

Análise do processo de pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe Oleracea*, Mart): Influência da temperatura no rendimento dos produtos de reação e nas propriedades físico-químicas do Bio-Óleo

Process analysis of pyrolise of Açaí (*Euterpe Oleracea*, Mart) seeds: Influence of temperature on the yield of reaction products and physico-chemical properties of Bio-Oil

DOI:10.34117/bjdv7n2-453

Recebimento dos originais: 10/01/2021

Aceitação para publicação: 22/02/2021

Alisson Caio Magalhães Serrão

BSc Eng^a Química

Faculdade de Engenharia Química-UFPA

Rua Augusto Corrêia N^o. 1, CEP: 66075-900, Belém-Pará-Brazil

E-mail: alissoncaioeng@hotmail.com

Conceição Maria Sales Silva

MSc Odontologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia-UFPA

Rua Augusto Corrêia N^o. 1, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brazil

E-mail: concisales@ufpa.br

Fernanda Paula da Costa Assunção

MSc Eng^a Civil

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil-UFPA

Rua Augusto Corrêia N^o. 1, CEP: 66075-970, Belém-Pará-Brazil

E-mail: fernanda.assuncao.itec@gmail.com

Haroldo Jorge da Silva Ribeiro

MSc Eng^a Química

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia-UFPA

Rua Augusto Corrêia N^o. 1, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brazil

E-mail: harold_lr@hotmail.com

Marcelo Costa Santos

Dr. Eng^a de Recursos Naturais

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química-UFPA

Rua Augusto Corrêia N^o. 1, CEP: 66075-970, Belém-Pará-Brazil

E-mail: marceloenqui@bol.com.br

Hélio da Silva Almeida

Dr. Eng^a de Recursos Naturais

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil-UFPA

Rua Augusto Corrêia N^o. 1, CEP: 66075-970, Belém-Pará-Brazil

E-mail: heliobomb@gmail.com

Sergio Duvoisin Jr.

Dr. Química

Grupo de Pesquisa Química Aplicada à Tecnologia/Escola Superior de Tecnologia-UEA

Av. Darcy Vargas, N°. 1200, CEP: 69050-020, Manaus-AM-Brazil

E-mail: duvoisin66@hotmail.com

Luiz Eduardo Pizarro BorgesDr. Eng^a Química

Laboratório de Preparação de Catalisadores e Craqueamento Catalítico-IME-RJ

Praça General Tibúrcio N°. 80, CEP: 22290-270, Rio de Janeiro-RJ-Brazil

E-mail: lepborges@yahoo.com.br

Douglas Alberto Rocha de CastroDr. Eng^a de Recursos Naturais

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia-UFPA

Rua Augusto Corrêia N°. 1, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brazil

E-mail: douglascastro87@hotmail.com

Nélio Teixeira MachadoDr. Eng^a de Processos Químicos

Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental-UFPA

Rua Augusto Corrêia N°. 1, CEP: 66075-900, Belém-Pará-Brazil

E-mail: machado@ufpa.br

RESUMO

Neste trabalho, investigou-se a influência da temperatura no rendimento de produtos de reação (bio-óleo, gás, H₂O e coque) e nas propriedades físico-químicas (índice de acidez, densidade e viscosidade cinemática) do bio-óleo obtido via pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.), um resíduo rico em lignina-celulose, em escala piloto. A reação de pirólise foi realizada em reator de 143 L, operando em modo batelada a 350, 400 e 450 °C, 1,0 atmosfera. O bio-óleo foi caracterizado físico-quimicamente em termos de densidade, viscosidade cinemática, índice de acidez e índice de refração. Os rendimentos do bio-óleo, H₂O, e gás variaram entre 2,0 e 4,39% (em peso), 26,58 e 29,39% (em peso) e 18,76 e 30,56% (em peso), respectivamente, aumentando com a temperatura do processo, enquanto que da fase sólida (coque) variou entre 35,67 e 52,67% (em peso), diminuindo com a temperatura. As densidades de bio-óleo e viscosidades cinemáticas variaram entre 1,0236 e 1,0468 g/cm³ e 57,22 e 68,34 mm²/s, respectivamente, aumentado com a temperatura, enquanto que os índices de acidez do bio-óleo variaram entre 70,26 e 92,87 mg KOH/g, diminuindo com a temperatura.

Palavras-chave: Açaí, Sementes Residuais, Pirólise, Bio-Óleo, Propriedades Físico-Químicas.

ABSTRACT

In this work, the influence of temperature on the yield of reaction products (bio-oil, gas, H₂O, and coke) and physicochemical properties (acid value, density, and kinematic viscosity) of bio-oil obtained by pyrolysis of Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) seeds, a rich lignin-cellulose residue, has been systematically investigated in technical scale. The pyrolysis reaction carried out in a reactor of 143 L, operating in batch mode at 350, 400,

and 450 °C, 1.0 atmosphere. The bio-oil physical-chemistry characterized for density, kinematic viscosity, acid value and refractive index. The yields of bio-oil, H₂O and gas varied between 2.0 and 4.39% (wt.), 26.58 and 29.39% (wt.), and 18.76 and 30.56% (wt.), respectively, increasing with process temperature, while that of solid phase (coke) varied between 35.67 and 52.67% (wt.), decreasing with temperature. The bio-oil densities and kinematic viscosities ranged between 1.0236 and 1.0468 g/cm³, and 57.22 and 68.34 mm²/s, respectively, increasing with temperature, while bio-oil acid values varied between 70.26 and 92.87 mg KOH/g, decreasing with temperature.

Keywords: Açaí, Residual Seeds, Pyrolysis, Bio-Oil, Physicochemical Properties, Chemical Composition.

1 INTRODUÇÃO

O Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) é uma palmeira nativa de ocorrência natural na América Central e Sul tropical [1]. As frutas frescas são tradicionalmente processadas esmagando e/ou extraindo a polpa com água morna para produzir um suco espesso de cor púrpura ou uma pasta [2-3]. O Estado do Pará é o maior produtor nacional de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) com 1.228.811 toneladas/ano de frutos na safra de 2015 [4]. Do total de 1.228.811 toneladas/ano de frutas, entre 85% [5] e 83% (em peso) [6], é um resíduo (sementes), produzindo, assim, entre 1.019.913 e 1.044.489 toneladas/ano de resíduo. A região metropolitana de Belém (Pará-Brasil), capital do Estado do Pará, tem cerca de 4.000 lojas de comercialização de Açaí [7], processando aproximadamente 04 (quatro) a 10 caixas (dez) (14 kg) de frutas frescas, em média, entre a safra (agosto-janeiro) e a entressafra (fevereiro-julho) [8], respectivamente, produzindo cerca de 175,7 toneladas resíduo/dia na entressafra e 448,0 toneladas resíduo/dia na safra, apresentando um enorme problema ambiental de gerenciamento de resíduos sólidos na região metropolitana de Belém, bem como nos municípios ao redor da cidade de Belém, Pará-Brasil.

A composição centesimal do açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) é constituída por lipídios entre 1,65 e 3,56% (em peso), fibras totais entre 29,69 e 62,75% (em peso), hemiceluloses entre 9,01 e 14,19% (em peso), celulose entre 39,83 e 40,29% (em peso), lignina entre 4,00 e 8,93% (em peso), cinzas entre 0,15 e 1,68% (em peso), umidade entre 10,15 e 39,39% (em peso), proteína entre 5,02 e 7,85% (em peso), 0,83% (em peso) de carbono fixo e aproximadamente 7,82% (em peso) de matéria volátil [9-12].

A pirolise é um processo que possibilita o uso da semente de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.), um resíduo de fibra, rico em material ligno-celulósico de baixa qualidade, para a produção de bio-óleos líquidos e combustíveis gasosos, e um adsorvente

de fase sólida, tendo sido relatado na literatura vários estudos sobre o assunto, incluindo *pirólise de biomassa* [15, 17-19, 21, 23-26, 29-30, 31-33, 36, 37, 41-46, 49-50] e propriedades físico-químicas do bio-óleo [16, 20--21, 22, 27-28, 34, 44, 46-47].

Nos últimos anos, diversos estudos investigaram a influência das condições do processo no rendimento dos produtos de reação de pirólise (bio-óleo, gás, coque, e fase aquosa), propriedades físico-química e composição de bio-óleos [14-15, 17, 23-26, 29-30, 31-33, 35, 37, 40-42, 45]. No entanto, até o momento nenhum estudo sistemático investigou a influência da temperatura de pirólise sobre o rendimento do produto de reação, as propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade cinemática, índice de acidez, e índice de refração) das sementes de Açai (*Euterpe oleracea*, Mart.) [54].

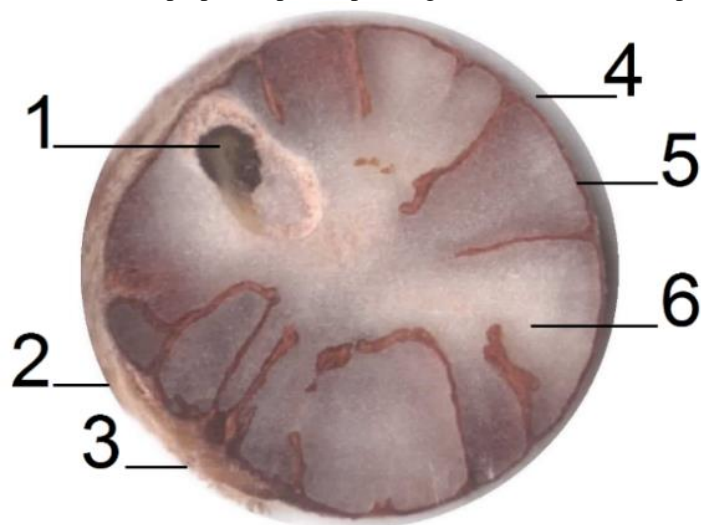
Neste contexto, investigou-se neste trabalho a influência da temperatura de pirólise das sementes de açai (*Euterpe oleracea*, Mart), a 350, 400, e 450 ° C e 1,0 atmosfera, em escala piloto, no rendimento dos produtos de reação e nas propriedades físico-químicas dos bio-óleos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

As sementes de Açai (*Euterpe oleracea*, Mart.) *in natura*, foram obtidas em uma pequena loja de comercialização de açai, localizada no Distrito de Guamá, Belém-Pará-Brasil. A Figura 1 mostra a anatomia do fruto do Açai (seção transversal): (1) embrião, (2) endocarpo, (3) cicatriz, (4) polpa, (5) pericarpo + tegumento e (6) mesocarpo [9].

Figura 1: Anatomia dos frutos de Açai (*Euterpe oleracea* Mart.) *in natura* (seção transversal): (1) embrião, (2) endocarpo, (3) cicatriz, (4) polpa, (5) pericarpo + tegumento, e (6) mesocarpo.



2.2 PRÉ-TRATAMENTO DAS SEMENTES DE AÇAÍ *IN NATURA*

As sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) foram secas a 105 °C utilizando uma estufa de secagem piloto com recirculação de ar (SOC. FABBE. Ltda, Brasil, Modelo: 170) por um período de 24 horas. Após, as sementes secas foram trituradas utilizando um moinho de facas de laboratório (TRAPP, Brasil, Modelo: TRF 600). Em seguida, as sementes secas e moídas foram peneiradas utilizando uma peneira de malha 18 Mesh para remover o excesso de fibra. Um total de 14 cargas de semente de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) *in natura* foram secadas pesando aproximadamente 10,0 kg.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SEMENTES DE AÇAÍ *IN NATURA*.

2.3.1 Caracterização Centesimal e Elementar das Sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) *in natura*.

A caracterização centesimal e elementar das sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) *in natura* foi realizada em termos de umidade (AOAC 935.29), matéria volátil (ASTM D 3175-07), cinzas (ASTM D 3174-04) e carbono fixo (ASTM D6316 -09). Em um estudo anterior [9], lipídios (AOAC 963.15), proteínas (AOAC 991.20), fibras de acordo com a norma padrão relatada na literatura [58] e lignina insolúvel de acordo com o método de Klason descrito em outra [59], foram determinados para pó seco de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.).

2.3.2 Análise Termogravimétrica das Sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) *in natura*.

A perda de peso das sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) *in natura* é medida por TG / DTG usando um analisador térmico (Shimadzu, Japão, Modelo: DTG 60-H) e as seguintes condições operacionais utilizadas: A amostra (~ 5,0 mg) colocada dentro de um cadinho de platina no mecanismo de equilíbrio, a temperatura selecionada na faixa de 25 °C a 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N₂, com uma vazão volumétrica de 50 mL/min.

2.4 APARATO E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.4.1 Pirólise das Sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.).

A pirólise das sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) foi realizada utilizando o aparelho experimental semelhante ao descrito na literatura [54, 60]. As amostras (produtos líquidos de reação) retiradas a cada 20 minutos, foram registradas e pesadas.

Posteriormente, submetidas ao pré-tratamento de decantação para separar as fases aquosa e orgânica, e a fase orgânica foi filtrada para remover pequenas partículas sólidas.

2.5 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DOS BIO-ÓLEOS

2.5.1 Análise Físico-Química dos Bio-Óleos

A caracterização físico-química do bio-óleo foi realizada em termos do índice de acidez (AOCS Cd 3d-63), densidade (ASTM D4052) a 25 °C, viscosidade cinemática (ASTM D445 / D446) a 40 °C e índice de refração (AOCS Cc 7-25), conforme descrito na literatura [54, 60-61].

2.6 BALANÇO MATERIAL DA PIRÓLISE DAS SEMENTES DE AÇAÍ (*EUTERPE OLERACEA*, MART.) *IN NATURA*

A aplicação do princípio de conservação de massa na forma de um balanço de massa geral no estado estacionário dentro do reator de tanque agitado, operando em modo batelada, sistema termodinâmico fechado, produz as seguintes equações.

$$\sum_i M_{i,In} = \sum_j M_{j,Out} \quad (1)$$

$$M_{Reator} = M_{Alimentação} \quad (2)$$

$$M_{Reator} = M_{SP} + M_{LP} + M_{Gas} \quad (3)$$

Onde $M_{i,In}$ é a massa da i -ésima corrente que entra no reator, $M_{j,Out}$ é a massa da j -ésima corrente que sai do reator, $M_{Alimentação} = M_{Sementes}$ é a massa das sementes de Açaí, M_{SP} é a massa da fase sólida (coque), M_{LP} é a massa dos produtos líquidos da reação, M_{Gas} é a massa do gás. O desempenho do processo foi avaliado pela computação dos rendimentos dos produtos de reação líquidos e sólidos definidos pelas Eqs. (4) e (5) e o rendimento de gás por diferença, usando a Eq. (6)

$$Y_{LP} [\%] = \frac{M_{LP}}{M_{Sementes}} \times 100 \quad (4)$$

$$Y_{SP} [\%] = \frac{M_{SP}}{M_{Sementes}} \times 100 \quad (5)$$

$$Y_{\text{Gas}}[\%]=100 - (Y_{\text{LP}} + Y_{\text{SP}}) \quad (6)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. CARACTERIZAÇÃO CENTESIMAL E ELEMENTAR DAS SEMENTES DE AÇAÍ (*EUTERPE OLERACEA* MART.) *IN NATURA*

A Tabela 1 mostra a caracterização centesimal e elementar das sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) in natura, assim como a comparação com estudos semelhantes relatados na literatura [9-12]. A caracterização centesimal e elementar determinada para umidade, carbono fixo, matéria volátil e cinzas está de acordo com o relatado por Cordeiro [9]. Em um estudo anterior [9], a caracterização centesimal e elementar de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) in natura, determinadas para a proteína, está de acordo com os relatados por Tamiris et. al. [10], Kabacknik e Roger [11], e Altman [12], o teor de celulose está de acordo com o relatado por Altman [12], o teor de lipídios está de acordo com os relatados por Tamiris et. al. [10] e Kabacknik e Roger [11], o teor de fibra é de acordo com o relatado por Kabacknik e Roger [14], enquanto o conteúdo de lignina é menor, mas de acordo com o relatado por Altman [12]. A caracterização centesimal de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) totaliza 97,57% (em peso) em base seca [19], mostrando que a soma (umidade, lipídios, proteínas, fibras, hemiceluloses, celulose, lignina, matéria volátil, carbono fixo e cinza) é quase próximo a 100% (em peso).

Tabela 1: Caracterização centesimal e elementar de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) em comparação com estudos semelhantes relatados na literatura [9-12]. *Umidade [% em peso]_{Base Seca} = 10,15

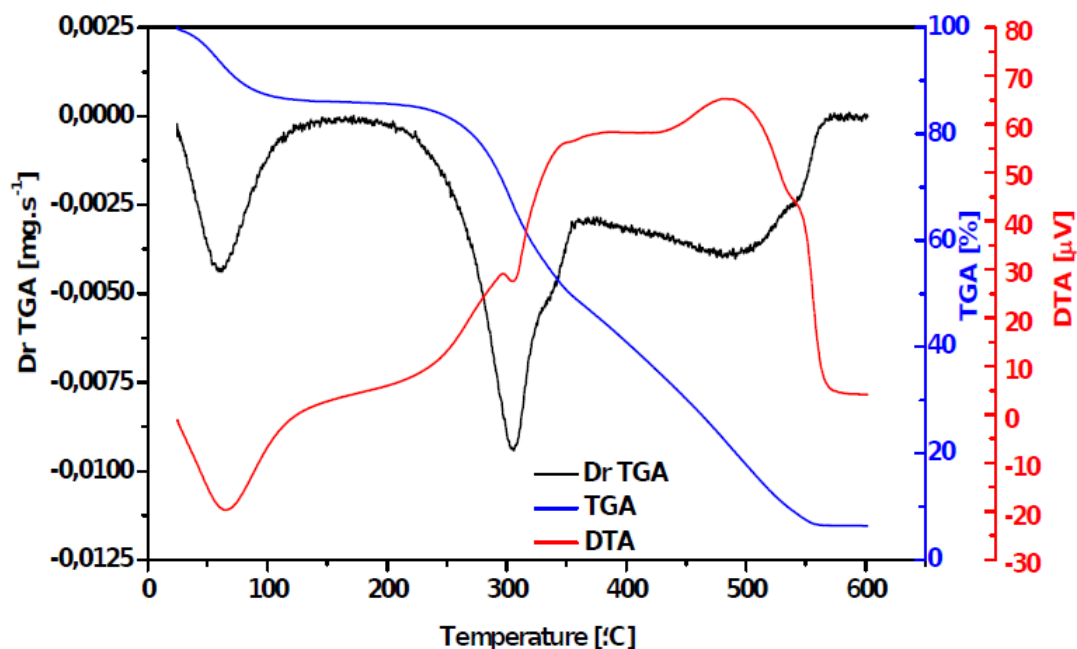
Análises químicas	Físico Este Trabalho	Cordeiro [12] _{Base Úmida}	Tamiris et al [13] _{Base Seca}	Kabacknik Roger [14] _{Base Úmida}	& Altman [15] _{Base Úmida}
Umidade [%]	39,71	39,59	0,79	58,30	13,60
Lipídios [%]	–	0,61	1,89	1,65	3,48
Proteínas [%]	–	6,25	7,85	5,56	5,02
Fibras [%]	–	29,79	2,1	21,29	62,95
Hemiceluloses [%]	–	5,5	–	–	14,19
Celulose [%]	–	40,29	–	–	39,83
Lignina [%]	–	4,00	–	–	8,93
Matéria Volátil [% 600 °C]	94,43 – 95,41	99,2	–	–	–
Carbono Fixo [%]	4,06 – 5,10	0,83	–	–	–
Cinzas [%]	0,47 – 0,53	0,15	1,68	5,97	1,55
Nitrogênio [%]	–	–	1,26	–	–
Carboidratos [%]	–	–	85,69	–	–

[9].

3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG) DE SEMENTES DE AÇAÍ (*EUTERPE OLERACEA*, MART) *IN NATURA*.

Para analisar o comportamento da decomposição térmica das sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) na natureza, foi aplicada a técnica TG/DTG, a fim de melhor orientar as condições experimentais. A Figura 2 mostra as análises de termo gravimetria (TG) e termo gravimetria derivada (DTG) de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) *in natura*. Como se observa, a degradação térmica das sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) *in natura* começa em torno de 30 °C, perdendo aproximadamente 15,0% (em peso) de massa (H₂O) a 100 °C, sendo estável dentro de Platão entre 100 °C e 200 °C, mostrando um comportamento de degradação térmica semelhante ao da hemicelulose e celulose relatado por Yang et. al. [62], carboidratos à base de pentose e hexose relataram

Akbar et al. [63] e carboidratos à base de glicose e frutose relatados por Yu et. al. [64], onde Platão similar foi observado entre 100 e 200 °C. Entre 200 e 300 °C, as sementes de Açai (*Euterpe oleracea*, Mart) in natura se degradam de maneira semelhante à relatada na literatura para hemicelulose por Yang et. al. [62], carboidratos à base de pentose e hexose relatados por Akbar et. al. [63] e para carboidratos à base de glicose relatados por Yu et. al. [64], com uma perda de massa de aproximadamente 37,5% (peso). Entre 300 °C e 400 °C, as sementes de Açai (*Euterpe oleracea*, Mart) in natura se decompõem rapidamente, quase de maneira linear, perdendo 60% (em peso) de sua massa inicial. Entre 350 °C e 550 °C, as sementes de Açai (*Euterpe oleracea*, Mart) in natura se degradam de maneira linear, e a decomposição térmica cessa em torno de 550 °C, com uma perda de massa de 94% (em peso), que está de acordo com o teor de matéria volátil entre 94,43-95,41% (em peso) a 600 °C, como descrito na Tabela 1. Isso está de acordo com Yang et. al. [62], que relataram que a hemicelulose degrada antes da celulose, com a maior decomposição ocorrendo entre 200 °C e 350 °C, enquanto a celulose se decompõe entre 350 °C e 400 °C. Além disso, a análise TG/DTG das sementes de Açai (*Euterpe oleracea*, Mart) in natura se comporta de maneira semelhante à análise TG/DTG da madeira de noqueira, bagaço e bambu relatada por Sun et. al. [40].



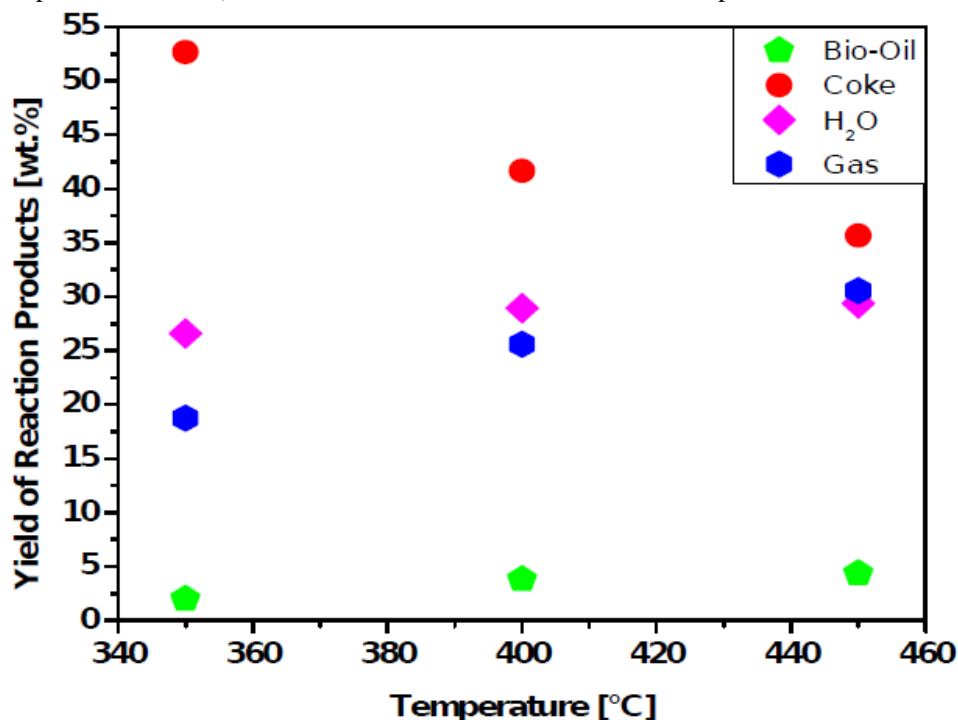
3.3 PARÂMETROS DE PROCESSO E BALANÇO DE MATÉRIA EM ESTADO ESTACIONÁRIO DA PIRÓLISE DE SEMENTES SECAS DE AÇAÍ (*EUTERPE OLERACEA*, MART.)

As condições do processo e os balanços dos materiais em estado estacionário da pirólise de sementes secas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) são mostrados na Tabela 2 e os rendimentos dos produtos da reação ilustrados na Figura 3. Os resultados experimentais mostram que os rendimentos de bio-óleo, gás e H₂O variaram entre 2,00 e 4,39% (peso), 18,76 e 30,56% (peso), 26,58 e 29,39% (peso), respectivamente, aumentando com a temperatura do processo, enquanto a da fase sólida (coque) rendeu entre 35,67 e 52,67% (em peso), diminuindo com a temperatura, conforme mostrado na Figura 3. Os resultados estão de acordo com estudos semelhantes para os produtos de reação que produzem comportamento por pirólise de biomassa relatada em outros lugares [15, 17, 23-26, 29-30, 31-33, 35, 37, 40-42, 45]. Na maioria dos estudos, o rendimento de bio-óleo aumenta entre 200 e 450-500 °C [15, 24-26, 29-32, 37, 41-42, 45], exceto para a pirólise da grama e palha de arroz, onde o rendimento do bio-óleo aumenta entre 400 e 600 °C [17, 35], e a pirólise da casca de arroz, onde o rendimento do bio-óleo aumenta entre 400 e 800 °C [23]. À medida que a temperatura da pirólise aumenta, entre 450-500 °C e 700 °C, o rendimento de bio-óleo diminui [15, 24-26, 29-32, 37, 41-42, 45]. O rendimento do bio-óleo de 4,39% (em peso) é inferior aos dados semelhantes para o rendimento sem óleo de umidade obtido por pirólise rápida de resíduos florestais [18-19, 69], bem como resíduos agrícolas relatados na literatura [38-39, 48, 52, 57-58], variando de 10 a 25% (em peso), dependendo da composição centesimal/elementar da matéria-prima. O baixo rendimento de bio-óleo deve-se provavelmente ao alto teor de fibras, conforme ilustrado na Tabela 1. O alto rendimento da fase aquosa provavelmente se deve a reações de desidratação ao longo do processo de pirólise, pois o teor de umidade inicial é de 10,15% (peso), sendo o rendimento da fase aquosa de 29,39% (peso), próximo a de 28,0% (em peso), relatado por Oasma et. al., [55] e superior ao teor de umidade do bio-óleo de 25,2% (peso), relatado por Zheng e Wei [57], e o teor de umidade do bio-óleo de 20,3% (peso), relatado por Capunitan e Capareda [39].

Tabela 2: Parâmetros do processo e balanço geral de materiais em estado estacionário da pirólise de sementes secas de Açai (*Euterpe oleracea*, Mart) a 350, 400 e 450 ° C e 1,0 atmosfera, em escala piloto.

Parâmetros do Processo	Temperatura de Craqueamento [°C]		
	450	400	350
Massa de Açai [kg]	30	30	30
Massa de GLP [kg]	13,33	6,2	5,8
Tempo de Craqueamento [min]	150	150	150
Velocidade do Agitador Mecânico [rpm]	0	0	0
Temperatura Inicial de Craqueamento [°C]	179	160	167
Massa da Fase Aquosa (Bio-óleo + H ₂ O) [kg]	10,133	9,825	8,573
Massa de Coque [kg]	10,700	12,500	15,800
Massa de Bio-óleo [kg]	1,316	1,146	0,599
Massa de H ₂ O [kg]	8,816	8,678	7,973
Massa de Gás [kg]	9,167	7,675	5,627
Rendimento da Fase Aquosa (Bio-óleo + H ₂ O) [kg]	33,77	32,75	28,57
Rendimento de Bio-óleo [kg]	4,39	3,82	2,00
Rendimento de Coque [kg]	35,67	41,67	52,67
Rendimento de H ₂ O [kg]	29,39	28,93	26,58
Rendimento de Gás [kg]	30,56	25,58	18,76

Figura 3: Rendimento dos produtos da reação (bio-óleo, H₂O, Coque e Gás) por pirólise de sementes de Açai (*Euterpe oleracea*, Mart) a 350, 400, 450 °C, 1,0 atmosfera, em escala piloto.



3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIO-ÓLEO

3.4.1 Densidade do Bio-óleo

A Tabela 3 apresenta a caracterização físico-química do bio-óleo obtido por pirólise de sementes secas de açai (*Euterpe oleracea*, Mart.) nas temperaturas de 350, 400

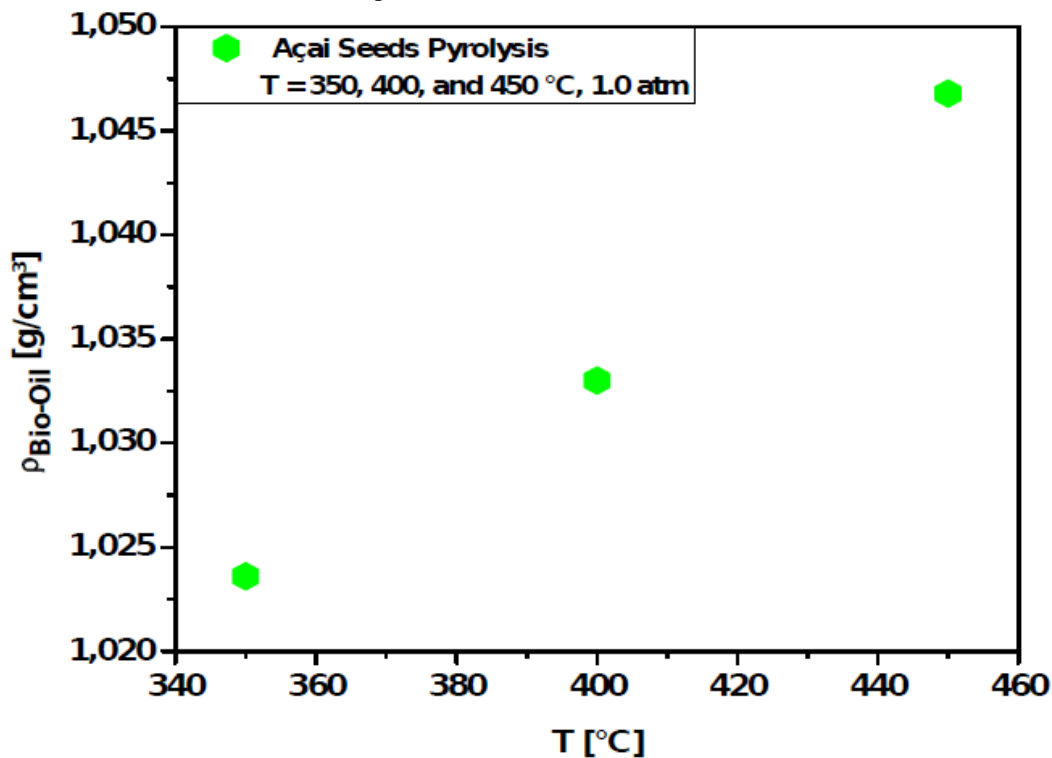
e 450 °C e 1,0 atm. As densidades de bio-óleo variaram entre 1,0236 e 1,0468 g/cm³, aumentando com a temperatura de pirólise, como mostra a Figura 4. Os resultados estão próximos da densidade de 1,066 g/mL (20 °C), para o bio-óleo de resíduos de casca de madeira macia relatado por Boucher et. al. [16] e a densidade de 1,030 g/mL (20 °C) para o bio-óleo de cachos vazios de palma relatados por Abnisa et. al. [66], abaixo da densidade de 1.250 g/mL (20 °C), para o bio-óleo da palha de milho relatado por Yu et. al. [20], a densidade de 1.140 g/mL (30 °C), para o bio-óleo de casca de arroz relatado por Qiang et. al. [32], a densidade de 1,190 g/mL (20 °C) para o bio-óleo de casca de arroz relatada por Zheng e Wei [57], a densidade de 1,1551 g/mL (20 °C) para a casca de arroz relatada por Cai et. al. [51] e a densidade de 1.200 g/mL (20 °C) para o bio-óleo de cavacos de madeira de pinus loblolly relatado por Tanneru et. al. [65]. As densidades do bio-óleo de pirólise das sementes secas de açai (*Euterpe oleracea*, Mart.) são inferiores às relatadas na literatura [20, 22, 51, 57, 65], provavelmente devido ao alto teor de hidrocarbonetos no bio-óleo, mas também devido à ausência de H₂O dissolvida no bio-óleo após as etapas de separação e purificação da decantação e filtração.

Tabela 3: Caracterização físico-química do bio-óleo obtido por pirólise de sementes de Açai (*Euterpe oleracea*, Mart) a 350, 400 e 450 °C e 1,0 atmosfera, em comparação com dados semelhantes relatados na literatura [16, 20, 22, 51, 57, 65-66].

Propriedades Físico-químicas	450 °C	400 °C	350 °C	[25]	[29]	[32]	[73]	[88]	[102]	[103]	ANP N° 65
	Bio-Óleo	Bio-Óleo	Bio-Óleo	Bio-Óleo	Bio-Óleo	Bio-Óleo	Bio-Óleo	Bio-Óleo	Bio-Óleo	Bio-Óleo	
ρ [g/cm ³ , 30 °C	1,0468	1,0330	1,0236	1,066	1,250	1,140	1,1581	1,190	1,200	1,030	0,82-0,85
I.A [mg KOH/g]	70,26	75,76	92,87	-	-	-	-	-	-	-	-
I. R [-]	ND	ND	ND	-	-	-	-	-	-	-	-
ν [mm ² /s], 40 °C, *60 °C	68,34	61,85	57,22	38,0	148,0	13,2	5,0-13,0	40,0*	12,0	-	2,0-4,5

I.A = índice de acidez; I.R = índice de refração; ANP: Resolução N ° 65 (Especificação do Diesel S10); ND = Não determinado.

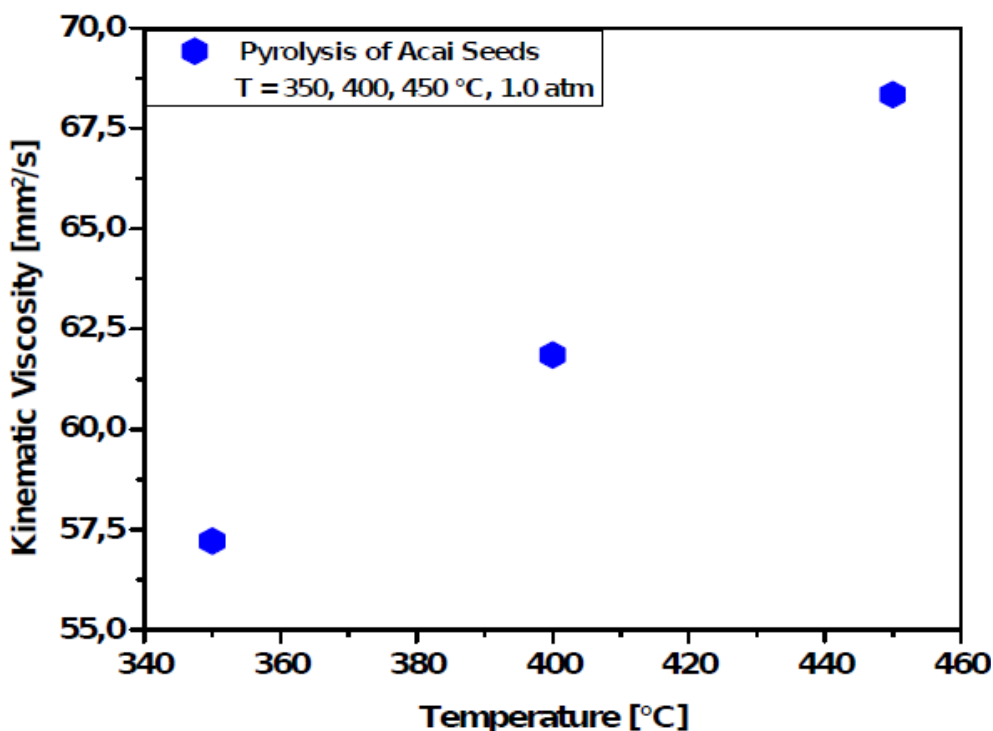
Figura 4: Densidades do bio-óleo obtidas por pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) a 350, 400, 450 °C, 1,0 atmosfera, em escala piloto.



3.4.2 Viscosidade Do Bio-Óleo

A Figura 5 ilustra a viscosidade cinemática do bio-óleo obtida por pirólise das sementes secas de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) a 350, 400 e 450 °C e 1 atmosfera. A viscosidade cinemática do bio-óleo aumenta com a temperatura de pirólise, variando entre 57,22 e 68,34 mm²/s, menor que a viscosidade cinemática do bio-óleo de 148 mm²/s a 60 °C para a palha de milho relatado por Yu et. al. [20], superior à viscosidade cinemática do bio-óleo de 38,0 mm²/s para resíduos de casca de madeira mole relatada por Boucher et. al. [16], a viscosidade cinemática do bio-óleo de 13,2 mm²/s para a casca de arroz relatada por Qiang et. al. [22], a viscosidade cinemática do bio-óleo de 40,0 mm²/s (60 °C) para a casca de arroz relatada por Zheng e Wei [57], as viscosidades cinemáticas do bio-óleo entre 5,0-13,0 mm²/s (40 °C) para a casca de arroz relatada por Cai et. al. [51], e a cinemática do bio-óleo de 12,0 mm²/s (40 °C) de viscosidade para lascas de madeira de pinus loblolly relatadas por Tanneru et. al. [65]. Os resultados para as viscosidades cinemáticas ilustradas na Tabela 3 estão de acordo com dados semelhantes relatados na literatura [16, 20, 22, 51, 57, 65], onde a viscosidade cinemática dos bio-óleos de madeira a 40 e 60 °C varia entre 40 e 150 mm²/s.

Figura 5: Viscosidades cinemáticas do bio-óleo obtidas por pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) a 350, 400, 450 °C, 1,0 atmosfera, em escala piloto.

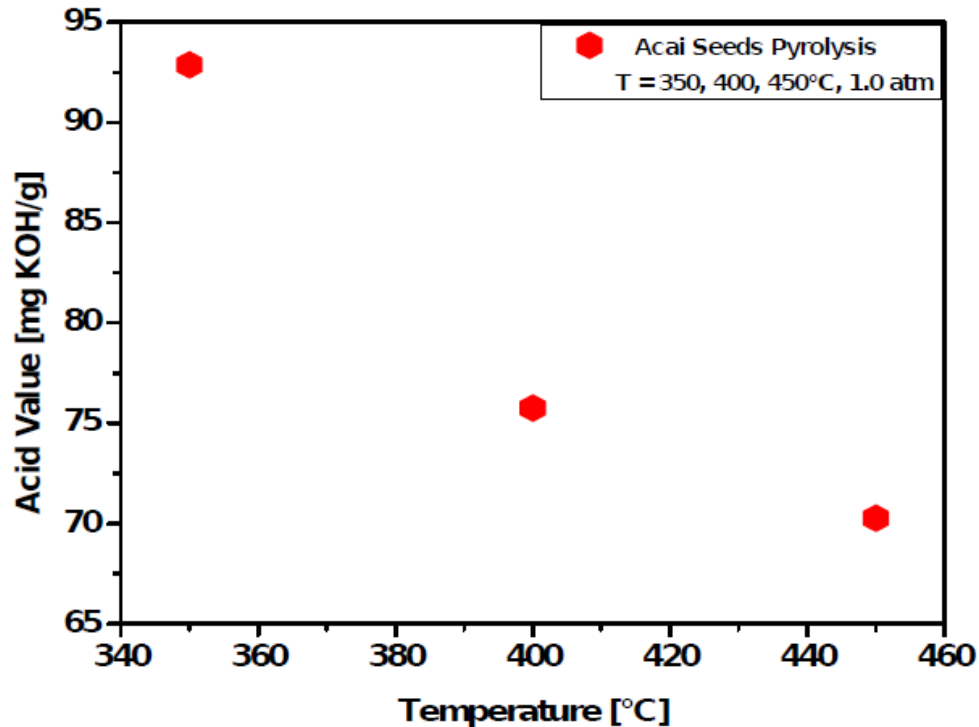


3.4.3 Índice de acidez do Bio-Óleo

A acidez do bio-óleo variou entre 70,26 e 92,87 mg KOH/g, diminuindo com a temperatura do processo, conforme mostrado na Figura 6. Esse comportamento provavelmente se deve a uma diminuição dos compostos oxigenados no bio-óleo com o aumento da temperatura de pirólise. O índice de acidez do bio-óleo a 450 °C foi de 70,26 mg KOH/g, próximo ao índice de acidez de 70,50 mg KOH/g para o bio-óleo de palha milho relatado por Shah et. al. [34], abaixo do índice de acidez de 95,0 mg KOH/g para o bio-óleo de espigas de milho relatado por Shah et. al. [34], o índice de acidez de 82,0 mg de NaOH/g para o bio-óleo de bagaço de cana relatado por Garcia-Perez et. al. [67], e os índices de acidez de Douglas fir (124,0 mg KOH/g), madeira dura (91,7 mg KOH/g), carvalho (133,0 mg KOH/g), álamo (129,0 mg KOH/g), pinheiro (91,6 mg KOH/g), madeira macia (115,0 mg KOH/g), capim-interruptor (125,0 mg KOH/g), e bio-óleos de palha de trigo (94,9 mg KOH/g) relatados por Nolte e Liberatore [28], e superiores ao índice de acidez de 47,7 mg NaOH/g para o bio-óleo de casca de madeira macia relatado por Ba et. al. [68], e o índice de acidez de 24,9 mg KOH/g para o bio-óleo de palha de milho relatado por Capunitan e Capareda [39], sendo a acidez devido à presença de compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, cetonas e aldeídos, conforme relatados por Oasma et. al. [27, 55], que afirmaram que a acidez do bio-óleo de

pirólise rápida não se deve principalmente a ácidos carboxílicos voláteis, mas também a outros grupos funcionais, como fenóis, cresóis, ácidos de resina e hidroxiácidos.

Figure 6: Índices de acidez do bio-óleo obtido por pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) a 350, 400, 450 °C, 1,0 atmosfera, em escala piloto.



4 CONCLUSÕES

Os resultados experimentais mostram que a análise TG/DTG de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) *in natura* se comporta de maneira semelhante à da madeira de noqueira, bagaço e bambu relatada por Sun et. al. [40]. Os rendimentos de bio-óleo, gás e H₂O variaram entre 2,00 e 4,39% (peso), 18,76 e 30,56% (peso), 26,58 e 29,39% (peso), respectivamente, aumentando com a temperatura do processo, enquanto o de fase sólida (coque) entre 35,67 e 52,67% (peso), diminuindo com a temperatura. O alto rendimento da fase aquosa provavelmente se deve a reações de desidratação ao longo do processo de pirólise, já que o teor de umidade inicial é de 10,15% (em peso).

As densidades do bio-óleo variaram entre 1,0236 e 1,0468 g/cm³, aumentando com a temperatura de pirólise, enquanto a viscosidade cinemática do bio-óleo aumenta com a temperatura de pirólise, variando entre 57,22 e 68,34 mm²/s. A acidez do bio-óleo variou entre 70,26 e 92,87 mg KOH / g, diminuindo com a temperatura do processo. Provavelmente, isso se deve a uma diminuição dos compostos oxigenados no bio-óleo com o aumento da temperatura de pirólise.

REFERÊNCIAS

- [1] Jonny Everson Scherwinski-Pereira; Rodrigo da Silva Guedes; Ricardo Alexandre da Silva; Paulo César Poeta Fermino Jr.; Zanderluce Gomes Luis; Elínea de Oliveira Freitas. Somatic embryogenesis and plant regeneration in açai palm (*Euterpe oleracea*). *Plant Cell Tiss Organ Cult* (2012) 109:501–508, DOI 10.1007/s11240-012-0115-z
- [2] Sara Sabbe; Wim Verbeke; Rosires Deliza; Virginia Matta; Patrick Van Damme. Effect of a health claim and personal characteristics on consumer acceptance of fruit juices with different concentrations of açai (*Euterpe oleracea* Mart.). *Appetite* 53 (2009) 84–92, doi:10.1016/j.appet.2009.05.014
- [3] Lisbeth A. Pacheco-Palencia; Christopher E. Duncan; Stephen T. Talcott. Phytochemical composition and thermal stability of two commercial açai species, *Euterpe oleracea* and *Euterpe precatoria*. *Food Chem.* 115 (2009) 1199-1205, doi:10.1016/j.foodchem.2009.01.034
- [4] Elisabeth dos Santos Bentes; Alfredo Kingo Oyama Homma; César Augusto Nunes dos Santos. Exportações de Polpa de Açai do Estado do Pará: Situação Atual e Perspectivas. In: Anais Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 55, Santa Maria, RS-Brazil, 2017, https://www.researchgate.net/publication/319465735_Exportacoes_de_Polpa_de_Acai_do_Estado_do_Para_Situacao_Atual_e_Perspectivas.
- [5] Ana Victoria da Costa Almeida; Ingrid Moreira Melo; Isis Silva Pinheiro; Jessyca Farias Freitas; André Cristiano Silva Melo. Revalorização do caroço de açai em uma beneficiadora de polpas do município de Ananindeua/PA: proposta de estruturação de um canal reverso orientado pela PNRS e logística reversa. *GEPROS. Gestão da Produção, Operações e Sistemas*, Bauru, Ano 12, Nº 3, jul-set/2017, 59-83. DOI: 10.15675/gepros.v12i3.1668
- [6] Claudio Ramalho Townsend; Newton de Lucena Costa; Ricardo Gomes de Araújo Pereira; Clóvis C. Diesel Senger. Características químico-bromatológica do caroço de açai. *COMUNICADO TÉCNICO Nº 193 (CT/193)*, EMBRAPA-CPAF Rondônia, ago./01, 1-5. ISSN 0103-9458, <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/100242/1/Cot193-acai.pdf>
- [7] Carlos Fioravanti. Açai: Do pé para o lanche. *Revista Pesquisa Fapesp*, Vol. 203, Janeiro de 2013, 64-68, <http://revistapesquisa.fapesp.br/2013/01/11/folheie-a-edicao-203/>
- [8] Antônio Cordeiro de Santana; Ádamo Lima de Santana; Ádina Lima de Santana; Marcos Antônio Souza dos Santos; Cyntia Meireles de Oliveira. Análise Discriminante Múltipla do Mercado Varejista de Açai em Belém do Pará. *Rev. Bras. Frutic.*, Jaboticabal - SP, Vol. 36, Nº. 3, 532- 541, Setembro 2014, <http://dx.doi.org/10.1590/0100-2945-362/13>
- [9] Cordeiro M. A. Estudo da hidrólise enzimática do caroço de açai (*Euterpe oleracea*, Mart) para a produção de etanol. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPA-Brazil. Marcio de Andrade Cordeiro; 2016

- [10] Tamiris Rio Branco da Fonseca; Taciana de Amorim Silva; Mircella Marialva Alecrim; Raimundo Felipe da Cruz Filho; Maria Francisca Simas Teixeira. Cultivation and nutritional studies of an edible mushroom from North Brazil. *African Journal of Microbiology Research*. 2015;9(30):1814-1822
- [11] Kababacknik A; Roger H. Determinação do poder calorífico do caroço do açaí em três distintas umidades, 38th Congresso Brasileiro de Química, São Luiz-MA-Brazil; 1998
- [15-12] Altman R. F. A. O Caroço de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart). Vol. 31. Belém-Pa, Brasil: Boletim Técnico do Instituto Agrônômico do Norte; 1956, 109-111
- [13] Diadem Özçimen; Ayşegül Ersoy-Meriçboyu. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. *Renewable Energy*, June 2010;35(6):1319-1324
- [14] John D. Adjaye; Ramesh K. Sharma; Narendra N. Bakhshi. Characterization and stability analysis of wood-derived bio-oil. *Fuel Processing Technology* 31 (1992) 241-256
- [15] Piyali Das; Anuradda Ganesh. Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell—a near fuel. *Biomass and Bioenergy*, Volume 25, Issue 1, July 2003, 113-117
- [16] Boucher M. E; Chaala A; Roy C. Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part I: Properties of bio-oil and its blends with metanol and a pyrolytic aqueous phase. *Biomass Bioenergy* 2000;19:337–50
- [17] Ayşe E. Pütün; EsinApaydın; Ersan Pütün. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy*, Volume 29, Issues 12–15, October–December 2004, 2171-2180
- [18] Czernik S; Bridgwater A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*. 2004;18:590-598
- [19] Mohan D; Pittman C. U. Jr; Steele P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy & Fuels*. 2006; 20:848-889
- [20] Fei Yu; Shaobo Deng; Paul Chen; Yuhuan Liu; Yiquin Wan; Andrew Olson; David Kittelson; Roger Rua. Physical and Chemical Properties of Bio-Oils From Microwave Pyrolysis of Corn Stover. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 136–140 (2007) 957-970
- [21] Zhang Qi; Chang Jie; Wang Tiejun; Xu Ying. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 87-92
- [22] Lu Qiang; Yang Xu-lai; ZhuXi-feng. Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82 (2008) 191-198

- [23] W.T.Tsaia; M. K. Lee; Y. M. Chang. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresource Technology*, Volume 98, Issue 1, January 2007, 22-28
- [24] M. Asadullah; M. A. Rahman; M. M. Ali; M. S. Rahman; M. A. Motin; M. B. Sultan; M. R. Alam. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel* Volume 86, Issue 16, November 2007, 2514-2520
- [25] Zheng Ji-lu. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80 (2007) 30–35
- [26] Mohamad Azri Sukiran; Chow Mee Chin; Nor Kartini Abu Bakar. Bio-oils from Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches. *American Journal of Applied Sciences* 6 (5): 869-875, 2009
- [27] Oasmaa A; Elliott D. C; Korhonen J. Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils. *Energy & Fuels*. 2010;24(12):6548-6554
- [28] Michael W. Nolte; Matthew W. Liberatore. Viscosity of Biomass Pyrolysis Oils from Various Feedstocks. *Energy Fuels* 2010, 24, 12, 6601-6608
- [29] Seon-Jin Kim; Su-Hwa Jung; Joo-Sik Kim. Fast pyrolysis of palm kernel shells: Influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds. *Bioresource Technology*, Volume 101, Issue 23, December 2010, 9294-930
- [30] Gaurav Kumar; Achyut K. Panda; R. K. Singh. Optimization of process for the production of bio-oil from eucalyptus wood. *J Fuel Chem Technol*, 2010, 38(2), 162-167
- [31] Hyeon Su Heo; Hyun Ju Park; Jong-In Dong; Sung Hoon Park; Seungdo Kim; Dong Jin Suh; Young-Woong Suh; Seung-Soo Kim; Young-Kwon Park. Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 16, Issue 1, 25 January 2010, 27-31
- [32] John V. Ortega; Andrew M. Renahan; Matthew W. Liberatore; Andrew M. Herring. Physical and chemical characteristics of aging pyrolysis oils produced from hardwood and softwood feedstocks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 91, Issue 1, May 2011, 190-198
- [33] Dilek Angin. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology* 128 (2013) 593–597
- [34] Ajay Shah; Matthew J. Darr; Dustin Dalluge; Dorde Medic; Keith Webster; Robert C. Brown. Physicochemical properties of bio-oil and biochar by fast pyrolysis of stored singlepass corn Stover and cobs. *Bioresource Technology* 125 (2012) 348-352
- [35] Tahmina Imam; Sergio Capareda. Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switch grass pyrolysis at various temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93 (2012) 170-177

- [36] Shuangning Xiu; Abolghasem Shahbazi. Bio-oil production and upgrading research. A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 4406-4414
- [37] Rajeev Sharma; Pratik N. Sheth. Thermo-Chemical Conversion of Jatropha Deoiled Cake: Pyrolysis vs. Gasification. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 6, No. 5, October 2015
- [38] Xue-Song Zhang; Guang-Xi Yang; Hong Jiang; Wu-Jun Liu; Hong-Sheng Ding. Mass production of chemicals from biomass-derived oil by directly atmospheric distillation coupled with co-pyrolysis. *Scientific Reports*. 2013;3:1-7. Article Number 1120
- [39] Jewel A. Capunitan; Sergio C. Capareda. Characterization and separation of corn stover bio-oil fractional distillation. *Fuel* 112 (2013) 60-73
- [40] Yining Sun; Bin Gao; Ying Yao; June Fang; Ming Zhang; Yanmei Zhou; Hao Chen; Liuyan Yang. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical Engineering Journal* 240 (2014) 574-578
- [41] Chaturong Paenpong; Adisak Pattiya. Effect of pyrolysis and moving-bed granular filter temperatures on the yield and properties of bio-oil from fast pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 119, May 2016, 40-51
- [42] Rahul Garg; Neeru Anand; Dinesh Kumar. Pyrolysis of babool seeds (*Acacia nilotica*) in a fixed bed reactor and bio-oil characterization. *Renewable Energy*, Volume 96, Part A, October 2016, 167-171
- [43] Sadegh Papari; Kelly Hawboldt. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52 (2015) 1580-1595
- [44] Harpreet Singh; Kambo Animesh Dutta. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45(2015) 359-378
- [45] Anil Kumar Varma; Prasenjit Mondal. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. *Industrial Crops and Products* 95 (2017) 704–717
- [46] Tao Kan; Vladimir Strezov; Tim J. Evans. Lignocellulose biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57 (2016) 1126-1140
- [47] Junmeng Cai; Scott W. Banks; Yang, Surila Darbar; Tony Bridgwater. Viscosity of Aged Bio-Oils from Fast Pyrolysis of Beech Wood and Miscanthus: Shear Rate and Temperature Dependence. *Energy Fuels* 2016, 30, 6, 4999-5004
- [48] Hsiu-Po Kuo; Bo-Ren Hou; An-Ni Huang. The influence of the gas fluidization velocity on the properties of bio-oils from fluidized bed pyrolyzer with in-line distillation. *Applied Energy* 194 (2017) 279-286

- [49] Raquel Escrivani Guedes; Aderval S. Luna; Alexandre Rodrigues Torres. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 129 (2018) 134-149
- [50] Vaibhav Dhyani; Thallada Bhaskar. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy* 129 (2018) 695-716
- [51] Wenfei Cai; Ronghou Liu; Yifeng He; Meiyun Chai; Junmeng Cai. Bio-oil production from fast pyrolysis of rice husk in a commercial-scale plant with a downdraft circulating fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology* 171 (2018) 308-317
- [52] Ni Huang; Chen-Pei Hsu; Bo-Ren Hou; Hsiu-Po Kuo. Production and separation of rice husk pyrolysis bio-oils from a fractional distillation column connected fluidized bed reactor. *Powder Technology* 323 (2018) 588-593
- [53] An-Ni Huang; Chen-Pei Hsua; Bo-Ren Houa; Hsiu-Po Kuo. Production and separation of rice husk pyrolysis bio-oils from a fractional distillation column connected fluidized bed reactor. *Powder Technology Volume* 323, 1 January 2018, 588-593
- [54] D. A. R. de Castroa; H. J. da Silva Ribeiro; C. C. Ferreira; L. H. H. Guerreiroa; M. de Andrade Cordeiro; A. M. Pereira; W. G. dos Santos; F. B. de Carvalho; J. O. C. Silva Jr.; R. Lopes e Oliveira; M. C. Santos; S. Duvoisin Jr; L. E. P. Borges; N. T. Machado. Fractional Distillation of Bio-Oil Produced by Pyrolysis of Açai (*Euterpe oleracea*) Seeds. Editor Hassan Al-Haj Ibrahim: Fractionation, Intechopen ISBN: 978-1-78984-965-3, DOI: 10.5772/intechopen.79546
- [55] Oasmaa A; Kuoppala E; Gust S; Solantausta Y. Fast pyrolysis of forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids. *Energy & Fuels*. 2003;17(1): 1- 12
- [56] Shurong Wang,; Yueling Gu; Qian Liu; YanYao; Zuogang Guo; Zhongyang Luo; Kefa Cen. Separation of bio-oil by molecular distillation. *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 738-745
- [57] Ji-Lu Zheng; Qin Wei. Improving the quality of fast pyrolysis bio-oil by reduced pressure distillation. *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 1804-1810
- [58] Standards T. Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp. Tappi Method T 222 Om-06. Atlanta, GA: Tappi Press. 2006
- [59] Buffiere P; Loisel D. Dosage des fibres Van Soest. Weened, Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement. INRA Narbonne. 2007:1-14
- [60] da Mota S. A. P; Mâncio A. A; Lhamas D. E. L; de Abreu D. H; da Silva M. S; dos Santos W. G; de Castro D. A. R; de Oliveira R. M; Araújo M. E; Borges L. E. P; Machado N. T. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014;110:1-11
- [61] Ferreira C. C; Costa E. C; de Castro D. A. R; Pereira M. S; Mâncio A. A; Santos M. C; Lhamas D. E. L; da Mota S. A. P; Leão A. C; Duvoisin S. Jr; Araújo M. E; Borges L.

E. P; Machado N. T. Deacidification of organic liquid products by fractional distillation in laboratory and pilot scales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017;127:468-489

[62] Haiping Yang; Rong Yan; Hanping Chen; Dong Ho Lee; Chuguang Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86 (2007) 1781-1788

[63] Jamshed Akbar; Mohammad S. Iqbal; Shazma Massey; Rashid Masih. Kinetics and mechanism of thermal degradation of pentose- and hexose-based carbohydrate polymers. *Carbohydrate Polymers* 90 (2012) 1386–1393

[64] Xinwei Yu; Hongbing Ji; Shengzhou Chen; Xiaoguo Liu; Qingzhu Zeng. Thermogravimetric Analysis of Glucose-Based and Fructose-Based Carbohydrates. *Advanced Materials Research*, Vols. 805-806, 265-268, 2013

[65] Sathish K. Tanneru; Divya R. Parapati; Philip H. Steele. Pretreatment of bio-oil followed by upgrading via esterification to boiler fuel. *Energy* 73 (2014) 214-220

[66] Abnisa F.; Arami-Niya A.; W. M. A. Wan Daud; J. N. Sahu. Characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of palm oil wastes. *Bioenergy Res* 2013;6:830–40. <http://dx.doi.org/10.1007/s12155-013-9313-8>

[67] Garcia-Perez M.; Chaala A.; Roy C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. *J Anal Appl Pyrol* 2002;65(2):111–36

[68] Tuya Ba. Abdelkader Chaala; Manuel Garcia-Perez; Denis Rodrigue; Christian Roy. Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark. Characterization of water-soluble and water-insoluble fractions. *Energy Fuels* 2004;18:704– 12

[69] Christensen E. D; Chupka G. M; Smurthwaite J. L. T; Alleman T. L; Lisa K; Franz J. A; Elliott D. C; Mc Cormick R. L. Analysis of oxygenated compounds in hydrotreated biomass fast pyrolysis oil distillate fractions. *Energy & Fuels*. 2011;25(11):5462-5471