potencial para biomassas é interessante que sejam realizados testes com a cana energia, aumentando o leque de possibilidades de matérias-primas para este processo.

1.3.6. **Pirólise**

A pirólise é um processo físico-químico endotérmico que pode ser definido como a degradação térmica sob temperaturas moderadas e em ausência de um agente oxidante. Os produtos da pirólise são principalmente alcatrão (resíduo sólido rico em carbono), gases de baixo peso molecular, que podem ser condensados em combustíveis líquidos e licores pirolenhosos na fase líquida, também conhecidos como bio-óleo (LORA, VENTURINI, 2012).

A proporção dos produtos de pirólise depende da composição da matéria prima e da conformação do processo de pirólise (temperatura, duração do processo e tempo de residência dos voláteis). Sendo assim, pode-se classificar o processo de pirólise pelos parâmetros empregados e pelo produto de maior interesse. Quando se utiliza temperaturas moderadas e altos tempos de residência, a produção de carvão é potencializada, por isto esse procedimento recebe o nome de carbonização (BRIDGWATER, 2003).

Outras modalidades que se destacam são a pirólise do tipo gaseificação e a pirólise rápida, temperaturas altas e longos tempos de residência favorecem a produção de gases, enquanto que temperaturas moderadas e curtos tempos de exposição propiciam a formação de líquidos (bio-óleo). O Quadro 1.2. resume as

principais características dos tipos de pirólise mais promissores (BRIDGWATER, 2003).

Quadro 1.2. – Principais modalidades do processo de pirólise de biomassa celulósica

Processo	Condições operacionais	Líquido (%p/p)	Sólido (%p/p)	Gás (%p/p)
Pirólise lenta (carbonização)	Temperatura baixa ~ 400ºC Tempo de residência – horas/dias	**30**	**35**	**35**
Pirólise rápida	Temperatura moderada ~500ºC Tempo de residência dos vapores abaixo ~1 s	**75**	**12**	**13**
Pirólise tipo Gaseificação	Temperatura elevada ~800ºC Tempo de Residência dos vapores longo	**5**	**10**	**85**

Fonte: Adaptado de Bridgwater, 2003.

Em todo a mundo pesquisas são desenvolvidas para viabilizar modelos práticos economicamente viáveis de plantas de pirólise, principalmente de pirólise rápida que maximiza a produção de produtos líquidos (bio-óleo). Estes podem um dia ser utilizados como substitutos aos combustíveis fósseis, para isto é preciso adequar o processo às necessidades modernas, levando em conta toda cadeia, começando pela escolha da biomassa.

Por apresentar um fim exclusivamente energético, é necessário que além de utilizar resíduos industriais como a palha da cana de açúcar, a biomassa produzida para atender este processo não aumente a competição com as áreas destinadas ao plantio de alimentos, não demandem de muitos insumos químicos e hídricos e principalmente apresente alta produtividade de biomassa.

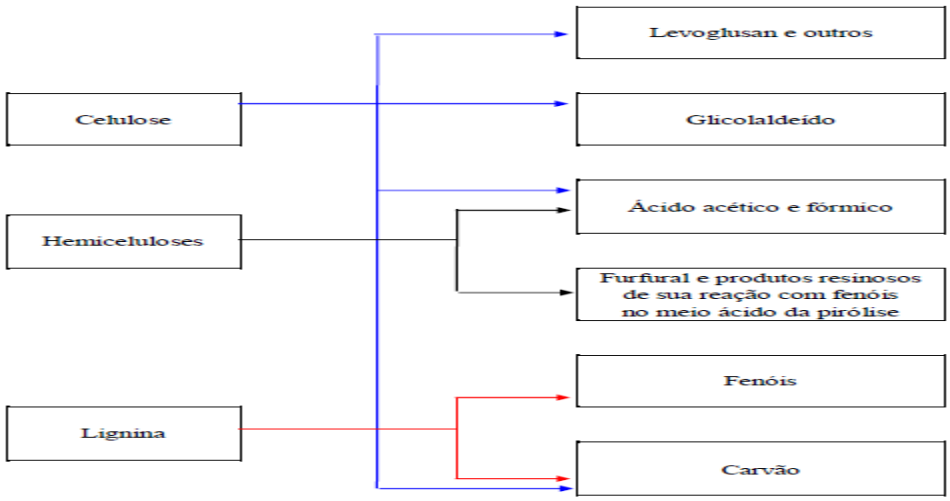
Neste sentido acredita-se que a biomassa lignocelulósica atenda aos requisitos que implicam no rendimento sustentável do processo, desta forma é essencial que novas matérias-primas potenciais como a cana energia sejam testadas e avaliadas quanto à efetividade na produção de energia, permitindo a conclusão de viabilidade de utilização da mesma no processo.

Segundo Braga (2012), o bio-óleo pirolítico, é uma mistura de compostos oxigenados das mais variadas características (álcoois, cetonas, furanos, fenóis,

aldeídos, açúcares, ácidos, ésteres), que são primariamente originados pela despolimerização e da desfragmentação da celulose, lignina e hemicelulose. Huber et al. , (2006) afirmam que os ácidos, aldeídos, cetonas, álcoois e esteres são produzidos através da decomposição dos produtos primários da celulose e hemicelulose.

De acordo com Pérez (2004) apud Ferreira (2012), a pirólise é um processo de conversão térmica que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de carbono-oxigênio, sendo um processo de oxidação-redução, em que parte da biomassa é reduzida a carbono e a outra parte é oxidada e hidrolisada, originando fenóis, carboidratos, álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, combinando entre si para formar ésteres, produtos poliméricos. A produção de compostos relevantes como álcoois e ésteres tendo como précursor a lignina e holocelulose, demonstra o potencial de obtenção de produtos mais valiosos economicamente. A Figura 1.4. ilustra alguns produtos da pirólise dos materiais lignocelulósicos.

Figura 1.4. - Produtos de pirólise lignocelulósica



FONTE: (PÉREZ 2004 Apud FERREIRA 2012).

Atualmente, pesquisas são desenvolvidas para estabelecer condições que favoreçam o rendimento máximo de determinados produtos, assim como melhorar algumas características físico-químicas desejáveis, visando possibilidades futuras de aplicação para os mesmos (BRAGA, 2012).

A cana energia pode ser utilizada como biomassa lignocelulósica no processo de pirólise rápida. Estudos de pirólise rápida já foram realizados com capim elefante, eucalipto e outras, mas até onde se conhece, não foram publicados estudos referentes à utilização da cana energia nesse processo.

Devido às vantagens obtidas pelo aumento da densidade energética através da conversão de biomassa em líquidos viabilizada pela pirólise rápida, esta tecnologia tem despertado interesse de vários países. Dentre as principais vantagens da obtenção de produtos líquidos estão a diminuição dos custos de transporte, aumento da possibilidade de utilização dos produtos, aumento de valor agregado de produtos residuais e diminuição de custos com estoque. As pesquisas mais modernas já trabalham com a possibilidade de utilizar o carvão sólido para fornecer a energia necessária ao aquecimento do reator tornando o processo auto-suficiente energicamente (BRAGA, 2012).

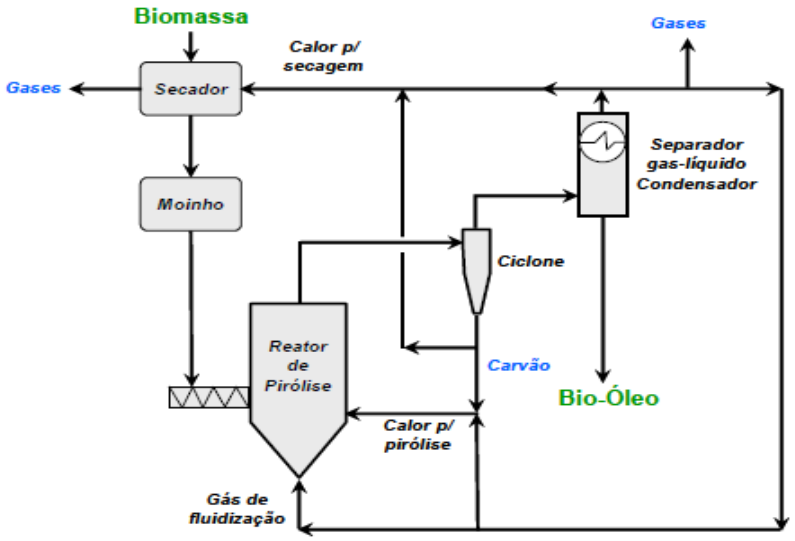
Para obter os maiores rendimentos para a pirólise rápida é necessário manter algumas variáveis do processo dentro de uma faixa que não comprometa a qualidade do produto, as principais são: temperatura em torno de 500º C, alta taxa de aquecimento, biomassa em pequenas granulometrias (garantindo boa transferência de calor), rápida condensação de vapores e curto tempo de residência (em média 2 segundos) (BRIDGWATER 2012).

Segundo Bridgwater (2012), a pirólise rápida segue conceitualmente o seguinte fluxograma: (1) manipulação, trituração e pré-tratamento da biomassa, (2) conversão da biomassa em forma de energia mais útil no estado líquido, (3) processamento do produto líquido primário chamado de bio-óleo em produto de uso direto como gasolina.

A pirólise lignocelulósica é um processo cineticamente complexo, no qual influenciam as condições de reação e características da biomassa, onde a composição da biomassa por ser diversa, durante processo degradativo apresenta em cada constituinte um comportamento muito heterogêneo, os produtos formados durante a degradação destes compostos reagem entre si por meio de reações secundárias que são paralelas, consecutivas e competitivas (BRAGA 2012).

Apesar de ser um processo novo que ainda não atingiu o estágio comercial já existem vários tipos de reatores para o processo de pirólise rápida, que podem ser utilizados para atender as diversas demandas de cada processo, os principais tipos são o de leito fluidizado (borbulhante e circulante) e os leitos transportadores de cone rotativo e parafuso duplo, (LORA e VENTURINI, 2012). A Figura 1.5. apresenta o fluxograma de um processo de pirólise rápida (BRIDGWATER et al., 1999; HENRICH, 2005).

Figura 1.5. - Fluxograma do processo de pirólise rápida



FONTE: Bridgwater et al., 1999.

O bio-óleo é o produto obtido em maior proporção na pirólise rápida, pode ser chamado de licor pirolenhoso ou alcatrão pirolítico, é um líquido marrom com odor semelhante ao de fumaça e apresentará composição elementar semelhante à biomassa que o originou. É uma mistura complexa de compostos oxigenados, sua composição depende das características da biomassa, do processo (equipamento e condições) e da eficiência da separação do carvão e condensação dos vapores (BRIDGWATER, 2007). O Quadro 1.3. apresenta características físico-químicas do bio-óleo.

Quadro 1.3. – Propriedades do Bio-óleo.

Propriedade ou característica	Valor Típico	Comentários
Teor de umidade	25%	A água vem da umidade na biomassa e das reações de pirólise e não pode ser separada. Varia de 15 a 35%.
pH	2,5	O pH baixo é consequência dos ácidos orgânicos.
Densidade	1,2 kg/L	Muito alta, de aproximadamente 1,2 kg/L, enquanto a do óleo combustível é de aproximadamente 0,85 kg/L. O bio-óleo tem 40% do poder calorífico do óleo combustível e apresenta um volume 60% maior.
Análise Elementar	Tipicamente: C: 57%, H 0,6%, O: 37%, N e Cinza (traços que dependem do teor do coque residual)	
Viscosidade (49ºC e 25% de água)	50 cp	Pode variar entre 20 e 100 cSt, dependendo da matéria-prima, teor de umidade, luz e envelhecimento
Miscibilidade	O Bio-óleo é miscível com solventes polares como metanol, mas é completamente imiscível com combustíveis derivados do petróleo.	

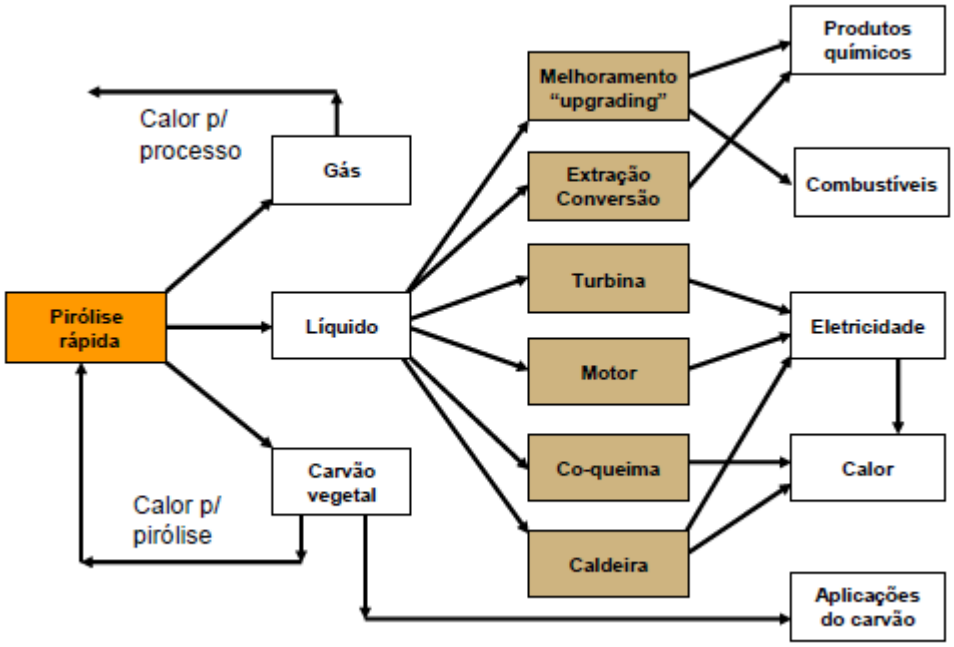
Fonte: (Adaptado de BRIDGWATER, 2004, citado por LORA e VENTURINI, 2012).

Segundo Radlein (2010), as principais características que impossibilitam a utilização do bio-óleo como substituto dos combustíveis convencionais são: a presença de multifaces líquidas, rápido envelhecimento, alto índice de acidez e variabilidade das propriedades físico-químicas. A baixa volatilidade, a alta viscosidade, formação de coque e corrosividade também representam entraves para a implementação do bio-óleo (ALMEIDA, 2008).

Almeida (2008), em sua pesquisa verificou que o bio-óleo, pode ser utilizado com sucesso em caldeiras e tem mostrado potencial para uso em motores a diesel e turbinas (CZERNICK e BRIDGWATER, 2004), há também experiências recentes relevantes no uso de bio-óleo para geração de eletricidade (CHIARAMONTI et al., 2003).

Outro uso potencial seria como fluido transportador de energia, em que o bio-óleo seria produzido em pequenas plantas próximas ao meio onde a biomassa esteja cultivada. Transformando a biomassa de baixa densidade energética num líquido de maior densidade energética. Posteriormente, o líquido será enviado de forma mais econômica para uma central, onde o mesmo será transformado em gás de síntese e convertido em biocombustíveis líquidos (BRIDGWATER, 2004). A figura 1.6. demonstra possíveis usos para o bio-óleo.

Figura 1.6. - Possibilidades para utilização do bio-óleo.



FONTE: (BRIDGWATER, 2006 ; citado por ALMEIDA, 2008).

1.3.7. Análise Térmica

A análise térmica compreende um grupo de técnicas nas quais uma variação de propriedade física de uma substância ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um regime controlado de temperatura (IONASHIRO, 2004). Dentre as técnicas mais difundidas estão a **TGA** (Termogravimetria), **DTG** (Termogravimetria derivada) e **DSC** (Calorimetria Exploratória Diferencial).

A análise termogravimétrica TGA, a análise térmica diferencial (DTA), a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e suas combinações, acopladas ou não a outras técnicas, como espectrometria de massa e infravermelho dentre outras, têm sido aplicadas para determinação da cinética da reação e determinação da entalpia de reação (ALMEIDA, 2008). Estas técnicas permitem obter informações com respeito à: variação de massa, estabilidade térmica; água livre e; água ligada; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores e transições vítreas (IONASHIRO, 2004).

Através das técnicas DTA e DSC, pode-se acompanhar os efeitos de calor (endotérmicos e exotérmicos) associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão ebulição, sublimação, congelação, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, e óxido-redução, capazes de causar variações de calor. Essas técnicas permitem também, estudar transições que envolvem variações de entropia (transições de segunda ordem), das quais, as mais comuns são transições vítreas que certos polímeros podem sofrer (IONASHIRO, 2004).

Almeida (2008) realizou em seu trabalho uma ampla pesquisa sobre os trabalhos de análise térmica que investigaram o comportamento da biomassa lignocelulósica, a descrição de alguns destes trabalhos e seus resultados encontram-se no Quadro 1.4.

Quadro 1.4. – Resultados de estudos térmicos com biomassa lignocelulosica.

Autor e ano da pesquisa	Parâmetros avaliados	Resultados obtidos
RAMIAH (1970)	Estudaram a degradação da celulose, hemicelulose e lignina usando análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA).	Os resultados de energia de degradação para diferentes amostras de celulose, hemicelulose e lignina variaram de 150-251, 63-109 e de 54-79 KJ/mol respectivamente.
GARCÍA-PÉREZ et al. (2001)	Estudaram a decomposição térmica do bagaço de cana no TGA sob atmosfera de N_2. Equações de primeira ordem foram usadas para determinar a cinética de decomposição térmica dos componentes do bagaço.	As energias de ativação calculadas para celulose, hemicelulose e lignina foram 235, 105 e 26 kJ/mol respectivamente.
RAVEENDRAN et al. (1996)	Estudaram a influência da composição da biomassa na distribuição de produtos para treze tipos de biomassa usando análise termogravimétrica (TGA, DTG) e um reator de pirólise de leito empacotado (PBP-packed bed pyrolyser).	Perceberam que as cinzas (metais) na biomassa tem uma grande influência nas características da pirólise e na distribuição de produtos e observaram que existem faixas nas quais determinados componentes se degradam, são as seguintes: Na zona I (<100ºC) ocorre principalmente a retirada da umidade; na zona II (100-250ºC) se inicia a decomposição dos extrativos; na zona III (250-350ºC) predomina a decomposição da hemicelulose; na zona IV (350-500ºC) ocorre principalmente a decomposição da celulose e da lignina e na zona V(>500ºC) ocorre principalmente a decomposição da lignina.

Fonte: ALMEIDA, 2008.

Recentemente alguns estudos térmicos foram realizados visando descrever o comportamento de biomassas que até então ainda não foram verificados, como exemplo podemos citar Braga et al., (2014) que realizaram análises termogravimétricas (utilizando um fluxo de 100mL/min em atmosfera de N_2) em amostras de capim elefante submetidas a tratamentos com água morna e ácido. Percebeu-se que existem 4 eventos : 1 - liberação de umidade de 30 a 100ºC, 2 - decomposição da hemicelulose de 180 a 280º C, 3 – degradação da celulose entre 280 e 350ºC, 4 – degradação da lignina acima dos 360ºC. Uma das conclusões deste estudo foi a boa eficácia do capim elefante na produção de energia e que a aplicação de pré-tratamentos melhora significativamente os resultados durante a combustão devido a diminuição da porcentagem de cinzas e umidade.

Pereira *et al* (2015), avaliaram o comportamento de espécies de eucalipto durante degradação térmica através das técnicas de TG,DTG e DSC, concluindo que a realização destes estudos pode subsidiar o controle do processo de produção de carvão vegetal através da manutenção da temperatura dentro da faixa desejada para degradação de cada componente, garantindo a maior porcentagem de conversão da biomassa em carvão.

Diante do exposto, nota-se que a realização de estudos termogravimétricos e calorimétricos é de grande interesse, visto que, variadas fontes de biomassas já foram analisadas. Por ser fundamental para avaliação das características do processo de degradação de biomassas, é desejável aplicar esses estudos na cana energia, visto que ainda não existem informações sobre seu comportamento.

1.3.8. Poder calorífico

O poder calorífico de um material determina a quantidade de energia que é liberada quando o material é queimado no ar (MENEZES, 2013). Pode-se tratar do poder calorífico de duas maneiras, poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI).

O PCS, refere - se à quantidade de calorias liberadas por um material em sua combustão completa, expresso em calorias por grama (cal/g) ou quilocaloria/quilograma (kcal/kg) (QUIRINO et al., 2005).Quanto maior for este parâmetro, maior será a energia contida no combustível (CARVALHO JÚNIOR,

2010). Através do uso da bomba calorimétrica, pode – se determinar o PCS de um material combustível, dada pela evaporação e condensação da água durante a combustão do material (FONTES, 1994).

O PCI considera o resfriamento dos gases, até o ponto de ebulição da água, evitando assim que a água contida na combustão seja condensada (AGÊNCIA NACIONAL do PETRÓLEO, 2008 apud COSTA, 2009). Assim, a diferença em valor entre os dois, é a quantidade de calor necessária para evaporar a água contida nos gases de exaustão.

De acordo com Kollmann (1968 apud Souza 2010),o PCI pode ser obtido indiretamente pela Equação 1.

$$PCI = PCS - ((600 \times 9.H) / 100) \qquad \text{Eq.1. 1}$$

Para avaliar o potencial da cana energia, bagaço e palha, é importante determinar o seu poder calorífico superior e definir qual possui melhor eficiência em processos termoquímicos.

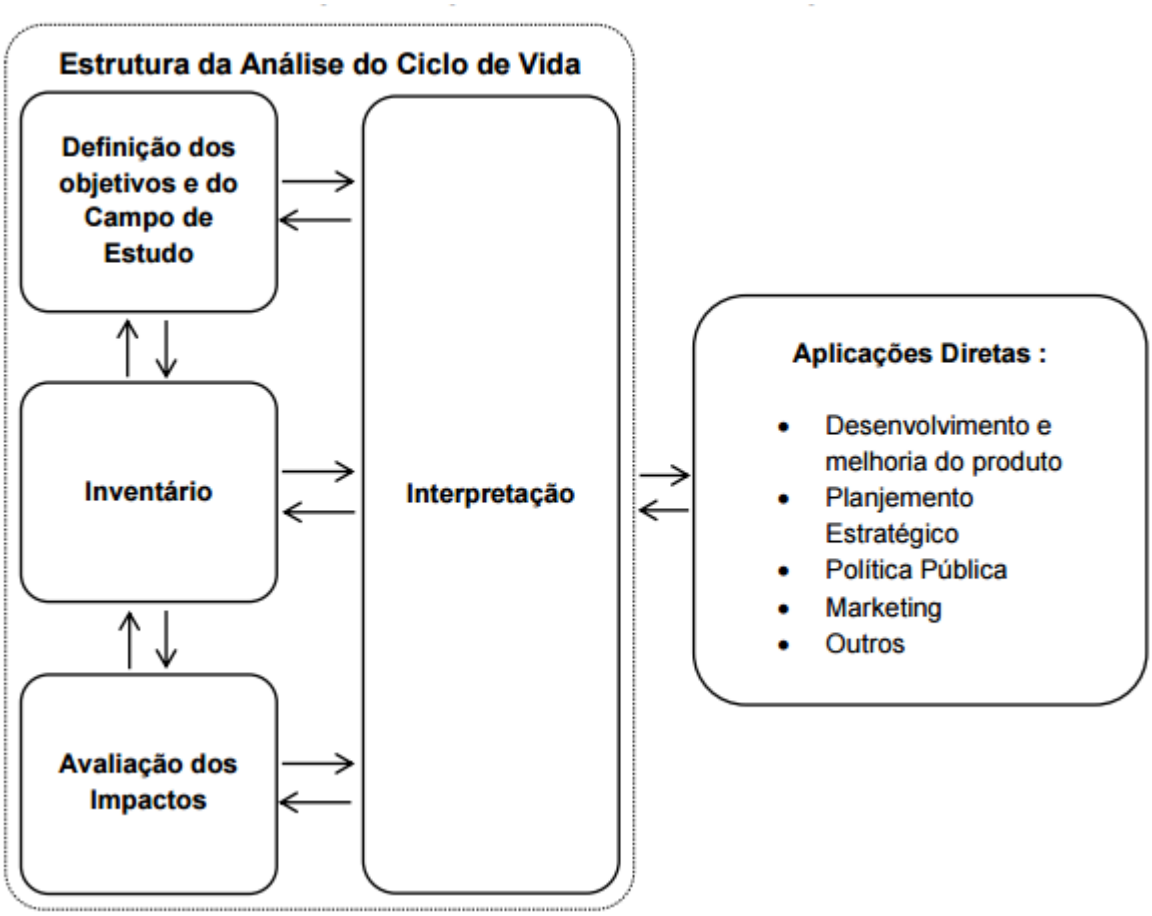
1.3.9. Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)

A avaliação do ciclo de vida é uma ferramenta utilizada para verificar os aspectos ambientais de cada etapa da cadeia de um produto ou atividade, basicamente é feita uma quantificação de energia e fluxo (entrada e saída) em todos os estágios da vida de determinado sistema em análise, desde a obtenção da matéria-prima, até que o mesmo desempenhe sua função e seja descartado (GAMA, 2010).

Segundo Gama (2010), a ACV deve conter todo o ciclo de vida do produto ou processo, abrangendo a extração e processamento de matérias-primas; a transformação, o transporte, e a distribuição, o uso, a reutilização, a manutenção; a reciclagem e a disposição final.

Os primeiros estudos de ACV moderna aconteceram na década de 60, mas foi a partir de 1990 que se observou um notável crescimento das atividades envolvendo a metodologia do ciclo de vida na Europa e nos EUA (OLIVEIRA; SAADE, 2010). Em 1992, a Organização Internacional para a Normalização (ISO) criou um comitê técnico responsável por normalizar um número de abordagens de gestão ambiental, incluindo a Avaliação do Ciclo de Vida, instituiu-se, assim, a série ISO 14040, responsável por estabelecer diretrizes metodológicas para a realização da ACV (SAAD et al.,2014). A realização da ACV deve concentrar-se em 4 etapas interligadas, cujo esquema encontra-se na Figura 1.7.

Figura 1.7. - Etapas metodológicas da ACV .



Fonte: ISO 14040 (2006).

De acordo com Lassio (2013), a avaliação e interpretação aplicada dos resultados de ACV podem ser direcionadas na identificação de possíveis melhorias em relação ao desempenho ambiental dos produtos nas diferentes etapas dos seus ciclos de vida, na informação aos fabricantes e aos organismos governamentais e não governamentais e ainda na escolha de indicadores de performances ambientais dos produtos.

Devido ao potencial de aplicação em diferentes atividades e setores, é de suma importância que os resultados de ACV's sejam passivos de clara interpretação e compreensão, a fim de garantir que a referida ferramenta forneça auxílio bem direcionado e coerente à tomada de decisões decorrente dos resultados do estudo. Para tanto, torna-se importante ter cautela na escolha dos métodos utilizados para a realização de uma ACV, incluindo-se aí, principalmente, os métodos de avaliação de impactos, etapa na qual se insere no estudo um nível de incerteza e subjetividade acerca da adaptação dos resultados do inventário a valores de impacto ambiental (SAAD et al.,2014).

Atualmente, vários estudos têm sido realizados para avaliar a geração de energia elétrica a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Apesar da metodologia de ACV estar presente em alguns estudos, as emissões de CO_2 do processo de geração de eletricidade a partir do bagaço de cana-de-açúcar, ainda não foram quantificadas, como mostra o levantamento abaixo. Esta ausência dificulta uma análise do potencial do bagaço como agente mitigador, em um cenário onde atue em substituição ao óleo combustível.

O trabalho de Meneguello e Castro (2007) discute que a maioria das usinas de cana-de-açúcar no Brasil poderia obter a classificação de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, já que ainda queima o bagaço de forma pouco eficiente. Os autores ainda mencionam que além de contribuir para a mitigação das mudanças climáticas, o setor sucroalcooleiro pode também ajudar a diversificar e descentralizar a matriz energética brasileira, dado o considerável potencial energético disponível com o aproveitamento do bagaço (MENEGUELLO; CASTRO, 2007).

A dissertação de Coelho (1992) avaliou a cogeração de eletricidade a partir de bagaço de cana em sistemas de gaseificador/turbina a gás, concluindo que já existia em 1992 uma possibilidade viável e, apesar da eficiência reduzida, já

existiam usinas no Estado de São Paulo que vendiam eletricidade às concessionárias em época de safra.

Hofsetz e Silva (2012), levantaram a quantidade produzida de bagaço pelas usinas no período de 1999 a 2013 e verificaram a quantidade de energia elétrica vendida pelas mesmas nos leilões regulamentados pelo PROINFA. Este estudo projetou a disponibilidade de bagaço para 2015, os valores encontrados foram de 25,9 x 10^6 toneladas por ano.

Silva et al., (2014) identificaram os principais impactos ambientais relacionados a produção de energia elétrica utilizando bagaço de cana, as principais etapas deste processo foram analisadas, que são a de geração, transmissão e distribuição. Observou-se que os principais prejuízos são a emissão de gases estufa e a toxicidade do solo devido a queima da palha e utilização dos produtos químicos como nutrientes. Uma importante ponderação feita neste estudo foi que os recursos renováveis devem ser priorizados na cadeia de produção de energia elétrica utilizando bagaço, principalmente na etapa de transmissão que apresentou consideráveis impactos.

Rabelo et al. (2011) estudaram a possibilidade de aproveitar a energia descartada nos resíduos das etapas de pré-tratamento e hidrolise do bagaço que são empregadas na produção do etanol de segunda geração, utilizando os mesmos para a produção de biogás. O melhor resultado dentre os cenários experimentados foram 72,1 litros de metano/kg de bagaço, além deste, ainda foi possível recuperar 112,7 gramas de lignina/ kg de bagaço, que representam uma recuperação de 65% da energia que seria descartada na incineração destes resíduos.

Santos (2015) fez uma avaliação da perspectiva econômico-financeira e do melhor uso do bagaço da cana em um caso real, para isto fez um estudo de caso de uma usina sucroenergética com possibilidade de produção de etanol de segunda geração e/ou venda do bagaço in natura. Desta forma Santos (2015) verificou que a produção de etanol de segunda geração em escala industrial não atrai investimentos e que deve ser desprezada, pois, requer significativo aumento de produtividade por tonelada de matéria seca, além de uma grande redução no custo das enzimas de fermentação. Este, ainda concluiu que, são necessárias políticas de incentivo para atração de investimentos no setor.

Ensinas et al., (2007) fazem uma análise da redução da demanda do uso do vapor no processo de produção do açúcar e etanol e também analisa alternativas de sistemas de cogeração no processo produtivo da cana-de-açúcar, focando no aumento da produção de energia excedente. O estudo mostrou que quase todo sistema produtivo de cana-de-açúcar no Brasil é autossustentável em termos de fornecimento de energia e que algumas delas nos últimos anos vêm vendendo o seu excedente de energia para a concessionária local. Concluíram que a redução do uso do vapor como parte do processo da cana e o uso de sistemas de cogeração mais eficientes são novas alternativas para aumentar a geração de eletricidade excedente.

Beeharry (1999) afirma que quase 565 kg de biomassa da cana fibrosa (expresso como kg de bagaço a 50 % de umidade) estão potencialmente disponíveis para a produção exportável de eletricidade para cada tonelada de cana moída ou processada. Defende que a disponibilidade e o potencial de eletricidade de produção exportável de resíduos de bagaço de cana são estimados para várias tecnologias que determinam a produção de vapor e utilização de co-geração de fábricas de açúcar. Demonstra em seu estudo que a estratégia de uso do "bagaço adequado" seria utilizar 28 % da biomassa de cana fibrosa e o que poderia potencialmente produzir entre 60 a 180 kWh de eletricidade por tonelada de cana processada. Assim, concluí com sua pesquisa que o uso de folhas de cana como um extensor de bagaço iria utilizar mais 32% da biomassa da cana e a produção de eletricidade poderia variar entre 146 e 401 kWh / t de cana processada. Diz ainda que, em hipotese, se utilizar 100 % da biomassa da cana fibrosa isto teria um potencial de produção de até 678 kWh / t de cana processada.

Dantas, Legey e Mazzone (2013), conseguiram analisar e desenvolver em seu estudo, o custo para 2030, a alternativa de queima do bagaço para gerar eletricidade que, forneceu a maioria dos benefícios do ponto de vista do investidor. O objetivo do trabalho foi verificar as configurações técnicas mais promissoras para a produção de bioenergia a partir do bagaço de cana e discutir qual configuração seria a opção de investimento mais atraente para a indústria. Os autores tiveram como justificativa auxiliar na tomada de decisão da indústria sucroalcooleira entre uma promoção da geração de energia elétrica ou aumentar a produção de etanol através do processamento bioquímico de bagaço, fazendo uma análise a longo

prazo e não somente utilizando a produção de electricidade através de centrais de ciclo Rankine.

Corrêa Neto (2001) analisou a viabilidade da cogeração de eletricidade a partir da gaseificação de biomassa de cana de açúcar, num ciclo combinado, e concluiu que sua viabilidade econômica desta tecnologia (com os níveis de investimento e custos operacionais estimados para o seu amadurecimento) dependerá da internalização dos benefícios ambientais e da utilização de mecanismos de incentivo. O estudo de Souza e Azevedo (2006) verificou que o potencial de geração de eletricidade a partir do bagaço da cana de açúcar nas usinas sucroalcooleiras ainda está muito abaixo do esperado, e ainda revela que a principal estratégia comum às usinas é a geração de energia para sua auto-suficiência, com a comercialização de energia excedente sendo uma estratégia de auto-suficiência futura. O estudo de Silva, Garcia e Silva (2010), constatou que o bagaço da cana apresenta como principal utilização a co-geração e as usinas do Estado do Paraná apresentam um grande potencial ainda inexplorado em relação às aplicações do bagaço.

Além de diminuir o consumo de diesel (e as emissões de GEE associadas ao seu consumo), a produção de eletricidade a partir do bagaço se adequa as requisitos do PROINFA (Programa de Incentivo as Fontes de Energia Renováveis), que é um programa federal brasileiro que objetiva a diversificação da matriz energética brasileira e garante a compra da energia produzida durante um período de 20 anos desde que tenha sido concebida com base em fontes eólica, biomassa ou pequenas centrais hidrelétricas (OLIVEIRA, 2006).

Segundo Goldember e Lucon (2007), a geração de eletricidade a partir de resíduos vegetais e bagaço de cana em 2002 no Brasil provinha de 159 usinas (capacidade instalada 992 MW), sendo que aproximadamente 952 MW se localizava no Estado de São Paulo e usava bagaço de cana. A primeira fase do PROINFRA estabelecia a geração de 3.300 MW, e a segunda fase estabelecia uma meta de 10% dessas mesmas fontes em toda a matriz elétrica do país em vinte anos, mas foi abandonada (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

Existe uma questão importante levantada por La Rovere (1986 *apud* PEREIRA; OLIVEIRA; REIS, 2015), no que se refere ao potencial de redução de impactos sobre o meio ambiente causados pela produção e uso de energia, que

menciona que a única fonte de energia que não gera, de modo geral, impactos ambientais, é a conservação de energia. Porém, dado o cenário global atual, no qual desenvolvimento econômico e consumo de energia parecem não poder ser desvinculados, estabelecem-se vários esquemas para compensação de emissões.

O conceito de emissões evitadas, por exemplo, é utilizada no conjunto de incentivos econômicos REDD (*Reducing Emissions from Deforestation and Forest Degradation*), e o esquema parte da ideia de incluir na contabilidade das emissões de GEE aquelas que são evitadas pela redução do desmatamento e a degradação florestal. Num futuro próximo pode ser que já exista um esquema de compensações ou créditos para as emissões evitadas pelo uso de renováveis ou resíduos no Brasil.

Segundo Carvalho et al., (2015), a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima admitiu que o caráter global das mudanças climáticas requer uma ampla colaboração global, com participação numa resposta internacional adequada, seguindo uma responsabilidade comum mas diferenciada pelas respectivas capacidades de países desenvolvidos e em desenvolvimento. Ainda que o Brasil não possua compromisso obrigatório de redução de emissões, o Brasil defende que reduções nas emissões de GEE possuam caráter juridicamente vinculante (BRASIL, 2014).

Nesse sentido, para verificar o desempenho ambiental da produção de energia elétrica utilizando a biomassa é importante realizar uma avaliação de seu ciclo de vida.

Capítulo 2

Avaliação do Potencial energético da cana energia

2.1. Introdução

Devido aos problemas ambientais, gerados pelo acelerado uso de combustíveis fósseis, há uma busca crescente por alternativas sustentáveis (THEGARID, et al., 2014).

Os biocombustíveis produzidos de forma sustentável reduzem as emissões de CO_2 em todo seu ciclo de vida, em comparação aos combustíveis fósseis. O CO_2 absorvido durante o desenvolvimento da biomassa é superior a quantidade produzida pela queima do combustível. Esse processo permite que o biocombustível receba a condição de carbono neutro (LLAMAS et al., 2012).

O Brasil é reconhecido mundialmente por seu pioneirismo na introdução da bioetanol em sua matriz energética, utilizando como matéria-prima a cana-de-açúcar. A produção de biocombustíveis de primeira geração, derivadas de culturas como soja, cana-de-açúcar e milho, que também são utilizados como alimento, tem levantado uma série de questionamentos. Estes incluem mudanças no solo de terras agrícolas, o efeito sobre os preços de alimentos, e os impactos da irrigação, pesticidas e fertilizantes (ENVIROAERO, 2011).

Estes questionamentos contribuem para realização de pesquisas e desenvolvimento, para a utilização, de forma mais diversificada, de matérias-primas renováveis, em substituição das fontes fósseis. Além de testar resíduos agrícolas e agroindustriais, denominados biomassas residuais como a palha e o bagaço da cana de açúcar, tem-se realizado estudos para desenvolver novas variedades de cana. A cana energia, um hibrido de canas comerciais e silvestres, é uma cultura ideal para produção de energia, possui alto teor de fibras e baixo teor de sacarose (KIM and DAY, 2011).

Por apresentar alta produção de biomassa a cana energia é uma matéria-prima ideal para usinas de segunda geração, que utilizem processos termoquímicos ou bioquímicos. Dentre as tecnologias de conversão que mais se destacam está a pirólise, processo que consiste basicamente na degradação térmica em atmosfera inerte. Trata-se de um processo de custo baixo, versátil e que produz combustíveis

de diversas características, líquidos (bio-óleo), sólidos (carvão) e gasosos (metano, hidrogênio) (BRAGA, 2012).

Nesse contexto, este trabalho compara as características físico-químicas da cana energia com as variedades convencionais, verifica o comportamento da cana energia, bagaço e palha em processos de degradação térmica utilizando termogravimetria e calorimetria, e avalia os produtos obtidos pela pirólise rápida da cana energia.

2.2. Metodologia

Para cumprir os objetivos propostos, a metodologia consistiu em quatro estágios: (I) caracterização da biomassa e pré-tratamento, (II) realização das análises térmicas (calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e termogravimetria derivada), (III) determinação do poder calorífico, (IV) realização do processo de pirólise rápida.

2.2.1. Caracterização da biomassa e Pré-tratamento

As variedades de cana utilizadas foram gentilmente fornecidas pela Estação Experimental de Cana-de-açúcar do Carpina - EECAC - UFRPE. Para comparar a eficiência da cana energia com a cana convencional foram utilizadas 5 variedades de cana, submetidas as mesmas condições de plantio, sendo 2 de cana energia (C90-176, C90-178) e as outras três são variedades de cana comerciais, RB-92579, RB-867515 e RB-962962. A variedade RB-92579 é largamente utilizada no Nordeste por apresentar alta produtividade e alta pureza, sendo ideal para produção de álcool.

As amostras foram despalhadas e regularmente desfibradas em forrageira, e submetidas a prensagem à 250kgf/cm durante um minuto para retirar seu caldo de acordo com o CONSECANA-PE, 2011. Posteriormente o caldo foi submetido as seguintes análises (CONSECANA-PE, 2011):

- Peso do Bolo Úmido (PBU): pesar 500g de cana desfibrada, prensar durante um minuto a 250kgf/cm para retirar o caldo, e pesar o que restou da amostra, o valor deve ser registrado como peso do bolo úmido.

- Brixº do caldo - teor de sólidos solúveis por cento, em peso de caldo. Foi efetuado em refratômetro digital com ajuste de campo automático, provido de correção automática de temperatura, devendo o valor final ser expresso a 20ºC.

- POL do caldo – porcentagem aparente de sacarose determinada por sacarímetro digital, automático, com peso normal igual a 26 g, resolução de 0,01º z (um centésimo de grau de açúcar) e calibrado a 20ºC, em comprimento de onda de 587 e 587,4 nanômetros, provido de tubo polarimétrico de fluxo contínuo após a clarificação do caldo com octapol. O valor utilizado como pol do caldo passa por algumas correções que estão expressas na Equação 2.

$$Pol(\%) = Brix(0{,}2605 - 0{,}00099.leitura\ da\ Pol) \qquad \text{Eq.2.}$$

- Pol da Cana Corrigido - PCC, índice importante na determinação do valor da tonelada da cana, é calculado considerando a fibra da cana e um fator de transformação da POL do caldo em POL absoluta como demonstra a Equação 2.2.

$$\text{PCC} = \left(\frac{\text{fibra}}{100} - 1\right) \text{x } 0{,}955 \text{ x Pol \% x fibra} \qquad \text{Eq.2.2.}$$

- Fibra % - expressa a fibra da cana em porcentagem, é encontrada através da Equação 2.3.

$$\text{FIBRA} = \text{PBU x } 0{,}1005 \qquad \text{Eq. 2.3.}$$

- Açúcares Totais Recuperáveis – ATR, representa a quantidade de açúcar que será efetivamente recuperado pela indústria e para determina-los é preciso previamente calcular os açúcares redutores na cana (ARC). Estes cálculos encontram-se nas Equações 2.4. e 2.5.

ARC = (1 – 0,01 X Fibra%) x (1,0313 – 0,00575 x Fibra%) Eq.2.4.

ATR = POL do caldo x 9,36814 + ARC x 8,9 Eq.2.5.

- Pureza do caldo – representa uma razão entre o brix e o pol do caldo, como demonstra a Equação 2.6.

$$\text{Pureza} = \frac{\text{Pol\%}}{\text{Brix}}$$ Eq.2.6.

Para a realização destas análises utilizou-se a metodologia descrita no Conselho dos produtores de cana-de-açúcar, açúcar e álcool do estado de Pernambuco CONSECANA-PE (2011), e as mesmas foram desempenhadas no Laboratório de Pagamento de Cana por Teor de Sacarose (PCTS) da usina Agroval, localizada na cidade de Santa Rita (PB).

Consultando a bibliografia recente disponível sobre a realização de ensaios de pirólise, foi evidenciado que existem alguns prejuízos causados pela presença de impurezas minerais na reação, como redução da matéria volátil devido a maior resistência ao calor e difusão, diminuição da densidade e aumento da produção de cinzas (Braga et al., 2014). Desta forma foi realizado um pré-tratamento visando remover a impureza mineral contida na biomassa, o pré-tratamento consistiu no aquecimento com água deionizada a 70º C e agitação constante durante um período de 4 horas, antes desta etapa a biomassa foi triturada e peneirada visando a obtenção de um diâmetro de partícula de aproximadamente 0,1 milímetro como sugere a NBR 248/2003.

2.2.2. Análises térmicas (termogravimetria e calorimetria)

As análises de calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e termogravimetria derivada, foram realizadas no laboratório de catálise e petroquímica da UFRN em parceria com o laboratório de combustíveis e materiais da UFPB.

A amostra de palha foi retirada da cana energia C90-178, cedida pela Estação Experimental de Cana-de-açúcar do Carpina - EECAC - UFRPE e o bagaço utilizado foi proveniente do estoque do laboratório de análises físico-químicas do Centro de tecnologia e desenvolvimento regional da UFPB, ambos foram submetidos ao mesmo pré-tratamento da cana energia.

Para traçar o perfil calorimétrico foi utilizado o calorímetro exploratório diferencial modelo DSC 2920, Shimadzu em atmosfera de nitrogênio, utilizando fluxo de 100 $mL.min^{-1}$, e razão de aquecimento de 10 º $C.min^{-1}$ até 550 º C. Devido aos resultados calorimétricos da variedade C90-178, a mesma foi direcionada junto à palha e o bagaço para um estudo comparativo de seus comportamentos nos processos de combustão e pirólise por termogravimetria.

Para a avaliação do perfil térmico foram obtidas as curvas de termogravimetria (TG) utilizando um analisador térmico (Shimadzu, modelo DTG-60H) em atmosfera de ar sintético e nitrogênio utilizando fluxo de 50 $mL.min^{-1}$, razão de aquecimento gradativo de 10 º $C.min^{-1}$ até 900 º C.

2.2.3. Determinação do PCS

O PCS das 5 variedades de cana-de-açúcar, bagaço e palha, foi determinado a fim de definir qual destes possui a maior liberação de calor e consequentemente melhor eficiência nos processos termoquímicos. O PCS foi determinado conforme a norma NBR 11956, utilizando bomba calorimétrica no modo dinâmico. Para todas as amostras a energia de ignição foi de 17cal e o equipamento foi calibrado com padrão de Ácido Benzóico.

As análises de poder calorífico foram realizadas no Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGAS-ER), Rio Grande do Norte.

2.2.4. Pirólise Rápida de Cana Energia

Por ter apresentado os melhores resultados de poder calorífico dentre as variedades de cana energia, a variedade C90178 foi submetida ao processo de pirólise rápida para que os produtos obtidos sejam identificados.

As reações por pirólise rápida foram realizadas em um micropirolisador Pyroprobe CDS-5200, conectado *on-line* a um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massa GC- MS. No método de análise do GC-MS, foi utilizada a coluna DB-5MS que apresenta alta eficiência na identificação de hidrocarbonetos. A qual foi submetida a uma temperatura inicial de 45 °C durante 5 minutos, seguida por uma rampa de aquecimento com taxa de 4°C min-1 até 280 °C, durante 10 minutos. A fonte de íons foi mantida a 280 °C e a interface a 290 °C, utilizando o modo *scan,* que adquire massas no intervalo de 40-400 m/z.

O processo de pirólise foi tratado em três eventos, nas temperaturas de 350, 300 e 250°C por 15 segundos. A taxa de aquecimento utilizada foi de 1000 °C min^{-1}. Os picos dos produtos obtidos após separação foram identificados através de um Banco de Dados NIST. A probabilidade da identificação foi igual ou superior a 80 %. As análises de pirólise rápida foram realizadas na UFRN.

2.3. Resultados e discussões

A caracterização das variedades de cana-de-açúcar encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Características físico-químicas das variedades de cana.

Variedade	FIBRA %	ATR	PCC	PUREZA	POL	BRIXº	PBU (g)
C90-176	19,75	84,95	8,84	77,99	12,01	15,40	185,00
C90-178	21,33	92,30	9,45	81,10	13,22	16,30	195,40
RB 92579	14,02	132,81	13,68	85,85	16,74	19,50	147,30
RB 867515	12,87	84,87	9,04	73,81	10,85	14,70	139,70
RB 962962	11,10	90,94	9,57	75,71	11,13	14,70	128,10

Legenda: ATR – açúcares totais recuperáveis, PCC – pol da cana corrigido, PBU – peso do bolo úmido.

Como foi verificado na literatura disponível sobre a cana energia a mesma apresentou índices superiores na acumulação de fibra. Foi encontrado uma superioridade de até 10% em comparação com as variedades convencionais, afirmando que existe uma maior produção de biomassa nestas variedades. Comparando as variedades C90-178 e RB962962, seriam produzidos respectivamente 213 e 111 kg de bagaço por tonelada de cana processada.

Na análise do Peso do bolo úmido em que as amostras são prensadas inicialmente a 500 g e posteriormente verifica-se a massa após o caldo ser retirado, novamente as variedades de cana energia apresentaram superioridade (195g da C90-178 e 147,3g da RB92579 que apresentou os melhores resultados dentre as canas convencionais) demonstrando que possuem menos umidade, sendo assim mais adequadas a processos de combustão.

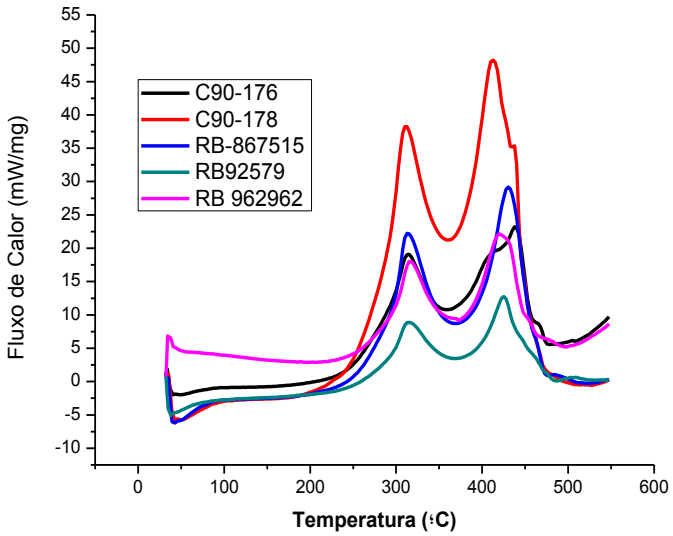
Apesar de se esperar uma diminuição na produção de açúcares das variedades de cana energia, as mesmas apresentaram resultados competitivos com as canas convencionais, exceto a RB92579 que se sobressai nos parâmetros de POL, Brixº e pureza, justificando a sua ampla utilização no cenário nacional por apresentar características excelentes à produção de etanol.

Outros parâmetros que comprovam a competitividade das variedades de cana energia frente as variedades RB867515 e RB962962 são o PCC e ATR, em que os valores foram próximos se desconsiderarmos a RB92579 que mostrou os melhores resultados, como estes índices são influentes na determinação do valor da tonelada da cana, pode-se afirmar que a cana energia teria valor de mercado semelhante às convencionais.

2.3.1. Calorimetria

As curvas calorimétricas em atmosfera inerte estão representadas na Figura 2.

Figura 2 – Curvas calorimétricas obtidas por DSC.



As curvas calorimétricas das amostras em atmosfera de nitrogênio apresentaram uma transição endotérmica que acontece na temperatura ambiente até aproximadamente 100 ºC, este evento refere-se à absorção de calor pela biomassa para a liberação de água adsorvida no material lignocelulósico. O segundo evento compreende uma transição exotérmica, centrada aproximadamente na temperatura de 315ºC, este evento é proveniente majoritariamente da degradação da hemicelulose, mas também envolve a decomposição da celulose e lignina (SILVA, 2013). O terceiro pico localizado em 430ºC é atribuído a degradação da celulose e lignina, representando uma transição exotérmica (SANTOS et al ,2011 citado por SILVA,2013). A Tabela 2.2 apresenta os valores detalhados que caracterizam o comportamento de cada variedade na analise calorimétrica.

Tabela 2.2 – Curvas DSC das variedades de cana.

Amostras	Eventos	Intervalo de Temperatura	Temperatura de pico	Entalpia J/mol	Transições
C90-176	1	37,3-115	50,8	103,1	Endotérmica
	2	172,57-362,6	314,1	1304,9	Exotérmicas
	3	362,6-482,7	437,9	1766,2	Exotérmicas
C90-178	1	39,4-105,2	50,8	284,3	Endotérmica
	2	197,6-360,1	312,2	2419,6	Exotérmica
	3	360,1-495,2	412,6	3136,1	Exotérmica
RB	1	34,9-107,6	49,5	254,7	Endotérmica
92579	2	195,1-370,1	315,7	423,7	Exotérmica
	3	370,1-522,7	425,6	684,2	Exotérmica
RB	1	39,4-112,6	45,8	292,5	Endotérmica
867515	2	197,6-372,6	313,8	1286,2	Exotérmica
	3	372,6-512,7	427,8	1561,9	Exotérmica
RB	1	37,7-105,13	66,0	297,0	Endotérmica
962962	2	212,6-367,6	317,0	1375,5	Exotérmica
	3	367,6-505,2	422,0	1616,4	Exotérmica

Dentre as variedades estudadas a C90-178 demonstrou os melhores resultados de fluxo de calor exotérmico, sendo mais eficiente em processos de conversão termoquímica e apresentando maior poder calorífico que as demais. Por destacar-se em relação às outras variedades a mesma foi direcionada para estudos comparativos com o bagaço e a palha.

2.3.2. Comparação da cana energia em relação ao bagaço e a palha de cana- de-açúcar em atmosfera inerte

As amostras foram submetidas a análise termogravimétrica em atmosfera inerte (N_2) e de ar sintético objetivando simular o comportamento das mesmas em processo de pirólise e combustão, respectivamente.

Os resultados das curvas termogravimétricas estão ilustrados na Figura 2.2. A cana energia e o bagaço apresentaram três etapas de decomposição térmica das matérias presentes nas amostras, enquanto a palha apresentou quatro etapas, elucidadas pelas curvas DTG (Figura 2.3.).

Figura 2.2. - Curvas Termogravimétricas (TG) de cana energia, bagaço e palha em atmosfera inerte.

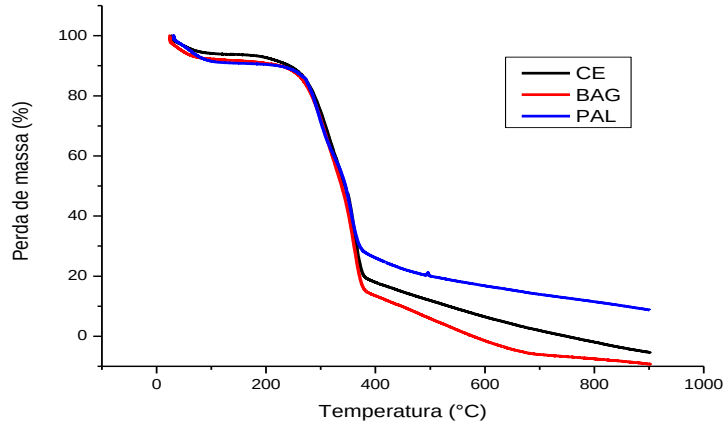
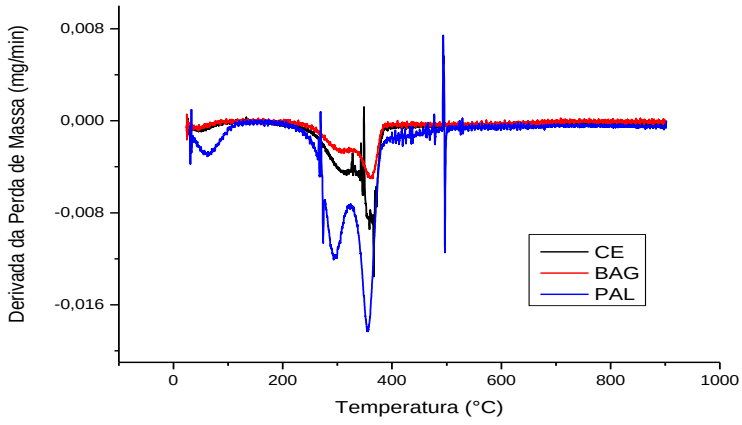


Figura 2.3. - Curvas da Derivada Termogravimétrica (DTG) de cana energia, bagaço e palha em atmosfera inerte.



A tabela 2.3. demonstra numericamente as perdas de massas em cada etapa a determinados intervalos de temperaturas para cana energia, bagaço e palha.

Tabela 2.3. - Resultados das Curvas TG de cana energia, bagaço e palha em atmosfera inerte.

Amostra	Etapas	Perda de massa%	Intervalo de temperatura
Cana Energia	1ª	5,93	27,0 – 103,1
	2ª	33,5	197,8 – 327,5ºC
	3ª	40,3	327,5 – 386,7ºC
	4ª	17,4	386,7 – 901ºC
Bagaço	1ª	7,71	24,3 – 101,7
	2ª	37,0	211,3 – 332,4ºC
	3ª	38,8	332,4 – 385,3ºC
	4ª	13,84	385,3 – 900ºC
Palha	1ª	6,99	35,1 – 106,3ºC
	2ª	30,49	200,9 – 324,7ºC
	3ª	33,48	324,7 – 399,5ºC
	4ª	17,46	399,5 – 900,1ºC

A primeira etapa refere-se à perda de umidade das amostras até a temperatura de 106 ºC. A segunda etapa ocorre de 197,8 a 327,5 ºC, para cana, no bagaço ocorre entre 211,3 e 332,4ºC. Esta etapa representa a degradação da matéria orgânica, mais precisamente a hemicelulose, que por ser composta de diversos sacarídeos (xilose, manose, glucose) apresenta estruturas amorfas, ricas em ramificação e que são mais fáceis de serem desorganizadas, liberando voláteis a baixas temperaturas (CO, CO_2 e alguns hidrocarbonetos) (YANG, et al., 2007 citado por FERREIRA, 2012). Na palha esta degradação ocorre entre 200 e 324 ºC.

A terceira etapa para a cana energia e bagaço acontecem respectivamente de 327,5-386,7ºC e 332,4-385,2ºC, para palha esta etapa ocorre na faixa de temperatura de 324,7-399,5ºC. Essa etapa configura-se pela degradação da celulose, que devido ao grande número de ligações de hidrogênio, apresenta uma forte interação entre os componentes moleculares, tornando-a mais estável termicamente que a hemicelulose (BRAGA et al.,2014). A maior perda de massa de matéria orgânica de todas as amostras foi representada nos intervalos de temperatura entre 320 e 399ºC da cana energia e do bagaço.

O último componente orgânico a ser degradado é a lignina, este evento representa a quarta etapa de degradação e ocorre entre 386,7ºC a 901ºC e 385,3ºC a 900ºC, respectivamente para cana energia e o bagaço. Para a palha este evento ocorre de 399,5ºC a 900,01ºC. Segundo Braga et al*.,* (2014), a resistência térmica demonstrada pela lignina é proveniente de uma estrutura poliaromática concentrada nos espaços entre microfibras e regiões amorfas entre os cristais de celulose, formando um sistema cruzado de polímeros. Na última etapa, a matéria remanescente são as cinzas residuais das amostras. A cana energia e o bagaço chegaram à terceira etapa com mais de 80% de sua massa já degradada, ao contrário da palha que tem degradação lenta da lignina e soma 9% de seu total de massa de resíduos sólidos (cinzas), diferentemente da cana energia e bagaço que perderam totalmente suas massas.

2.3.3. Comparação da cana energia em relação ao bagaço e à palha de cana- de-açúcar em atmosfera oxidante

As Figuras 2.4. e 2.5. apresentam as curvas TG e DTG das amostras em atmosfera oxidante.

Figura 2.4. - Curvas Termogravimétricas (TG) de cana energia, bagaço e palha em atmosfera oxidante

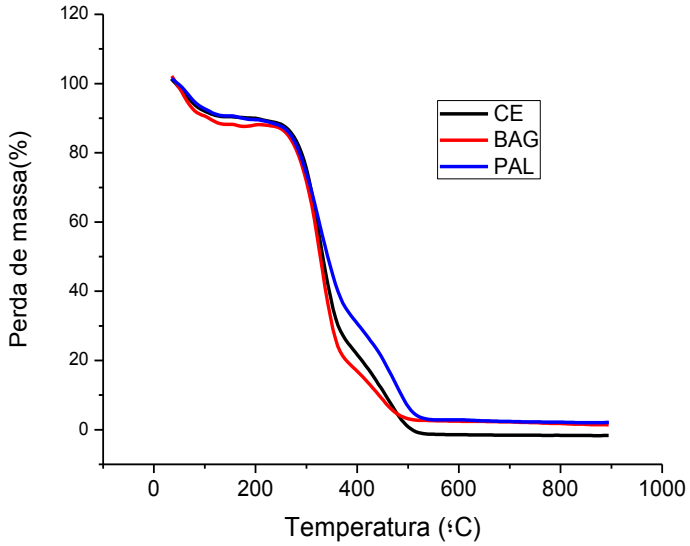
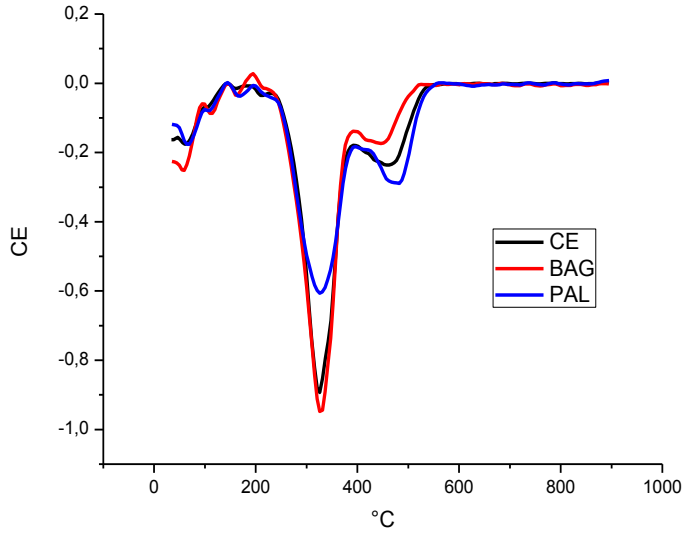


Figura 2.5. - Curvas da Derivada Termogravimétrica (DTG) de cana energia, bagaço e palha em atmosfera oxidante.



Diferentemente do resultado obtido em atmosfera inerte, as amostras apresentaram apenas 3 eventos principais em atmosfera oxidante, isto ocorreu pelo fato de não ser possível distinguir as etapas de degradação da hemicelulose e celulose. Os eventos seguem a seguinte ordem: perda de umidade, decomposição da holocelulose (celulose + hemicelulose) e degradação da lignina, as respectivas faixas de temperatura estão presentes na Tabela 2.4, para cana energia, bagaço e palha.

Comparando os perfis térmicos em atmosfera inerte e oxidante, percebe-se uma diminuição nas faixas de temperatura em atmosfera oxidante devido à combustão das amostras. As amostras de palha e bagaço apresentaram respectivamente resíduo mineral de 2,25 e 1,6%. Enquanto a cana energia não apresentou matéria residual. Percebe-se que próximo a 550 ºC todas as amostras degradaram quase toda a sua matéria orgânica.

Tabela 2.4. - Resultados das Curvas TG de cana energia, bagaço e palha em atmosfera oxidante.

Amostra	Etapas	Perda de massa%	Intervalo de temperatura (ºC)
Cana Energia	1ª	9,35	36,8 – 127,8
	2ª	64,37	199,7– 372,4
	3ª	26,28	372,4– 521,6
Bagaço	1ª	11,14	35,3 – 121,7
	2ª	71,86	213,92 – 403,64
	3ª	14,15	403,6 – 561,9
Palha	1ª	8,9	34,9 – 127,1
	2ª	55,17	181,1 – 381,7
	3ª	31,57	381,7– 521,5

2.3.4. Poder Calorífico Superior

Os valores do PCS encontrados encontra-se na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. – Poder calorífico superior

Identificação da Amostra	PCS	Massa Pesada
Bagaço	3.907,0 cal/g	0,1089 g
C90-176	3.914,3 cal/g	0,1059 g
C90-178	4.075,7 cal/g	0,1046 g
Palha	4.084,3 cal/g	0,1024 g
RB867515	4.166,0 cal/g	0,1033 g
RB962962	4.169,0 cal/g	0,1035 g
RB92579	3.939,0 cal/g	0,1024 g

Os resultados obtidos demonstraram valores próximos. A maior quantidade de calor foi liberada pela variedade RB962962, que foi de 4.169,0 cal/g. Dentre as variedades de cana energia a C90-178 apresentou maior liberação de energia que foi de 4.075,7cal/g. A palha apresentou liberação de 4.084,3 cal/g e o bagaço 3.907,0 cal/g. Para fins de comparação foram verificados os valores de PCS da palha e bagaço, segundo Viana (2011), o bagaço possui o PCS de 4008,8 cal/g e a palha 4018,4 cal/g, valores muito próximos aos encontrados neste trabalho.

Diniz et al., (2004), definiram o poder calorífico da casca do arroz (3.908 cal/g), serragem de eucalipto (4.145 cal/g) e caroço de pêssego (3.600 cal/g). Segundo estes autores o valor apresentado por estas biomassas são considerados elevados, com potencial para substituir a lenha na geração de calor. Desta forma, pode-se afirmar que a palha, bagaço e cana energia configuram-se como alternativas para este uso.

O PCS indica a quantidade de energia liberada durante a transferência de calor, relacionada à eficiência do processo, ou seja, quanto maior for o PCS do combustível, mais eficiente será o processo (VIEIRA, 2012). É possível utilizar a cana energia em processos termoquímicos com alta eficiência, devido ao bom poder calorífico superior apresentado.

Por apresentar os melhores resultados de poder calorífico dentre as variedades de cana energia a C90-178 será submetida ao processo de pirólise rápida em três temperaturas (350, 300, 250 ºC), visando identificar os produtos obtidos.

2.3.5. Produtos obtidos pela Pirólise Rápida

Foram identificados 106 produtos resultantes da pirólise de cana energia a 350°C, conforme demonstra o apêndice 3. Os produtos que apresentaram maior intensidade nos picos foram o “ácido acético” e o “2,3-dihidro-Benzofurano “. A intensidade do pico expressa a porcentagem equivalente daquele produto, que é calculada através da área do pico. O cromatograma dos produtos obtidos pela pirólise a 350°C encontra-se na Figura 2.6., os produtos que representam maior porcentagem e maior interesse comercial estão na Tabela 2.6.

Figura 2.6. - Cromatograma a 350ºC

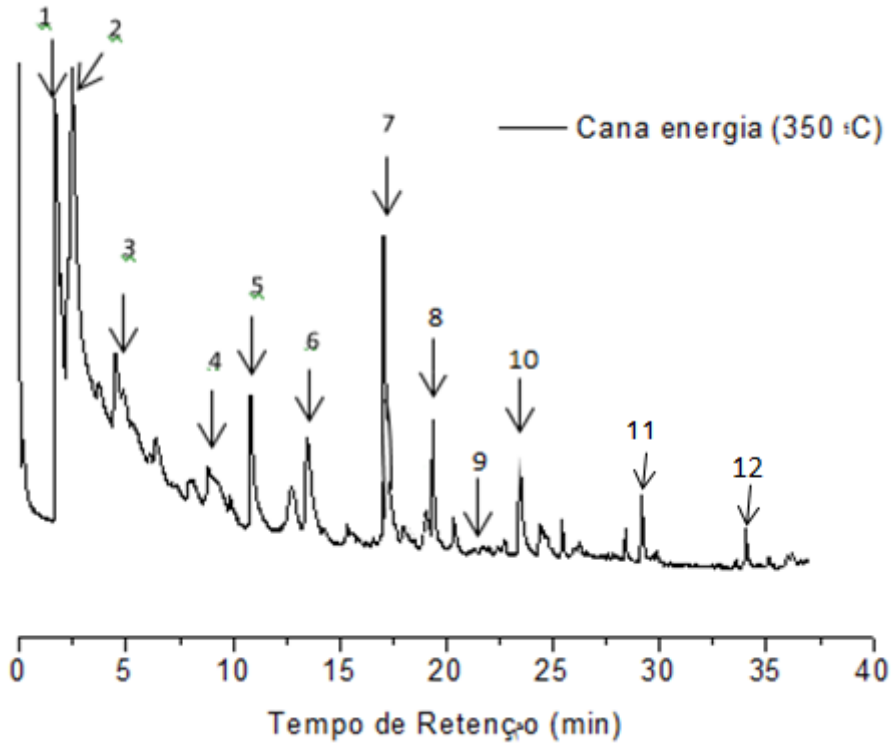


Tabela 2.6 – Produtos da pirólise da cana energia a 350ºC.

Pico	Tempo de retenção (min)	Produto
1	1,9	Anidrido acético
2	2,4	Ácido acético
3	4,8	Acetiloxi-Acido acético
4	8,8	1,2- ciclopentanodiona
5	10,8	Glicil - DL – Treonina
6	13,4	Glutaraldeído
7	17	2,3 – dihidro Benzofurano
8	19,3	Etanona 1- (2 - hidroxi - 5 - metoxifenil) -
9	21,6	Vanilina
10	23,4	1,6-Anidro-beta-D-glucopiranose (levoglucosano)
11	28,5	Fenol, 2,6- dimetoxi - 4- (2 - propenil)
12	34	Benzenometanol, 2,5-dimetoxi, acetato

A 300 °C foram identificados 124 produtos, descritos no apêndice 2. Em majoritariedade, foram produzidos também o “ácido acético” e o “2,3-dihidro-Benzofurano“. O cromatograma deste processo e descrição dos produtos que representam maior intensidade estão na Figura 2.7. e Tabela 2.7.

Figura 2.7. - Cromatograma a 300ºC

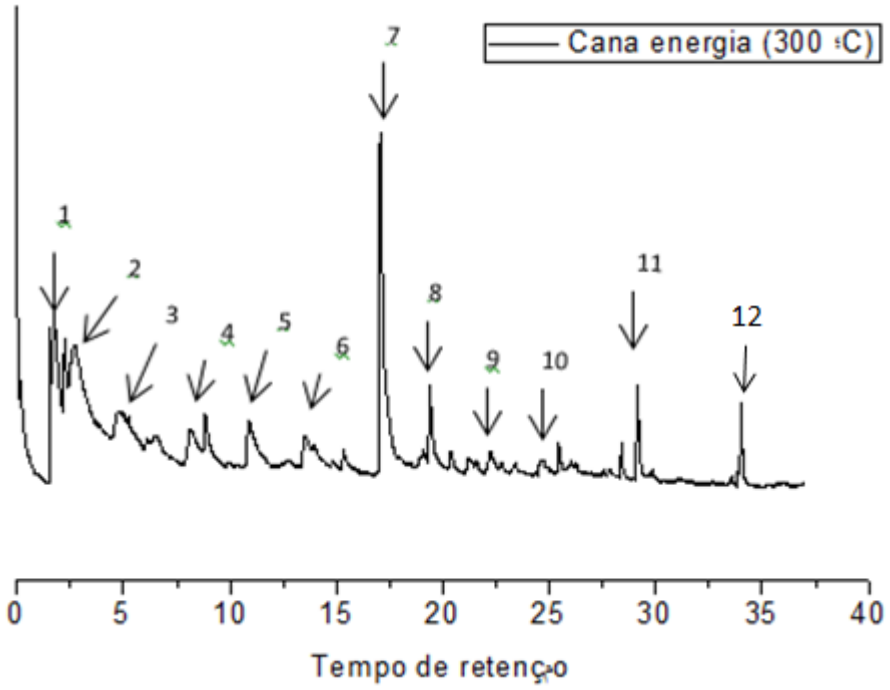


Tabela 2.7. – Produtos da pirólise da cana energia a 300ºC.

Pico	Tempo de retenção (min)	Produto
1	1,7	Óxido Nitroso
2	2,6	Ácido acético
3	4,7	2- Propenoato de metila
4	8,1	(S)-(+)2',3'-Didesoxiribonolactona
5	10,8	butil- tert– butilamina
6	13,5	2- nitro-1-Butanol
7	17	2,3-dihidro-Benzofurano
8	19,3	1 – (2-hidroxi-5-metilfenil)-etanona
9	22,3	Sacarose
10	24,6	1,2,4 – benzenotriol
11	29,1	4 - ((1E) -3 - hidroxi - 1 - propenil) -2 – metoxifenol
12	34	benzenometanol, 2,5-dimetoxi-, acetato

Utilizando a temperatura 250 °C no processo de pirólise rápida, foram identificados 141 produtos, que estão enumerados no apêndice 1. Os produtos majoritários deste processo foram o "2,3-dihidro-Benzofurano" e o "1 – Nonadecanol". O cromatograma do processo a 250°C encontra-se na Figura 2.8. e a descrição dos compostos majoritários estão na Tabela 2.8.

Figura 2.8. - Cromatograma a 250ºC

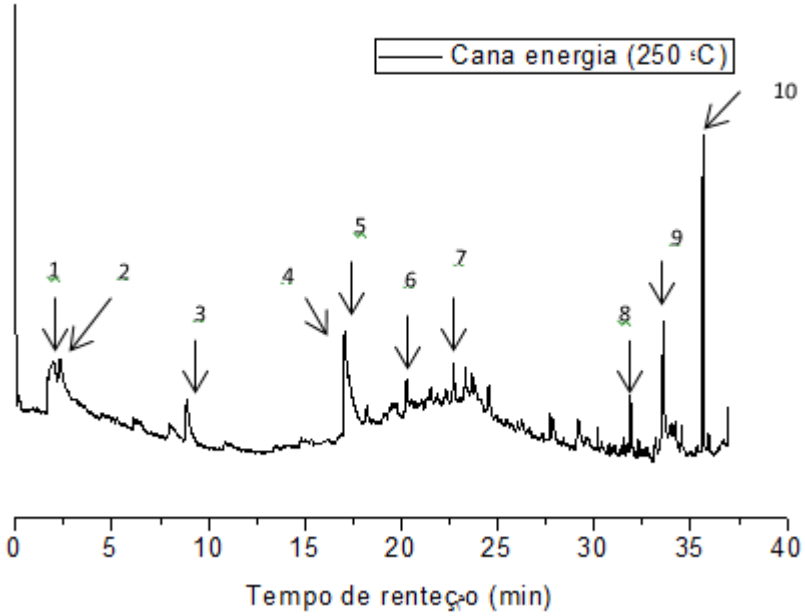


Tabela 2.7. – Produtos da pirólise da cana energia a 350ºC.

Pico	Tempo de retenção (min)	Produto
1	1,9	Metilglioxal
2	2,3	hidroxi Acetaldeído
3	8,8	1,2- ciclopentanodiona
4	17	2,3-dihidro-Benzofurano
5	17,2	5-hidroximetil-2-furfural
6	20,2	1,1- Dimetil - 1 - silacyclo - 3 – penteno
7	22,7	2-tiofeno-acetato de octila
8	31,8	Pentadecanol
9	33,5	ácido pentadecanóico
10	35,8	1 – Nonadecanol

Guedes, et al., (2010), realizaram estudos de pirólise rápida na palha da cana-de-açúcar e associaram os produtos obtidos a alguns componentes da mesma. A celulose, produz por degradação térmica principalmente levoglucosan, glicolaldeído, 5-hidroximetil furfural, hidroxiacetaldeído, ácido acético, ácido fórmico e carvão, a maioria dos quais solúveis em água. A *hemicelulose,* origina os ácidos

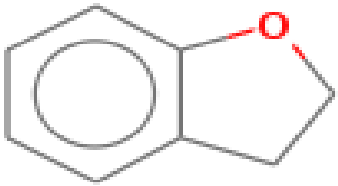
carboxílicos. Quanto à *lignina,* origina os fenóis no bio-óleo e o carvão da pirólise (GUEDES, et al., 2010).

Observa-se que a maioria dos compostos identificados são oxigenados. Dentre eles, o fenol e seus derivados alquilados, furfural, vanilina e alguns hidrocarbonetos. Estes compostos têm importância reconhecida na indústria química e farmacêutica. Além destes usos pode-se considerar a realização do *up grade* do bio-óleo, visando a formação de hidrocarbonetos (ALMEIDA, 2010).

Percebe-se que, à medida que a temperatura aumenta, a variedade de compostos diminui, e a intensidade dos produtos obtidos aumenta. Apesar de alguns produtos estarem presentes nos 3 processos realizados, muitos compostos figuraram apenas em um dos processos, demonstrando que a temperatura empregada modifica também os produtos obtidos.

O “2,3-dihidro-Benzofurano“, apresentou alta intensidade nos 3 processos. Pode-se observar que nas três condições empregadas o mesmo foi obtido com o tempo de retenção de 17 minutos. Sua fórmula estrutural encontra-se na Figura 2.9. Almeida (2008), submeteu a palha da cana-de-açúcar no processo de pirólise rápida e identificou que um dos compostos obtidos em maior porcentagem foi também o “2,3-dihidro-Benzofurano “.

Figura 2.9. - Fórmula estrutural 2,3-dihidro-Benzofurano



2.4. Conclusões

As variedades de cana energia apresentaram resultados competitivos com os de variedades convencionais, levando em conta parâmetros que analisam a produção de açúcar, e apresentaram relevante superioridade na acumulação de fibra.

No estudo calorimétrico, a cana energia C90-178 apresentou maior entalpia, e consequentemente, maior liberação de energia indicando o melhor potencial energético nos processos térmicos.

As amostras de cana energia, bagaço e palha apresentaram no intervalo de temperatura de 200 e 400ºC mais de 70% de degradação da matéria orgânica. Ao atingir a temperatura de 550 ºC praticamente toda a matéria orgânica tinha sido degradada, desta forma, a elevação desta temperatura compreende um elevado gasto energético que pode ser evitado.

A determinação do poder calorífico superior demonstrou uma pequena superioridade da cana energia em comparação ao bagaço, que é o combustível utilizado nas caldeiras sucroalcooleiras. Desta forma, a mesma possui uma eficiência melhor para ser utilizada neste processo.

Os produtos obtidos pela pirólise rápida da Cana Energia demonstram potencial para a produção de compostos orgânicos oxigenados. Vários produtos de grande interesse comercial foram identificados pelas técnicas de cromatografia gasosa e espectrometria de massa.

Os cromatogramas indicam que a temperatura influencia diretamente nos produtos obtidos. Temperaturas mais elevadas propiciam a obtenção de uma variedade menor de produtos com uma maior porcentagem. Enquanto temperaturas mais amenas propiciam a obtenção de uma variedade maior, com picos de intensidade menor.

Capítulo 3

Avaliação comparativa do Ciclo de Vida para a geração de energia elétrica a partir de bagaço de cana-de-açúcar: estudo de caso em uma usina sucroalcooleira

3.1. Introdução

A matriz energética brasileira é uma das mais limpas do mundo. Em 2014, a oferta interna de energia apresentou uma colaboração de 39,4% de fontes renováveis, enquanto a média mundial foi de apenas 14%. Avaliando a oferta de eletricidade o cenário é ainda mais promissor, enquanto a média de participação das fontes renováveis no mundo foi de 23,6%, no Brasil elas representaram 74,26% da eletricidade consumida no país. Dentre as quais, merecem destaque as seguintes fontes: hidroelétrica (65,31%) e a biomassa de cana-de-açúcar (6,29%) (MME,2015).

Apesar do cenário nacional ser favorável, em que as emissões de CO_2 são bem menores do que a média mundial (MME,2015), alguns estados apresentam uma realidade menos satisfatória. Um destes estados é a Paraíba, onde existe uma grande porção de energia elétrica produzida pela queima de combustíveis fósseis em usinas termoelétricas, instaladas para suprir o déficit energético.

Uma usina termelétrica é um conjunto de equipamentos projetados para gerar eletricidade através da queima de combustíveis fósseis. Na Paraíba encontra-se a maior usina termoelétrica do mundo (potência instalada de 341,6 MW), onde utiliza-se o diesel como combustível.

A introdução das termoelétricas, originalmente planejadas no Plano Prioritário de Termelétricas instituído pelo Decreto n° 3.371/2000, foi desordenada e traz até os dias de hoje problemas como a falta do gás natural para a geração elétrica (ROSA, 2007). De forma geral, as termelétricas apresentam altos índices de poluição atmosférica e geram energia cara em razão do preço do combustível utilizado.

No sistema atual, a termelétrica ficará desligada por tempo indeterminado, servindo como respaldo para eventuais faltas de precipitações. Sua utilização depende da disponibilidade de hidroeletricidade, sendo as termelétricas consideradas complementos do sistema, pois existe uma prioridade no uso de fontes renováveis. Para evitar que as mesmas se tornem equipamentos inoperantes, é possível abastecê-las com combustíveis renováveis, diminuindo os custos e impactos negativos ao meio ambiente (ROSA, 2007).

No Brasil, a biomassa desponta como alternativa para a geração de eletricidade. O bagaço de cana-de-açúcar, ocupa a posição de terceira maior fonte produtora de energia elétrica no país, responsável pela geração de 32,3 TWh, sendo

19,1 TWh destinados ao mercado e 13,2 TWh, destinados ao consumo próprio do setor sucroalcooleiro.

A Paraíba é um dos estados mais tradicionais na cultura da cana-de-açúcar, onde o setor apresenta grande importância social e econômica, pois torna-se uma fonte de renda para população. Devido ao funcionamento de 8 indústrias do setor sucroalcooleiro neste estado, existe notável produção de bagaço, sendo esta uma possível alternativa para melhorar o cenário de produção energética da região.

A produção de energia elétrica parte da produção de vapor nas caldeiras. O mesmo desempenha um papel fundamental na indústria, servindo para o acionamento de turbinas, geração de energia elétrica e fonte de calor. Garantindo assim, a rentabilidade do processo.

O processo de produção de energia elétrica a partir do bagaço de cana é totalmente automatizado e inserido nas linhas de produção das usinas. A planta, após a colheita, passa por quatro moendas, que extraem o caldo até que reste apenas o bagaço que é conduzido para as caldeiras, onde é realizada a sua queima. A energia proveniente de sua combustão é destinada à transformação da água em estado líquido para o estado de vapor de alta pressão, que será enviado para acionar os geradores, produzindo energia elétrica.

A água utilizada para a geração de vapor é majoritariamente proveniente do corpo de evaporação e cozimento da usina, que são duas operações do processo produtivo do açúcar, em que se utiliza o vapor e obtem-se grande quantidade de água condensada.

Visando promover avaliações palpáveis sobre desempenhos ambientais, tem-se desenvolvido e aprimorado as técnicas de análise de ciclo de vida, que consideram todos os aspectos ambientais de um produto ou serviço, desde a obtenção de sua matéria-prima até o destino final ou descarte, possibilitando uma avaliação mais sólida do ponto de vista ambiental dos produtos ou insumos.

Atualmente, vários estudos têm sido realizados para avaliar a geração de energia elétrica a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Dentre estes, podem-se destacar Mandaloufas (2010), que avaliou a utilização do bagaço de cana-de-açúcar como fonte de energia, conforme diretrizes do mecanismo de desenvolvimento limpo, Brondani (2014), analisou o Ciclo de Vida (ACV) da produção de Bioetanol Hidratado em pequena escala: abrangência agrícola e industrial. Silva et al.,(2014)

identificaram quais etapas apresentam os maiores impactos ambientais da geração de eletricidade apartir do bagaço no Brasil e Maués (2007) avaliou uma possível maximização da geração elétrica a partir do bagaço e palha em usina de açúcar e álcool.

Apesar da metodologia de ACV estar presente em alguns estudos, as emissões de CO_2 do processo de geração de eletricidade a partir do bagaço de cana-de-açúcar, ainda não foram quantificadas. Esta ausência dificulta uma análise do potencial do bagaço como agente mitigador, em um cenário onde atue em substituição ao óleo combustível.

Diante do exposto este trabalho tem como objetivo realizar uma analise comparativa de ciclo de vida da geração de eletricidade a partir do bagaço de cana e do óleo combustível.

3.2. Metodologia

3.2.1. Objeto de Estudo

A empresa estudada é do setor sucroalcooleiro voltada para a produção de açúcar cristal e VHP (Very High Polarization - polarização muito alta) situada no município de Santa Rita, Paraíba. Emprega diretamente 400 pessoas e a média de moagem é de 170 t cana moída por hora, que representam mais de 700.000 t de cana moídas no fim da safra, que superam 1.000.000 de sacos (50kg) de açúcar. A fim de preservar a identidade da empresa, foi utilizado o pseudonome “Usina PB”.

3.2.2 Análise de Ciclo de Vida

Para calcular o ciclo de vida de produção de energia elétrica da Usina PB e dos processos de combustão propostos nesse trabalho foi utilizado o software SimaPro® (PRÉCONSULTANTS, 2015). Este software disponibiliza em sua base de dados, inventários de diversos processos e tipos de fontes energéticas, além de apresentar um baixo nível de incerteza na etapa de levantamento dos impactos, e oferece um respaldo para subsidiar as discussões desejadas acerca destes dois processos estudados. Atualmente, vários países e empresas de grande porte

utilizam o SimaPro® para a realização de estudos de avaliação de ciclo de vida, comprovando a legitimidade dos resultados obtidos (ACV Brasil, 2015).

O SimaPro® segue as recomendações da ISO14040 (2006) e ISO14044 (2006), e a base de dados utilizada foi a *Ecoinvent 3* (ECOINVENT, 2007). Esta plataforma possui cerca de 10 mil inventários (ACV Brasil, 2014).

A realização da ACV concentra-se em 4 etapas interligadas que são as seguintes (GUINÉE, 2001; GUINÉE, 2002; ISO 14040, 2006; ISO 14044, 2006):

- **1ª etapa - Definição de Objetivos e Âmbito** – Define e descreve o produto, processo ou atividade. Estabelece o contexto no qual a avaliação é para ser feita e identifica os limites e efeitos ambientais a serem revistos para a avaliação.

Este estudo avaliou os processos de geração de eletricidade a óleo diesel e biomassa, via bagaço de cana. O objetivo foi determinar qual processo emite a maior quantidade de CO_2, e o quanto seria evitado se parte desta produção fosse substituída por uma alternativa mais sustentável.

Foram calculadas as emissões de gases de efeito estufa (GEE) associadas à produção de 1 kWh de energia elétrica aos processos estudados. Posteriormente, extrapolou as emissões de GEE para o excedente (18.500 t) de bagaço da safra 2013/2014.

- **2ª etapa - Análise de Inventário –** Identifica e quantifica a energia, água e materiais utilizados e descargas ambientais (emissões para o ar, deposição de resíduos sólidos, descargas de efluentes líquidos).

No SimaPro® foram utilizados os processos brasileiros de produção de energia de alta tensão com a utilização da cana-de-açúcar (*Electricity, high voltage {GLO}*| *treatment of bagasse, from sugarcane, in heat and power co-generation unit, 6400kW thermal* | *Alloc Def, U*) e com óleo diesel (Electricity, high voltage {BR}| electricity production, oil | Alloc Def, U), para calcular as suas emissões. No processo da eletricidade via bagaço foi feita uma adaptação na quantidade de cana-de-açúcar necessária para produzir 1 kWh de eletricidade, devido à umidade do bagaço da Usina PB ser de 50%, e o valor fixado no processo foi de 21,3%. Desta forma, o valor utilizado para produzir 1 kWh de eletricidade foi de 4,9012 kg de cana de açúcar (quando o valor original seriam 3,10 kg). No caso da termoelétrica, não foi necessário fazer adaptações.

- **3ª etapa - Análise de Impacto** – Analisa os efeitos humanos e ecológicos da utilização de energia, água, e materiais e das descargas ambientais identificadas na análise de inventário.

Para avaliar os impactos da geração de eletricidade será considerada a quantidade de toneladas de CO_2 equivalente emitida pelos processos com óleo combustível e biomassa. Esta discussão adquiriu grande importância com as questões de aumento da temperatura, por ser um dos principais agentes responsáveis.

Diante dos efeitos da elevação da temperatura global, o método de avaliação de impacto ambiental utilizado neste trabalho foi o IPCC 2013 GWP 100a (IPCC, 2013). Este método calcula o impacto ambiental das emissões atmosféricas, expressando em em kg CO_2-equivalente (kg CO_2-eq). O potencial de aquecimento global (GWP = Potential Global Warming), é estabelecido pelo Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC, 2013) como a relação entre a contribuição para a absorção do calor de radiação resultante da descarga instantânea de 1 kg de um gás de efeito de estufa (GEE) e uma igual emissão de dióxido de carbono (CO_2) (SILVESTRE; MELO; CARVALHO, 2015), resultando na Equação 3.

$$GWP_i = \sum m_i \frac{\int_0^T a_i c_i(t)dt}{\int_0^T a_{CO_2} c_{CO_2}(t)dt} \qquad \text{Eq.3}$$

Em que:

GWPi = potencial de aquecimento global da substância i expresso em CO_2-eq;

m_i = massa, em kg, da substância emitida;

T = horizonte de tempo (20, 100, 500 anos);

ai = efeito de uma unidade de massa de substância (i);

ci(t) = a concentração da substância (i) no tempo (t);

aCO_2 e cCO_2 = parâmetros correspondentes para a substância de referência (CO_2).

Horizontes de tempo longos (100 e 500 anos) são utilizados para o efeito cumulativo, enquanto horizontes de tempo curtos (20 anos) demonstram uma

indicação dos efeitos de curto-prazo das emissões (IPCC, 2013). As incertezas no GWP aumentam com a extensão do horizonte temporal.

- **4ª etapa - Interpretação** – Avalia os resultados da análise de inventário e análise de impacto para selecionar o produto preferido, processo ou serviço com uma compreensão clara das incertezas e suposições utilizadas para gerar os resultados.

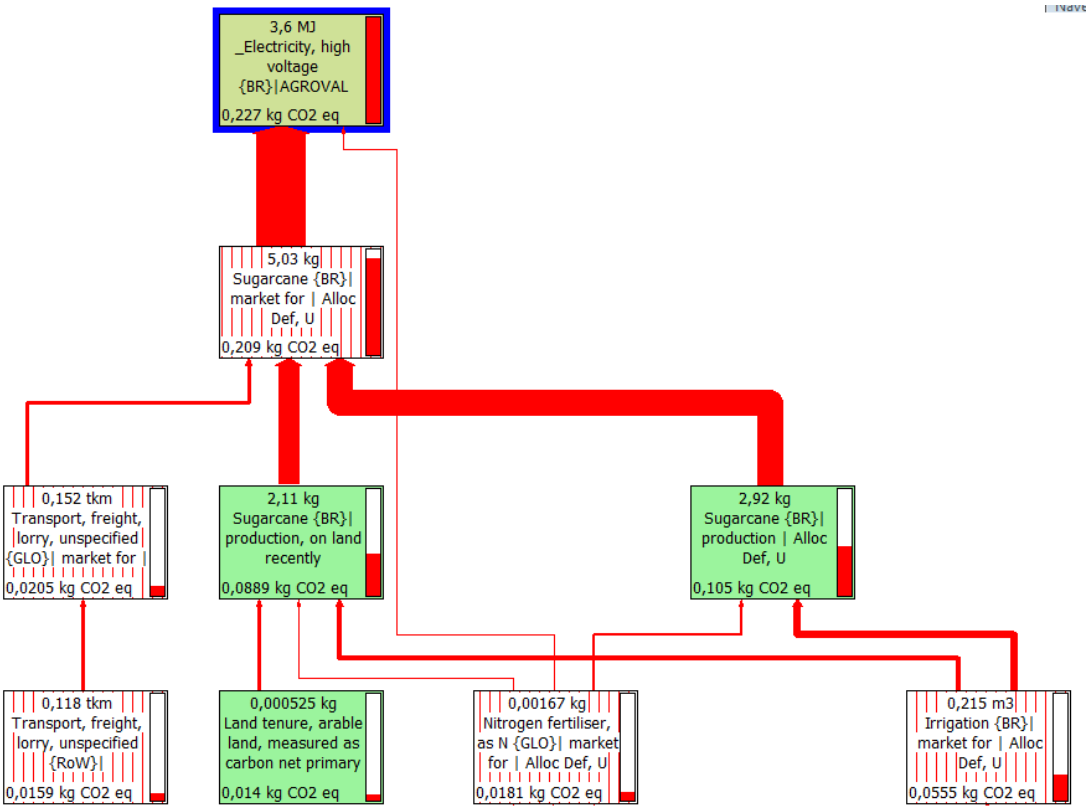
Definiu qual processo de geração de eletricidade em questão (com óleo combustível e biomassa) possui melhor desempenho ambiental e qual potencial que o mesmo apresenta para mitigar os impactos ambientais. Por meio de comparação dos dados obtidos

3.3. Resultados e Discussões

Visando identificar qual dos processos é mais prejudicial em termos ambientais, foram determinadas quantas toneladas de CO_2-eq seriam evitadas, se parte da eletricidade gerada na termoelétrica fosse substituída pela eletricidade originada do bagaço da cana de açúcar. Para isto, foi necessária a elaboração de um cenário de referência, que foi a geração de eletricidade em termelétrica a óleo diesel.

As Figuras 3 e 3.2. são diagramas de Sankey para o processo de formação de emissões para ambos os processos (produção de eletricidade via cogeração de bagaço de cana de açúcar e produção de eletricidade em termelétrica a óleo diesel). O diagrama de Sankey destaca a emissão de cada etapa, em que a contribuição de cada etapa na emissão total é proporcionalmente representada pela espessura da seta que sai desta etapa em questão. Desta forma, quanto mais robusta for a seta maior será a contribuição desta etapa para as emissões. Em vermelho estão os impactos ambientais negativos, e em verde aparecem as emissões evitadas.

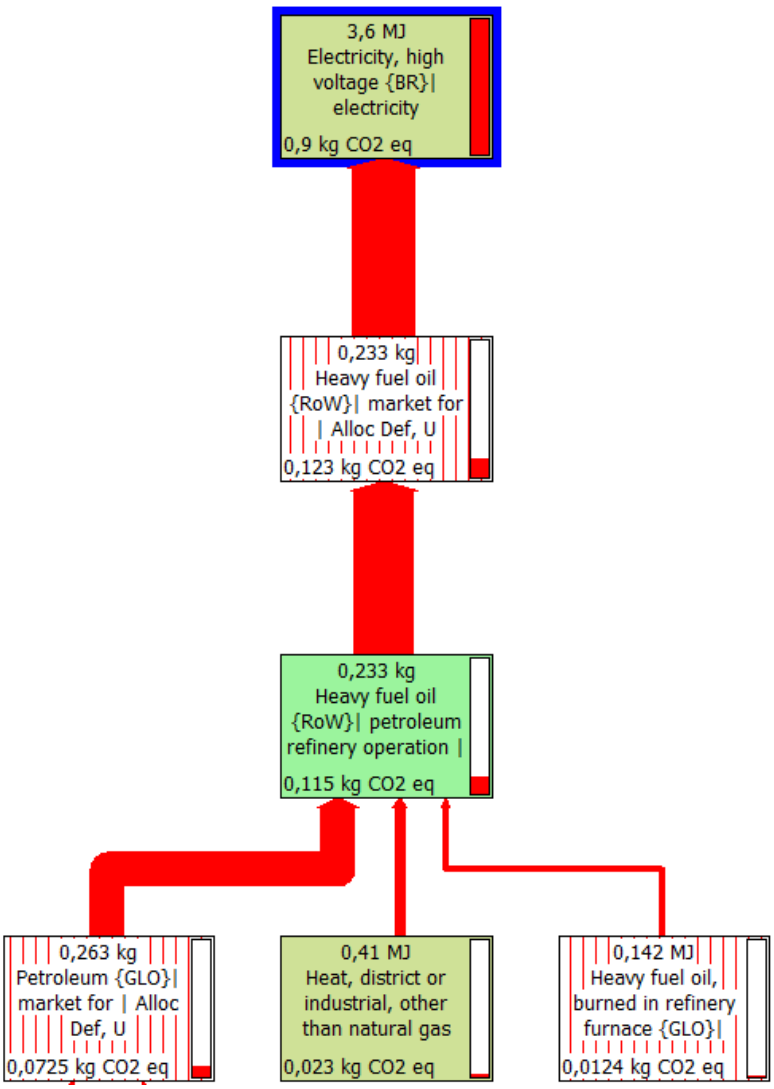
Figura 3 - Processo de geração de energia elétrica via combustão do bagaço



Fonte: Obtido a partir do SimaPro® pelos autores.

Para produzir 1 kWh de eletricidade via cogeração com bagaço foram emitidos 0,227 kg de CO_2-eq. Uma investigação mais detalhada do processo é possível devido a utilização da biblioteca *Unit*, revela que os processos responsáveis pela maior parte das emissões são aqueles relacionados com à produção de cana de açúcar em si, principalmente a fertilização com nitrogenados, irrigação e o transporte que utiliza veículos movidos a diesel. Segundo os resultados fornecidos pelo SimaPro®, são necessários 5,03 kg de cana de açúcar para produzir a quantidade de bagaço necessária à produção de 1 kWh de energia elétrica, isto deve-se ao fato de existirem algumas perdas durante o transporte da matéria-prima.

Figura 3.2. - Processo de produção de energia elétrica utilizando óleo Diesel



Fonte: Obtido a partir do SimaPro® pelos autores.

A produção de 1 kWh de eletricidade em termelétrica, utilizando-se óleo diesel como combustível resultou em 0,900 kg CO_2-eq emitidos, em que a etapa que mais contribuiu para estas emissões foi a operação das refinarias de petróleo. As emissões atmosféricas envolvidas na utilização do óleo diesel são bastante consideráveis.

Como o excedente de bagaço disponível na empresa é de 18.500 t por safra, então podem-se produzir 3678 MWh no total. Segundo Fedrigo, Gonçalves e Lucas (2009), o consumo médio brasileiro por residência é de 152,2 kWh/mês, então, com a energia produzida pelo bagaço excedente da Usina PB poderiam ser abastecidas 24.165 (vinte e quatro mil sento e sessenta e cinco) residências durante um mês.

Considerando que esta eletricidade seria utilizada em substituição a energia elétrica produzida pelas termelétricas do estado da Paraíba, seriam evitados 0,673 kg CO_2-eq/kWh de eletricidade consumida desta forma. Assim, se todo bagaço excedente acumulado numa safra for direcionado para produção de eletricidade via cogeração, serão evitados aproximadamente 2,475 t CO_2 equivalentes, trazendo grandes benefícios ambientais para sociedade.

Outros trabalhos sobre a eficiência energética e gestão dos estoques de bagaço e palha já foram realizados, dentre eles Maués (2007) analisou o balanço energético de uma usina sucroalcooleira onde foi verificada uma grande quantidade de bagaço excedente que poderia ser utilizado para geração de energia, trazendo benefícios econômicos e ambientais. Os dados de processo da usina encontrados por Maués (2007) são comparados aos dados da Usina PB no Quadro 3.

Quadro 3 – Comparação de dados Maués (2007) *vs.* Usina PB.

	Maués (2007)	**Usina PB**
Cana processada (t)	2.000.000	700.000
Excedente de bagaço (t)	99.000	18.500
Umidade (%)	50	50

Fonte: Autoria própria.

Observou-se que a biomassa utilizada nas caldeiras possuem a mesma umidade, sendo assim, se o excedente de bagaço da usina estudada por Maués verificado no Quadro 3 for direcionado para a produção de energia elétrica, seriam obtidos 19.682 MWh (considerando-se cogeração nos mesmos processos estabelecidos aqui neste trabalho). Este valor é superior, proporcionalmente, ao valor encontrado da Usina PB, devido a maior quantidade de cana processada e, consequentemente, uma maior quantidade de bagaço excedente.

Este fato tem como provável justificativa uma diferente modelagem nos processos das usinas, que impactam diretamente a eficiência energética das mesmas, onde a usina mostrada por Maués no Quadro 3 apresentou melhores resultados e, portanto, maior potencial de mitigação de mudanças climáticas. Segundo Goldemberg e Lucon (2007), em 2004, a produção total de bagaço de cana

de açúcar no Brasil foi aproximadamente de 110 Mt, confirmando que há realmente um potencial para a geração de eletricidade, e mais importante, de mitigação de mudanças climáticas.

3.4. Conclusões

A cogeração de eletricidade a partir de bagaço de cana de açúcar representou um significante potencial para mitigar os impactos da poluição global causada pelos gases relacionados às influências antrópicas sobre o efeito estufa e a um possível aquecimento global decorrente.

A produção de energia elétrica via combustão do bagaço de cana-de-açúcar apresentou baixos níveis de emissão de carbono para a atmosfera, sendo mais adequada ambientalmente do que o processo utilizando combustíveis fósseis. Os altos valores de emissões que podem ser evitados apenas utilizando o excedente de bagaço da Usina PB demonstra que pequenos esforços possuem potencial para trazer melhorias ambientais e contribuir com a sustentabilidade da empresa.

Foi visto que, o bagaço da cana-de-açúcar fornece quase toda a energia utilizada e para processá-la várias usinas já geram um excedente de energia elétrica, em alguns casos, vendida para as concessionárias. Porém, a geração elétrica nas usinas sucroalcooleiras poderia ser bastante aprimorada pela utilização de sistemas de conversão de energia mais eficientes e através da recuperação de parte dos resíduos da cana como a palha, que, atualmente, é deixada no campo.

Havendo este aproveitamento, haveria a disponibilidade de mais biomassa para as caldeiras das usinas. Entretanto, a coleta dos resíduos da cana para a usina necessita de um desenvolvimento nos procedimentos agrícolas, já existem algumas usinas seguindo a prática e estas servem de exemplo para o setor.

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se verificar a contribuição ambiental da utilização do excedente do bagaço da Usina PB para a produção de energia, levantando o excedente de bagaço das últimas 10 safras, e quantificar a quantidade de emissões de CO_2 equivalente que seria evitada, também seria relevante levantar os dados de produção das outras 3 usinas localizadas no município de Santa Rita e avaliar o benefício ambiental obtido se o excedente destas

usinas também fossem destinados para a produção de energia elétrica para substituir a energia advinda de usinas termoelétricas que utilizem Diesel.

4.1. Referências Bibliográficas

ABRAMO FILHO, J. ; MATSUOKA, S. ; SPERANDIO, M. L. ; RODRIGUES, R. C. D. ; MARCHETTI, L. L. . Resíduo da colheita mecanizada de cana crua. Álcool e Açúcar, São Paulo, v. 13, n.67, p. 23-25, 1993

ACV Brasil. Análise de ciclo de vida Brasil. Disponível em: http://www.acvbrasil.com.br/solucoes-computacionais/ecoinvent-v3/. Acesso em: 15/11/2015.

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

ALMEIDA, S. R. Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos. Dissertação. Mestrado em Ciência dos Materiais. UFRGS. Porto Alegre, 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). http://www.anp.gov.br/glossario/index.asp?strAlpha=P. Acesso em: 10 nov. 2008.

ANEEL 2009 – Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em: <www.aneel.gov.br>. Acesso em: junho de 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). http://www.anp.gov.br/glossario/index.asp?strAlpha=P. Acesso em: 10 nov. 2008.

ARAÚJO, C. R. Cinética de decomposição térmica de compostos poliméricos com fibras de carauá. 2003. Tese (Doutorado em química) – Escola de química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2003

ASTM Standard E 871-82. Standard test method for moisture analysis of particulate wood fuels, American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, USA, 2006.

ASTM Standard E 872-82. Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels, American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, USA, 2006.

BARBOSA, M. H. P. “ Perspectivas para o melhoramento da cana-de-açúcar”. In. IV SIMPÓSIO DE ATUALIZAÇÃO EM GENÉTICA E MELHORAMENTO DE PLANTAS. Lavras.

Genética e Melhoramento de Espécies de Propagação Vegetativa. Lavras: UFLA, 2000. v.1, p. 1-17, 2000

BARBARA, L.C.P., ANGELICA, C.O.C., ANA, M.M.L.C., PAULO, F.T., ISABEL, C.N.A.M., ALYSON, C.O. Estudo da degradação térmica da madeira de eucalyptus através da termogravimetria e calorimetria. Revista Árvore, Viçosa-MG, v.37, n.3, p.567-576, 2013.

Bazzo, E. 1995. “Geração de Vapor”, 2ª Ed., UFSC, Brasil.

BEEHARRY, R. P. Extended sugarcane biomass utilisation for exportable electricity production in Mauritius. In: BIOMASS AND BIOENERGY, Volume 11, Issue 6, 1996, Pages 441–449, 1999. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953496000505> Acesso em 24 fev 2016.

BHATTACHARYA, S. C.; HLA, S. S.; PHAM, H. L. A study on wood gasification for low-tar gas production. Energy 24, p. 285-296,1999.

BIOSEV- Setor sucroalcooleiro. Disponível em: http://ri.biosev.com/biosev/web/conteúdo _pt.asp?idioma=0&conta=28&tipo=30884 . Acessado em : 01/10/2015.

BRAGA, R. M. Pírolise rápida catalítica do capim elefante utilizando materiais mesoporosos e óxidos metálicos para deoxigenação em bio-óleo. Dissertação. Mestrado em química. UFRN. Natal. 2012

BRAGA, R. M., TIAGO,R. C., JULIO. C.O.F., JOANA M.F.B., DULCE, M.A.M., MARCUS, A.F.M., Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses. Springer. J Therm Anal Calorim (2014) 117: p.1341–1348. Budapest, Hungary 2014.

BRASIL - MINISTÉRIO DAS RELAÇÕES EXTERIORES. Processo de preparação da contribuição do Brasil ao novo acordo sob a UNFCCC. 2014. Disponível em: <http://diplomaciapublica.itamaraty.gov.br/consultaclima>. Acesso em 21 fev 2016.

BRETT, C.T., WALDRON, K.W., Physiology and Biochemistry of Plant Cell Walls ; 2º ed.; 1996.

BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of Biomass. Chemical Engineering Journal, n. 91, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, A. V.;MEIER, D.;RADLEIN, D., 1999. "An overview of fast pyrolysis of biomass". Organic Geochemistry, v. 30, n. 12, p. 1479-1493

BRIDGWATER, A. V. Biomass fast pyrolysis. Termal Science, 12, p. 21-49, 2004. Download from: // thermalscience.vin.bg.yu/pdfs/2004-2/TS22004C12.pdf.

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

BRIDGWATER, T. Gasification progress for liquids fuels from biomass, SYNBIOS II – Stockholm 23-24 May 2007. Downloaded from: http:// www.ecotraffic.se/SYNBIOSII/presentations/23/TonyBridge.pdf

BRONDANI, M. Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) da produção de Bioetanol Hidratado em pequena escala: abrangência agrícola e industrial. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos) Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul. 2014.

BUCKERIDGE, M.; SANTOS, W.D.; SOUZA, A.P. As rotas para o etanol celulósico no Brasil, Departamento de Botânica – IBUSP. 2009

CALDAS, C. Novo manual para laboratórios sucroalcooleiros.744p. Maceió,AL2012

CARVALHO JÚNIOR, R.M. Desenvolvimento e análise energética do processo de obtenção do biodiesel de microalga por metanólise *in situ*. Dissertação (Mestrado) UFPR, Curitiba – PR, 2010.

CARVALHO, M.; BRITO, A. M. V. G. ; SILVA, A. L. T. ; FREIRE, R. S. Situação atual e oportunidades para empresas limpas. In: Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente, 17., 2015, São Paulo. Anais do XVII Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente. 2015.

CHIARAMONTI, D.;BONINI, M.;FRATINI, E. et al., "Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines - Part 1:Emulsion production". Biomass and Bioenergy, v. 25, n. 1, p. 85-99, 2003.

COELHO, S. T. Avaliação da Cogeração de Eletricidade a partir de Bagaço de Cana em Sistemas de Gaseificador a Gás. 1992. Dissertação (Mestrado em Energia) Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992. Disponível em:

<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/86/86131/tde-02122011-152747/>. Acesso em: Acesso em 24 fev 2016.

COELHO, S.T., VELÁSQUEZ, S. M. S. G., SANTOS, S. M. A, LORA, B. A. GERAÇÃO DE ELETRICIDADE UTILIZANDO SISTEMAS DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA IN NATURA EM COMUNIDADES ISOLADAS DA REGIÃO AMAZÔNICA – PROJETO GASEIBRAS. Anais. Rio de Janeiro : Rio oil e expo and Conference, 2006.

CONSECANA-PE. CONSELHO DOS PRODUTORES DE CANA-DE-AÇÚCAR, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE PERNAMBUCO. Manual das normas institucionais do sistema de pagamento de cana-de-açúcar. 2º edição. Recife- Pernambuco.2011

CORREA NETO, V. Análise de viabilidade da cogeração de energia elétrica em ciclo combinado com gaseificação de biomassa de cana-de-açúcar e gás natural. Tese (Doutorado – Programa de Pós-graduação em Engenharia) Ciências em planejamento energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2001.

CORTEZ, L. O. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E.O.; BIOMASSA para energia. 2 ed., Editora Unicamp, Campinas, São Paulo,2011.

COSTA, A. B.; KIPPER, L. M.; GERBASE, A. E.; DOPKE, H. B.; DAEHN, C. M. Determinação do poder calorífico no controle de qualidade de combustíveis para sistemas de geração de energia e aquecimento industrial. ENEGEP. Salvador. 2009

CZERNIK, S.;BRIDGWATER, A. V., 2004. "Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil". Energy and Fuels, v. 18, n. 2, p. 590-598

DANTAS, G.A.; LEGEY, L. F. L.; MAZZONE, A. Energy from sugarcane bagasse in Brazil: An assessment of the productivity and cost of different technological routes. In: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS, Volume 21, May 2013, Pages 356–364, 2013. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112006946> Acesso em 24 fev 2016.

DANTAS FILHO, P. L. Análise de custos na geração de energia com bagaço de cana-de-açúcar: um estudo de caso em quatro usinas de São Paulo. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-graduação em Energia) EP / FEA / IEE / IF da Universidade de São Paulo. São Paulo, São Paulo. 2009.

DANIELS, J.; ROACH, B.T., Taxonomy and evolution. In: HEINZ, D. J. (eds.). Sugarcane improvement through breeding. Amsterdam: Elsevier, p.7-87 1987.

DINIZ, J.; CARDOSO, A. L.; STAHL, J. A.; VILLETTI, M. A.; MARTINS, A.F. Poder calorífico de casca de arroz, caroço de pêssego, serragem de eucalipto e seus produtos de pirólise. Ciência e natureza. UFSM. 26(2): páginas 25-32.2004.

ECOINVENT (2007). Strommix und Stromnetz; Swiss, Swiss Centre for Life Cycle Inventories.Energy Information Administration - Annual Energy Outlook 2009, U.S. Department of Energy,Washington. 2009.

ENSINAS, A. V.; NEBRA, S. A.; LOZANO, M. A.; SERRA, L. M. Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. In: ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT, Volume 48, Issue 11, November 2007, Pages 2978–2987, 2007. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890407002385> Acesso em 24 fev 2016.

ENVIRO.AERO. Beginner's guide to aviation biofuels. Edition 2, 2011.

FEDRIGO, N. S.; GONÇALVES, G.; LUCAS, P. F. Usos finais de energia elétrica no setor residencial brasileiro. Universidade Federal de Santa Catarina. Relatório de Iniciação Científica. Florianópolis/SC, 2009.

FERREIRA, F. M. et al. "Cogeração no Setor Sucroalcooleiro em Goiás", Monografia (MBA em Gestão Sucroalcooleira) – Centro Universitário de Lins – Unilins. 2010.

FERREIRA, R. A. R. Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha da cana-de-açúcar, através de análises termogravimétricas e calorimetria. Dissertação, UFU, Uberlandia, 2012.

FONTES, P.J.P. Auto-sufuciência energética em serraria de Pinus e aproveitamento de resíduos. 93f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. 1994.

GABRIEL FILHO, L. R. A. *et al.* Estudo teórico sobre a cogeração de energia seus equipamentos e ciclos. In: FÓRUM AMBIENTAL DA ALTA PAULISTA, 2007, Tupã. Anais... Tupã: ANAP, v. 3, p. 01-21, 2007.

GAMA, A. G. de O.,Análise ambiental e económica da produção de tijolos. Dissertação de M. Sc., Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2010.

GARCIA-PÉREZ, M.;CHAALA, A.; YANG, J, ROY, C., 2001. "Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue". Fuel, v. 80, n. , p. 1245–1258

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia e meio ambiente no Brasil. In: ESTUDOS AVANÇADOS, 21 (59), 2007. Disponível em: < http://www.scielo.br/pdf/ea/v21n59/a02v2159> Acesso em 24 fev 2016.

GÓMEZ, E. O. Estudo da pirólise rápida de capim elefante (Pennisetum purpureum) em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão. Biblioteca Digital da UNICAMP, Campinas-SP, 2002.

GRAVOIS, K. A.; MILLIGAN, S. B. Genetic relationship between fiber and sugarcane yield components. Crop Sci. v.32, p.62-67, 1992.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MAURO, E. D.; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulosica como aditivo para gasolina. *Quim. Nova,* Vol. 33, No. 4, 781-786, 2010

GUINÉE, J. B. Life cycle assesment: operational guide to the ISO Standards; LCA in Perspective; Guide; Operational Annex to Guide. Centre for Environmental Science, Leiden University, The Netherlands, 2001.

GUINÉE, J. B. Handbook on life cycle assesment: operational guide to the ISO Standards. Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002.
HAMELINCK,C.; HOOIJDONK,G.; FAAIJ, A. “Ethanol from Lignocellulosic Biomass: Tecno-Economic performance in Short-,Middle-and Long-Term”.vol. 28, nº4, p. 384-410,2005.

HENRICH, E. Clean syngas from biomass by pressurized entrained flow gasification slurries from fast pyrolysis. Second Generation Automotive Biofuel Conference, 18-20 May 2005, Stockholm, Sweden. Download from: http//www.nykomb/pdf/SYNBIOS_HENRICH_Edmund.pdf.

HOFSETZ, K.; SILVA, M. A. Brazilian sugarcane bagasse: Energy and non-energy consumption. In: BIOMASS AND BIOENERGY, Volume 46, November 2012, Pages 564–

573, 2012. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096195341200284X> Acesso em 24 fev 2016.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. Chemical Reviews, V.106. n.9, P. 4044 – 4098, 2006.

INTERGOVERNMENTAL PAINEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). Revised supplementary methods and good practice guidance arising from the kyoto protocol. 2013. April. 2015 <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/kpsg/> .

INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY – RENEWABLE ENERGY AND JOBS – ANNUAL REVIEW 2015. Disponível em: http://www.biodieselbr.com/pdf/IRENA_RE_Jobs_Annual_Review_2015.pdf. Acesso em: 26/10/2015.

IONASHIRO, M. Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. GIZ, Araraquara, 2004.

ISO: International Organization for Standardization. International Standard ISO 14040: Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework. Geneva. Switzerland. 2006.

ISO: International Organization for Standardization. International Standard ISO 14044: Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework. Geneva. Switzerland. 2006.

KIM, M.; DAY, D. Composition of sugar cane, and sweet sorghum suitable for etanol production at lousiana sugar mills. Journal of industrial Microbiology and biotchenology. 38, 803-807. 2011

KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. Estudos Avançados, São Paulo, v.24, n.68, p.223-253, 2010.

KOLLMANN, F. F. P.; COTÊ, W. A. Principles of wood science and technology, 2 vol. Berlin: Springer Verlag, 1968.

LLAMAS, A.; AL-LAL, A. M.; HERNANDEZ, M.; LAPUERTA, M; CANDIRA, L. Biokerosene from babassu and camelina oils: production and properties of thein Blends with Fossil querosene. Energy e fuels. 26:59, 68-76 p. 2012

LASSIO, J.G.G. APLICAÇÃO DO PROGRAMA SIMAPRO NA AVALIAÇÃO DOS CICLOS DE VIDA DOS MATERIAIS DA CONSTRUÇÃO CIVIL: ESTUDO DE CASO PARA UM CONJUNTO HABITACIONAL. Monografia. UFRJ. Agosto de 2013.

LOPES, A. G.; BRITO, E. C. “Cogeração de energia elétrica derivada da queima do bagaço da cana-de-açúcar”. Monografia (Curso Sequencial de Gestão Ambiental) – Centro Universitário de Lins – Unilins. 2009.

LORA, E. E. S; VENTURINI, O. J. BIOCOMBUSTÍVEIS. Volume 1. Editora Interciência,2012. Rio de Janeiro.

MANDALOUFAS, M. A utilização do bagaço de cana-de-açúcar como fonte de energia, conforme diretrizes do mecanismo de desenvolvimento limpo. 96f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Taubaté, Taubaté, São Paulo. 2010.

MAUÉS, J. A. Maximização da geração elétrica a partir do bagaço e palha em usina de açúcar e álcool. Revista Engenharia: São Paulo, v. 88, n. 583, 2007.

MATSUOKA, S.; BRESSIANI, J. A.; MACCHERONI, W.; FOUTO, I. Bioenergia da Cana. In: Cana-de-açúcar: Bioenergia, Açúcar e Álcool . (Eds. Santos, F.; Borém, A. e Caldas, C.) 2 ed.Viçosa: UFV, v.1. p 487-517, 2012.

MENEGUELLO, L. A.; CASTRO, M. C. A. A. O Protocolo de Kyoto e a geração de energia elétrica pela biomassa da cana-de-açúcar como mecanismo de desenvolvimento limpo. In: Revista Internacional de Desenvolvimento Local. V. 8, N. 1, p. 33-43, Mar. 2007. 2007. Disponível em: < http://www.scielo.br/pdf/inter/v8n1/a04v8n1>. Acessado em: 24 de fev de 2016.

MENEZES, M. J. S. Poder calorífico e análise imediata da MARAVALHA de PINUS (pinus sp) e ARAUCÁRIA (araucária angustifólia) de reflorestamento como resíduos de madeira. Dissertação. Mestrado em energia na agricultura. UNIOESTE. Cascavel. 2013.

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): gasification Technologies. Bioresource Technology, 83, Issue 1, p. 55-63, 2002.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (BRASIL). Resenha Energética Brasileira. Exercício de 2014. Edição de junho de 2015. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/publicacoes-e-indicadores/balanco-energetico-nacional> Acessado em: 1 de fev de 2016.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise térmica de materiais. São Paulo: [s.n.], 2002.

MOORE, P. H. Integration of sucrose accumulation processes across hierarchical scales: towards developing and understanding of the gene-to-crop continuum. Field Crops Res. v.92, p.119-135, 2005.

MOUSDALE, D. M. Biofuels: Biotechnology, Chemistry and Sustainable Development. [S.I.]. Florida: CRC Press, 2008.

NOGUEIRA, L. A. Dendroenergia: fundamentos e aplicações – Brasília: ANEEL,2000.

OLIVEIRA, B. M. ; SAADE, M. R. M (2010) Contribuição à aplicação da análise do ciclo de vida na indústria siderúrgica: critérios para alocação de impactos". Projeto (Graduação) - Departamento de Engenharia Ambiental. Vitória, Universidade Federal do Espírito Santo. 2010.

OLIVEIRA, R. A. F., "A geração de energia elétrica através do uso de biomassa na Bahia: condicionantes e oportunidades." Dissertação. Salvador,2006.

OLOFSSON, I.; NORDIN, A.; SODERLINDU. INITIAL Review and evalution of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels, University of Umea, março, 2005. Downloaded from:http://www.biofuelregion.se/dokument/5_95.pdf.

PASSOS, J. C. Os experimentos de Joule e a primeira lei da termodinâmica. Rev. Bras. Ensino Fís., São Paulo, v. 31, n. 3, p. 3603.1-3603.8, Set. 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S180611720090003000 13&lng=en&nrm=iso>. Acessado em: 1 de fevereiro de 2016.

PEREIRA, A.S., OLIVEIRA, L. B., REIS, M. M. Emissões de CO2 Evitadas e Outros Benefícios Econômicos e Ambientais Trazidos pela Conservação de Energia Decorrente da Reciclagem de Resíduos Sólidos no Brasil. In: ENCONTRO NACIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA ECOLÓGICA, 11, 2015, Araraquara, São Paulo, Brasil. Anais. São Paulo: UNESP, 2015. Disponível em: <http://www.ecoeco.org.br/conteudo/publicacoes/encontros/i_en/mesa2/1.pdf > Acesso em 20 fev 2016.

PRÉ CONSULTANTS. SimaPro software. Disponível em: <www.simapro.nl> Acessado em: 16 de novembro de 2015.

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

RABELO, S. C.; CARRERE, H.; MACIEL FILHO, R.; COSTA, A. C. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. In: BIORESOURCE TECHNOLOGY, Volume 102, Issue 17, September 2011, Pages 7887–7895, 2011. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411007887> Acesso em 24 fev 2016.

RADLEIN, D. The Past and Future Of Fast Pyrolysis For The Production Of Bio-Oil. Symposium on Thermal and Catalytic Sciences for Biofuels and Biobased Products. USA, September 21-23,2010.

RAMIAH, M. V., 1970. "THERMOGRAVIMETRIC AND DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF CELLULOSE, HEMICELLULOSE, AND LIGNIN". Journal of Applied Polymer Science, v. 14, n. 5, p. 1323-1337

RAVEENDRAN, K.;GANESH, A.;KHILAR, K. C., 1996. "Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components". Fuel, v. 75, n. 8, p. 987-998.

RIPOLI, T.C.C.; MOLINA JR., W.F. & RIPOLI, M.J.C. Energy potential of sugar cane biomass in Brazil. Sci. Agric., 57:677-681, 2000.

ROSA, L. P., Geração hidrelétrica, termelétrica e nuclear. Rev. Estudos Avançados., v. 21, n. 59, p. 39-58, Fev. 2007.

SAAD, M. R.M., SILVA, M. G., GOMES, V. A Avaliação do Ciclo de Vida – ACV, e a etapa de avaliação de impactos ambientais: considerações sobre o uso de diferentes métodos e seus reflexos nos resultados finais. Natureza on line 12 (3): 109-116. Aceito em:31/07/2014. Disponível em: http://www.naturezaonline.com.br/natureza/conteudo/pdf/02_SaadeMRMetal_109-116.pdf.

SANTOS,M. L., LIMA, O. J., NASSAR, E. J., CIUFFI, K. J., CALEFI, P.S., Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana de açúcar, por análise térmica. QUIMICA NOVA. V.34, N.3, p507-511.2011.

SANTOS, F. A. dos. Análise da aplicação da biomassa da cana como fonte de energia elétrica: usina de açúcar, etanol e bioeletricidade. 2012. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Potência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3143/tde-05102012-105550/>. Acessado em: 2 de fevereiro de 2016.

SANTOS, M. A. S. O que fazer com o bagaço da cana de açúcar? Uma abordagem da teoria das opções reais aplicada a usinas de processamento de etanol e açúcar da região de Piracicaba. Dissertação (mestrado) – Escola de Economia de São Paulo – Fundação Getúlio Vargas – EESP/FGV. 2015.

SCARAMUCCI, J. A.; PERIN, C.; PULINO, P.; BORDONI, O. F. J. G.; CUNHA, M. P. da; CORTEZ, L. A. B. Energy from sugarcane bagasse under electricity rationing in Brazil: a computable general equilibrium model. In: ENERGY POLICY, Volume 34, Issue 9, June 2006, Pages 986–992, 2004. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421504002885?np=y> Acesso em 24 fev 2016.

SIERRA, R., SMITH, A., GRANDA, C., HOLTZAPPLE, M.T. 2008. Producing fuels and chemicals from lignocellulosic biomass. Chemical Engineering Progress, 104, 10.

SINDICATO DA INDÚSTRIA DE FABRICAÇÃO DE ETANOL DO ESTADO DE GOIÁIS. Cana energia. Disponível em: http://www.sifaeg.com.br/noticias/cana-energia-2/. Acesso em 09 de setembro de 2015.

SILVA, C.V. Caracterização do Bio-óleo produzido por pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação.Mestrado em Química. UFU. Uberlândia, 2013.

SILVA, D. A. L.; DELAI, I.; MONTES, M. L. D.; OMETTO, A. R. Life cycle assessment of the sugarcane bagasse electricity generation in Brazil. In: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS, Volume 32, April 2014, Pages 532–547, 2014. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114000276> Acesso em 24 fev 2016.

SILVA, V. S.; GARCIA, C. de A.; SILVA, C. M. da. O destino do bagaço da cana-de-açúcar: um estudo a partir das agroindústrias sucroalcooleiras do Paraná. In: REVISTA EM AGRONEGÓCIO E MEIO AMBIENTE, v. 3, n. 1, p. 59-76, 2010. 2010. Disponível em: < http://periodicos.unicesumar.edu.br/index.php/rama/article/view/1360/1018> Acesso em 24 fev 2016.

SILVESTRE, A. D.; MELO, F. M.; CARVALHO, M. Life cycle analysis applied to the utilization os biomass and diesel fuels for electricity generation. 23rd ABCM International Congress os Mechanical Engineering. Rio de Janeiro, 2015.

SOUZA, M. M. Caracterização e viabilidade econômica do uso energético de resíduos da colheita florestal e do processamento de *Pinus taeda* L. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal da Universidade federal do Paraná), Curitiba – PR, 2010. 77p.

SOUZA, Z. J. de; AZEVEDO, P. F. de. Geração de energia elétrica excedente no setor sucroalcooleiro: um estudo a partir das usinas paulistas. In: Revista de Economia e Sociologia Rural, Brasília, v. 44, n. 2, p. 179-199, June 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010300320032006000200002&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 24 fev 2016.

THEGARID, N; FOGASSYA, G:, SHUURMANA, Y.; MIRODATOSA, C.; STEFANIDISB, S.; ILIOPOULOUB, E. F.; KALOGIANNIS, B. K.; LAPPAS, A. A. Second-generation Biofuels by

co- processing catalytic pyrolysis oil in FCC units. Applied catalysis B. Environmental 145: 161 – 6, 2014.

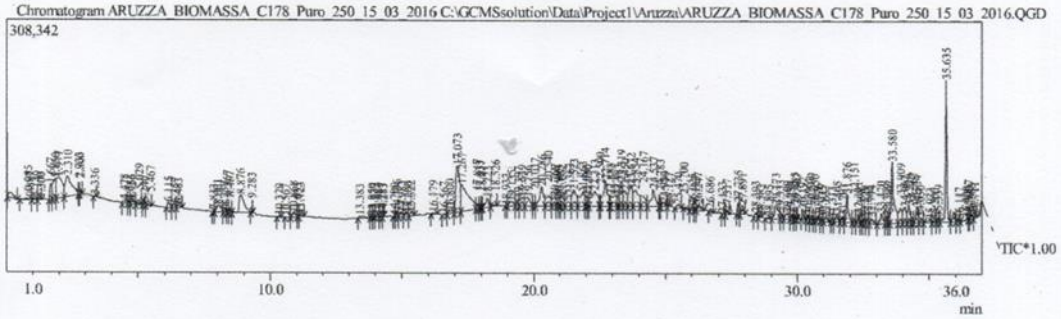
ÚNICA. Produção nacional de álcool e área plantada de cana-de-açúcar no Brasil. Disponível na página: http://www.unica.com.br/noticia/27460993920325965467/numeros-finais-da-safra-2014-por-cento2F2015-e-iniciais-da-nova-safra-2015-por-cento2F2016/. Acesso em: 13 de Novembro de 2015.

VIANA, L. F. Potencial energético do bagaço e palhiço de cana-de-açúcar, CV.SP80-1842, em área de alambique artesanal. Tese. Doutorado em Agronomia. UFLA. Lavras, 2011.

VIEIRA, A. C. Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, PR, 2012. 56f.

VIOLANTE, M. H. S. R. Potencial de produção de cana energia. Dissertação, FGV. São Paulo, 2012.

Apêndice 1



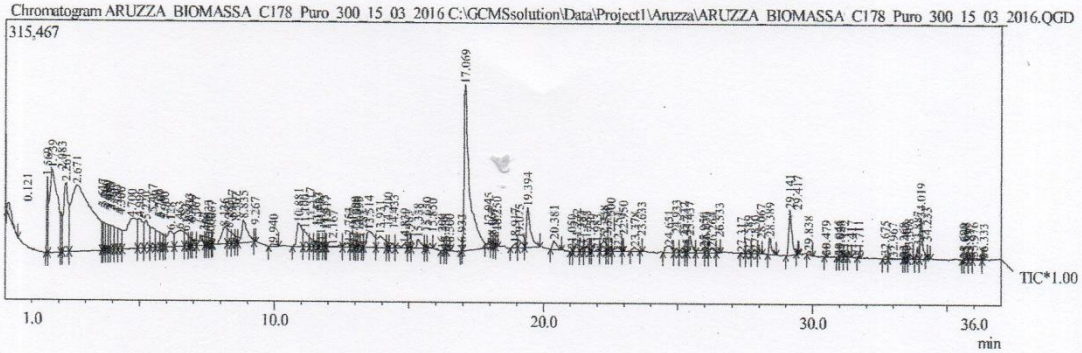
Peak Report TIC

Peak#	R.Time	LTime	F.Time	Area	Height	A/H	Mark	Name
1	0.085	0.033	0.417	78787	6238	12.63		2-Aminononadecane
2	0.887	0.500	0.967	31194	1980	15.75		Uramil-N,N-diacetic acid
3	1.149	0.967	1.183	16995	2255	7.54	V	l-Alanine, N-(3-phenylpropionyl)-, nonyl ester
4	1.300	1.183	1.333	7504	976	7.69	V	Hydrazinecarbothioamide, 2-(4-pyridinylmethyl
5	1.667	1.600	1.717	96565	18684	5.17		Carbon dioxide
6	1.850	1.717	1.883	224939	24293	9.26	V	Nitrous Oxide
7	1.977	1.883	2.183	384445	25145	15.29	V	Methylglyoxal
8	2.310	2.183	2.717	448520	24875	18.03	V	Acetaldehyde, hydroxy-
9	2.733	2.717	2.767	10133	4031	2.51	V	Diimidotricarbonic diamide
10	2.800	2.767	2.867	7945	2462	3.23	V	Uramil-N,N-diacetic acid
11	3.336	3.300	3.417	3180	1290	2.47		D-Homo-24-nor-17-oxachola-20,22-diene-3,7,1
12	4.478	4.383	4.617	36009	3249	11.08		2,2'-Bioxirane
13	4.683	4.617	4.717	14172	2815	5.03	V	Iron, tetracarbonyl-2-(dimethylamino)ethylphos
14	4.756	4.717	4.917	33533	3141	10.68	V	Glycidol
15	5.029	4.917	5.133	17740	2107	8.42	V	2-Hexanol, (R)-
16	5.240	5.150	5.283	14122	2672	5.29		2,4,6(1H,3H,5H)-Pyrimidinetrione, 5,5-dihydro
17	5.467	5.283	5.500	15415	1093	14.10	V	.alpha.-Ketopropionic acid, .beta.-[2,3-dimetho
18	6.115	6.033	6.250	46777	5779	8.09		dl-Glyceraldehyde
19	6.357	6.250	6.417	37267	4592	8.12	V	Furfural
20	6.483	6.417	6.650	28681	3701	7.75	V	N-Cyano-N-[4,6-bis(dimethylamino)-1,3,5-triaz
21	7.833	7.800	7.883	7312	1876	3.90		Ruthenium, tricarbonyl[(3,4-.eta.)-4,5-diethyl-2
22	8.001	7.883	8.200	117381	7860	14.93	V	2-Propanone, 1,3-dihydroxy-
23	8.250	8.200	8.333	36960	5436	6.80	V	Pyrimidine-4,6(1H,5H)-dione, 2-(methylthio)-
24	8.367	8.333	8.417	13685	3470	3.94	V	3-Bromo-1,2-propanediol
25	8.467	8.417	8.550	13614	2353	5.79	V	4-Ethoxy-6-piperidin-1-yl-[1,3,5]triazine-2-carl
26	8.876	8.550	9.333	293640	21367	13.74	SV	1,2-Cyclopentanedione
27	9.283	9.250	9.317	920	697	1.32	T	1-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-4-(p-fluorophen
28	10.329	10.233	10.400	8881	1498	5.93		1,3-Dioxolane, 2,4,5-trimethyl-
29	10.567	10.533	10.767	3352	825	4.06		dl-Threitol
30	10.868	10.767	11.000	36770	4342	8.47		Glycyl-D-threonine
31	11.033	11.000	11.083	9580	2284	4.19	V	.beta.-Resorcylic acid, 3-(3,7-dimethyl-2,6-octa
32	11.123	11.083	11.283	17832	2409	7.40	V	3-Ethylheptanoic acid
33	13.383	13.317	13.800	33169	1922	17.26		1-Butanol, 2-nitro-
34	13.850	13.800	13.900	6997	1599	4.38		Pentafluorobenzoic acid, cyclopentyl ester
35	13.933	13.900	13.967	6818	2243	3.04	V	Uramil-N,N-diacetic acid
36	14.083	13.967	14.133	17663	2084	8.48	V	1-Imidazolidinecarboxaldehyde, 5-hydroxy-2,4-
37	14.217	14.133	14.250	7785	1489	5.23	V	1-Aza-4-phosphacyclohexane, 1-(6-hydroxyhex
38	14.283	14.250	14.317	2243	1009	2.22	V	Purin-2,6-dione, 1,3-dimethyl-8-[2-nitrophenet
39	14.700	14.650	14.733	5855	1625	3.60		Ethyl 4-amino-6-ethoxy-1,3,5-triazine-2-carbox
40	14.796	14.733	14.867	32084	5580	5.75	V	4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-r
41	14.983	14.867	15.033	28544	3335	8.56	V	1H-Isoindole, octahydro-1,2,3-triphenyl-
42	15.200	15.033	15.250	29735	2282	13.03	V	Phosphonic acid, (3-methylene-2-oxopentyl)-, (
43	15.322	15.250	15.467	28978	3736	7.76	V	Butanoic acid, 2-oxo-
44	16.179	16.083	16.333	13458	1668	8.07		Ethanol, 2-(hexyloxy)-
45	16.567	16.517	16.700	10627	792	13.42		3-Amino-2,5-dihydro-2-methyl-6-(2-(5-nitro-2-
46	16.800	16.700	16.950	39552	3033	13.04	V	Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol, acetate, (1.alpha.,2.b
47	17.073	16.950	17.217	602439	57032	10.56	V	Benzofuran, 2,3-dihydro-
48	17.267	17.217	17.783	642597	32691	19.66	V	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-
49	17.817	17.783	17.900	37662	6550	5.75	V	(cis-2-Carboxycyclohexyl)acetic acid
50	17.933	17.900	17.983	18478	4232	4.37	V	Semicarbazide, 1-[1-(2-nitro-1-phenyl)ethyl]-3-
51	18.017	17.983	18.050	13138	3864	3.40	V	Benzamide, N-[2-[4-[[5-(3,3-dimethyloxiranyl)
52	18.223	18.050	18.350	99763	10756	9.28	V	Hexadecane
53	18.526	18.350	18.600	17710	1701	10.41	V	(3-Methoxy-4-methyl-6-oxo-1,6-dihydro-1-pyri
54	18.933	18.900	18.983	2754	785	3.51		3,5-Di-O-acetyl-2,4-di-O-methyl-6-deoxy-d-glu
55	19.135	18.983	19.283	65725	5278	12.45	V	Pentane, 3-ethyl-2,3-dimethyl-
56	19.397	19.283	19.433	56393	8753	6.44	V	4-Hydroxy-3-methylacetophenone
57	19.539	19.433	19.633	113655	10830	10.49	V	1-(2,2-Dimethyl[1,3]dioxan-4-yl)ethanol
58	19.756	19.633	19.950	143542	10529	13.63	V	Octadecanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
59	20.017	19.950	20.050	25258	4530	5.58	V	Fumaric acid, 2,3,4,6-tetrachlorophenyl undecy
60	20.286	20.050	20.417	260228	23979	10.85	V	1,1-Dimethyl-1-silacyclo-3-pentene
61	20.540	20.417	20.667	166206	12896	12.89	V	Cyclohexanol, 4-(1-methylethyl)-
62	20.769	20.667	20.850	107744	11541	9.34	V	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-
63	20.900	20.850	20.950	57258	10112	5.66	V	2,2-Diethylacetamide
64	20.983	20.950	21.017	44036	11255	3.91	V	.beta.-Resorcylic acid, 3-(3,7-dimethyl-2,6-octa
65	21.052	21.017	21.183	102804	12549	8.19	V	1-(2,2-Dimethyl[1,3]dioxan-4-yl)ethanol

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Height	A/H	Mark	Name
66	21.363	21.183	21.417	166001	13839	12.00	V	1,3-Dioxane, 5-(hexadecyloxy)-2-pentadecyl-,
67	21.523	21.417	21.650	214582	19369	11.08	V	7-Tridecanol
68	21.863	21.650	21.950	236910	16151	14.67	V	trans-3-Nonen-2-one
69	21.983	21.950	22.017	47037	12077	3.89	V	Carbamic acid, ethylidenebis-, diethyl ester
70	22.050	22.017	22.100	54139	11855	4.57	V	3,5-Methano-2H-cyclopenta[b]furan-2-one, 6-b
71	22.313	22.100	22.483	316672	18555	17.07	V	Octadecanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
72	22.500	22.483	22.533	33400	11528	2.90	V	Phosphorodithioic acid, O-(2,4-dichlorophenyl
73	22.714	22.533	22.867	360644	32269	11.18	V	2-Thiopheneacetic acid, octyl ester
74	22.883	22.867	22.917	37964	13362	2.84	V	Silane, trichlorooctadecyl-
75	23.077	22.917	23.150	175621	13750	12.77	V	Octadecanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
76	23.183	23.150	23.233	65542	13182	4.97	V	Tetradecane, 1-chloro-
77	23.319	23.233	23.400	222066	30483	7.28	V	Sulfurous acid, cyclohexylmethyl dodecyl ester
78	23.450	23.400	23.550	156263	19525	8.00	V	2-Hexenoic acid, ethyl ester
79	23.672	23.550	23.767	270102	26695	10.12	V	Diethyl Phthalate
80	23.854	23.767	24.033	265121	20324	13.04	V	1,3,4-Thiadiazole, 2-(2-furylcarbonylamido)-5-
81	24.167	24.033	24.300	176354	12897	13.67	V	1,3-Dioxane, 5-(hexadecyloxy)-2-pentadecyl-,
82	24.537	24.300	24.750	248915	21091	11.80	V	Hexadecane
83	24.783	24.750	24.817	11898	3596	3.31	V	Acetic acid, 1,4-dimethylpent-4-enyl ester
84	24.950	24.817	25.050	39661	3883	10.21	V	Octadecanoic acid, 2-oxo-, methyl ester
85	25.127	25.050	25.200	13562	2364	5.74	V	O,N-Dimethyl-dehydrococcinine
86	25.470	25.350	25.617	31203	3806	8.20		4,6-Heptadien-2-one, 3,6-dimethyl-3-(1-methyl
87	25.700	25.667	25.917	8955	1337	6.70		Silane, dimethyl(2-chloro-5-methylphenoxy)no
88	26.025	25.917	26.083	30844	6022	5.12		Diethyl Phthalate
89	26.133	26.083	26.167	12031	2736	4.40	V	1-Hentetracontanol
90	26.247	26.167	26.433	55996	7200	7.78	V	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
91	26.686	26.633	26.817	17659	3369	5.24		Undecane, 3,8-dimethyl-
92	27.133	27.100	27.250	7327	768	9.54		Acetic acid, succinimido-, methyl ester
93	27.317	27.250	27.400	18780	3882	4.84	V	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-
94	27.735	27.667	27.800	49979	13471	3.71		Heptadecane
95	27.891	27.800	28.000	64581	10712	6.03	V	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
96	28.393	28.317	28.483	23566	4523	5.21		Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
97	28.583	28.483	28.633	5384	1023	5.26	V	2-Chloro-6-dimethylaminomethyl-4-nitropheno
98	28.895	28.767	28.967	10590	1663	6.37		1-[n-Dodecyl]aziridine
99	29.173	29.000	29.317	171568	16254	10.56		4-((1E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxypher
100	29.333	29.317	29.467	42253	7867	5.37	V	d-Glucitol, 4-O-nonyl-
101	29.600	29.467	29.700	73104	6808	10.74	V	Tetradecanoic acid
102	29.734	29.700	29.850	38394	6116	6.28	V	Tridecanoic acid
103	29.883	29.850	29.950	11297	2598	4.35	V	Decanohydrazide
104	29.967	29.950	30.000	1695	1210	1.40	V	Propionamide, 3-[pyrrolidin-2-one-5-yl]-N-[1-p
105	30.192	30.133	30.317	42790	11347	3.77		Heptadecane
106	30.396	30.317	30.450	25545	5516	4.63		Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
107	30.500	30.450	30.600	9266	2168	4.27	V	13-Heptadecyn-1-ol
108	30.650	30.600	30.700	3348	1267	2.64		Methoxyacetic acid, pentadecyl ester
109	30.776	30.700	30.833	19730	5427	3.64		Isopropyl Myristate
110	30.935	30.850	30.983	15506	3446	4.50		4,8,12-Tetradecatrienal, 5,9,13-trimethyl-
111	31.057	30.983	31.217	40127	4912	8.17	V	Cyclopenta[g]-2-benzopyran, 1,3,4,6,7,8-hexah
112	31.313	31.267	31.367	11347	3413	3.32		Decanedioic acid, didecyl ester
113	31.505	31.367	31.600	59454	10192	5.83	V	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpro
114	31.701	31.600	31.767	46350	6905	6.71	V	Pentadecanoic acid
115	31.876	31.767	32.067	203145	33825	6.01	V	n-Pentadecanol
116	32.151	32.067	32.217	15724	3048	5.16	V	Hexadecane, 1-iodo-
117	32.301	32.217	32.367	43084	10444	4.13		Heneicosane
118	32.398	32.367	32.450	10808	2875	3.76	V	Phenylacetic acid, 4-hexadecyl ester
119	32.529	32.450	32.583	31554	5650	5.58	V	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-, n
120	32.648	32.583	32.717	36561	7073	5.17	V	Cyclopropane, 1-methylene-2-(4,4-diethoxybut
121	32.794	32.717	32.983	47500	7024	6.76	V	Hexadecanoic acid, methyl ester
122	33.170	33.017	33.317	100985	12628	8.00		6-Octadecenoic acid, (Z)-
123	33.379	33.317	33.417	41418	9383	4.41	V	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-methylpr
124	33.467	33.417	33.500	56764	13321	4.26	V	Phthalic acid, butyl 2-pentyl ester
125	33.580	33.500	33.800	547854	74996	7.31	V	Pentadecanoic acid
126	33.909	33.800	33.983	168368	18219	9.24	V	3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde
127	34.062	33.983	34.150	161068	19211	8.38	V	Benzenepropanoic acid, 2,5-dimethoxy-
128	34.220	34.150	34.317	140147	20804	6.74	V	Ethylene brassylate
129	34.367	34.317	34.417	35939	6795	5.29	V	Nonadecyl acetate
130	34.534	34.417	34.617	111591	18113	6.16	V	Tetradecanal
131	34.650	34.617	34.783	34763	5732	6.06	V	Isopropyl Palmitate
132	35.023	34.783	35.100	39685	2982	13.31	V	Propanamide, N-cyanomethyl-3-((9H)adenin-9-
133	35.200	35.100	35.267	16217	2158	7.51	V	3,4-Nonanedione, 5-ethyl-2-methyl-, 4-oxime
134	35.339	35.267	35.400	31340	5727	5.47	V	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhe
135	35.635	35.400	35.800	695996	173297	4.02	V	n-Nonadecanol-1
136	35.937	35.800	36.033	82156	11827	6.95	V	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-
137	36.117	36.033	36.167	14554	2557	5.69	V	1-Hexanol, 6-(dimethylamino)-
138	36.400	36.167	36.467	13024	2238	5.82		Tridecanoic acid, methyl ester
139	36.500	36.467	36.533	4988	1765	2.83	V	Chromium, tetracarbonyl[(1,2,3,4-.eta.)-2,3-din
140	36.583	36.533	36.667	28478	4592	6.20	V	Dichloroacetic acid, heptadecyl ester
141	36.711	36.667	36.800	22593	4568	4.95	V	Naphthalene, 1-(phenylmethoxy)-
				11752175	1421660			

Apêndice 2

Chromatogram ARUZZA_BIOMASSA_C178_Puro_300_15_03_2016 C:\GCMSsolution\Data\Project1\Aruzza\ARUZZA_BIOMASSA_C178_Puro_300_15_03_2016.QGD

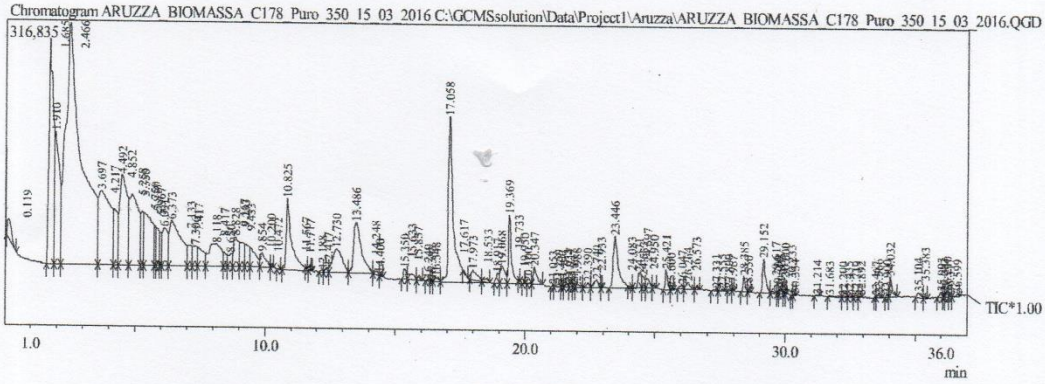


Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Height	A/H	Mark	Name
1	0.121	0.050	0.483	136762	13960	9.80		Sclareoloxide(Cis-B/C)
2	1.569	1.517	1.600	282064	84798	3.33		Nickel tetracarbonyl
3	1.739	1.600	2.050	1864590	93593	19.92	V	Nitrous Oxide
4	2.083	2.050	2.133	208021	44782	4.65	V	Butane, 2,3-dimethyl-
5	2.261	2.133	2.383	926565	77924	11.89	V	Glycolaldehyde dimer
6	2.671	2.383	3.600	3946457	74363	53.07	V	Acetic acid
7	3.617	3.600	3.667	122630	31609	3.88	V	1,14-Dibromotetradecane
8	3.700	3.667	3.750	147493	30239	4.88	V	N-(.beta.-d-Fructopyranos-1-yl)-4-aminobenzoi
9	3.800	3.750	3.850	168908	28590	5.91	V	Bicyclo[2.2.1]heptane-1,2-dicarboxylic acid, di
10	3.883	3.850	3.917	108129	27456	3.94	V	Isopropyl isothiocyanate
11	3.950	3.917	4.067	231184	26827	8.62	V	Succinic acid, 3-methylphenyl heptadecyl ester
12	4.150	4.067	4.200	187754	23754	7.90	V	Xylose
13	4.300	4.200	4.350	193346	21506	8.99	V	Diethyl .alpha.-acetamido-.alpha.-[2-cyanoethyl
14	4.700	4.350	4.933	983878	33681	29.21	V	2-Propenoic acid, methyl ester
15	4.996	4.933	5.150	397711	32923	12.08	V	2,3-Butanediol, [R-(R*,R*)]-
16	5.220	5.150	5.367	349806	30231	11.57	V	2,3-Butanediol
17	5.467	5.367	5.583	275878	22405	12.31	V	Purine, 2,6-diamino-9-[.beta.-d-ribofuranosyl]-
18	5.700	5.583	5.733	155567	16684	9.32	V	(+-)-3-(2-Carboxy-trans-propenyl)-2,2-dimethy
19	5.767	5.733	5.867	116943	15920	7.35	V	Cyclopropanecarboxylic acid, 2,2-dichloro-1-m
20	5.900	5.867	5.950	62822	13496	4.65	V	Acetaldehyde N-formyl-N-methylhydrazone
21	6.128	5.950	6.267	283230	17181	16.49	V	dl-Glyceraldehyde
22	6.463	6.267	6.650	376597	18010	20.91	V	3-Furaldehyde
23	6.683	6.650	6.800	116107	14712	7.89	V	3,5-Dimethyl-4-pyrazolesulfonic acid
24	6.833	6.800	6.883	48579	10478	4.64	V	N,N'-Dimethyl-N,N'-di[2-phenylethyl]-propane
25	6.900	6.883	6.950	31974	8925	3.58	V	5,5,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacy
26	7.067	6.950	7.117	65600	6828	9.61	V	1-Cyclohexanol, 2-(2-ethylbutyl)-
27	7.367	7.117	7.417	82970	4026	20.61	V	1-Propyne, 1-(ethenylthio)-
28	7.450	7.417	7.483	11792	3253	3.62	V	1,3-Dioxolane, 4-methyl-
29	7.533	7.483	7.567	11562	2699	4.28	V	5-[3,4-Dichlorophenyl]-N-methyl-2,4-pentadien
30	7.600	7.567	7.650	7816	2054	3.81	V	Propylcarbamate
31	7.667	7.650	7.700	1832	1091	1.68	V	Carteolol, acetate (ester)
32	8.136	7.700	8.250	272891	18060	15.11		(S)-(+)-2',3'-Dideoxyribonolactone
33	8.283	8.250	8.400	120749	15501	7.79	V	4-(t-Butoxy)benzaldehyde
34	8.417	8.400	8.533	76469	11300	6.77	V	4-Isopropylbenzenesulfonylacetonitrile
35	8.567	8.533	8.633	41675	7865	5.30	V	.pi.-Cyclopentadienyl-bis(ethylisonitril)-carbon
36	8.835	8.633	9.233	383850	25295	15.17	V	1,2-Cyclopentanedione
37	9.267	9.233	9.300	4225	1578	2.68	V	1-(.beta.-d-Arabinofuranosyl)-4-O-difluorometh
38	9.940	9.783	10.150	37253	2772	13.44		N-Methoxy-2-carbomethoxyazetidine
39	10.881	10.667	11.050	347048	25786	13.46		N-Butyl-tert-butylamine
40	11.100	11.050	11.300	219539	18753	11.71	V	4-Pentenoic acid, 3-hydroxy-, ethyl ester
41	11.317	11.300	11.450	74708	10758	6.94	V	Phosphoramidothioic acid, (1-iminoethyl)-, O,(
42	11.567	11.450	11.600	55768	6054	9.21	V	Thiositosterol disulfide
43	11.633	11.600	11.667	18979	5276	3.60	V	2-Hexenedioic acid, 2,4-dichloro-5-oxo-
44	11.717	11.667	11.800	28087	4587	6.12	V	Carbonic acid, ethyl 2,2,2-trichloroethyl ester
45	11.833	11.800	11.883	10362	2665	3.89	V	1,6-Hexanediol
46	11.917	11.883	11.950	4619	1807	2.56	V	1-Aminodecane, N-trifluroacetyl
47	12.167	11.950	12.533	26330	1038	25.37	V	Benzene, 4-(4'-ethyl[1,1'-bicyclohexyl]-4-yl)-1,
48	12.753	12.533	12.817	57337	4221	13.58	V	Oxirane, (2-methylpropyl)-
49	12.917	12.817	12.967	20812	2428	8.57	V	Hexanoic acid, 2-(hydroxyimino)-
50	13.000	12.967	13.033	3340	1307	2.56	V	Ethyl 3a-amino-2-(dimethylamino)-7-methoxy-
51	13.066	13.033	13.100	2589	1141	2.27		Pentanedioic acid, 3-thioxo-, diethyl ester
52	13.135	13.100	13.183	3386	1243	2.72	V	Hydrazinecarboxylic acid, ethyl ester
53	13.283	13.250	13.317	3813	1136	3.36		Iron, tetracarbonyl(pyridine)-, (tb-5-12)-
54	13.514	13.317	13.783	357334	18018	19.83	V	1-Butanol, 2-nitro-
55	13.931	13.783	14.167	244537	13408	18.24	V	2H-Pyran-2-one, 5,6-dihydro-
56	14.200	14.167	14.267	38130	6914	5.51	V	2-Hexenedioic acid, 2,4-dichloro-5-oxo-
57	14.433	14.267	14.483	59558	4339	13.73	V	7-Oxabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien-8-one
58	14.839	14.483	14.933	79260	4650	17.05	V	1,3-Dioxolane, 2,4,5-trimethyl-
59	14.983	14.933	15.083	12985	2281	5.69	V	3-(2-Iodobenzylideneamino)quinoline
60	15.338	15.083	15.567	113884	10452	10.90	V	Butoxyacetic acid
61	15.650	15.567	15.683	16200	2424	6.68	V	Phenol, 2,2'-sulfinylbis[4-chloro-
62	15.850	15.683	15.900	10349	809	12.79	V	s-Triazine, 2-amino-4-(chloromethyl)-6-piperid
63	16.200	16.167	16.300	7267	1301	5.59		5-Carbethoxy-2-thiouracil
64	16.335	16.300	16.383	5029	1732	2.90	V	3-Bromoacrylic acid, methyl ester
65	16.500	16.383	16.533	4798	1024	4.69	V	Pregn-5-ene-3,11,12,14,20-pentol, 11,12-diacet

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Height	A/H	Mark	Name
66	16.933	16.900	16.967	3883	1241	3.13		(3,4,trans-6-Trimethyl-3-cyclohexenyl)formald
67	17.069	16.967	18.283	2700203	186849	14.45	SV	Benzofuran, 2,3-dihydro-
68	17.945	17.817	18.017	14684	2768	5.30	T	L-Arabinose
69	18.067	18.017	18.117	9564	2146	4.46	TV	N-Methyl-2,2-bis(trifluoromethyl)aziridine
70	18.167	18.117	18.200	3484	1104	3.16	TV	1,4-Dioxane, 2,3-dichloro-
71	18.250	18.200	18.283	1338	619	2.16	TV	1,5-Naphthalenediamine, N,N'-[(4-nitrophenyl)
72	18.917	18.767	19.017	52027	4558	11.41		N,N-Dimethylformamide ethylene acetal
73	19.075	19.017	19.283	92428	9070	10.19	V	Butane, 1-propoxy-
74	19.394	19.283	19.867	465448	44271	10.51	V	Ethanone, 1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-
75	20.381	20.250	20.667	103051	9675	10.65		Phenol, 2,6-dimethoxy-
76	21.050	20.983	21.083	7054	1731	4.08		Docosanoic acid, 13-oxo-, methyl ester
77	21.232	21.083	21.350	103502	8280	12.50	V	Benzaldehyde, 3-hydroxy-
78	21.383	21.350	21.483	39818	6490	6.14	V	Trimethylene borate
79	21.583	21.483	21.717	64123	6477	9.90	V	Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy-
80	21.750	21.717	21.783	6514	2286	2.85	V	Trichothec-9-en-8-one, 12,13-epoxy-3,7,15-trih
81	21.983	21.783	22.083	20814	2184	9.53	V	Vanadium, (.eta.5-2,4-cyclopentadien-1-yl)[(1,2
82	22.238	22.083	22.317	124678	11765	10.60	V	Sucrose
83	22.350	22.317	22.400	35465	8398	4.22	V	2H-Azepin-2-one, hexahydro-3-methyl-
84	22.500	22.400	22.550	41125	4574	8.99	V	1-[3,4-Dichlorophenyl]-3-[4-[[3-[3-hydroxypip
85	22.751	22.550	22.917	67000	4951	13.53	V	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-
86	22.950	22.917	22.983	2723	931	2.92	V	s-Triazole-3-carboxaldehyde, 5-(p-chlorophenyl
87	23.378	23.233	23.667	55369	4530	12.22	S	.beta.-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-
88	23.633	23.583	23.667	1202	581	2.07	T	N-Benzyloxycarbonyl-l-alanyl-l-alanyl-l-alanyl
89	24.651	24.433	24.833	144546	8045	17.97		1,2,4-Benzenetriol
90	24.933	24.833	25.033	43982	4638	9.48	V	6-Chloro-4-phenyl-2-propylquinoline
91	25.232	25.033	25.267	23545	1852	12.71	V	2-(1-Ethoxycarbonyl-1H-pyrrol-3-ylmethylene)
92	25.317	25.267	25.350	4118	1236	3.33	V	Oxirane, 2,2'-[1,4-butanediylbis(oxymethylene)
93	25.437	25.350	25.650	160630	18056	8.90	V	4-Methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde
94	25.950	25.650	26.000	78809	5707	13.81	V	5'-Iod-uridine
95	26.033	26.000	26.133	45970	7209	6.38	V	Diethyl Phthalate
96	26.264	26.133	26.433	68467	5835	11.73	V	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
97	26.533	26.433	26.567	6473	883	7.33	V	2-Methyl isonicotinamide
98	27.317	27.283	27.483	7451	1186	6.28		Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
99	27.589	27.483	27.700	21473	2975	7.22		Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-
100	27.830	27.700	27.933	34521	3575	9.66	V	4-((1E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxypher
101	28.067	27.933	28.100	10327	869	11.88	V	3-Bromo-1,2-propanediol
102	28.389	28.300	28.633	121725	18759	6.49		Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
103	29.141	29.000	29.483	409687	51125	8.01	S	4-((1E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxypher
104	29.417	29.383	29.450	895	654	1.37	T	Cystine, methyl ester
105	29.838	29.767	30.000	23026	3663	6.29		Desaspidinol
106	30.479	30.433	30.517	3412	1253	2.72		Androst-5-en-17-one, 3-methoxy-16,16-dimeth
107	30.946	30.883	30.983	4098	1299	3.15		Biphenyl-2-carboxamide, N-(2-octyloxyethyl)-
108	31.025	30.983	31.133	9249	1533	6.03	V	dl-Homocysteine
109	31.172	31.133	31.283	11431	1715	6.67	V	2-Propenoic acid, 3-(4-hydroxy-3-methoxypher
110	31.417	31.283	31.450	6635	1035	6.41	V	2H-1,4-Benzoxazin-3(4H)-one, 4-(.beta.-D-gluc
111	31.711	31.650	31.767	5409	1692	3.20		1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpro
112	32.675	32.583	32.783	19305	2999	6.44		2-Amino-4-methylbenzophenone
113	32.967	32.783	33.333	21590	1162	18.58	V	N-(.beta.-d-Fructopyranos-1-yl)-4-aminobenzoi
114	33.368	33.333	33.417	3567	1364	2.62	V	3-Hydroxy-3-methyl-butyric acid, hydrazide
115	33.467	33.417	33.517	8797	1820	4.83	V	Dibutyl phthalate
116	33.568	33.517	33.733	28487	5555	5.13	V	Tridecanoic acid
117	33.887	33.800	33.950	70157	14528	4.83		3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde
118	34.019	33.950	34.367	295661	45779	6.46	SV	Benzenemethanol, 2,5-dimethoxy-, acetate
119	34.233	34.200	34.267	639	640	1.00	T	Dichloroacetic acid, nonyl ester
120	35.600	35.550	35.633	3486	978	3.56		Dibenzo[c,H][1,6]diazecine, 6,13-bis(2,5-dimet
121	35.668	35.633	35.767	9240	2085	4.43	V	Cyclopropanecarboxamide, 2,2-dibromo-1-metl
122	35.817	35.767	35.933	14550	1815	8.02	V	Diethyl (1-trifluoromethyl-2,2-difluoroethenyl)
123	35.976	35.933	36.283	32979	2319	14.22	V	Oxalic acid, monoamide, N-(3,4-dimethylphenyl
124	36.333	36.283	36.367	2551	984	2.59	V	Ruthenium, tricarbonyl[(3,4-.eta.)-4,5-diethyl-2
				20440112	1624222			

Apêndice 3



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Height	A/H	Mark	Name
1	0.119	0.050	0.417	208149	19422	10.72		2,4,6,8,10-Tetradecapentaenoic acid, 9a-(acetyl
2	1.685	1.583	1.883	2750501	234107	11.75		Carbon dioxide
3	1.910	1.883	2.150	1712312	137454	12.46	V	Acetic anhydride
4	2.466	2.150	3.567	10670895	251133	42.49	V	Acetic acid
5	3.697	3.567	4.167	2444987	76860	31.81	V	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-
6	4.217	4.167	4.350	613986	57441	10.69	V	Carbonic acid, bis(1-methylethyl) ester
7	4.492	4.350	4.750	1884198	93350	20.18	V	2-Propenoic acid, oxiranylmethyl ester
8	4.852	4.750	5.183	1693659	73694	22.98	V	Acetic acid, (acetyloxy)-
9	5.258	5.183	5.317	439025	55627	7.89	V	(S)-(+)-1,2-Propanediol
10	5.350	5.317	5.717	1161363	54220	21.42	V	Pentanoic acid, 2,4-dioxo-, methyl ester
11	5.750	5.717	5.783	161130	40892	3.94	V	2,2'-[1,2-Ethanediylidene]bis[N,N-dimethyl-N'-
12	5.817	5.783	5.933	334708	39371	8.50	V	2,4-Imidazolidinedione, 5-(4-bromobutyl)-
13	5.967	5.933	6.017	172139	34916	4.93	V	Methanesulfonamide, N,N-dimethyl-
14	6.091	6.017	6.250	519115	38966	13.32	V	Butanoic acid, 3-hydroxy-, methyl ester, (S)-
15	6.373	6.250	6.983	1486289	47049	31.59	V	3-Furaldehyde
16	7.133	6.983	7.183	259134	21853	11.86	V	2-Furanmethanol
17	7.306	7.183	7.383	247762	21275	11.65	V	1,3-Benzodioxole, 2-ethenylhexahydro-
18	7.417	7.383	7.683	301744	19642	15.36	V	Propylene Carbonate
19	8.118	7.683	8.383	815131	23775	34.29	V	(S)-(+)-2',3'-Dideoxyribonolactone
20	8.417	8.383	8.533	118828	14810	8.02	V	1,1-Diethylguanidine
21	8.650	8.533	8.733	152745	13665	11.18	V	Spermine
22	8.828	8.733	9.000	431945	31030	13.92	V	1,2-Cyclopentanedione
23	9.167	9.000	9.200	298604	24719	12.08	V	p-Dioxane, methylene-
24	9.233	9.200	9.417	286290	24033	11.91	V	N-Acryloylsarcosine methyl ester
25	9.433	9.417	9.783	289617	19897	14.56	V	N1-{4-[(4-Aminophenyl)sulfonyl]phenyl}-1-thi
26	9.854	9.783	10.183	208108	15548	13.38	V	Cyclobuta[1,2-d:3,4-d']bis[1,3]dioxole-2,5-dio
27	10.200	10.183	10.317	9824	3130	3.14	V	Tungsten, pentacarbonyl-fumaric acid, dimethyl
28	10.472	10.433	10.583	4979	1234	4.03		4,5-Dicarboxy-1,2,3-triazole
29	10.825	10.633	11.800	1100875	73296	15.02	S	DL-Threonine, N-glycyl-
30	11.567	11.533	11.617	838	694	1.21	T	2,3-Dioxabicyclo[2.2.2]octane
31	11.717	11.667	11.767	321	338	0.95	T	Manganese tricarbonyl 3-oxa-1-azabicyclo[3.3.
32	12.188	12.067	12.233	12368	2202	5.62		Piperidine, 1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-, ion
33	12.417	12.233	12.450	44322	4965	8.93	V	Piperazine, 1,4-dimethyl-
34	12.730	12.450	13.200	630437	24578	25.65	V	(S)-(+)-2',3'-Dideoxyribonolactone
35	13.486	13.200	14.150	1102817	52269	21.10	V	Glutaraldehyde
36	14.248	14.150	14.383	35892	3434	10.45		2,4(3H,5H)-Furandione, 3-methyl-
37	14.400	14.383	14.533	9908	2548	3.89	V	1H-Inden-1-one, 5-bromo-2,3-dihydro-
38	15.350	15.250	15.467	82357	10447	7.88		3-Butene-1,2-diol
39	15.633	15.467	15.800	90020	5597	16.08	V	1,3-Dioxolane-4-methanol
40	15.857	15.800	16.050	27119	3528	7.69	V	Isooctanol
41	16.240	16.150	16.333	14271	2338	6.10		Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
42	16.383	16.333	16.417	3578	1268	2.82	V	(3-Ethoxy-4,5-dihydro-isoxazol-5-yl)-methanol
43	16.548	16.433	16.717	44342	4614	9.61		1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
44	17.058	16.717	18.633	2410140	171519	14.05	SV	Benzofuran, 2,3-dihydro-
45	17.617	17.583	17.783	7728	1746	4.43	T	2,5-Hexanedione
46	17.973	17.850	18.317	160401	9892	16.22	T	Butanoic acid, 2-oxo-
47	18.533	18.317	18.633	46808	3429	13.65	TV	2-Naphthalenecarboxylic acid, 4,4'-methyleneb
48	18.917	18.783	18.983	83107	10071	8.25		2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 1-(2-deoxy-.alpha
49	19.068	18.983	19.283	241877	18833	12.84	V	1-Ethylpentyl acetate
50	19.369	19.283	20.000	571681	70916	8.06	SV	Ethanone, 1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-
51	19.733	19.700	19.783	943	621	1.52	T	m-Fluorothiophenol
52	19.950	19.883	19.983	2075	601	3.45	T	Methanol, (1-isopropyl-2-benzimidazolyl)(4-m
53	20.100	20.050	20.250	11195	1154	9.70		Cyclopropane, 1-(diethylaminocarbonyl)-2,2-di
54	20.347	20.250	20.667	165862	17720	9.36	V	Phenol, 2,6-dimethoxy-
55	21.053	20.983	21.100	5933	1662	3.57		iso-Valeraldehyde propyleneglycol acetal 1
56	21.259	21.100	21.367	30481	3224	9.45	V	Benzaldehyde, 3-hydroxy-
57	21.400	21.367	21.467	5433	1697	3.20	V	3-Acetamido-3-deoxy-1,2-O-isopropylidene .al
58	21.633	21.467	21.683	30655	3524	8.70	V	Vanillin
59	21.717	21.683	21.817	34163	4982	6.86	V	Quinoxaline-6-carboxylic acid, (2,4-difluoroph
60	21.867	21.817	21.917	15870	2867	5.54	V	Octanoic acid, 8,8'-diselenodi-
61	21.988	21.917	22.217	38989	4981	7.83	V	Trimethylsilyloxycyclobutane
62	22.390	22.217	22.517	46298	4803	9.64	V	Sucrose
63	22.740	22.517	22.900	91970	8204	11.21	V	3-Allyl-6-methoxyphenol
64	22.933	22.900	22.967	1363	703	1.94	V	3H-Thieno[3,2-d]pyrimidin-4-one, 3-ethyl-2-[2

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Height	A/H	Mark	Name
65	23.446	23.217	24.117	755224	54050	13.97	S	.beta.-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-
66	24.083	23.950	24.117	2579	613	4.21	T	Stannane, tributylfluoro-
67	24.371	24.117	24.483	153178	16002	9.57	V	1,2,4-Benzenetriol
68	24.533	24.483	24.617	85346	12369	6.90	V	Phenol, 3-[(trimethylsilyl)oxy]-
69	24.697	24.617	24.883	112262	10254	10.95	V	.beta.-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate
70	24.950	24.883	25.050	15649	2629	5.95	V	6-Chloro-2-methyl-4-phenyl-quinoline
71	25.421	25.317	25.583	133933	20708	6.47		4-Methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde
72	25.600	25.583	25.717	8346	2409	3.46	V	N,N-Bis(3,5-di-ert-tbutyl-4-oxybenzyl)-2,2,6,6
73	26.047	25.850	26.100	37484	3791	9.89		2-[1,2-Dihydroxyethyl]-9-[.beta.-d-ribofuranosy
74	26.264	26.100	26.500	78495	7246	10.83	V	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
75	26.573	26.500	26.700	15471	2912	5.31		1-Butene, 3-methyl-3-(1-ethoxyethoxy)
76	27.331	27.133	27.383	16080	2198	7.32		5-Phosphatricyclo[6.1.1.0(2,6)]dec-2(6)-ene, 5,
77	27.555	27.383	27.683	16084	2613	6.16	V	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-
78	27.800	27.750	27.917	8970	2095	4.28		Benzeneacetic amide, .alpha.,.alpha.-dimethyl-2-
79	27.967	27.917	28.000	3650	1008	3.62	V	Phenacetic amide, 2-methoxy-6-nitroso-.alpha.,
80	28.385	28.267	28.517	95933	16459	5.83		Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
81	28.550	28.517	28.667	8987	2129	4.22	V	1,2,4-Thiadiazole, 3,5-bis(carbamoylmethylthic
82	29.152	29.017	29.417	295653	36061	8.20		4-((1E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxypher
83	29.617	29.417	29.667	29711	2218	13.40	V	7-Hydroxy-3-(1H-imidazol-4-yl)-4H-chromen-4
84	29.700	29.667	29.750	12724	3247	3.92	V	Pentanedioic acid, 3-methyl-, bis(trimethylsilyl
85	29.835	29.750	29.900	35258	5846	6.03	V	Desaspidinol
86	29.917	29.900	29.983	9517	2902	3.28	V	Bis(4-fluorophenyl)ether
87	30.000	29.983	30.050	2003	1285	1.56	V	(+)-.alpha.-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidene
88	30.233	30.200	30.267	2144	861	2.49		Exo-ketoborneol
89	30.354	30.267	30.400	7487	1456	5.14	V	Bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diol
90	31.214	31.100	31.317	8789	1024	8.58		2-Propenoic acid, 3-(4-hydroxy-3-methoxypher
91	31.683	31.617	32.167	20221	1134	17.83		1-Phenanthrenecarboxylic acid, 1,2,3,4,4a,4b,5
92	32.200	32.167	32.383	8536	1013	8.43		7H-[1,2,4]Triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazine, 6-(
93	32.435	32.383	32.600	11610	1723	6.74	V	1,2-Epoxyundecane
94	32.719	32.617	32.800	11995	1787	6.71		Benzo-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecane
95	32.892	32.800	32.933	4418	1538	2.87	V	Cyclopropanebutanoic acid, 2-[[2-[[2-[(2-penty
96	33.467	33.417	33.500	5247	1478	3.55		Phthalic acid, monoamide, N-methyl-N-phenyl-
97	33.566	33.500	33.717	21018	3932	5.35	V	l-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate
98	33.900	33.833	33.967	17839	3024	5.90		3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde
99	34.032	33.967	34.300	146119	21176	6.90	V	Benzenemethanol, 2,5-dimethoxy-, acetate
100	35.104	34.983	35.300	49321	5260	9.38		Hexatriacontane
101	35.383	35.300	35.450	7910	1212	6.53	V	Benzothiazole, 2-methyl-
102	35.993	35.817	36.050	46969	5620	8.36		9-Octadecenamide
103	36.083	36.050	36.117	15223	4407	3.45	V	Nickel, tetrafluoroethylene-(N,N',N''-trimethyl-
104	36.210	36.117	36.283	49619	6304	7.87	V	Heptadecane, 3-methyl-
105	36.317	36.283	36.400	15653	3662	4.27	V	Cyclohexanamine, N-cyclodecylidene-
106	36.599	36.400	36.683	12938	2296	5.64	V	Oxacycloheptadec-8-en-2-one
				39275197	2304329			