



Universidade de Brasília – UnB
Campus Gama – FGA
Engenharia Energia

**Pirólise do fruto da macaúba para obtenção de carvões
aromatizados: “Carvão Gourmet”**

EMILLY CAROLINE COSTA SILVA
Orientador: Dr. FABIO CORDEIRO DE LISBOA



EMILLY CAROLINE COSTA SILVA

**Pirólise do fruto da macaúba para obtenção de carvões
aromatizados: “Carvão Gourmet”**

Monografia submetida ao curso de graduação
em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília,
como requisito parcial para obtenção do Título de
Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Dr. Fabio Lisboa.

Brasília, DF
2019

Brasília/DF, Maio de 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

EMILLY CAROLINE COSTA SILVA

Pirólise do fruto da macaúba para obtenção de carvões aromatizados: “Carvão Gourmet”

50p., 210 × 297 mm (FGA/UnB Gama, Engenharia de Energia, 2019)

Trabalho de graduação em engenharia de energia

Universidade de Brasília, Campus Gama – FGA/UnB

1. Carvão Vegetal

2. Macaúba

3. Defumação

4. Engenharia de Energia

I. FGA UnB/UnB.

II. Title (series)

Referência

SILVA, E. C. C. (2019). Pirólise do fruto da macaúba para obtenção de carvões aromatizados: “Carvão Gourmet”. Trabalho de graduação em engenharia de energia, Universidade de Brasília, Campus Gama, DF, 50p.

Agradecimentos

Agradeço à minha família pela paciência, amor e carinho que recebo diariamente, em especial meus agradecimentos para minha querida mãe Norma, que é a pessoa mais especial do universo e sempre me apoia em meus sonhos. Agradeço ao meu cachorro chorão que me dá forças todos os dias e me mostra o seu amor incondicional o tempo todo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Lisboa pelo incentivo e suporte acadêmico, durante a minha trajetória e por ser um ser humano excepcional e a Prof^a Dr^a Rosineide Miranda Leão por sempre me apoiar e dar suporte durante as minhas análises.

Agradeço aos meus queridos amigos que sempre estiveram me dando forças e mesmo de longe me apoiam, a querida amiga Laura que foi uma parceira durante boa parte dessa jornada, agradeço ao meu querido amigo Kaio Coelho que foi um amigo muito importante em toda a minha etapa de graduação e principalmente para a elaboração deste trabalho, aos amigos Itiane Thayna e João Vitor que sempre foram à força necessária pra me levantar nos momentos difíceis.

Emilly Caroline

FGA/UnB – Universidade de Brasília, Campus Gama

**Pirólise do fruto da macaúba para obtenção de carvões aromáticos:
“Carvão Gourmet”**

Emilly Caroline Costa Silva

Monografia submetida ao curso de graduação em
Engenharia de Energia da Universidade de Brasília,
como requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Energia .

APROVADA POR:

Prof. Dr. Fabio Lisboa
(Orientador)

Prof^a Dr^a Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes.
(Examinador interno)

Prof^a Dr^a Rosineide Miranda Leão. (Examinador externo)

눈 덮힌 들판을 걸어갈 때 어지러이 함부로 가지 말라 오늘 내가 가는 이 발자취가
뒷사람의 이정표가 되리라 .

-서산대사, (답설야중)-

Resumo

A macaúba é conhecida pelo seu alto nível de rendimento de óleo por hectare, e a utilização dessa matéria-prima tornou-se interessante para o desenvolvimento de combustíveis e na indústria alimentícia. Os objetivos desse trabalho consistem em identificar as substâncias que atribuem aromas à defumação, estudar a degradação térmica do fruto da macaúba e analisar os gases produzidos durante a degradação térmica através da espectometria de infravermelho acoplado ao processo de termogravimetria. As amostras de macaúba utilizadas foram trituradas para a realização das análises. As metodologias que foram aplicadas para o alcance dos objetivos são compostas pela: determinação do poder calorífico da amostra, assim como análise imediata do carvão, teor de umidade, teor de voláteis, teor de cinzas do carbono fixo, juntamente com as análises lignocelulosicas, termogravimétricas, pirólise lenta e a avaliação do carvão. Em suma, o estudo da macaúba como biomassa a ser defumada e a definição dos processos de caracterização e análises do fruto foram os aspectos definidos, desse modo este projeto visou demonstrar a utilização da macaúba para fins culinários. E como resultado obteve-se comprovação dos resultados esperados através da degustação da carne realizada com o carvão da macaúba, mostrando que o fruto influencia positivamente tanto no sabor como na textura do resultado final.

Palavras-chave: Carvão vegetal, Defumação, Pirólise lenta, Macaúba

Abstract

Macaúba is known for its high level of oil yield per hectare, and the use of this raw material has become interesting for the development of fuels and in the food industry. The objectives of this work are identify the substances that attribute aromas to smoke and study the thermal degradation of macaúba fruit and to analyze the gases produced during the thermal degradation through the infrared spectrometry coupled to the thermogravimetry process. The macaúba samples were used on the ground for the analysis. The methodologies that will be applied to reach the objectives are composed of: the calorific value of the sample, as well as immediate analysis of the coal, moisture content, volatile content, an ash content of the fixed carbon, along with the lignocellulosic, thermogravimetric, slow pyrolysis and the evaluation of coal. In short, the study of macaúba as biomass to be smoked and the definition of the processes of characterization and analysis of the fruit were the aspects defined in this first stage, so this project aims to demonstrate the use of macaúba for culinary purposes. The results obtained were confirmed by the meat tasting performed with macaúba charcoal, showing that the fruit influenced positively both the taste and the texture of the final result.

Keywords: Charcoal, Smoking, slow pyrolysis, Macaúba

Sumário

1	Introdução	14
1.1	Objetivos	14
1.1.1	Objetivo Geral	14
1.1.2	Objetivos Específicos	15
2	Referencial Teórico	16
2.1	Descrição da Macaúba	16
2.1.1	Caracterização	17
2.1.2	Emprego na Indústria	17
2.2	Caracterização Química - Análise Lignocelulósica	18
2.2.1	Lignina	18
2.2.2	Holocelulose	19
2.2.3	Alfacelulose	19
2.3	Análise de degradação Térmica (TG)	20
2.4	Pirólise	21
2.4.1	Processos (Reações da Pirólise)	21
2.4.2	Produtos	21
2.5	Defumação de alimentos	22
3	Materiais e Métodos	24
3.1	Preparação de Amostras	24
3.2	Análise do Poder Calorífico	25
3.3	Análise Imediata	25
3.3.1	Teor de Umidade	26
3.3.2	Teor de Voláteis	27
3.3.3	Teor de cinzas do carbono fixo	27
3.4	Análise lignocelulosica	28
3.4.1	Determinação da Lignina	28
3.4.2	Determinação da Holocelulose	29
3.4.3	Determinação da Alfacelulose	30
3.5	Análise termogravimétrica	31
3.6	Pirólise lenta	33
3.7	Avaliação do Carvão	35

4	Resultados	37
4.1	Caracterização da Biomassa	37
4.2	Composição Química	38
4.3	Análise da Degradação Térmica - TG- FTIR	38
4.4	Rendimento da Pirólise	41
4.5	Torrefação	41
4.6	Teste Organoléptico	42
5	Conclusão	46
	Referências Bibliográficas	47

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros de utilização da pirólise e os seus respectivos rendimentos. . .	21
4.1	Resultados médios da análise imediata, do rendimento em carbono fixo e do poder calorífico superior para Macaúba	37
4.2	Resultados médios da análise imediata, do rendimento em carbono fixo e do poder calorífico superior para diferentes materiais	37
4.3	Dados da análise lignocelulósica do endocarpo da macaúba	38
4.4	Correspondência entre o número de onda e compostos contidos no gás . .	40
4.5	Estiramento C-N de Aminas Aromáticas	41
4.6	Resultado de rendimento da pirólise	41

Lista de Figuras

2.1	Distribuição de macaúba.	16
2.2	Produtos da pirólise	22
3.1	Preparação das Amostras.	24
3.2	Equipamentos utilizados.	25
3.3	Analisador Térmico.	32
3.4	Equipamentos.	33
3.5	Reservatório de Alcatrão.	33
3.6	Retorta.	34
3.7	Procedimentos com a retorta.	34
3.8	Mini Reator.	35
3.9	Reator utilizado para torrefação	36
3.10	Churrasco realizado com as macaúbas torrefadas.	36
4.1	Gráficos de TG e DTG do endocarpo da macaúba com as regiões demarcadas.	39
4.2	Espectros de infravermelho dos gases das emissões durante a degradação térmica do endocarpo da macaúba.	40
4.3	As curvas de aquecimento.	42
4.4	Carvão Torrefado	42
4.5	Cozimento da carne realizado com diferentes procedimentos.	43
4.6	Respostas do teste realizado com a churrasqueira elétrica.	44
4.7	Respostas do teste realizado com o carvão da macaúba	44

Lista de Abreviaturas

M_R	Massa do recipiente
M_{AU}	Massa da amostra úmida
M_{RAS}	Massa do conjunto recipiente/amostra seca
M_{RAU}	Massa do conjunto recipiente/amostra úmida
AS	Massa da amostra seca
CPAC	Embrapa Cerrados
Da	Densidade aparente do carvão
DSC	Calorimetria exploratória
DTG	Termogravimetria derivada
FGA	Faculdade do Gama
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
LPF	Laboratório de Produtos Florestais
MA	Massa da amostra
MAH	Massa da Amostra de holocelulose
MC	Massa de carvão vegetal seco
MF	Massa do funil limpo e seco
MFA	Massa do funil somada à massa de alfacelulose, após a secagem em estufa
MFC	Massa do funil com cinzas, após a calcinação em mufla
MFH	Massa do funil somada à massa de helocelulose, após a secagem em estufa
MFL	Massa do funil somada à massa da lignina após a secagem da estufa
Mma	Massa da amostra seca
MV	Teor de voláteis
RG	Rendimento gravimétrico
TA	Teor de alfacelulose
TC	Teor de cinzas
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
TH	Teor de holocelulose
TLI	Teor de lignina insolúvel
TU	Teor de Umidade
Vc	Volume do carvão vegetal seco

1 Introdução

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira nativa das florestas tropicais e apresenta grande dispersão no Brasil e em alguns países vizinhos como Colômbia, Bolívia e Paraguai. Conhecida pelo seu alto nível de rendimento de óleo por hectare, a utilização da matéria prima macaúba tornou-se uma alternativa importante para a produção de biodiesel e de cultivo para as populações rurais que dependem de produtos florestais para subsistência. Atualmente a macaúba vem sendo utilizada não apenas produção de biodiesel como também na produção de óleos comestíveis, e consumo humano no combate à desnutrição (Lorenzi and Negrelle, 2006).

Dentre as várias possibilidades de utilização da macaúba existe o processo de pirólise para a formação de carvão vegetal. A pirólise lenta e a sua utilização está relacionado à formação desse tipo de carvão (Balat et al., 2009). Dentre os processos mais antigos de pirólise destacam-se a torrefação e a carbonização e são caracterizados por baixas taxas de aquecimento (Wild et al., 2011).

Uma forma de aplicação do carvão é a produção de carvões gourmet. Esse tipo de carvão é empregado dentro da culinária para a formação de um produto utilizado para confecção de pratos dentro da culinária que utilizam a cocção e defumação em conjunto. Para essa utilização é necessário identificar as substâncias presentes na macaúba para defumação (FROEHLICH and MOURA, 2017).

O objetivo deste trabalho consiste em produzir carvões a partir do fruto inteiro da macaúba conservando as substâncias que conferem aromas e promovem a defumação de alimentos. Com base neste objetivo foi necessário identificar as substâncias que atribuem aromas à defumação e estudar a degradação térmica do fruto da macaúba. Tendo em vista as diversas possibilidades de utilização da macaúba e com o propósito de obter carvões aromáticos a partir do processo de torrefação, buscou-se novas possibilidades para essa biomassa, dessa forma foi considerada a pirólise do fruto da macaúba para tal finalidade.

Tendo como base esse contexto o presente trabalho se propôs a fazer a análise de viabilidade de produção desse carvão com uma biomassa não utilizada anteriormente para este fim. Foram realizadas as análises do poder calorífico, análise imediata, lignocelulósica, termogravimétrica, pirólise lenta e por fim a avaliação do carvão após todo o processo

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho consiste em produzir carvões a partir do fruto inteiro da macaúba conservando as substâncias que conferem aromas e promovem a defumação de alimentos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Preparar as amostras da biomassa.
- Realizar a Pirólise e análise imediata do fruto da macaúba.
- Determinar o poder calorífico do fruto.
- Identificar as substâncias que atribuem aromas à defumação.
- Estudar a degradação térmica do fruto da macaúba.
- Analisar os gases produzidos durante a degradação térmica através da espectrometria de infravermelho acoplado ao processo de termogravimetria (TG/FTIR).
- Defumar alimentos por intermédio de um teste organoléptico.

2 Referencial Teórico

2.1 Descrição da Macaúba

A palmeira bocaiúva (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart.), ou seja, a macaúba é uma espécie nativa das florestas tropicais, suas características principais são: a presença de espinhos escuros, longos e pontiagudos na região dos nós (Lorenzi and Negrelle, 2006). A macaúba é uma planta que prefere áreas abertas, com altos níveis de incidência solar, consequentemente sendo comum em áreas típicas de Cerrado. É muito tolerante a seca, geadas e solos ácidos (Ramírez Hernández et al., 2013). A Macaúba não tem necessidade de uma grande quantidade de água durante o seu plantio e crescimento e também apresenta grande volume, em toneladas de biomassa, fazendo com que seja interessante a exploração de novas formas de seu aproveitamento. O processamento da macaúba resulta na produção de óleo vegetal, que é consumido pela indústrias energética, alimentícia e cosmética (Lima Ferreira, 2014).

No Brasil, a macaúba estende-se desde os estados de São Paulo e Rio de Janeiro, passando por Minas Gerais, região Centro-Oeste, Nordeste, sul do Pará até o Paraná. A distribuição geográfica no Brasil (figura 2.1), feita por Aquino, foi obtida por análise de banco de dados e 376 levantamentos fitossociológicos na paisagem Cerrado, analisando a espécie em 53 localidades (Gois Aquino et al., 2008).

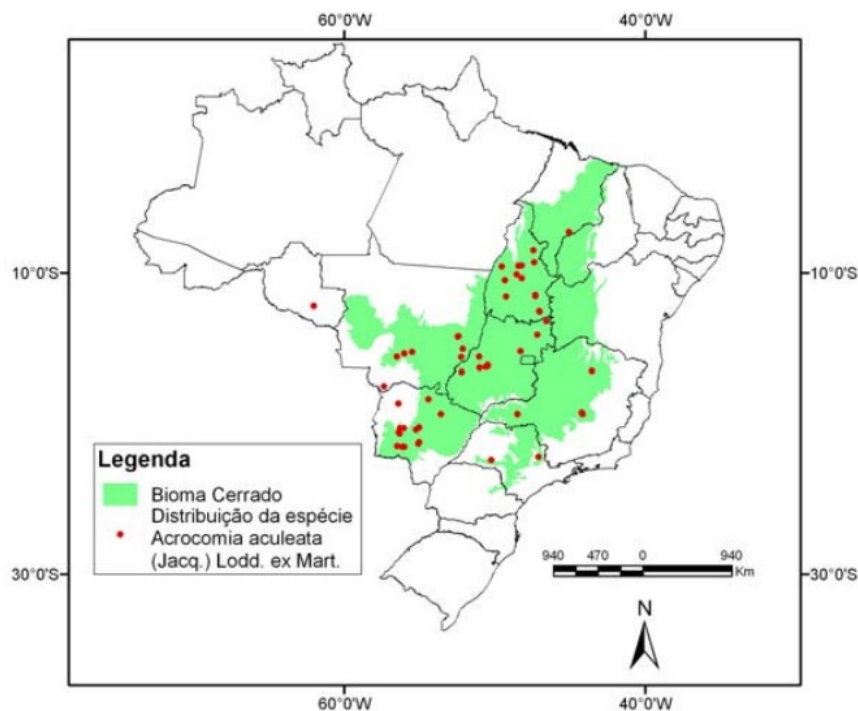


Figura 2.1. Distribuição de macaúba. (RATTER et al., 2003).

2.1.1 Caracterização

A análise imediata do carvão vegetal é frequentemente utilizada com o objetivo de oferecer a qualidade dessa biomassa para fins energéticos, tendo como alvo principal determinar os teores de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo (Lisboa, 2016). Esta análise é normatizada pela Norma NBR 8112/1986.

A determinação do teor de umidade é um procedimento essencial para o processo de caracterização da biomassa, pois os valores de umidade são considerados seguros e adequados. Os métodos utilizados para a determinação da umidade em um produto são separados em dois, que são: indiretos e diretos (VALENTINI et al., 1998).

Nos métodos indiretos, o teor de umidade é estimado em função das propriedades elétricas do produto em uma determinada condição. Os principais métodos utilizados são o da resistência elétrica e o da capacitância (SILVA and CARVALHO, 1980). Nos métodos diretos, inicialmente acontece o processo de retirada da água do produto, o método mais frequentemente utilizado é o aquecimento, o teor de umidade é calculado pela diferença de peso das amostras no início e ao final do processo, e então a diferença observada corresponde a quantidade de água retirada (Puzzi, 1986).

As cinzas, em amostras vegetais, são caracterizadas por representarem os minerais que estão presentes, contudo também pode conter resíduos de produtos utilizados durante o processo de preparo da amostra. A análise de teor de cinzas pode ser realizada pela ignição do material orgânico, o que proporciona a formação de gases e a consequente eliminação dos mesmos (Rao and Xiang, 2009).

Já o carbono fixo, é o combustível restante da liberação do material volátil e ele é formado principalmente de carbono, porém também possui alguns outros elementos voláteis que não são liberados. É possível observar que em termos de aplicação, os carvões que possuem percentuais de carbono fixo muito elevados promovem maior produtividade por unidade de massa, contudo índices de carbono fixo muito elevados causam degradação térmica, o que causa a redução da resistência mecânica do material combustível (Lisboa, 2016).

2.1.2 Emprego na Indústria

A macaúba que atualmente já é fonte de matéria-prima para alimentos, fármacos, cosméticos e até mesmo biocombustíveis está ganhando espaço em plantações e tem mostrado um potencial enorme para o desenvolvimento do agronegócio, principalmente em Minas Gerais, que é um estado que vem se destacando pelo investimento que seus produtores fazem na versatilidade dessa biomassa.

O produto principal extraído da macaúba é o óleo que substitui o azeite de dendê, usado em cerca de 60% dos produtos vendidos nos supermercados. Além disto essa biomassa se destaca na questão ambiental pois as plantações conseguem conviver com o

gado e ajudam na conservação do solo.

Em João Pinheiro, que fica localizada na região nordeste de Minas Gerais, a empresa Soleá, já havia plantado 520 hectares em 2017 pretende continuar expandindo com o objetivo de alcançar 5 mil hectares de macaúba até 2020, e para mais solidez ao projeto comprou a Acrotech em 2012 para aumentar o acesso à tecnologia e desenvolver conhecimento agrícola.

As grandes companhias descobriram que a macaúba é uma solução em termos de fornecimento de óleos de palma, que eram em sua maioria importados da Malásia. O mercado está interessado na macaúba pela qualidade dos seus óleos e farelos e pela versatilidade dos seus produtos que acabam estimulando outras cadeias regionais e transformado em um ganho exponencial (Agrário, 2012; Cipriani, 2017).

2.2 Caracterização Química - Análise Lignocelulósica

Os materiais lignocelulósicos estão disponíveis em grandes quantidades em várias matérias-primas e são renováveis. Os custos para a obtenção desses materiais são relativamente baixos e podem ser obtidos de uma variedade enorme de recursos, como resíduos agroflorestais e resíduos urbanos (Taherzadeh and Karimi, 2007). A partir de materiais lignocelulósicos é possível extrair adesivos e produzir, por exemplo, compostos aromáticos leves e combustíveis sólidos de enxofre e outras coisas. (Kamm and Kamm, 2004).

2.2.1 Lignina

De acordo com Li a substância aromática mais abundante na biosfera é a lignina, e também um dos maiores constituintes dos vegetais (Li et al., 2009). A lignina que também é conhecida como um lanhina, é um polímero tridimensional amorfo observado nas plantas terrestres, com associação à celulose na parede celular, sendo formado o complexo lignocelulósico. Tem como finalidade conferir a resistência, a rigidez como também a impermeabilidade a ataques microbiológicos aos tecidos vegetais (Yaman, 2004).

Conhecer os teores de lignina presente em qualquer amostra vegetal é importante para a determinação da sua digestibilidade como a forragem, para a facilidade de extração de celulose a partir da matéria vegetal e também para a avaliação do uso da biomassa para fins de produção como gasolina, metal, e também outros produtos (Barnes et al., 2007).

Mesmo após um pouco mais de 50 anos de estudos, ainda não existe um método para a determinação de lignina que esteja livre de ambiguidades e seja definitivo. Existem alguns métodos de determinação que são considerados não invasivos, entre eles estão NIR e RMN.

Também existem os métodos indiretos, em um deles o agente oxidante, como cloro ou

o permanganato tem a capacidade de destruir a lignina e através da diferença de massa inicial pode ser determinado o teor da lignina da amostra, o outro método indireto é a solubilização de lignina e medição da concentração em espectrômetro.

Por fim o método de lignina de Klason é um método direto, onde é empregada uma solução diluída de ácido sulfúrico que tem a habilidade de dissolver todos os carboidratos, ficando apenas a lignina insolúvel, que deverá ser filtrada e verificada a sua massa através de uma balança analítica (Hatfield and Fukushima, 2005).

O método mais adequado para os diferentes tipos de lignina, deve ser determinado de acordo com cada tipo de material.

2.2.2 Holocelulose

Geralmente o termo holocelulose se refere aos carboidratos presentes em uma célula vegetal (Taherzadeh and Karimi, 2007). A holocelulose é o resultado da combinação da celulose com a hemicelulose. Os polímeros de hemicelulose e celulose compõe a maior porção de carboidratos da madeira, com uma menor quantidade de outros açúcares (Santos, 2010).

Sabendo os valores de holocelulose e também de alfacelulose, é possível determinar o teor de hemicelulose através do cálculo da diferença (Taherzadeh and Karimi, 2007). A hemicelulose tem como sua principal característica química, a possibilidade de separação da celulose por meio de extração alcalina de material deslignificado (Barnes et al., 2007).

Para a determinação da holocelulose a principal técnica realizada, é a oxidação da lignina em um meio ácido, principalmente a oxidação por cloro, resultante da reação entre clorito de sódio e ácido acético a quente. As variações para a técnica descrita anteriormente, podem envolver diferenças de massas da amostra vegetal inicial, concentrações de clorito de sódio e de ácido acético como também os tempos de reação (Herbst, 1952). Para este trabalho será apresentado um método que se aplica melhor para a macaúba.

2.2.3 Alfacelulose

A celulose é o composto orgânico mais abundante assim como também é o material bio-renovável mais farto. A alfacelulose é a celulose não degradada de acordo com a definição da norma TTPPI T 203 cm- 99 (Morais et al., 2011). As celulosas degradadas são: gamacelulose, betacelulose e principalmente a hemicelulose. A principal diferença entre a celulose que se degrada e a que não se degrada está relacionado ao tamanho da molécula e ao número de resíduos presentes de glicose que é maior na alfacelulose do que na betacelulose (Ziaie-Shirkolaei et al., 2007).

O método mais utilizado para a determinação do teor de alfacelulose continua sendo a determinação da fração de holocelulose que não se dissolve na solução de hidróxido de sódio, considerando apenas a diferença entre os valores de holocelulose e de alfacelulose.

2.3 Análise de degradação Térmica (TG)

De acordo com (Ferreira et al., 2012), a análise térmica é um grupo de técnicas que são capazes de medir as propriedades físicas ou químicas de uma determinada substância em função da temperatura ou em função do tempo, enquanto a temperatura da amostra é submetida a uma programação controlada. Este trabalho tem como foco algumas das técnicas termoanalíticas mais utilizadas que são conhecidas como a análise termogravimétrica (TGA), a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a termogrametria derivada termogravimétrica (DTG).

A análise termogravimétrica (TGA) é um caso particular das análises termoanalíticas, a TGA registra a perda de massa das substâncias de acordo com a temperatura, ou seja, ela acompanha a variação da massa da amostra em função da temperatura ou do tempo. A termogravimetria apresenta informações relacionadas a estabilidade térmica da substância e ao número de estágios de degradação da substância durante o processo.

A termogravimetria derivada é uma técnica que proporciona a primeira derivada da curva do TG, em função do tempo ou da temperatura. Nesta técnica, as perdas de massas percebidas são trocadas por picos. Um aspecto interessante é que as curvas de DTG e as curvas de TG não apresentam informações diferentes, a curva de DTG é apenas visualmente mais acessível (Fernandes, 2005).

Os gases originados da degradação térmica da substância são liberados durante a análise termogravimétrica (TGA). Uma forma de definir quais gases são liberados ao longo deste processo é a realização de uma espectrofotometria dos gases. As análises espectrofotométricas são uma fonte confiável para identificação de elementos estruturais da molécula, possibilitando ter uma noção sobre a estrutura.

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) compreende a região do espectro entre 4000 e 400 cm^{-1} . A técnica de espectrofotometria acopla o equipamento TGA ao FTIR através de uma linha aquecida acoplada na saída do analisador térmico, onde os gases liberados pelo TGA são enviados para uma interface localizada entre um analisador e o espectrofotômetro para que sejam apanhados os espectros (Oliveira, 2014).

Os espectros são obtidos durante a análise térmica, e são definidos intervalos de tempo, sendo importante ressaltar que para que se obtenha resultados proveitosos é fundamental que as duas análises sejam iniciadas ao mesmo tempo, já que são realizadas por diferentes equipamentos (Oliveira, 2014). Os resultados atingidos são analisados em conjunto, para cada etapa de degradação verificado pela TGA é observado o espectro equivalente da análise FTIR, podendo então ser definido o produto liberado durante o estágio de degradação (Yang et al., 2007).

2.4 Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica ou termocatalítica da matéria orgânica que acontece quando não há oxigênio, ou quando o oxigênio é muito menor que o utilizado para a combustão completa (Demirbas et al., 2011). O objetivo principal da pirólise é a obtenção de produtos que tenham densidade energética maior que a biomassa (Kimura et al., 2009).

2.4.1 Processos (Reações da Pirólise)

Gás, líquido e sólido são as formações que a pirólise da biomassa pode gerar. O gás tem como sua composição o monóxido de carbono, o dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves, já os líquidos são caracterizados por sua cor escura e são chamados de bio-óleo, o produto do sólido é o carvão vegetal que é o objeto de interesse deste trabalho (Almeida, 2008).

Baixas temperaturas e tempos longos de residência de vapor no processo de pirólise são as condições que favorecem a produção de carvão vegetal. Porém as condições contrárias, ou seja, altas temperaturas e tempos menores de residência favorecem a formação de gás pela conversão de biomassa, já para a formação de líquido as condições necessitam ser um pouco mais equilibradas, ela ocorre quando temperaturas moderadas e tempos de residência mais curtos são utilizados no processo de pirólise (Bridgwater, 2012).

A Tabela 2.1 mostra os parâmetros utilizados na pirólise e os rendimentos obtidos de cada formação de produto.

Tabela 2.1. Parâmetros de utilização da pirólise e os seus respectivos rendimentos.

Tipo de Pirólise	Condições	Líquido	Sólido	Gás
Rápida	500°C, curto tempo de residência(1s)	75%	12% carvão	13%
Carbonização(lenta)	~400°C, longo tempo de resid.(horas/dias)	30%	35% carvão	35%
Gaseificação	~ 700~900°C	5%	10% carvão	85%

Fonte:(Ferreira et al., 2012)

O carvão vegetal que é o alvo deste trabalho, é uma fonte secundária de energia formada à partir da pirólise do sólido. (Antal and Grønli, 2003).

2.4.2 Produtos

A pirólise é um processo de oxido-redução, onde parte da biomassa é transformada em carbono e a outra parte é oxidada e hidrolisada originando fenóis, carboidratos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, combinando entre si para formar esteres e produtos

poliméricos (MESA PÉREZ, 2004). A figura 2.2 mostra os produtos gerados a partir da pirólise.

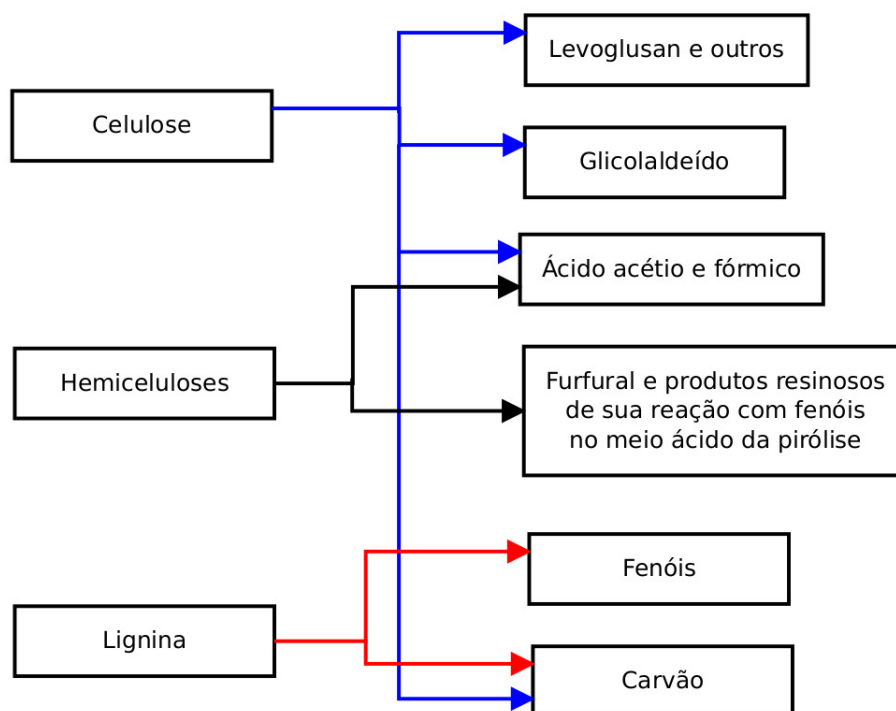


Figura 2.2. Produtos da pirólise (*Olivares Gomez et al., 2002*).

O principal produto sólido da pirólise é o carvão, e depois as cinzas que é um material inorgânico e são produzidas em quantidades menores que o carvão. Uma das principais questões para a avaliação de um produto sólido são os parâmetros como carbono fixo, teor de voláteis, poder calorífico (Georges, 2011). Esses parâmetros serão todos avaliados neste trabalho.

2.5 Defumação de alimentos

O processo de defumação consiste na conservação de alimentos que tem como objetivo principal aumentar a vida útil dos alimentos (Ribeiro Costa et al., 2008). Esse processo baseia-se na exposição do alimento à fumaça originária da queima incompleta da biomassa utilizada podendo ser madeira, serragem, carvão, etc. É um processo muito utilizado em carnes bovinas, pescados e embutidos.

A fumaça proveniente da queima da madeira contém alguns compostos químicos que se formaram durante o processo, alguns deles são: aldeídos, fenóis e ácidos alifáticos. Já a fumaça resultante do carvão da macaúba se torrefado em uma temperatura de cerca de 280 graus fornece um composto químico chamado de aminas aromáticas e elas são

interessantes pois essa fumaça fornece ao alimento um sabor e aroma característico de produto defumado.

Algumas das vantagens do processo de defumação são: a camada superficial do produto impregna nos componentes da fumaça durante o processo, e isso faz com que torne mais difícil a entrada de novos contaminantes, gerando uma certa proteção contra os microrganismo. E também a combinação da fumaça com o calor elevado, reduzem consideravelmente a população bacteriana da superfície, outra vantagem interessante é que o sal presente e a desidratação resultante da defumação ajudam na conservação do alimento (Educacao).

O produto final do defumado oferece uniformidade de sabor e cor, deposição de substâncias antioxidantes e antimicrobianas e concentração baixa de compostos indesejáveis um exemplo pode ser os hidrocarbonetos poliaromáticos (3,4-benzo(a)pireno), podendo ser de uso doméstico e/ou indústria (Gonçalves and Prentice-Hernández, 1998). Entretanto são necessárias investigações em relação à adequação do processo como também a matéria-prima e a qualidade do produto final (Szenttamásy et al., 1993).

3 Materiais e Métodos

A biomassa escolhida como material para a produção de carvão vegetal foi a macaúba e as amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas na Embrapa Cerrados (CPAC), estabelecidas a 15°35'57" de latitude sul, 47°42'38' de latitude oeste. A preparação e os tratamentos utilizados serão explicados a seguir.

3.1 Preparação de Amostras

Para a análise do poder calorífico e para análise imediata, as amostras foram trituradas por completo com uma marreta, um triturador moinho de martelo e outro de facas localizado no Laboratório de Produtos Florestais (LPF). Já para a análise lignocelulósica e termogravimétrica como também para a pirólise lenta, foi um triturador que está localizado no laboratório da Faculdade do Gama (FGA). Os preparos das amostras foram feitos de acordo com a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 14660 (NBR, 2004).

As figuras a seguir mostram o processo de separação das partes da amostra figura 3.1(a), figura 3.1(b), figura 3.1(c).



(a) Casca quebrada.



(b) Polpa quebrada.



(c) Fruto quebrado.

Figura 3.1. Preparação das Amostras. Fonte: Do autor, 2015.

A etapa seguinte para a caracterização da amostra foi a secagem da biomassa, esta etapa é importante para que seja conhecido o teor de umidade do fruto. As macaúbas foram pesadas em uma balança analítica e posicionadas em um recipiente metálico em temperatura ambiente, logo em seguida colocadas em uma estufa por 24h. Após a retirada da estufa a amostra foi colocada imediatamente em um dessecador que permaneceu por pelo menos 30 minutos e posteriormente pesada novamente.

3.2 Análise do Poder Calorífico

A principal característica de qualquer combustível é gerar calor. Esta propriedade é chamada de Poder Calorífico e é definida como sendo a quantidade máxima de calor desprendida pela combustão estequiométrica do combustível. O P.C.S. é dado pela soma da energia liberada na forma de calor e a energia gasta na vaporização da água que se forma numa reação de oxidação.



(a) Equipamento para medição do poder calorífico.



(b) Acido benzóico Peletizado.



(c) Macaúba não peletizada.

Figura 3.2. Equipamentos utilizados. Fonte: Do autor, 2015.

Este trabalho foi realizado seguindo alguns passos que serão apresentados a seguir: primeiro, para efeito de calibração da máquina, foi feito um pré-teste com ácido benzóico já pré estabelecido pelas normas utilizadas no LPF, figura 3.2(a). Posteriormente, houve a tentativa de peletizar a biomassa, porém não obtêve-se êxito devido o fruto possuir alto teor de óleo. Entretanto mesmo com essa impossibilidade, foi possível obter o PCS da amostra, figura 3.2(b).

3.3 Análise Imediata

No procedimento de análise imediata as amostras foram colocadas na estufa por 24 horas a 70°C com o objetivo de facilitar a quebra do coco e então serem marretadas.

Com a finalidade de se obter o máximo de biomassa triturada, as amostras ficaram na estufa por 72 horas a 70°C para que toda a umidade fosse retirada e o mesocarpo não grudasse no triturador. Por ser muito rígido, o processo de trituração teve de passar por duas etapas, inicialmente a biomassa foi colocada em moinho de martelo para facilitar a trituração que ocorreu a seguir em um moinho de facas.

A biomassa, por ser muito oleosa, impossibilitou que a classificação fosse feita de acordo com a NBR 8112 de Análise Imediata de Carvão, que utiliza peneiras de 60 e 100 mesh. Portanto, foram utilizadas peneiras de 45 mesh e de 20 mesh. A classificação ficou com fundo de 20 mesh (abertura de 0,85 mm).

3.3.1 Teor de Umidade

A umidade é uma etapa importante pois representa o teor de água presente na amostra, e essa quantidade de água na biomassa pode influenciar de forma negativa ou positiva no potencial energético da amostra, isso significa que parte da energia contida é utilizada para vaporizar a água da macaúba no processo de secagem, ou seja, quanto menor a porcentagem de teor de água, melhor será o poder calorífico e a sua combustão.

Para a determinação do teor de umidade, foram utilizados 3 cadinhos, que inicialmente foram pesados em uma balança analítica e passaram pelo processo de secagem em uma estufa a 1000°C. Após a secagem os cadinhos foram colados em um dessecador por pelo menos 30 minutos. Colocou-se $\pm 2,00$ g de macaúba em cada cadinho individualmente e pesou-se em seguida. A seguir os cadinhos foram colocados de volta na estufa agora com as amostras pesadas anteriormente por pelo menos 3 horas a $105 \pm 2^\circ$, e o processo de permanência no dessecador foi repetido.

Após a conclusão do processo anterior, a quantidade do teor de umidade em porcentagem foi calculada matematicamente de acordo com a equação 3.1:

$$\frac{(M_{RAU} - M_{RAS}) \times 100\%}{M_{AU}} = TU\% \quad (3.1)$$

Onde,

- M_R - Massa do recipiente;
- M_{AU} - Massa da amostra úmida;
- M_{RAU} - Massa do conjunto recipiente/amostra úmida;
- M_{RAS} - Massa do conjunto recipiente/amostra seca;
- AS - Massa da amostra seca.

3.3.2 Teor de Voláteis

Para a preparação da análise de teor de voláteis, inicialmente os cadinhos e a amostra na placa de petri foram retirados da estufa e colocados imediatamente no dessecador para resfriamento, afim de que não pegassem umidade. Os cadinhos foram tarados a seguir em uma balança de alta precisão e os dados foram anotados em uma tabela específica para análise de teor de voláteis. Como o erro máximo não pode ultrapassar 2% entre as análises, adicionou-se cuidadosamente 1g de carvão. Após a pesagem, os cadinhos foram tampados para que não entrasse oxigênio e não ocorra a carbonização da amostra, pois a mufla estava a 900°C.

O intuito de colocá-los na mufla é fazer com que ocorra a evaporação dos voláteis e se obtenha apenas o carbono fixo, que indica a qualidade do carvão, ou seja, quanto maior o teor de carvão, maior será o tempo de queima e liberação de energia. Os cadinhos foram colocados primeiramente na tampa da mufla e depois no interior.

O objetivo é fazer com que o ensaio seja gradativo, pois se todos fossem colocados no interior da mufla diretamente, a vaporização poderia ocorrer mais rapidamente. Depois de colocado o primeiro cadinho, foram cronometrados três minutos. Ao término, estes foram imediatamente colocados no interior e cronometrados por mais 7 minutos. O teor de voláteis é obtido pela equação 3.2:

$$\frac{(M_{\text{cadinho+amostra}} - M_{\text{final}})}{M_{\text{amostra}}} = M_V \quad (3.2)$$

3.3.3 Teor de cinzas do carbono fixo

Para a análise de teor de cinzas pesou-se 1g de carvão sem umidade e com granulometria inferior a 0,210 mm já nos três cadinhos, e estes foram levados para a mufla previamente aquecida a 700 -710°C. As amostras ficaram na mufla até que o carvão fosse completamente queimado. Em seguida, os cadinhos foram retirados do forno e levados a um dessecador para que resfriassem e, ao final, serem pesados.

Com os dados obtidos, e utilizando a equação 3.3, é possível calcular o carbono fixo:

$$CF = 100 - (TC + MV) \quad (3.3)$$

Onde,

- TC - Teor de cinzas;
- MV - Teor de voláteis.

3.4 Análise lignocelulosica

3.4.1 Determinação da Lignina

A determinação da lignina foi feita a partir da norma TAPPI T 222 om-22(2002)c (Moraes et al., 2011), com modificações de acordo com o material disponibilizado pela Embrapa. Inicialmente utilizou-se aproximadamente 1 g da amostra que foi triturada anteriormente, sem umidade e sem extrativos, e foram adicionados 17 mL de ácido sulfúrico 72%(m/m) em um almofariz com capacidade para pelo menos 300 mL e antes de utiliza-lo ele foi resfriado em uma geladeira na faixa de 10°C a 15°C. Para que não houvesse mais partículas visíveis que não foram solubilizadas anteriormente, foi colocado a amostra por cerca de 15 minutos de agitação intensa com um pistilo.

Para realização da etapa seguinte foi necessário a espera de 24 horas. Durante o tempo de espera foi lavado um funil de vidro sinterizado que possui uma capacidade de 50 mL, e colocado por pelo menos duas horas em uma estufa a uma faixa $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Em seguida, o funil foi removido com as pinças presentes no laboratório e guardado no dessecador para que se pudesse utilizá-lo no dia seguinte.

Após 24 horas de espera, foram adicionados 306 mL de água destilada no almofariz com objetivo de diluir o ácido sulfúrico à 4% e então foi transferido para um balão com capacidade de 1.000 mL. O balão foi levado para uma manta aquecedora, conectado a um condensador, e a biomassa mantida sob aquecimento e refluxo por 4 horas. Após a finalização das 4 horas de refluxo, o aquecedor foi desligado, porém só foi possível manuseá-lo depois que o mesmo atingiu a temperatura ambiente.

Enquanto ocorria refluxo os materiais que foram utilizados na filtração foram organizados, o funil de vidro foi pesado e então utilizando um conector que foi colocado sobre um kitassato de 1 mL. Para finalizar foi conectado uma bomba de vácuo ao kitassato para iniciar a filtração. O passo realizado a seguir foi a transferência do conteúdo presente no balão, para que não ocorresse precipitado no interior do funil e então foi ligado a bomba de vácuo, para agilizar o processo.

Após a finalização da transferência de conteúdo do balão, o precipitado recolhido no funil foi enxaguado até que o filtrado obtivesse o pH similar ao da água utilizada, o pH foi medido com um papel indicador de pH.

O funil foi levado novamente à estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ e secado por 3 horas até que ele adquirisse um peso constante. Após a secagem foi colocado no dessecador o funil junto com a lignina por 30 minutos e por fim pesado em uma balança analítica.

Depois das análises realizadas, os cálculos foram feitos de acordo com as seguintes equações:

$$\frac{MFC - MF}{MA} \times 100\% = TC\% \quad (3.4)$$

$$\left(\frac{MFL - MF}{MA} \times 100\% \right) - TC\% = TLI\% \quad (3.5)$$

Porém, as equações 3.4 e 3.5 se referem a massa da amostra sem extrativos, por isso é necessário realizar mais um cálculo, com o objetivo de corrigir o resultado final.

$$\frac{TC\% \times [100 - (TE\% + TU\%)]}{100} = TC\%\text{corrigido} \quad (3.6)$$

$$\frac{TLI\% \times [100 - (TE\% + TU\%)]}{100} = TLI\%\text{corrigido} \quad (3.7)$$

Onde:

- *MF* - Massa do funil limpo e seco;
- *MA* - Massa da Amostra
- *MFL* - Massa do Funil somada a massa da lignina após a secagem da estufa;
- *MFC* - Massa do funil com cinzas, após a calcinação em mufla;
- *TC%* - Teor de cinzas.
- *TLI%* - Teor de lignina insolúvel.

3.4.2 Determinação da Holocelulose

Para o processo de determinação da holocelulose inicialmente foram lavados os funis de vidro sinterizado, depois da lavagem o funil foi colocado para secar por duas horas a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ e então o funil foi removido com pinças presentes no laboratório e guardado em um dessecador até o momento em que foi utilizado.

Em um erlenmeyer de 500 ml, foram adicionados 3 g da macaúba, sem a presença de umidade ou extrativo, e com o conteúdo da holocelulose a ser determinado. Na sequência foram adicionados 120 mL de água destilada presente no laboratório. Em uma capela de exaustão foi preparado glicerina, que foi mantida a temperatura constante de $70 \pm 2^\circ\text{C}$. Foi acrescentado no erlenmeyer 2,5g de clorito de sódio(NaClO_2), com pureza de aproximadamente 80%, e 1 mL de ácido acético glacial, com pureza $\geq 99,85\%$. Também foi acrescentado uma barra magnética para assegurar a agitação constante durante a reação.

O conjunto erlenmeyer-reagentes foi tampado com um erlenmeyer de 25 mL, mergulhado no banho, aquecido por uma hora, e mantido sobre um agitador magnético ligado. Depois desse tempo foi novamente adicionado 2,5g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético a temperatura constante $70 \pm 2^\circ\text{C}$ por mais uma hora. Ao fim desse tempo adicionou-se novamente, 2,5g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético, e o banho continuou por mais 3 horas. Durante o aquecimento ocorre um aumento da presença do

cloro, o que fica evidente devido a formação de um gás amarelo-esverdeado dentro do erlenmeyer.

Ao final das 5 horas de aquecimento e degradação oxidativa da lignina, um banho de gelo que cobria todo o conteúdo do erlenmeyer foi realizado por 30 minutos.

Enquanto o banho de gelo ocorria foi preparado a aparelhagem de filtração, na capela de exaustão. A massa do funil foi pesada e o funil colocado sobre um kitassato de 1 mL, foi usado um conector, com um espaço interno vazado para colocar o funil. E para finalizar, foi conectado uma bomba de vácuo ao kitassato para auxiliar no início da filtração.

Com uma agitação constante o conteúdo presente no balão foi transferido para o funil para que fosse evitada a perda do precipitado no interior do funil. E então a bomba a vácuo foi acionada para agilizar o processo. O erlenmeyer então foi lavado com água destilada e seu conteúdo foi transferido para funil, para que não ocorressem perdas de holocelulose durante o processo como também para lavar o material recolhido. O precipitado do funil foi enxaguado até que o filtrado tivesse um pH próximo ao da água utilizada. O pH foi verificado através de um papel indicador e então foi realizada uma lavagem com acetona, e mais uma vez enxaguado com muita água destilada.

Ao final de todo o processo o funil foi levado para uma estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ e secado até que adquirisse um peso constante. O funil foi secado por 18 horas e após o procedimento de secagem, foi colocado no dessecador o conjunto funil-holocelulose por 30 minutos e então pesado em uma balança analítica. O procedimento foi realizado em duplicata.

Depois das análises realizadas os cálculos foram feitos de acordo com as seguintes equações:

$$\frac{MFH - MF}{MA} \times 100\% = TH\% \quad (3.8)$$

Porém, as equações 3.9 se refere a massa da amostra sem extrativos, por isso é necessário realizar mais um cálculo, com o objetivo de corrigir o resultado final.

$$\frac{TH\% \times [100 - (TE\% + TU\%)]}{100} = TH\%\text{corrigido} \quad (3.9)$$

- *MFL*- Massa do Funil somada a massa da lignina após a secagem da estufa;
- *MFH* - Massa do funil somada a massa de holocelulose, após a secagem em estufa;
- *TH%* - Teor de holocelulose.

3.4.3 Determinação da Alfacelulose

Para a realização do procedimento de determinação da alfacelulose, inicialmente o funil de vidro sinterizado foi lavado e colocado na estufa a $150 \pm 2^\circ$ por duas horas, e então foi colocado no dessecador por 30 minutos e pesado em uma balança analítica.

O funil foi colocado sobre um kitassato de 1 mL, usando um conector para conectar a bomba de vácuo ao kitassato.

Foi pesado cerca de 1 mg da holocelulose seca obtida no processo anterior, e colocada em um almofariz, à temperatura ambiente, com capacidade para 100 ml. Foram adicionados 15 ml de uma solução de NaOH a 17,5% , e em seguida foram aguardados 2 minutos de contato entre a solução e a celulose. Após o tempo de espera começou-se a triturar o material por 8 minutos. Finalizado esse tempo, foram adicionados 40 ml de água destilada e o conteúdo foi transferido para o funil.

O conteúdo presente no almofariz foi transferido para o funil com uma agitação constante, com o objetivo de não perder o precipitado. E então o almofariz foi lavado novamente com água destilada e a bomba de vácuo foi ligada para que o procedimento ocorresse mais rápido. O sólido formado que estava presente no funil foi enxaguado até que o filtrado estivesse com o pH próximo ao da água destilada. Foi utilizado um papel indicador de ph para verificação do pH.

O funil foi levado à estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ para o processo de secagem e permaneceu lá por 18 horas, o conjunto funil-holocelulose foi colocado em um dissecador por 30 minutos e em seguida pesado em uma balança analítica. O procedimento foi realizado em duplicata.

Depois das análises realizadas os cálculos foram feitos de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{MFA - MF}{MAH} \times 100\% = TA\% \quad (3.10)$$

Para que se obtivesse o teor corrigido de alfacelulose, com base no teor corrigido de holocelulose foi realizado o cálculo com a seguinte equação:

$$\frac{(TH_{\text{corrigido}} \times TA)}{100} = TA\%_{\text{corrigido}} \quad (3.11)$$

Devido o cálculo da diferença entre os valores dos dois teores, foi calculado, então, o valor do teor percentual corrigido de hemicelulose utilizando a equação 3.12.

$$TH_{\text{corrigido}} - TA_{\text{corrigido}} = TheC_{\text{corrigido}} \quad (3.12)$$

- *MAH*- Massa da Amostra de holocelulose;
- *MFA* - Massa do funil somada à massa de alfacelulose, após a secagem em estufa;
- *TA%* - Teor de alfacelulose.

3.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em um analisador SQD Q600 TA, que proporciona uma medição instantânea de variação de massa (TGA) de uma amostra em uma

rampa de 10°C por minuto com patamar de 1000°C.

O analisador térmico figura 3.3 utilizado possui um design de feixe duplo horizontal com compensação de crescimento automático de feixe, tendo a capacidade de analisar duas amostras de TGA simultaneamente.



Figura 3.3. Analisador Térmico. Fonte: Do autor, 2017.

A análise do FTIR dos gases que são liberados durante a termogravimetria foi realizada através de um equipamento acoplado de interface entre TGA/ FTIR THERMO SCIENTIFIC TGA/FTIR figura 3.4(a), conectado a um espectrofotômetro Nicolet IS10 figura 3.4(b). Esse equipamento permitiu que os gases resultantes da análise termogravimétrica fossem guiados por meio de uma linha de transferência aquecida até uma célula de fluxo da interface TGA-IR, onde os espectros de infravermelho foram recolhidos. A célula de gás é niquelada, 100 mm de comprimento e volume interno de 23 mL com janelas de KBr, capaz de suportar temperaturas de até 325°C. A linha de transferência é feita de vidro revestido de aço inoxidável e é conectada diretamente ao tubo do forno TGA, proporcionando uma passagem de gases totalmente inerte para a célula de gás.



(a) Interface THERMO SCIENTIFIC TGA/FTIR.



(b) Espectrofotômetro Nicolet IS10.

Figura 3.4. Equipamentos. Fonte: Do autor, 2017.

A análise de TGA foi realizada com 10 mg de amostra de macaúba em formato de pó, utilizando um cadinho platinado e a rampa de 10°C por minuto com patamar de 1000°C sob o fluxo de N_2 (nitrogênio) a 60 ml/min. A interface THERMO SCIENTIFIC entre TGA/FTIR foi definida como 200°C a célula e 190°C a linha.

3.6 Pirólise lenta

Antes de iniciar o processo de pirólise lenta, o reservatório de alcatrão teve que ser lavado para que não houvesse contaminação de outras amostras anteriores e em seguida foi pesado como mostrado na figura 3.5(b) para uma análise posterior.



(a) Descarte do óleo.



(b) Pesagem do reservatório.

Figura 3.5. Reservatório de Alcatrão. Fonte: Do autor, 2015.

O resíduo de alcatrão que se formou foi descartado em um outro reservatório específico, figura 3.5(a), e as amostras assim que retiradas do dessecador e pesadas, foram levadas para o interior da retorta como mostrado na figura 3.6.



Figura 3.6. Retorta. Fonte: Do autor, 2015.

Para que não ocorresse vazamento de gás e óleo durante a pirólise, foram colocados dois discos de papelão hidráulico na tampa da retorta. Utilizou-se uma pasta de cobre nas superfícies para melhor vedação figura 4.1(a), pois esta é melhor em altas temperaturas. O termopar verde na tampa figura 4.1(c) era o responsável por medir a temperatura interna no momento da pirólise e o fechamento correto da tampa é feito em cruz com chave de boca, evitando que tenha afrouxamento no lado posterior ao enroscado.



(a) Pasta de cobre na superfície da retorta.



(b) Etapa de fechamento da retorta.



(c) Termopar verde na tampa.

Figura 3.7. Procedimentos com a retorta. Fonte: Do autor, 2015.

3.7 Avaliação do Carvão

A primeira etapa para a avaliação do carvão, foi a identificação das substâncias presentes no processo de defumação, através de um experimento realizado com cerca de 6 amostras de macaúba no total, divididos em três etapas e cada uma com temperatura diferente. As temperaturas foram identificadas a partir da análise da curva da DTG e o tempo foi calculado levando em consideração o meio e as características do reator utilizado. Foi utilizado um mini reator representado na figura 3.8 preenchido com duas macaúbas por vez e colocado na mufla com a respectivas temperaturas 54,45°C, 283,11°C e 352,56°C durante 25 minutos cada.



Figura 3.8. Mini Reator. Fonte: Do autor, 2019.

A segunda etapa para a avaliação do carvão, foi o processo de torrefação da macaúba com a temperatura do reator figura 3.9 à 283°C, pois foi nessa temperatura que foi localizado as substâncias desejáveis para o processo de defumação, as macaúbas ficaram no reator durante a etapa de aquecimento do reator e por mais duas horas após o alcance da temperatura desejada.



Figura 3.9. Reator utilizado para torrefação. Fonte: Do autor, 2019.

Já a terceira e última etapa foi a análise sensorial, após a realização de todos os testes descritos anteriormente e identificação das substâncias desejadas, foi feito um churrasco figura 3.10 com as amostras que foram torrefadas anteriormente na temperatura e tempo pré estabelecido, com o objetivo de confirmar se o sabor e a textura da amostra realmente mostravam alguma diferença com relação a outro método mais convencional utilizado para fazer churrasco.



Figura 3.10. Churrasco realizado com as macaúbas torrefadas. Fonte: Do autor, 2019.

4 Resultados

4.1 Caracterização da Biomassa

A análise imediata é aplicada para caracterização da biomassa, avaliando sua qualidade para fins energéticos (Arantes et al., 2008). Avalia o teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo. Para a obtenção dos dados da análise imediata, e também do poder calorífico superior foram necessárias realizar as análises descritas no capítulos anteriores.

Além disso foram inseridos dados da madeira do eucalipto e do endocarpo do babaçu resgatados da literatura, para servirem como parâmetro de comparação com relação aos dados obtidos da macaúba. A Tabela 4.1 e Tabela 4.2 apresentam os resultados obtidos a partir da realização da análise imediata, do rendimento em carbono fixo e do poder calorífico superior, para o carvão e para o endocarpo da macaúba e a comparação com diferentes biomassas.

Tabela 4.1. Resultados médios da análise imediata, do rendimento em carbono fixo e do poder calorífico superior para Macaúba

	Macaúba in Natura	Endocarpo da Macaúba
Poder Calorífico Superior (MJ/ Kg)	23.12	23.44
Carbono Fixo (%)	74.61	60.48
Teor de Voláteis (%)	23.20	38.03
Teor de Cinzas (%)	5.40	1.48
Teor de Umidade (%)	29.85	9.32

Fonte: Do autor, 2017.

Tabela 4.2. Resultados médios da análise imediata, do rendimento em carbono fixo e do poder calorífico superior para diferentes materiais

	Madeira do Eucalipto	Endocarpo do babaçu
Poder Calorífico Superior (MJ/ Kg)	17.00	17.00
Carbono Fixo (%)	69.24	61.04
Teor de Voláteis (%)	30.17	34.59
Teor de Cinzas (%)	0.58	4.37
Teor de Umidade (%)	34.00	12.6

Fonte: Tabela Adaptada (SILVA et al., 1986)

Observa-se que os teores de voláteis da macaúba estão próximos aos normalmente obtidos para a maioria das biomassas vegetais. É importante ressaltar que o percentual de material volátil é muito significativo principalmente para a ignição e nas etapas da combustão de biomassa. Entretanto é possível visualizar que houve diferenças significativas em alguns parâmetros comparados, evidenciando as diferenças existentes entre as

macaúba e outras biomassas.

Quanto às propriedades físicas observa-se que a macaúba se destaca por apresentar maiores valores de poder calorífico superior (PCS), provavelmente o alto valor de PCS tanto do endocarpo quanto da macaúba in natura se deve a alta concentração de carbono fixo e aos altos teores de lignina que serão discutidos na sequência, outro fator que contribui para o alto PCS são os resquícios de óleo da polpa. Tanto o carbono fixo como o poder calorífico dos frutos da macaúba são próximos ou superiores a vários outros resíduos agrícolas e madeireiros utilizados para a produção de energia, demonstrando o potencial da macaúba para a geração de energia (Paula et al., 2011).

4.2 Composição Química

Os dados apresentados na Tabela 4.3 são uma adaptação dos resultados obtidos a partir da análise lignocelulósica do endocarpo da macaúba com a compilação de dados de outras duas biomassas para efeito de comparação assim como descrito anteriormente.

Com o auxílio da literatura foi possível confirmar os resultados encontrados em laboratório. As altas porcentagens de lignina e extrativos impressionam, principalmente quando falamos da macaúba, pois esses são fatores de grande influência sobre a produção do carvão (SILVA et al., 1986). O baixo teor de umidade do endocarpo da macaúba encontrado nessa análise, se comparado com as anteriores, se justifica devido a característica não higroscópica do endocarpo.

Tabela 4.3. Dados da análise lignocelulósica do endocarpo da macaúba

	Endocarpo da Macaúba	Madeira de Eucalipto	Endocarpo do Babaçu
Lignina (%)	32.76	24.60*	27.90*
Cinzas (%)	1.14	0.23*	1.94*
Extrativos(%)	14.50	6.40*	7.80*
Holocelulose (%)	39.56	69.00*	64.30*
Alfacelulose (%)	20.98	-	-
Umidade (%)	2.41	34.00*	12.60*

Os valores apresentados na tabela acima são as medias de três determinações.

* valores comparativos retirados na literatura(SILVA et al., 1986). Fonte: Do autor, 2017.

4.3 Análise da Degradação Térmica - TG- FTIR

As análises apresentadas na figura 4.1 de TG e DTG foram realizadas com o objetivo de identificar as temperaturas e as regiões relacionadas a degradação de hemicelulose e celulose.

As curvas de TG/DTG indicam três faixas de degradação térmica, que estão destacadas na figura 4.1(a). Sendo a primeira atribuída a secagem da biomassa e as outras duas

a degradação de hemicelulose e celulose, necessitando ressaltar que cada uma se degrada de maneira própria e em diferentes faixas de temperatura (Pereira et al., 2013). Não foi possível detectar a faixa específica de degradação de lignina, pois ela ocorre em ampla faixa de temperatura (Yang et al., 2007).

A primeira região de degradação que é a secagem da biomassa, ocorreu entre a temperatura ambiente até cerca de 100°C (Lisboa, 2016), a segunda região que é onde ocorre a degradação da hemicelulose ocorre na faixa de temperatura próxima a 283°C, já na degradação da celulose que tem sua faixa de degradação geralmente entre 325°C à 375°C. Para a degradação térmica total do material, é necessário usar temperaturas acima das temperaturas do pico de degradação mais alto, e assim a celulose, lignina e hemicelulose poderão ser completamente degradadas.

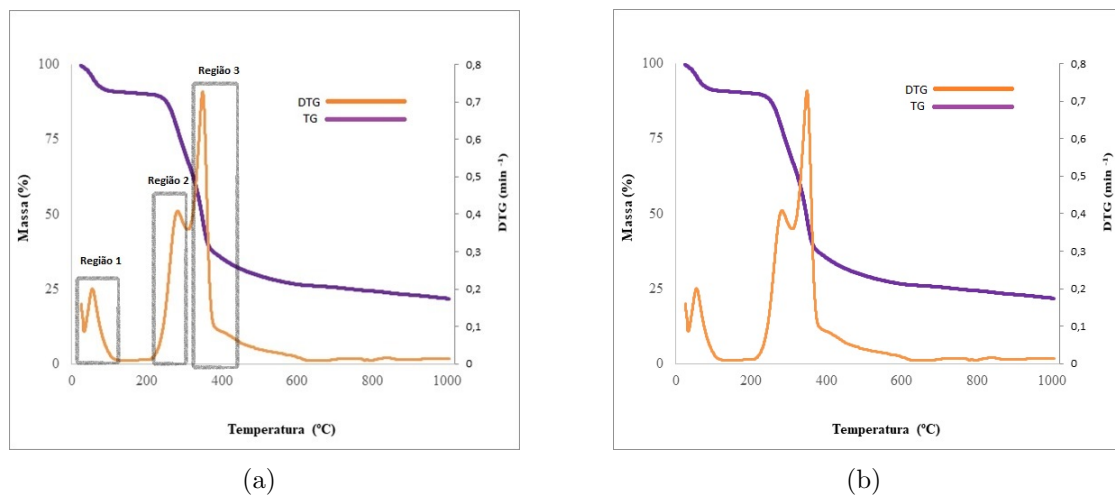


Figura 4.1. Gráficos de TG e DTG do endocarpo da macaúba com as regiões demarcadas. Fonte: Do autor, 2019.

Identificadas as regiões de degradação foi realizada uma análise dos espectros dos gases emitidos durante a degradação térmica com relação a transmitância e a temperatura. Os gases que foram emitidos durante o experimento foram apontados na Tabela 4.4, que mostra um breve resumo dos compostos encontrados em função do número de onda, os dados foram retirados de interpretações dos espectros constantes na literatura (Yang et al., 2007); (Silverstein and Bassler, 1962); (Lisboa, 2016).

A figura 4.2 apresenta os espectros emitidos durante a degradação térmica do endocarpo da fruta da macaúba. O espectro de cor azul aconteceu na temperatura de degradação térmica 54,45°C, o de cor vermelha em 283,11°C na região 2 e o de cor preta na temperatura 352,56°C na região 3.

Tabela 4.4. Correspondência entre o número de onda e compostos contidos no gás

Numero de ondas (cm^{-1})	Compostos	Numero de ondas (cm^{-1})	Compostos
400 - 700	Alifático C-C	1640 - 1667	Alcanos
866	C-H	1540 - 1870	Cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres carboxílicos, aminas, etc
950 - 1058	R-OH	1880-2000	Sais de amina
1000-1100	Furanos	2000 - 2250	CO
1280 - 1360	Aquilas	2250-2500	CO ₂
1365-1600	Propanol	2860-3000	CH ₄ , CH _x
1610- 1650	Aromáticos	3500- 3750	H ₂ O

Fonte: Tabela Adaptada por (Lisboa, 2016); (Silverstein and Bassler, 1962)

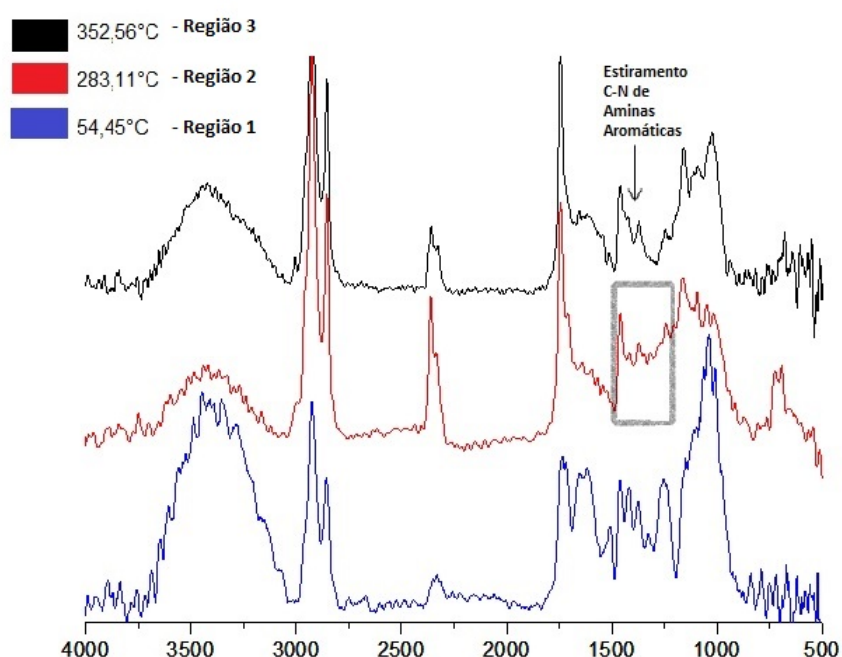


Figura 4.2. Espectros de infravermelho dos gases das emissões durante a degradação térmica do endocarpo da macaúba. Fonte: Do autor, 2019

Os gases da macaúba apresentam compostos diferentes em cada região. A região 1 apresenta evidências de emissão de água, CO₂ e ácidos carboxílicos. Já a região 2, além de emitir os gases da região anterior também emite CO e compostos alifáticos caracterizados pela ligação C-C e C-H e o composto muito importante para o objetivo deste trabalho as aminas aromáticas e por último a terceira região possui uma forte emissão de CO e cetonas, aldeídos ácidos carboxílicos, esterres carboxílicos e, além de maior quantidade de compostos alifáticos.

Após os resultados apresentados anteriormente foi identificado que o espectro da região 2 assim como mostrado na figura 4.2 emite o composto chamado aminas aromáticas que é responsável por um conjunto de características desejáveis na defumação de alimentos, principalmente na defumação de carnes, melhorar o sabor e aumentar a estabilidade microbiológica da carne são algumas delas. A Tabela 4.5 mostra os dados da região de

absorção que as aminas aromáticas podem ser encontradas no espectro de infravermelho dos gases.

Tabela 4.5. Estiramento C-N de Aminas Aromáticas

Aminas aromáticas	Região de absorção(cm^{-1})
Primaria	1340 - 1250
Secundaria	1350 -1280
Terciaria	1360-1310

Fonte: Tabela Adaptada (Silverstein and Bassler, 1962)

4.4 Rendimento da Pirólise

A pirólise é a decomposição em altas temperaturas da biomassa. As partículas voláteis acabam passando por um processo de redução e liberação de gases hidrocarbonetos. Os parâmetros utilizados no primeiro teste foram de rampa a 2°C por minuto, num patamar superlongo de 430°C por 18 horas. A pirólise é controlada por um programa de computador, que analisa a curva de temperatura e o rendimento da amostra.

O resultado obtido para o rendimento da pirólise pode ser visualizado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Resultado de rendimento da pirólise

Amostra	Massa inicial	Massa final	Rendimento (%)
1	387,3	118,3	30,3

Fonte: Do autor, 2015

Foi realizado apenas a análise de 1 amostra, pois a distribuição de calor é uniforme e uma amostra só já é representativa em termos de análise.

4.5 Torrefação

A rampa utilizada para a realização da torrefação foi cerca de 283°durante aproximadamente duas horas, esta temperatura foi escolhida depois dos resultados obtidos do TG/DTG e FTIR, onde foi identificado a temperatura que as aminas aromáticas são emitidas.

O processo de torrefação realizado para a obtenção do carvão gerou algumas curvas de aquecimento que foram obtidas por cada um dos três termopares presentes no reator, termopar A localizado na superfície do leito, termopar B localizado à 20 cm da tampa e o termopar C à 10 cm da tampa.

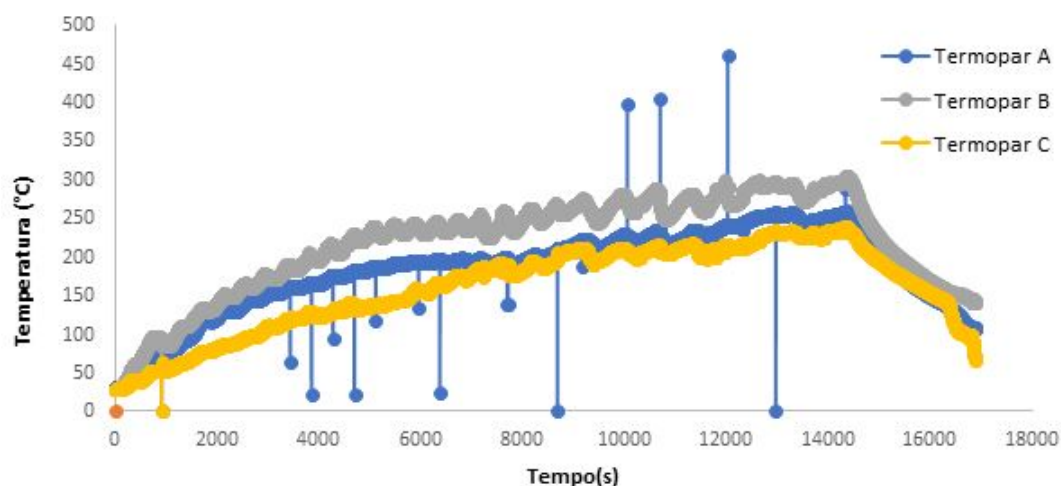


Figura 4.3. As curvas de aquecimento. Fonte: Do autor, 2019.

As diferenças nas curvas de temperaturas obtidas na figura 4.3 se deu devido a heterogeneidade das etapas de torrefação por causa das diferentes alturas do leito. As curvas tem característica de temperatura crescente, que foram determinadas de acordo com a fase de ganho de calor sensível, e situações de temperatura constante, que decorreram do ganho de calor latente e do estágio de torrefação. Os picos identificados no gráfico ocorreu pois o termopar não estava dentro do material. Ao final do gráfico é possível identificar também o processo de resfriamento acontecendo.



Figura 4.4. Carvão Torrefado. Fonte: Do autor, 2019.

A figura 4.4 mostra o resultado final do carvão torrefado e pronto para a realização da próxima etapa.

4.6 Teste Organoléptico

A última etapa para a avaliação do carvão foi a realização do teste organoléptico, ou seja, fazer efetivamente um churrasco com a macaúba que foi torrefada na temperatura

identificada.

O teste foi realizado da seguinte forma: foram escolhidos quatro alunos e um professor da Faculdade do Gama para experimentar as carnes que foram assadas em dois processos diferentes. Alguns pedaços de carnes foram assados com o carvão da macaúba e outros pedaços em uma churrasqueira elétrica como mostrado a seguir figura 4.5 .



(a) Carvão da macaúba



(b) Carne assada com carvão de macaúba.



(c) Carne assada na churrasqueira elétrica.

Figura 4.5. Cozimento da carne realizado com diferentes procedimentos. Fonte: Do autor, 2019

As carnes foram servidas em 4 rodadas e os participantes avaliaram o sabor, aparência, a maciez, suculência e o aroma sem a informação de qual dos processos eles estavam degustando. Nos intervalos de cada rodada os participantes tiveram que beber água com gás para que o gosto da rodada anterior não influêncie-se na rodada seguinte. Os gráficos a seguir figura 4.7 e figura 4.6 foram feitos a partir das respostas identificadas dos participantes.

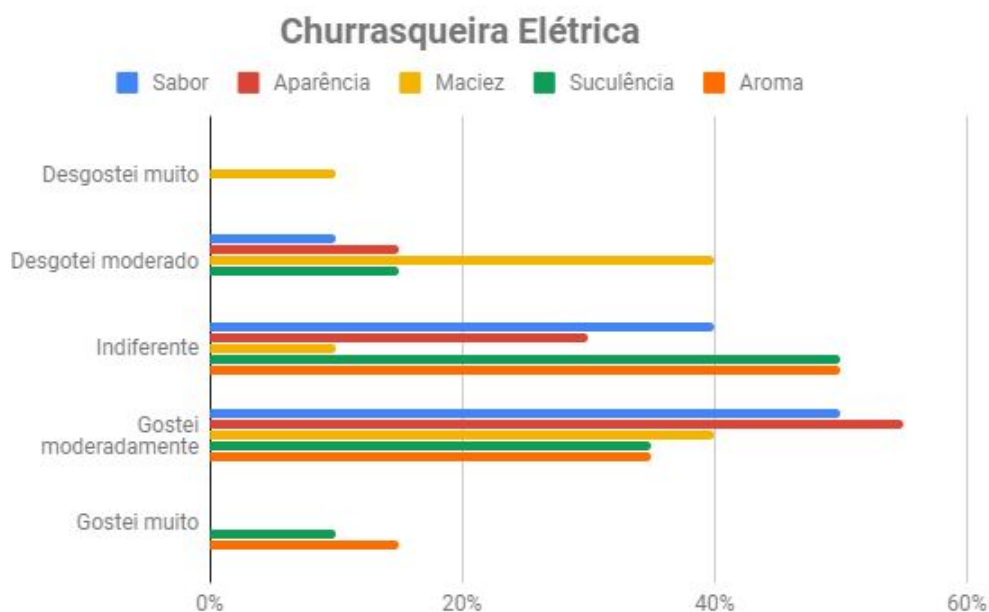


Figura 4.6. Respostas do teste realizado com a churrasqueira elétrica. Fonte: Do autor, 2019.

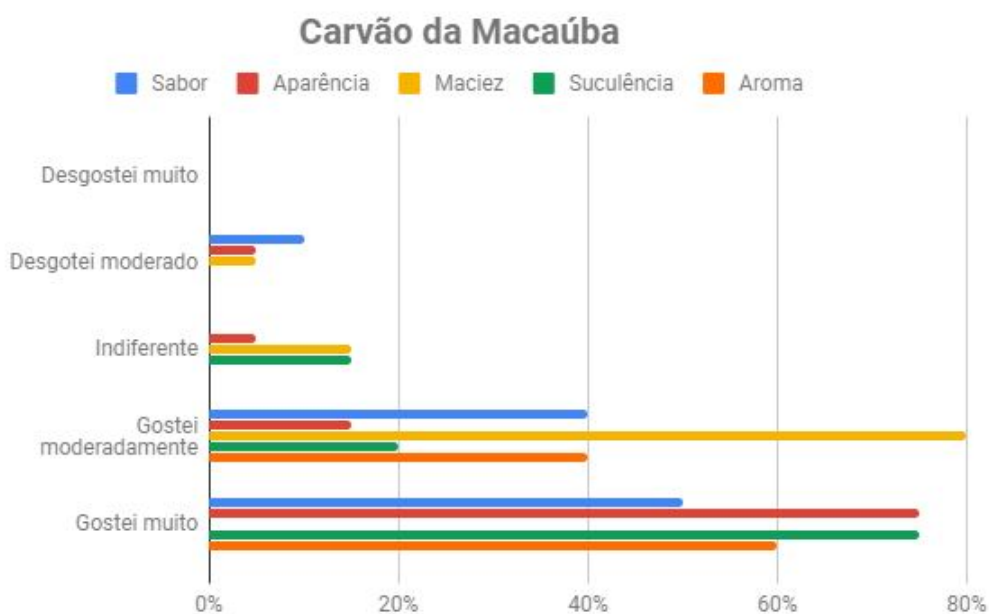


Figura 4.7. Respostas do teste realizado com o carvão da macaúba. Fonte: Do autor, 2019.

Através da realização do teste organoléptico e da visualização das respostas dos gráficos mostrados anteriormente, foi possível comprovar que a carne feita com o carvão da macaúba possui sabor e características desejadas. As respostas obtidas foram bastante positivas, e alguns participantes salientaram diferenças evidentes entre o sabor e a textura das carnes oferecidas, como uma carne mais escura e o cheiro mais forte, alguns participantes também identificaram um sabor mais amargo. O sabor amargo identificado e o

cheiro forte podem ser justificado pelas propriedades características da biomassa. Porém como já atestado anteriormente os participantes aprovaram o sabor e relataram que que a carne estava succulenta e possuía cor e aparência agradável.

5 Conclusão

A partir dos resultados apresentados ao longo deste trabalho, conclui-se que há viabilidade tecnológica e culinária no uso da macaúba para a produção de novos carvões denominados carvão gourmet. Desde o início das análises a macaúba demonstrou resultados animadores, a caracterização da biomassa e a sua composição química já apresentavam grande potencial para a produção de carvão vegetal.

Com as análises preliminares realizadas usando TG-FTIR foi possível identificar a temperatura de degradação que o carvão da macaúba emite gases que são desejáveis para o processo de defumação. O ensaio de degradação térmica apresentou resultados de três áreas diferentes de degradação: a primeira relacionada à secagem do material, a segunda mostrou a degradação da hemicelulose e a terceira a degradação da celulose.

Na análise dos espectro infravermelho evidenciou-se que durante a degradação da hemicelulose a biomassa emite um composto denominado amina aromáticas, que são responsáveis por um conjunto de características desejáveis na defumação de alimentos, principalmente na defumação de carnes, melhorar o sabor e aumentar a estabilidade microbiológica da carne são algumas delas.

Os processos de pirólise e torrefação também obtiveram resultados satisfatórios, a biomassa mostrou potencial nas análises feitas com rendimento da pirólise e o produto final obtido através da torrefação mostrou-se capaz de gerar um produto de valor agregado.

Por fim o teste organoléptico foi a última etapa feita para a comprovação dos resultados obtidos anteriormente, e mostrou através da degustação da carne feita com o carvão da macaúba que esse fruto influencia de maneira positiva no resultado final não apenas no sabor mas também na textura e na consistência do alimento. Provando assim que o carvão da macaúba pode ser utilizado tanto para fins energéticos como para fins culinários.

Referências Bibliográficas

- Agrário, D. (2012). Ministério do Desenvolvimento Agrário. <http://portal.mda.gov.br/portal/noticias/item?item_id=10833997>. Acesso em: 2017-09-07.
- Almeida, M. D. (2008). Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico. *Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ*.
- Antal, M. J. and Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8):1619–1640.
- Arantes, M. D. C., Mendes, L. M., Rabelo, G. F., da Silva, J. R. M., Mori, F. A., and Barbosa, A. M. (2008). Gaseificação de materiais lignocelulósicos para geração de energia elétrica. *Ciência Florestal*, 18(4):525–533.
- Balat, M., Balat, M., Kırtay, E., and Balat, H. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, 50(12):3147–3157.
- Barnes, R., Nelson, C., Moore, K., Collins, M., et al. (2007). Forages: the science of grassland agriculture volume ii. *Forages: the science of grassland agriculture.*, II(Ed. 6).
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 38:68–94.
- Cipriani, J. (2017). Produtores investem na versatilidade da Macaúba em Minas Gerais. <http://www.em.com.br/app/noticia/agropecuario/2017/07/17/interna_agropecuario>. Acesso em: 2017-07-17.
- Demirbas, M. F., Balat, M., and Balat, H. (2011). Biowastes-to-biofuels. *Energy Conversion and Management*, 52(4):1815–1828.
- Educacao, P. Conservação de alimentos por defumação.
- Fernandes, D. (2005). Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli (álcool vinílico)/lignina modificada. *Maringá, Abril de*.
- Ferreira, R. A. d. R. et al. (2012). Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria. *Universidade Federal de Uberlândia*.

- FROEHLICH, P. L. and MOURA, A. (2017). Carvão vegetal: propriedades físico-químicas e principais aplicações. *Revista Tecnologia e Tendências*, 9(1):13–32.
- Georges, F. (2011). Caracterização da palha da cana-de-açúcar do rio grande do sul e de seus produtos de pirólise.
- Gois Aquino, F., da Silva, M. R., Ratter, J. A., and Felipe, J. (2008). Distribuição geográfica das espécies *acrocomia aculeata* (jacq.) lodd. ex mart. e *caryocar brasiliense* cambess. no bioma cerrado1. *IX Simósio Nacional Cerrado*.
- Gonçalves, A. and Prentice-Hernández, C. (1998). Fumaça líquida: uma tecnologia para defumar pescado. *Boletim SBCTA*, 32(2):189–199.
- Hatfield, R. and Fukushima, R. S. (2005). Can lignin be accurately measured? *Crop science*, 45(3):832–839.
- Herbst, J. (1952). The preparation of chlorite holocellulose. *Canadian Journal of Chemistry*, 30(9):668–678.
- Kamm, B. and Kamm, M. (2004). Principles of biorefineries. *Applied microbiology and biotechnology*, 64(2):137–145.
- Kimura, L. M. et al. (2009). Uma contribuição à pirólise de biomassa: Avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa. *Universidade Federal de Uberlândia*.
- Li, J., Yuan, H., and Yang, J. (2009). Bacteria and lignin degradation. *Frontiers of biology in China*, 4(1):29–38.
- Lima Ferreira, N. (2014). Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo. *Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Química. Belo Horizonte*.
- Lisboa, F. C. d. (2016). Carbonização e gaseificação de resíduos da macaúba, tucumã e cupuaçu para geração de eletricidade. *Universidade de Brasília*.
- Lorenzi, G. and Negrelle, R. (2006). *Acrocomia aculeata* (jacq.) lodd. ex mart.: Aspectos ecológicos. *Visão Acadêmica*, 7(1).
- MESA PÉREZ, J. (2004). *Teste em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para a sua otimização. 2004. 162 f.* PhD thesis, Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola–Construções Rurais e Ambiência)–Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

- Morais, J. P. S., Rosa, M. d. F., and Marconcini, J. M. (2011). Procedimento para análise lignocelulósica. *Embrapa Agroindústria Tropical-Documentos (INFOTECA-E)*.
- NBR, A. (2004). 14.660 madeira: Amostragem e preparação para análise. *São Paulo*.
- Olivares Gomez, E. et al. (2002). Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão. *Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP*.
- Oliveira, J. M. d. (2014). Caracterização térmica e espectrofotométrica de diferentes ligninas extraídas do bagaço de cana-de-açúcar. *Universidade de Brasília*.
- Paula, L. E. d. R., Trugilho, P. F., Napoli, A., and Bianchi, M. L. (2011). Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. *Cerne*, 17(2):237–246.
- Pereira, B. L. C., Carneiro, A. d. C. O., Carvalho, A., Trugilho, P., Melo, I., and Oliveira, A. C. (2013). Estudo da degradação térmica da madeira de eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. *Revista Árvore*, 37(3):567–576.
- Puzzi, D. (1986). Abastecimento e armazenamento de grãos (supplying and storing grains). *São Paulo: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola*, 191p.
- Ramírez Hernández, B. C., Zañudo Hernández, J., García de Alba Verduzco, J. E., Délano Frier, J. P., Pimienta Barrios, E., and García Martínez, M. Á. (2013). Importancia agroecológica del coyul (*acrocomia mexicana karw. ex mart.*). *Estudios sociales (Hermosillo, Son.)*, 21(41):95–113.
- Rao, Y. and Xiang, B. (2009). Determination of total ash and acid-insoluble ash of chinese herbal medicine *prunellae spica* by near infrared spectroscopy. *Yakugaku Zasshi*, 129(7):881–886.
- RATTER, J. A., BRIDGEWATER, S., and RIBEIRO, J. F. (2003). Analysis of the floristic composition of the brazilian cerrado vegetation iii: comparison of the woody vegetation of 376 areas. *Edinburgh journal of botany*, 60(1):57–109.
- Ribeiro Costa, A. P., de Andrade, D. R., Vazquez Vidal Júnior, M., Martins Cordeiro, C. A., Souza, G., Erthal Junior, M., and Melo de Souza, C. L. (2008). Defumação de filés de piau-vermelho (*leporinus copelandii*) com o uso de fumaça líquida. *Revista Ceres*, 55(4).
- Santos, I. D. (2010). Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e na contração da madeira e no rendimento e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. *Univeridade de Brasília*.

- SILVA, J. and CARVALHO, G. (1980). Amostragem e determinação de umidade de grãos. *Viçosa, Centreinar*.
- SILVA, J. d. C. e., Barrichelo, L. E. G., and Brito, J. O. (1986). Endocarpos de babaçu e de macaúba comparados a madeira de eucalyptus grandis para a produção de carvão vegetal. *Ipef*, 34:31–34.
- Silverstein, R. M. and Bassler, G. C. (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*, 39(11):546.
- Szenttamásy, E., Barbosa, S., Oetterer, M., and Moreno, I. (1993). Tecnologia do pescado de água doce: aproveitamento do pacu (piaractus mesopotamicus). *Sci. agric.(Piracicaba, Braz.)*, 50(2).
- Taherzadeh, M. J. and Karimi, K. (2007). Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *BioResources*, 2(3):472–499.
- VALENTINI, S. R. d. T., CASTRO, M. F., and ALMEIDA, F. H. d. (1998). Determinação do teor de umidade de milho utilizando aparelho de microondas. *Food Science and Technology (Campinas)*, 18(2):237–240.
- Wild, P., Reith, H., and Heeres, E. (2011). Biomass pyrolysis for chemicals. *Biofuels*, 2(2):185–208.
- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy conversion and management*, 45(5):651–671.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., and Zheng, C. (2007). Characteristics of hemi-cellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12):1781–1788.
- Ziaie-Shirkolaei, Y., Mohammadi-Rovshandeh, J., Rezayati Charani, P., and Khajeheian, M. B. (2007). Study on cellulose degradation during organosolv-delignification of wheat straw and evaluation of pulp properties. *Iranian Polymer Journal*, 16(2):83.