

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

**CONTRIBUIÇÕES PARA O ESTUDO DA PIRÓLISE DA CASCA DE
EUCALIPTO**

LETÍCIA DEMUNER RODRIGUES

São Mateus-ES

2018

LETÍCIA DEMUNER RODRIGUES

**CONTRIBUIÇÕES PARA O ESTUDO DA PIRÓLISE DA CASCA DE
EUCALIPTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Taisa Shimosakai de Lira

Coorientador: Prof. Dr. Thiago Padovani Xavier

São Mateus-ES

2018

LETÍCIA DEMUNER RODRIGUES

CONTRIBUIÇÕES PARA O ESTUDO DA PIROLÍSE DA CASCA DE
EUCALIPTO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia

Aprovada em 29 de março de 2018

COMISSÃO EXAMINADORA

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)
(Divisão de Biblioteca Setorial do CEUNES - BC, ES, Brasil)

D696c Rodrigues, Letícia Demuner, 1990-
Contribuições para o estudo da pirólise da casca de eucalipto
/ Letícia Demuner Rodrigues. – 2018.
73 f. : il.

Orientador: Taisa Shimosakai de Lira.
Coorientador: Thiago Padovani Xavier.
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Energia - Fontes alternativas. 2. Biomassa. 3. Pirólise. I.
Lira, Taisa Shimosakai. II. Xavier, Thiago Padovani. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário
Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

Elaborado por Filipe Briguet Pereira - CRB-6 ES-000863/O


LETÍCIA DEMUNER RODRIGUES

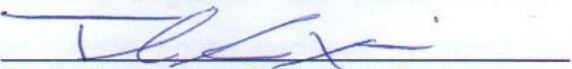
CONTRIBUIÇÕES PARA O ESTUDO DA PIRÓLISE DA CASCA DE EUCALIPTO


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

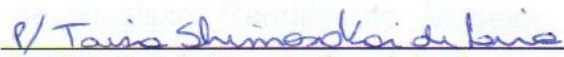
Aprovada em 23 de março de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA


Prof(a). Dr(a). Taisa Shimosakai de Lira
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora


Prof. Dr. Thiago Padovani Xavier
Universidade Federal do Espírito Santo


Prof(a). Dr(a). Jesuína Cássia Santiago de Araújo
Universidade Federal do Espírito Santo


Prof(a). Dr(a). Kassia Graciele dos Santos
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

RESUMO

A busca por fontes energéticas de origem renovável, sustentável e de baixo custo, tem estimulado o desenvolvimento de processos capazes de transformar biomassa em produtos substituintes dos derivados de petróleo. A pirólise é uma alternativa viável, capaz de converter a biomassa lignocelulósica em produtos sólidos (carvão), líquidos (bio-óleo) e gasosos, sendo que o rendimento destes três produtos é altamente influenciado pelo tipo de reator, pelas características da biomassa e pelas condições operacionais do processo. A plantação de eucalipto se destaca no Brasil e no mundo, e sua produtividade é de aproximadamente 6 e 145 milhões, respectivamente. Com essa grande produção, gera-se também muitos resíduos: casca, galhos e folhas, e a maior parte desses rejeitos é descartada. Assim, o presente trabalho teve como objetivo o estudo da pirólise da casca de eucalipto, visando o aproveitamento desse resíduo na sua aplicação industrial. Inicialmente, determinaram-se algumas propriedades químicas a fim de caracterizar a casca de eucalipto utilizada neste trabalho. A partir dos dados de termogravimetria e de modelos cinéticos isoconvencionais, a energia de ativação global da reação de pirólise da casca de eucalipto foi estimada em: $146,65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Ozawa), $137,00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (K-A-S), $136,46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Starink) e $133,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Kissinger), sendo estes valores similares aos encontrados na literatura. Em seguida, foram realizadas pirólises da casca de eucalipto em leito fixo, seguindo um planejamento experimental 3^2 com dois pontos centrais, tendo como variável resposta o rendimento de líquido em função da temperatura e do diâmetro das partículas. Os maiores valores de rendimentos da fração líquida foram na temperatura e tamanhos intermediários de experimentos, 873 K e 1,40 mm. Com relação à composição do bio-óleo, a maior porcentagem é de compostos fenólicos e ácidos, provenientes da lignina e extrativos, respectivamente.

Palavras-chave: Pirólise. Bio-óleo. Casca de eucalipto. Rendimento. Modelos cinéticos

ABSTRACT

The search for energy sources of renewable, sustainable and low-cost origin has stimulated the development of processes capable of transforming biomass into products that substitute the petroleum derivatives. Pyrolysis is a viable alternative, capable of converting lignocellulosic biomass into solid (coal), liquid (bio-oil) and gaseous products, and the yield of these three products is highly influenced by the type of reactor, biomass characteristics and conditions of the process. The eucalyptus plantation stands out in Brazil and in the world, and its productivity is approximately 6 and 145 million, respectively. With this large production, too much waste is generated: bark, twigs and leaves, and most of these wastes are discarded. Thus, the present work had the objective of studying the pyrolysis of eucalyptus bark, aiming the use of this residue in its industrial application. Initially, some chemical properties were determined in order to characterize the eucalyptus bark used in this work. From the data of thermogravimetry and isoconventional kinetic models, the global activation energy of the pyrolysis reaction of the eucalyptus bark was estimated in: 146.65 kJ.mol⁻¹ (Ozawa), 137.00 kJ.mol⁻¹ (K-A-S), 136.46 kJ.mol⁻¹ (Starink) and 133.02 kJ.mol⁻¹ (Kissinger), being these values similar to those found in the literature. Then, pyrolysis of the eucalyptus bark was carried out in a fixed bed, following an experimental design 3² with two central points, with the response variable being the liquid yield as a function of temperature and particle diameter. The highest yield values of the liquid fraction were in the temperature and intermediate sizes of experiments, 873 K and 1,40mm. In relation to the composition of the bio-oil, the highest percentage is phenolic and acidic compounds, derived from lignin and extractives, respectively.

Key words: Pyrolysis. Bio-oil. Eucalyptus bark. Yield. Kinetic models

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da celulose.....	13
Figura 2: Açúcares presentes na composição da hemicelulose.....	14
Figura 3: Estrutura da lignina altamente polimerizada.	15
Figura 4: Distribuição da área de plantios florestais no Brasil por gênero, 2012.	16
Figura 5: Processo de conversão, produtos e aplicações.	17
Figura 6: Fluxograma simplificado de um processo de pirólise	19
Figura 7: Amostra de casca de eucalipto.	24
Figura 8: Esquema do equipamento usado nas reações de pirólise em leito fixo.	33
Figura 9: Espectro de infravermelho da casca do eucalipto.....	40
Figura 10: Taxas de perda de massa da degradação térmica da casca de eucalipto.....	42
Figura 11: Etapas da degradação térmica da casca de eucalipto para taxa de 30 K/min	43
Figura 12: Regressões lineares para os métodos isoconversionais: (a) Ozawa (b) KAS, (c) Starink e (d) Kissinger.	45
Figura 13: Energia de ativação da pirólise da casca de eucalipto em função da conversão.....	46
Figura 14: Rendimento da fração sólida para os três tamanhos de partículas usados.....	48
Figura 15: Rendimento da fração líquida para os três tamanhos de partículas usados.....	49
Figura 16: Rendimento da fração gasosa para os três tamanhos de partículas usados.....	49
Figura 17: Porcentagem de compostos por grupos funcionais.	53
Figura 18: Cromatograma do bio-óleo corrida 4 (923 K, 1,70 mm).	69
Figura 19: Cromatograma do bio-óleo corrida 5 (823 K, 1,70 mm).	69
Figura 20: Cromatograma do bio-óleo corrida 6 (923 K,1,18 mm).	70
Figura 21: Cromatograma do bio-óleo corrida 9 (823 K,1,18 mm).	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produtos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise.	19
Tabela 2: Equações para estimar poder calorífico superior.	24
Tabela 3: Equações dos modelos isoconvencionais.	32
Tabela 4: Matriz do planejamento da pirólise da casca de eucalipto.	34
Tabela 5: Condições experimentais do CG-MS.	35
Tabela 6: Análise elementar da casca de eucalipto e valores encontrados na literatura.	36
Tabela 7: Análise imediata da casca de eucalipto e valores da literatura.	37
Tabela 8: Poder calorífico superior e valores da literatura.	39
Tabela 9: Composição lignocelulósica da casca de eucalipto e valores de referência encontrados na literatura.	39
Tabela 10: Análise FRX da casca de eucalipto.	42
Tabela 11: Energias de ativação da pirólise da casca de eucalipto calculadas pelos métodos Ozawa, Starink e K-A-S.	46
Tabela 12: Resultados experimentais para a pirólise da casca de eucalipto. ..	47
Tabela 13: Efeitos das variáveis Temperatura e tamanho de partícula sobre o rendimento da fração líquida ($r^2 = 0,92$).	50
Tabela 14: Compostos orgânicos encontrados na corrida 4 (923 K, 1,70 mm).51	
Tabela 15: Compostos orgânicos encontrados na corrida 5 (823 K, 1,70 mm).52	
Tabela 16: Compostos orgânicos encontrados na corrida 6 (923 K, 1,18 mm). 52	
Tabela 17: Compostos orgânicos encontrados na corrida 9 (823 K, 1,18 mm). 53	

LISTA DE SÍMBOLOS

E_a	Energia de ativação	[kJ mol ⁻¹]
g	Aceleração gravitacional	[m s ⁻²]
k_0	Fator pré-exponencial	[s ⁻¹]
r^2	Coeficiente de correlação	[-]
R	Constante universal dos gases	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
T	Temperatura	[K]
t	Tempo	[s]
x	Conversão	[-]
β	Taxa de aquecimento	[K min ⁻¹]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	12
2.1 Biomassa.....	12
2.1.1 Biomassa como fonte energética	12
2.1.2 Composição da biomassa	13
2.2 Eucalipto.....	15
2.3 Conversão termoquímica	17
2.4 Pirólise.....	18
2.4.1 Produtos da pirólise.....	20
2.4.2 Pirólise de eucalipto	21
3 METODOLOGIA.....	24
3.1 Preparo da amostra.....	24
3.2 Caracterização da biomassa	24
3.2.1 Análise elementar.....	24
3.2.2 Análise imediata.....	25
3.2.3 Poder calorífico superior	26
3.2.4 Infravermelho	26
3.2.5 Fluorescência de raios-X (FRX).....	27
3.2.6 Composição lignocelulósica.....	27
3.2.7 Termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG).....	30
3.3 Modelos Cinéticos	30
3.4 Pirólise da Casca de Eucalipto.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1 Caracterização da casca de eucalipto.....	36
4.2 Modelos Cinéticos da pirólise.....	44
4.3 Pirólise da casca de eucalipto em leito fixo	47
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
5.1 Conclusões.....	55
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
APÊNDICE	69

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a busca por novas fontes geradoras de energia vem ganhando espaço nos estudos da maioria dos países, a fim de diminuir a submissão aos países produtores de petróleo em busca da autossuficiência energética.

O Brasil possui grande potencial para de geração de energia por fontes renováveis, sendo sua matriz energética composta, em 2014, por uma parcela significativa desse tipo de energia, sendo 11,5 % correspondente à hidroeletricidade e 15,7 % a diversos tipos de biomassa (EPE, 2015).

Com a busca por fontes alternativas de energia, as biomassas lenhosas vêm ganhando destaque no cenário brasileiro. No Brasil, por ser um país de grandes dimensões territoriais, existem muitas fontes passíveis de aproveitamento energético.

O eucalipto se adaptou ao solo do Brasil e apresenta quantidades consideráveis de celulose e um poder calorífico elevado (MME, 2015). Além das condições ambientais favoráveis, o eucalipto destaca-se pelo crescimento rápido, devido ao grande desenvolvimento de práticas silviculturais e, principalmente, ao melhoramento genético das espécies (BARCELLOS, 2005).

A indústria nacional de papel e celulose utiliza, em sua maioria, o eucalipto com matéria prima de celulose. Durante o processo de produção, para cada tonelada de celulose produzida são gerados 800 kg de resíduos sólidos, que são a lama de cal, o lodo ativado, a cinza da caldeira e a casca (GUERRA, 2007; BELLOTE et al., 1998).

A casca é a maior parte dos resíduos gerados no processo de fabricação de celulose. Com o grande volume gerado, uma parte é utilizada diretamente na produção de energia na queima em caldeiras e outra parte é deixada depositada no solo para servir apenas de fertilizante para a próxima colheita (MIRANDA, 2000).

A transformação de biomassa em energia pode ser realizada através de processos físicos, termoquímicos ou biológicos. Alguns exemplos são combustão, gaseificação, fermentação e pirólise (BRIDGWATER, 2006).

Dentre as muitas opções de geração de energia de biomassa, a pirólise apresenta algumas vantagens: alta eficiência na decomposição da biomassa, baixos investimentos em relação a outras técnicas, geração de produtos para utilização direta (um sólido, um líquido e um gás) (BASU, 2010; BRIDGWATER, 2006; MCKENDRY, 2002b).

Com o grande desenvolvimento do eucalipto no Brasil, surgiram ponderações a respeito de sua utilização para diferentes fins. Trabalhos como os de Willians e Besler (1996) e de Cardoso (2004) buscaram compreender as potencialidades de gerar subprodutos a partir da degradação térmica.

Após entender a capacidade de aplicação do eucalipto, outros estudos surgiram a fim de aproveitar os subprodutos gerados a partir da pirólise. Além da madeira de eucalipto, os resíduos gerados a partir da plantação de eucalipto passaram a ser tema de trabalhos, visando o desenvolvimento sustentável e o aproveitamento energético.

A maior parte das pesquisas são destinadas a geração de carvão vegetal, geração de briquetes e outras utilizações da madeira sem processamento, como pode ser encontrado nos trabalhos de Carrier *et al.* (2013), Joubert *et al.* (2015) e Félix *et al.* (2017).

A pirólise gera um produto líquido, o bio-óleo, que possui características que podem ser aproveitadas com várias aplicações industriais, como óleos essenciais na indústria farmacêutica e como polímeros na indústria química. Assim, estudos sobre a utilização de um subproduto líquido na pirólise do eucalipto devem ser mais amplamente investigados, visto que os trabalhos associados a estes produtos líquidos demonstram uma grande potencialidade desta biomassa.

Diante do exposto, o objetivo geral deste trabalho é contribuir com o estudo da pirólise da casca de eucalipto, e como objetivo específico pretende-se:

- Fazer caracterização química da casca de eucalipto, avaliando o potencial energético desta biomassa;

- Estimar parâmetros cinéticos da pirólise da casca de eucalipto, usando dados de termogravimetria e modelos isoconversionais;
- Analisar o efeito da temperatura de reação e diâmetro de partículas sobre os rendimentos dos produtos da pirólise da casca de eucalipto em leito fixo.
- Analisar a composição do bio-óleo produzido.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Biomassa

2.1.1 Biomassa como fonte energética

A madeira é a mais antiga biomassa utilizada para geração de energia. Sua aplicação é, tradicionalmente, por meio da combustão direta, sendo até o século XX uma das principais fontes de energia empregadas pelos seres humanos. Mesmo sendo uma fonte de energia barata, com o avanço industrial, fontes de energia mais concentradas tiveram que ser desenvolvidas para serem capazes de manter o acelerado crescimento fabril (DEMIRBAŞ, 2001).

A biomassa é um recurso renovável oriundo da matéria orgânica, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada como fonte de energia. Na biomassa de origem vegetal, a energia solar é convertida em energia química pela fotossíntese, em que as plantas convertem o dióxido de carbono e a água em carboidratos e oxigênio. Os açúcares são armazenados na forma de polímeros como celulose e hemicelulose (HUBER, 2006; BASU, 2010).

A principal maneira da conversão da biomassa em energia é através da conversão termoquímica: combustão, gaseificação e pirólise. Para determinar o processo mais adequado para conversão, as propriedades inerentes da biomassa escolhida devem ser conhecidas (MCKENDRY, 2002a), sendo as principais: teor de umidade; poder calorífico; proporções de carbono fixo e voláteis; teor de cinzas; celulose/ lignina.

Para utilização da conversão de energia apropriada, o teor de umidade da biomassa é essencial, visto que a conversão térmica requer matéria-prima de baixo teor de umidade, enquanto a bioconversão pode utilizar matérias-primas com elevado teor de umidade. As tecnologias de conversão térmica também podem utilizar matérias-primas com elevado teor de umidade, mas o balanço energético global para o processo de conversão é afetado negativamente (MCKENDRY, 2002a).

O poder calorífico é uma característica importante dos combustíveis. Refere-se à quantidade de energia liberada durante a sua combustão completa. Um dos

fatores que mais influência sobre o poder calorífico é o teor de água. A umidade é um fator de incremento para energia necessária à pré-ignição e diminui o calor liberado pela combustão (LOPES, 2002).

A análise imediata (carbono fixo, voláteis e teor de cinzas) é importante a se considerar, pois suas quantidades podem influenciar no rendimento do processo e na manutenção dos equipamentos (BASU, 2007).

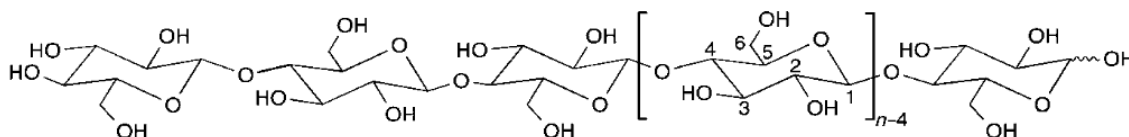
Conhecendo a composição lignocelulósica é possível presumir os principais compostos e grupos funcionais que serão gerados ao longo do processo de pirólise (ROCHA, 2004).

2.1.2 Composição da biomassa

A biomassa é constituída majoritariamente de três classes de compostos: celulose, hemicelulose e lignina (MOHAN, 2006).

A celulose é o componente mais abundante na biomassa, correspondendo de 40% a 50% da biomassa (SANTOS, 2011; YANG, 2006). É um polissacarídeo de elevada massa molecular, constituído de várias moléculas de glicoses conectadas através de ligações éter do tipo β (1-4) (Figura 1). A celulose é uma molécula linear que apresentam uma forte tendência a formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, o que imprime a molécula um alto grau de ordenamento responsável pela sua insolubilidade (KLEMM *et al.*, 2005).

Figura 1: Estrutura da celulose.

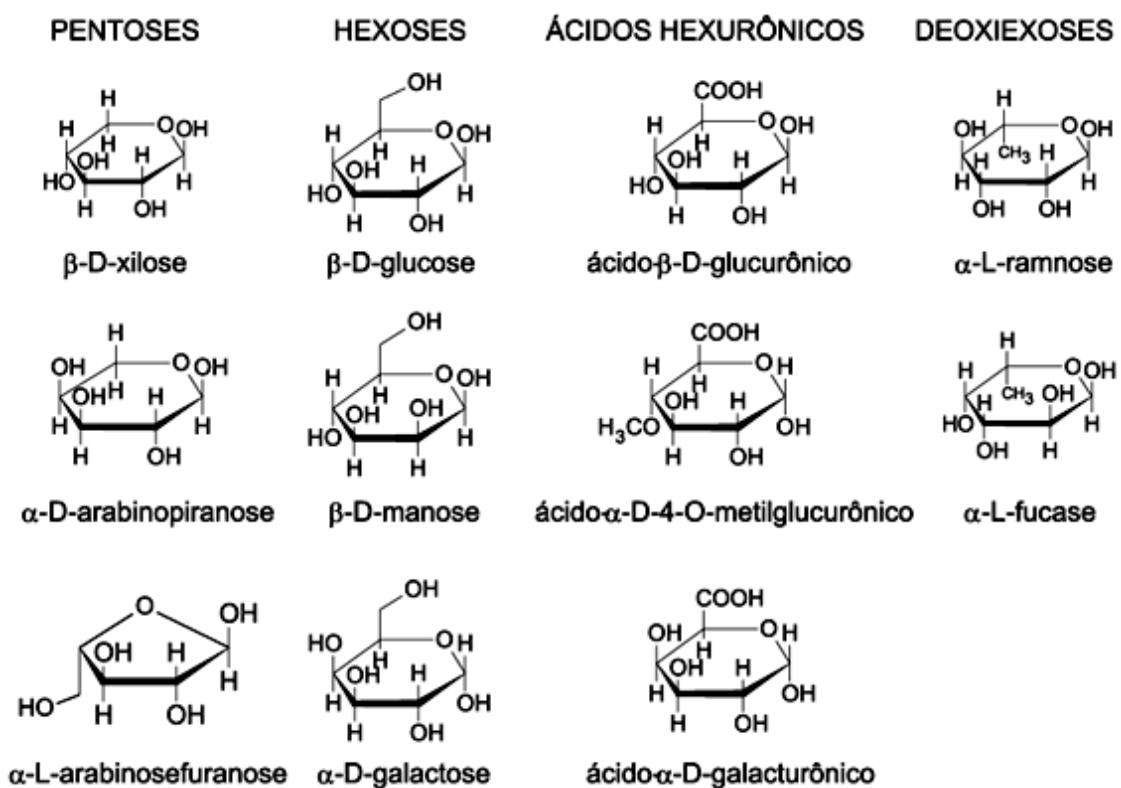


Fonte: KLEMM *et al.* (2005).

A degradação da celulose ocorre entre 523 e 653 K (CHEN *et al.*, 2013). Sua decomposição durante o processo de pirólise gera principalmente aldeídos e cetonas de baixo peso molecular, estes por sua vez são solúveis em água, aparecendo quase totalmente na fase aquosa ácida dos produtos líquidos da pirólise (MOHAN, 2006).

A hemicelulose é um polissacarídeo. Em geral, é composta por diferentes polímeros de hexoses, pentoses e ácidos urônicos, que podem ser lineares ou ramificados, e constitui de 20 a 35% da biomassa lignocelulósica. Alguns dos açúcares que compõem a hemicelulose são representados na Figura 2. No processo de pirólise, sua decomposição ocorre a temperaturas mais baixas se comparadas a da celulose, em torno de 398 a 523 K, isso porque apresenta peso molecular mais baixo e é mais facilmente hidrolisável (CHEN *et al.*, 2013; KIMURA, 2009).

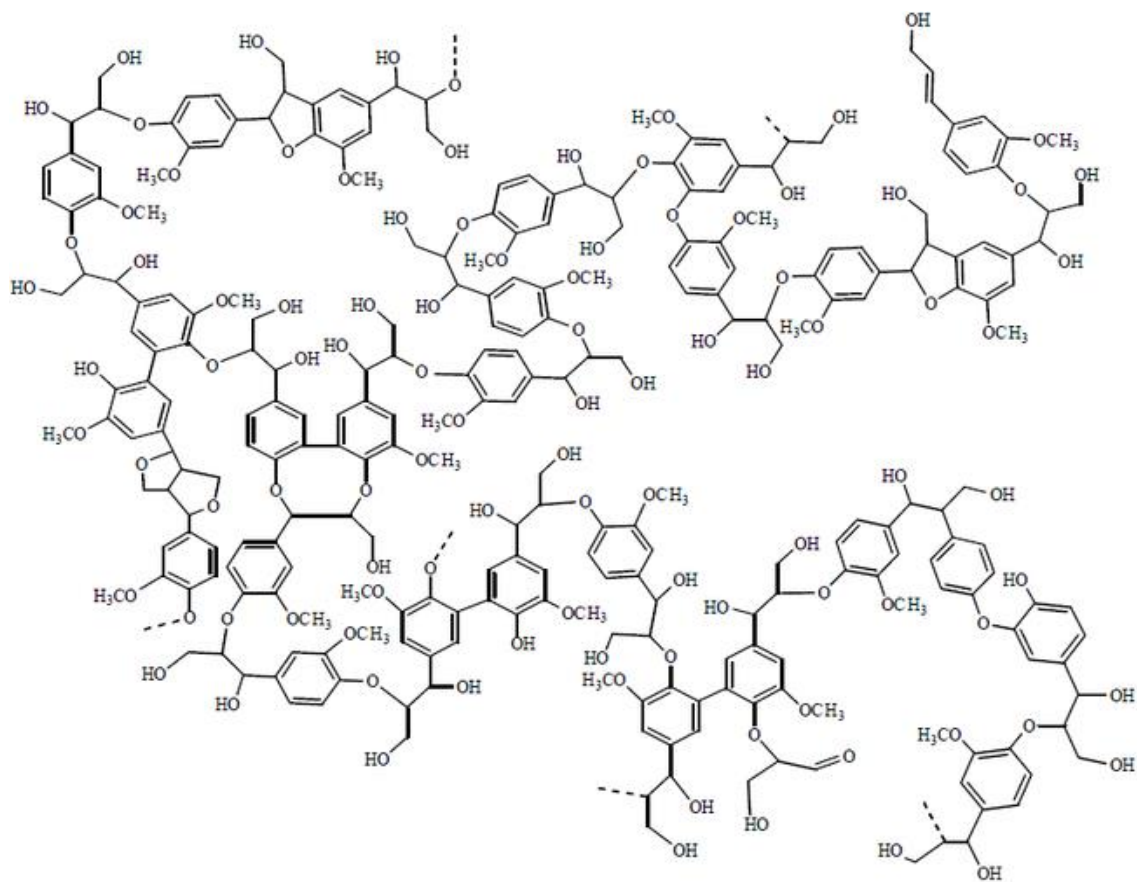
Figura 2: Açúcares presentes na composição da hemicelulose.



Fonte: MARABEZI, 2009

A lignina é um polímero tridimensional, constituída por um grande número de açúcares, que possui anéis aromáticos em sua estrutura, o que atribui para torná-lo um polímero de alto peso molecular, amorfo e hidrofóbico. A lignina corresponde entre 10 a 25% da biomassa (DI BLASI, 1997). Sua complexa estrutura é demonstrada na Figura 3.

Figura 3: Estrutura da lignina altamente polimerizada.



Fonte: CSE (2014).

A degradação da lignina inicia-se em 453 K e prossegue a temperaturas superiores a 773 K (CHEN *et al.*, 2013). Na pirólise da lignina, há a produção de fenóis e outros compostos aromáticos (MESA-PÉREZ, 2004).

2.2 Eucalipto

O eucalipto surgiu no Brasil por volta 1860, com a finalidade de reflorestamento, principalmente no sul do Brasil. Por volta de 1900, começou a ser utilizado para geração de lenha.

Com o desenvolvimento da indústria nacional, buscou-se o desenvolvimento em larga escala de plantio de eucalipto no Brasil. A partir da década de 60, um grande volume de plantios foi iniciado em diversas regiões do Brasil e para diferentes finalidades, o que impulsionou a busca por tecnologias mais

modernas e, entre elas, o melhoramento genético do eucalipto (SILVA; BARRICHELLO, 2006).

A partir dos incentivos do governo, as técnicas de melhoria do eucalipto foram amplamente dominadas e difundidas entre as empresas, permitindo, assim, a perpetuação e multiplicação de boas combinações genéticas (CAMPINHOS; IKEMORI, 1983). A técnica de clonagem, por exemplo, já é utilizada desde 1.986 na empresa Aracruz Celulose, proporcionando um aumento de produtividade e diminuição do tempo de plantio (GONÇALVES *et al.*, 2001).

Na última década, o plantio de eucalipto para produção de celulose representou cerca de 70% do total de florestas plantadas deste gênero no Brasil (Figura 4), o que representa 4% do PIB do país (ABRAF, 2013). Eucaliptos e Pinus são dominantes no plantio florestal brasileiro (ABRAF, 2013).

Figura 4: Distribuição da área de plantios florestais no Brasil por gênero, 2012.



Fonte: ABRAF, 2013

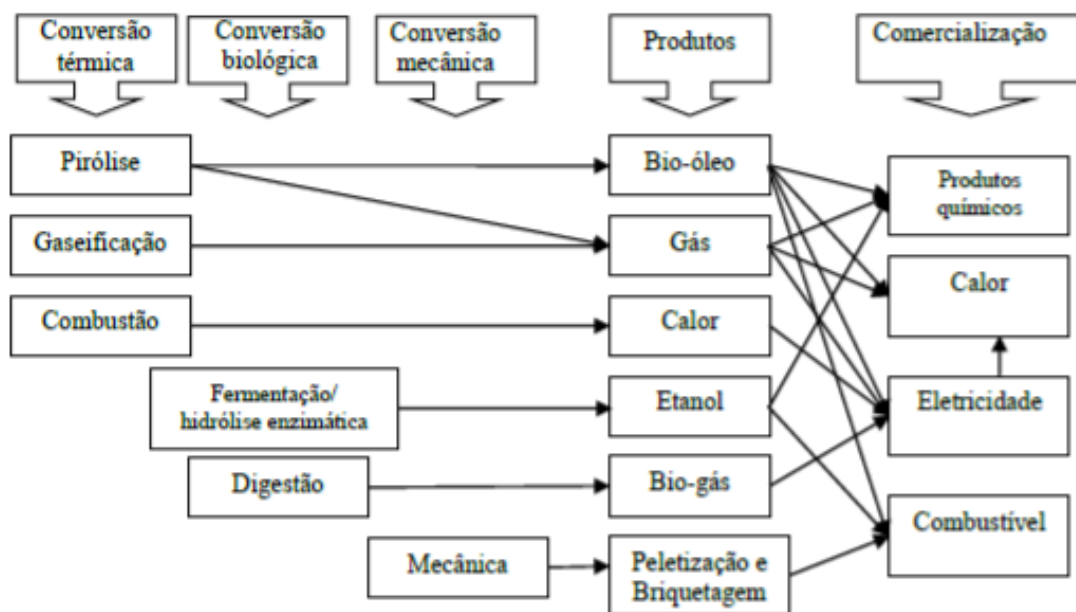
Com o aumento da busca pela eficiência energética mundial, o aumento do plantio de eucalipto no Brasil trouxe uma forte tendência em utilizá-lo para outros fins. Com um bom potencial energético, já é utilizado na geração direta de energia na indústria de papel e celulose.

Visando a grande quantidade de resíduos gerados pela indústria de papel e celulose, este trabalho busca estudar a utilização de cascas de eucalipto, a fim de gerar energia por meio do processo de pirólise.

2.3 Conversão termoquímica

Os biocombustíveis e resíduos de biomassa podem ser convertidos em energia através de processos térmicos, biológicos ou mecânicos. Para a conversão termoquímica da biomassa, três processos principais são utilizados: pirólise, gaseificação e combustão. Na Figura 5 encontram-se os principais processos, produtos e aplicações resultantes da conversão de biomassa (BRIDGWATER, 2006; MCKENDRY, 2002b).

Figura 5: Processo de conversão, produtos e aplicações.



Fonte: Adaptado de BRIDGWATER, 2012.

A combustão é um processo de queima que pode ser utilizada para converter a energia química em calor, eletricidade ou energia mecânica, utilizando caldeiras, turbinas, etc. Na combustão, os gases são produzidos a temperaturas entre 800-1000°C. O processo de queima pode ser realizado com qualquer tipo de biomassa, mas quando há muita umidade, os processos de conversão biológica são mais adequados (BRIDGWATER, 2003; MCKENDRY, 2002b).

O produto da combustão, que é o calor, deve ser usado imediatamente, pois o armazenamento não é uma opção viável. A eficiência do processo é baixo, entre 15-40%, sendo seus maiores valores encontrados em plantas maiores e mais novas (BRIDGWATER, 2003; MCKENDRY, 2002b).

A gaseificação é a conversão de biomassa em gás combustível, a partir de oxidação parcial, para gerar uma mistura de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e metano. Ocorre a altas temperaturas, entre 800-900°C (BRIDGWATER, 2003; MCKENDRY, 2002b).

O gás produzido é muito caro para ser transportado ou armazenado, por isso, deve ser usado imediatamente. Seu uso pode ser dado pela queima direta ou como combustível para motores ou turbinas a gás. Outra aplicação é utilizar o produto gasoso na produção de outros produtos químicos, por exemplo, o metanol e hidrogênio (LRZ, 1993; NATURAL RESOURCES INSTITUTE, 1996; MCKENDRY, 2002b).

2.4 Pirólise

A pirólise pode ser descrita como a decomposição térmica da biomassa, na ausência total ou parcial de oxigênio, para obter frações sólidas, líquidas e gasosas. O processo de pirólise a partir de biomassa tem sido utilizado para a produção comercial de uma ampla gama de combustíveis, solventes e produtos químicos (YAMAN, 2004; TSAI, 2006).

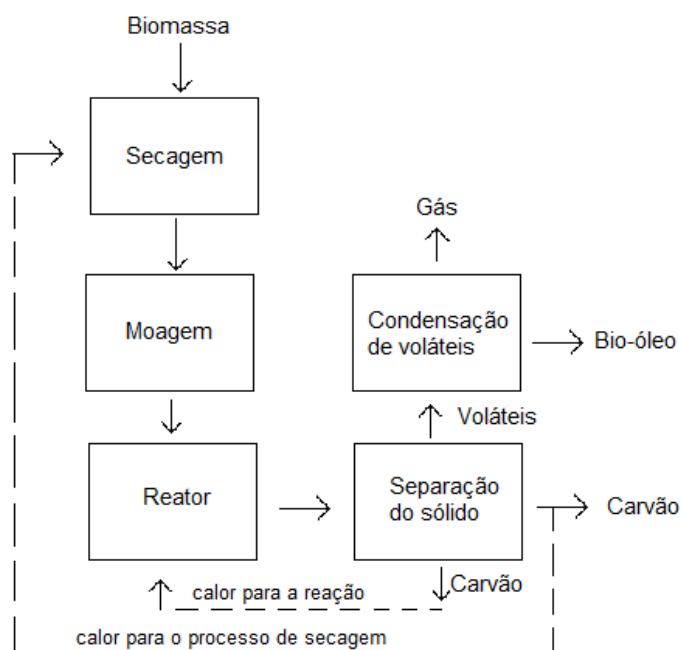
O processo de pirólise é composto por uma série de etapas. De maneira simplificada o que ocorre é que há uma decomposição da biomassa associadas à liberação de gases, um destilado líquido, parte solúvel e parte insolúvel, e um produto sólido, o carvão. Um fluxograma simplificado desse processo é apresentado na Figura 6.

De acordo com as condições de reação, pode-se definir o tipo de pirólise, sendo o tipo escolhido determinado pelo produto desejado (gasoso, líquido ou sólido) (HENRIQUES, 2012).

De acordo com o tempo de residência do gás, temperatura final e taxa de aquecimento empregado no reator, a pirólise é classificada de maneiras

diferentes (BASU, 2010). Essas condições operacionais acabam por influenciar no rendimento e qualidade dos produtos formados, como pode ser verificado na Tabela 1.

Figura 6: Fluxograma simplificado de um processo de pirólise



Fonte: Adaptada de ESPINDOLA, 2014.

Tabela 1: Produtos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise.

Tecnologia de Pirólise	Tempo de Residência	Taxa de Aquecimento	Temperatura (°C)	Produto Principal
Pirólise Lenta (Carbonização)	horas/dias	muito baixa	400	carvão vegetal
Pirólise Convencional	5-30min	Baixa	600	bio-óleo, gás e carvão
Pirólise Rápida	0,5-5s	muito alta	650	bio-óleo
Pirólise Flash (líquido/gases)	<1s	Alta	<650	bio-óleo e gás

Fonte: Adaptado de MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006.

Pela Tabela 1, espera-se que a produção de bio-óleo seja favorecida na pirólise rápida, que é conduzida com elevadas taxas de aquecimento, moderadas temperaturas finais e curtos tempos de residência. O tempo de residência influencia tanto no tempo de permanência partícula de biomassa no reator, interferindo no tempo para degradação das moléculas, quanto no tempo de permanência do produto gasoso, que podem sofrer reações secundárias (BASU, 2010).

2.4.1 Produtos da pirólise

Os produtos resultantes da pirólise variam de acordo com a biomassa utilizada, pois cada biomassa é resultante de uma combinação de hemicelulose, celulose e lignina em proporções diferentes. Com isso, cada material exibe uma característica particular quando pirolisado, devido à proporção dos componentes que o constituem e o modo como eles estão arranjados (JOHNSON; KEITH, 2004).

Um dos produtos da pirólise de biomassa é um sólido conhecido como finos de carvão, que consiste principalmente de carbono. Neste produto sólido permanecem as cinzas, material inorgânico inicialmente presente na biomassa (XAVIER, 2016).

Outro produto gerado a partir da pirólise são vapores. Estes podem ser condensados formando uma mistura líquida de duas fases: uma aquosa (extrato ácido) e outra orgânica (bio-óleo ou óleo pirolítico), deixando os gases não condensáveis, geralmente CO_2 , H_2O , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , como um combustível para uso imediato, para tornar o processo auto térmico (XAVIER, 2016).

O bio-óleo gerado pode ser usado em aplicações térmicas gerais (vapor e produção de eletricidade) ou matéria-prima química (tais como benzeno, tolueno, xilenos, limoneno etc.). Já o carvão pode ser útil como um combustível ou carvão ativado (XAVIER, 2016).

2.4.2 Pirólise de eucalipto

Com a crescente busca por processos alternativos, a reutilização de biomassa por pirólise é uma das técnicas promissoras. A pirólise de resíduos de eucalipto torna-se cada vez mais atrativa devido ao aumento do seu uso na economia, principalmente para produção de celulose. Com isso o número de estudos tem aumentado. Alguns trabalhos importantes para esta dissertação são listados a seguir.

Willians e Besler (1996) estudaram sobre a influência de temperatura e taxa de aquecimento na pirólise lenta de biomassa de madeira de pinheiro. As condições de experimentos de temperatura foram de 573 K à 993 K e taxas variando de 5 a 80 K.min⁻¹. Os resultados demonstraram que a medida que a temperatura aumentava, a massa percentual de sólidos diminui, enquanto os produtos gasosos e líquidos aumentavam. Em relação a taxa de aquecimento, notou-se pouco efeito no rendimento dos produtos.

Beis, Onay e Koçkar (2001) analisaram a influência dos fatores: temperatura, taxa de aquecimento, tamanho de partícula e fluxo de gás, na pirólise em leito fixo de sementes de cardamo. Para as análises foram utilizados tamanhos de partícula entre 0,425 mm e 1,80 mm; temperaturas entre 673 K e 973 K; taxa de aquecimento de 5 K.min⁻¹ e fluxo de gás de 100 cm³.min⁻¹. Os resultados foram de aumento de conversão até 973 K, mas o rendimento de óleo só aumentava até 773 K, após isso o rendimento diminui muito. Para o rendimento de óleo, os melhores resultados foram para temperatura de 773 K e diâmetro entre 0,425 e 1,25 mm.

Cardoso (2004) estudou o processo de pirólise lenta de serragem de eucalipto como processo térmico alternativo de tratamento de resíduos sólidos florestais. No trabalho analisou-se a influência de parâmetros de temperatura, taxa de aquecimento e tamanho de partícula no rendimento dos produtos. Como resultado, as frações líquidas revelaram-se potenciais insumos químicos, podendo ser de interesse industrial como bio-óleo e o carvão demonstrou uma grande capacidade de utilização para adsorção.

Guerrero *et al.* (2005) estudaram a pirólise do eucalipto em duas condições: baixa taxa de aquecimento em reator de leito fixo e alta taxa de aquecimento em reator de leito fluidizado. Analisaram as características do carvão formado com relação à quantidade de poros e área superficial. Em seus resultados obtiveram que altas taxas de aquecimentos produzem carvão com maior área superficial, maior teor de oxigênio e hidrogênio e, portanto, uma maior disponibilidade de sites ativos.

Carrier *et al.* (2013) utilizaram eucalipto e outras biomassas para analisar o impacto da composição lignocelulósica na qualidade dos produtos da pirólise. Concluíram que a hemicelulose tem influência direta na formação de orgânicos, além da capacidade de inibir a formação de poros no carvão. Enquanto que a celulose demonstrou ser a responsável pelo caráter microporoso do carvão.

Joubert *et al.* (2015) estudaram influência da composição lignocelulósica, do tipo de reatores e das condições de processo sobre o rendimento e a qualidade dos produtos da pirólise rápida do eucalipto. Os resultados sugeriram que o rendimento e a qualidade dos produtos gerados estão mais relacionados ao processo e suas condições (reator, métodos de separação de produtos e escala de produção) que a matéria-prima utilizada.

Torri *et al.* (2016) estudaram a produção e caracterização de bio-óleo produzidos a partir de resíduos da indústria da madeira através da pirólise. A caracterização do bio-óleo constatou que compostos como dimetoxi-fenóis são marcadores característicos da decomposição da madeira. A utilização de um catalisador na reação aumentou a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos no bio-óleo, potencializando sua utilização como combustível. Foram identificados compostos poliaromáticos que podem ser tóxicos, indicando a necessidade de um manejo adequado ao processo. Por fim, identificaram como principais compostos gerados no bio-óleo cetonas e fenóis, podendo assim ser aplicado na produção de polímeros.

Félix *et al.* (2017) estudaram a pirólise rápida de eucalipto na presença de catalisador, visando avaliar o rendimento dos produtos gerados e a caracterização do produto líquido. Seus resultados indicaram que a utilização

do catalizador influencia de forma direta no rendimento dos produtos, diminuindo a geração do bio-óleo e aumentando a geração do gás, o que está associado ao craqueamento dos vapores da pirólise na superfície do catalizador. O bio-óleo analisado demonstrou a mesma composição do processo sem o catalizador.

3 METODOLOGIA

3.1 Preparo da amostra

As cascas de eucalipto (Figura 7) foram fornecidas por uma empresa de papel e celulose da Região Sul da Bahia. Estas amostras foram recolhidas no pátio da empresa onde ficam estocadas. As cascas foram submetidas a um processo de secagem em estufa a 378 K por 24 h. Em seguida, o material teve seu tamanho reduzido em um moinho de facas.

Figura 7: Amostra de casca de eucalipto.



Fonte: O autor.

Após o processo de moagem, as partículas foram dispostas sobre um conjunto de peneiras (marca Bertel) com aberturas distintas, permaneceram sob agitação por aproximadamente 5 minutos. Por fim, o diâmetro médio (d_p) foi estimado pela média aritmética entre o limite superior e o inferior do tamanho de partícula. Escolheu-se trabalhar com partículas de diâmetros médios distintos, 1,70, 1,40 e 1,18 mm, para verificar sua influência no processo de pirólise.

3.2 Caracterização da biomassa

3.2.1 Análise elementar

A composição elementar corresponde ao conteúdo percentual em massa dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O) e nitrogênio (N). A análise elementar da casca de eucalipto foi determinada utilizando o equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer, instalado no laboratório

Multiusuário do IQ-UFU. O teor de oxigênio foi determinado por diferença de acordo com a Equação 1:

$$\%O=100-(\%C+\%H+\%N+\%S+\% \text{ cinzas}) \quad (1)$$

3.2.2 Análise imediata

As amostras de casca de eucalipto foram submetidas a uma série de etapas com a finalidade de quantificar o teor de umidade, teor de cinzas, teor de voláteis e carbono fixo. Os métodos para análises de umidade, voláteis, teor de cinzas e carbono fixo foram descritos respectivamente, pelas normas ASTM E871-82, E872-82, E1534-93 e D3172.

a) Teor de umidade

Uma massa de aproximadamente um grama de casca de eucalipto foi colocada em uma estufa de convecção natural, previamente aquecida a 378K, permanecendo nesta condição até que a massa da amostra permanecesse constante. O teor de umidade foi calculado pela diferença percentual entre a massa de amostra inicial e a massa de amostra após o processo de secagem.

b) Teor de voláteis (T_v)

O teor de voláteis foi quantificado medindo-se a fração de massa da biomassa padronizada e previamente seca que volatiliza durante o aquecimento até temperaturas de aproximadamente 1123 K em um forno mufla por sete minutos. Após a extração dos voláteis, fica como resíduo o carbono fixo e as cinzas. O teor de voláteis foi então determinado pela diferença percentual entre a massa inicial da amostra e a massa residual após o experimento.

c) Teor de cinzas (T_{cinzas})

Aproximadamente um grama de amostra de biomassa, sem umidade e voláteis, foi transferido para um cadinho e levado ao interior de uma mufla. Sua temperatura foi elevada para 983 K, e nessa condição, foi mantido por uma hora. Ao final, no interior do cadinho restavam somente as cinzas. O teor de cinzas foi expresso em base seca e calculado pela razão entre a massa da amostra após o experimento e a massa de casca de casca de eucalipto inicial.

d) Carbono fixo (T_{cf})

Após a determinação dos teores de material volátil e de cinzas da amostra, o teor de carbono fixo (T_{cf}) foi obtido por diferença, como apresentado na Equação 2, em que T_v representa o teor de voláteis em base seca e T_{cinzas} o teor de cinzas.

$$T_{cf} = 100 - (T_v + T_{cinzas}) \quad (2)$$

3.2.3 Poder calorífico superior

O poder calorífico da casca de eucalipto foi determinado experimentalmente em uma bomba calorimétrica IKA C2000 instalado no Laboratório de Caracterização de Catalisadores da FEQUI/UFU, baseado no método NBR 11956 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Neste trabalho, o poder calorífico superior também foi estimado a partir de equações da literatura apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Equações para estimar poder calorífico superior.

Referência	Equação
SHENG e AZEVEDO (2005)	$PCS = 0,3137C + 0,7009 H + 0,0318 O - 1,3675$ (3)
CHUN-YANG (2011)	$PCS = 0,2949 C + 0,8250 H$ (4)

Fonte: o autor.

3.2.4 Infravermelho

A casca de eucalipto foi caracterizada no Espectrofotômetro no Infravermelho com Transformada de Fourier para identificar as ligações químicas presentes na amostra a partir das bandas de absorção. Para isso, utilizou-se o Cary 630 FTIR (*Fourier Transform Infrared*), da Agilent Technologies, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do PPGEN-UFES.

As análises foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando 500 leituras com precisão de 2 cm^{-1} , na faixa de 430 a 900 cm^{-1} .

3.2.5 Fluorescência de raios-X (FRX)

As análises de fluorescência de raios-x da biomassa foram realizadas com o objetivo de obter informações da composição química inorgânica e, desta forma, saber quais elementos e em que proporções são encontradas na amostra.

O equipamento utilizado foi da marca Bruker, modelo S8 Tiger Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer, localizado no Laboratório Multiusuário II da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). As pastilhas de pó com diâmetro de 34 mm foram pressionadas com uma prensa hidráulica manual com carga aplicada 300 kN e um tempo de espera de 30 s a partir da mistura mecânica de 4,5 g de biomassa (<170 mesh) e 0,5 g de cera. Os resultados apresentados são valores médios de três análises.

3.2.6 Composição lignocelulósica

a) Extrativos totais

Os extrativos totais da amostra foram determinados de acordo com o padrão TAPPI T204 cm-97. Para tal, pesou-se 3 gramas de casca de eucalipto livre de umidade e inseriu-os em um sache confeccionado com papel de filtro. Neste experimento o extrator utilizado foi do tipo Soxhlet. Posteriormente, colocou-se o sache contendo a amostra dentro do sifão do tubo de extração, de forma que não atingisse a extremidade superior do mesmo. Uma solução de etanol-tolueno 1:1 v/v foi empregada, adicionando assim 750 ml ao balão de fundo chato localizado na extremidade inferior do tubo de extração. O processo de extração ocorreu durante 5 horas. Ao atingir o trocador de calor localizado acima do sifão, o vapor condensa e cai sobre o sache, carregando consigo os extrativos da amostra ao retornar para o balão.

Ao término desta primeira etapa de extração, a solução etanol-tolueno foi substituída por uma solução de 750 ml de etanol para uma segunda etapa da extração com duração de 4 horas. Em seguida, o sachê foi retirado do sifão e aberto. Seu conteúdo foi introduzido em um béquer, com o auxílio de uma pisseta, contendo 150 ml de água destilada, sendo levado a banho Maria, à temperatura de 371 K, por uma hora. Após o processo de extração, o conteúdo

de cada béquer foi filtrado com um funil de placa porosa nº 4, utilizando um sistema de filtração por bomba a vácuo.

Foram utilizados 500 ml de água destilada quente para lavar a amostra durante a filtração. Em seguida, o funil foi levado à estufa a 378 K por 24 horas. Este procedimento foi realizado em duplicata.

b) Lignina

A determinação da lignina de Klason foi realizada segundo a norma TAPPI T 222 om-11. Aproximadamente 1 grama de biomassa sem umidade e extrativos foi transferida para um béquer com 15,0 ml de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m). A amostra foi mantida durante 2 horas em temperatura ambiente e sob agitação. Em seguida, o conteúdo do béquer e 560 ml de água destilada foram transferidos para um balão e o sistema colocado sob refluxo a uma temperatura de 373 K. Após 4 horas, a lignina insolúvel foi filtrada com funil de vidro sinterizado nº4 e seca em estufa a 378 K até atingir massa constante. Coletou-se o filtrado para análise posterior da lignina Klason solúvel. Na determinação da lignina solúvel, utilizou-se o método de Goldschimid (1971), no qual se realiza uma varredura da absorbância de 280 nm a 215 nm.

c) Holocelulose

A metodologia utilizada na determinação da holocelulose está de acordo com a empregada pela Embrapa (2010) para análise lignocelulósica. Inicialmente, lavou-se o funil de placa porosa com abertura de poro de 40 µm a 100 µm. Em seguida, o funil foi seco por pelo menos 2 horas a 378 K, e, logo após, retirado da estufa e encaminhado para um dessecador por tempo suficiente até que atingisse a temperatura ambiente para posterior pesagem. Em um erlenmeyer de 500 ml, foi adicionado cerca de 3 gramas do material, sem umidade nem extrativos. A seguir, adicionaram-se 120 ml de água destilada. Em uma capela de exaustão, preparou-se um banho-maria a temperatura constante de 343 K.

Em seguida, acrescentaram-se 2,5 gramas de clorito de sódio (NaClO_2), com pureza aproximada de 80%, e 1 ml de ácido acético glacial, com pureza $\geq 99,85\%$. Para manter a agitação constante dentro do erlenmeyer uma barra

magnética foi acrescentada. Posteriormente, o erlenmeyer foi tampado com um erlenmeyer menor e inserido no banho, permanecendo por 1 hora. Após esse tempo, realizou-se uma nova adição de 2,5 gramas de clorito de sódio e 1 ml de ácido acético. Depois de uma hora, adicionou-se, mais uma vez, 2,5 gramas de clorito de sódio e 1 ml de ácido acético, e prosseguiu-se com o aquecimento em banho por mais três horas. Após as 5 horas de reação, o erlenmeyer contendo a amostra foi colocado em um banho de gelo por 30 minutos. Ao fim deste tempo, foi realizada a filtração a vácuo com água destilada até o pH do filtrado ficar próximo ao da água. Realizou-se em seguida uma lavagem com aproximadamente 20 ml de acetona. O funil, então, foi levado à estufa a 378 K até adquirir um peso constante. Após a secagem, o conjunto funil-holocelulose foi inserido em um dessecador com agente dessecante, por pelo menos 30 minutos, até atingir a temperatura ambiente. O conjunto foi pesado em uma balança analítica.

d) Alfacelulose e Hemicelulose

A metodologia utilizada na determinação da alfacelulose segue a adotada pela Embrapa (2010) para análise lignocelulósica. Um funil de placa porosa com uma abertura de poro de 40 μm a 100 μm foi lavado e inserido em uma estufa a 378 K por 2 horas. Em seguida, o mesmo foi levado a um dessecador por 30 minutos a fim de alcançar a temperatura ambiente e, posteriormente, pesado. Em um almofariz colocou-se aproximadamente 1 grama da holocelulose seca obtida e depois se adicionou 15 ml de uma solução de NaOH a 17,5%. Aguardaram-se, então, dois minutos de contato entre a solução e a celulose, e deu-se início a trituração do material por oito minutos para homogeneizar a solução. Ao final deste tempo, 40 ml de água destilada foram adicionadas ao almofariz, e todo o seu conteúdo foi transferido para o funil para a realização de uma filtração a vácuo. A lavagem foi feita com água destilada até que fosse atingido o pH da água. Após a filtração, o funil foi levado a uma estufa a 378 K até atingir peso constante. Depois, o conjunto funil-alfacelulose foi colocado em um dessecador por cerca de 30 minutos, pesando-o ao final deste período. A hemicelulose foi determinada pela diferença entre a holocelulose e a alfacelulose.

3.2.7 Termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

Os experimentos de termogravimetria foram realizados no Laboratório de Preparo de Amostras e Análises Químicas da Universidade Federal do Espírito Santo, Campus São Mateus. O equipamento utilizado foi um Shimadzu DTG-60 (Shimadzu Thermogravimetric Analyzer) sob fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio à taxa de 50 ml/min, em panelinha de platina. Utilizou-se amostras com diâmetro de perneira menor que 1 mm. Os ensaios dinâmicos foram conduzidos com taxas de aquecimento de 10, 20, 30, 40, 50 K/min, da temperatura ambiente até a temperatura de 873 K.

3.3 Modelos cinéticos de pirólise

A decomposição térmica de um sólido é baseada em uma equação que representa a taxa de conversão e pode ser escrita em termos do produto de duas funções: uma dependente da temperatura, $K(T)$; e outra dependente da conversão, $f(X)$, como mostrado na Equação 5:

$$\frac{dX}{dt} = K(T)f(X) \quad (5)$$

Em que $f(X)$ é o termo dependente da conversão e X representa a conversão do material sólido em gases e voláteis, também chamada de devolatização e definida pela Equação 6:

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (6)$$

na qual m é a massa a cada tempo monitorado, m_0 e m_∞ são a massa inicial e a massa final, respectivamente.

A equação de Arrhenius parametriza a taxa de reação $K(T)$ devido à sua dependência em relação à temperatura:

$$K(T) = K_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (7)$$

Em que E_a é a energia de ativação, K_0 é o fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura da amostra.

Para a definição da taxa de aquecimento da amostra, β , é considerado que a degradação térmica do material sólido inicia a temperatura T_0 e é conduzida por termogravimetria com aumento linear de temperatura ($T = T_0 + \beta t$). Assim:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

Substituindo-se as Equações 7 e 8 na Equação 5, e integrando-se as parcelas nos limites de $X_0 - X_{m\acute{a}x}$ e $T_0 - T_{m\acute{a}x}$, sendo T_0 a temperatura inicial (correspondente a $X_0 = 0$) e $T_{m\acute{a}x}$ a temperatura de inflexão (correspondente a $X_{m\acute{a}x}$), obtém-se a variação do grau de transformação de um sólido em função da temperatura:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E}{RT}} dT \quad (9)$$

Devido à complexidade da reação de pirólise, a forma da função $f(X)$ pode ser simplificada admitindo que a reação segue uma cinética de primeira ordem, conforme Equação 10, em que $(1-x)$ representa a fração remanescente de material volátil na amostra:

$$f(X) = (1-X) \quad (10)$$

Os modelos isoconvencionais utilizados neste trabalho são os de Ozawa, Starink, K.A.S e Kissinger, mostrados na Tabela 3. Os métodos de Ozawa, Starink e K-A-S seguem as mesmas considerações físico-químicas e matemáticas e diferem apenas quanto ao método de aproximação da integração da equação 8. Já o método de Kissinger diferencia-se dos citados anteriormente, pois utiliza a técnica de integração por partes. Sendo baseado no deslocamento do pico de temperatura mais alta com um aumento da taxa de aquecimento, o valor da energia de ativação é obtido por simples regressão linear.

Tabela 3: Equações dos modelos isoconvencionais.

Referência	Equação
OZAWA (1965)	$\ln(\beta) = -1,0518 (E_a/RT) + [\ln(k_0 E_a/R) - \ln g(x) - 5,3305]$ (11)
AKAHIRA; SUNOSE (1971)	$\ln(\beta/T_x^{1,8}) = -(1,007 - 1,2 \cdot 10^{-5} E_a)(E_a/RT) + c_2$ (12)
STARINK (1996)	$\ln(\beta/T_x^2) = -(E_a/RT) + \ln[k_0 R/(E_a g(x))]$ (13)
KISSINGER (1956)	$\ln(\beta/T_{m\acute{a}x}^2) = -(E_a/RT_{m\acute{a}x}) + [\ln(k_0 R/T) - \ln g(x)]$ (14)

Fonte: O autor.

3.4 Pirólise da Casca de Eucalipto

3.4.1 Aparato experimental

As reações de pirólise ocorreram no interior de um reator tubular de quartzo, alimentado continuamente por gás nitrogênio a uma vazão de aproximadamente 200 ml/min. O reator foi aquecido dentro de um forno elétrico, modelo FT-1200, a uma taxa de aquecimento constante de 30 K/min. Em sua saída foram montadas duas unidades de resfriamento dos gases em série.

Um esquema da unidade experimental segue na Figura 8, sendo: (1) Cilindro de N₂; (2) manômetro; (3) rotâmetro; (4) Forno bipartido; (5) reator de quartzo; (6) recuperação de gases condensáveis em dois estágios e refrigerado; (7) saída de gases não condensáveis; (8) Controlador micro processado tipo PID. Vazão de operação: 200 ml/min.

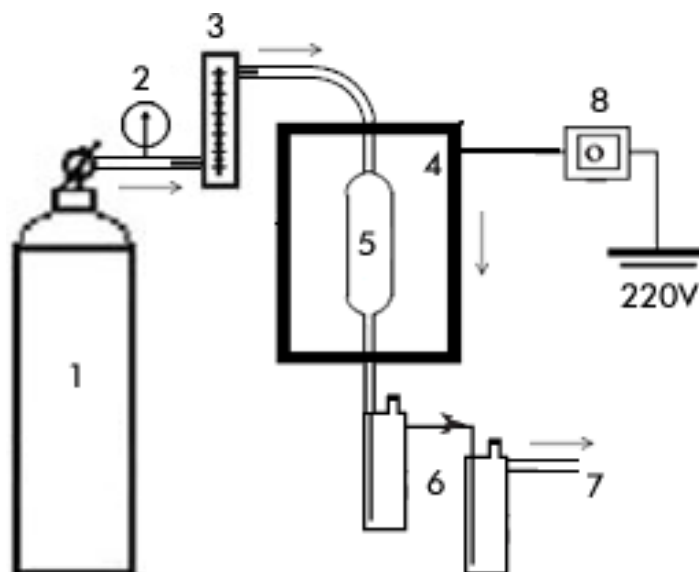
Após o término de cada reação, os produtos, sólido (carvão) e líquido (bio-óleo) foram quantificados e armazenados para análises futuras.

$$\%Sólido = \left(\frac{m_{sólido}}{m_{total}} \right) * 100 \quad (15)$$

$$\%Líquido = \left(\frac{m_{líquido}}{m_{total}} \right) * 100 \quad (16)$$

$$\%Gases = 100 - (\%Sólido + \%Líquido) \quad (17)$$

Figura 8: Esquema do equipamento usado nas reações de pirólise em leito fixo.



Fonte: O autor.

3.4.2. Planejamento de experimentos

Os experimentos foram realizados seguindo um planejamento experimental 3^K (Tabela 4) com dois pontos centrais, totalizando 11 corridas. Os fatores analisados foram o diâmetro da partícula (1,18, 1,40 e 1,80 mm) e a temperatura (823, 873 e 923 K). Como variável resposta foi analisado o rendimento do produto líquido, por ser de maior interesse comercial. Para a análise estatística, a determinação dos efeitos significativos foi realizada a partir do teste de hipótese usando a distribuição t-Student com 5% de nível de significância.

3.4.3 Separação e análise do bio-óleo

O produto líquido coletado após o processo de pirólise foi armazenado na geladeira para minimizar o envelhecimento, apresentando uma única fase. Para separação das fases, fração ácida e bio-óleo, 5 g do produto líquido foi adicionado gota a gota a 40 g de água deionizada em Tubo de centrifuga de 50 ml. A mistura foi agitada e centrifugada a 7500 rpm (6603 rcf) por 10 min. Após a centrifugação, duas fases, uma amarelo-laranja, fase solúvel em água (fração ácida) e um preto, viscoso, insolúvel em água (bio-óleo), foram formados e separados por decantação (CHEN ET AL, 2016).

Tabela 4: Matriz do planejamento da pirólise da casca de eucalipto.

Corrida	Temperatura		Diâmetro de partícula	
	Valores Escalonados (X1)	Valores reais (T em K)	Valores Escalonados (X2)	Valores reais (dp em mm)
5	-1	823	+1	1,70
9	-1	823	-1	1,18
11	-1	823	0	1,40
1	0	873	+1	1,70
2	0	873	0	1,40
3	0	873	-1	1,18
4	+1	923	+1	1,70
6	+1	923	-1	1,18
10	+1	923	0	1,40
7	0	873	0	1,40
8	0	873	0	1,40

Fonte: O autor.

0,020g do bio-óleo, sem água, a fase escura, foi pesado em balança analítica misturada a um volume de 20 ml de solvente (diclorometano). Em seguida a amostra foi passada por um filtro seringa de 0,22 micras, pois o bio-óleo contém partículas de carvão que podem danificar a coluna do cromatógrafo gasoso (CG). Após essas etapas as amostras foram injetadas no CG.

Os componentes do bio-óleo foram analisados usando GC-MS-QP 2010 (Shimadzu) usando o detector de ionização de chama. As condições do GC, o progresso da temperatura da coluna do forno, a coluna utilizada e as condições do MS são indicadas na Tabela 5.

Os dados fornecidos pelo equipamento foram tratados pelo *software* AMDIS_32 versão 2.65, de forma a identificar os produtos, tendo como foco os compostos majoritários (áreas acima de 1%). Os produtos foram identificados utilizando a biblioteca NIST08 para índice de similaridade acima de 80%.

Tabela 5: Condições experimentais do CG-MS.

Condições GC		
Temperatura da coluna do forno	343 K	
Modo de injeção	Fracionado	
Temperatura de injeção	473 K	
Proporção fracionada	10	
Modo de controle de fluxo	Velocidade linear	
Fluxo de coluna	1,51 ml/min	
Gás de arraste	Hélio 99,9995% de pureza	
Avanço da temperatura da coluna do forno		
Taxa	Temperatura (K)	Tempo de espera (min)
--	343	2
10	573	7
		(32 min total)
Coluna: DB-5		
Comprimento	30,0 m	
Diâmetro	0,25 mm	
Espessura do filme	0,25 μ m	
Condições MS		
Temperatura da fonte de íons	473 K	
Temperatura da interface	513 K	
Início m/z	40	
Fim m/z	1000	

Fonte: O autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da casca de eucalipto

Conhecer as propriedades da biomassa é de grande importância para compreensão dos produtos da pirólise. Para produção de energia é necessário conhecer suas características químicas e físicas, que geralmente apresentam alguma relação entre si e com o poder calorífico e, assim, pode-se avaliar a potencialidade deste material como um possível combustível, ou na utilização deste para geração de um produto de maior valor agregado.

Análise elementar é um parâmetro importante para o balanço de massa e de energia nos processos de conversão termoquímica. A composição elementar da casca de eucalipto deste trabalho aproximou-se dos resultados encontrados na literatura para mesma biomassa (Tabela 6).

Tabela 6: Análise elementar da casca de eucalipto e valores encontrados na literatura.

Biomassa	Referência	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	H/C	O/C
Casca de eucalipto	Este trabalho	44,63	5,66	0,63	0,81	47,54	0,13	1,07
Madeira de eucalipto	Carrier <i>et al.</i> (2013)	44,40	6,30	0,40	0,10	48,20	0,14	1,09
Madeira de eucalipto	Ibero (2014)	47,00	7,50	1,97	0,13	42,00	0,16	0,89
Carvão vegetal	Soares <i>et al.</i> (2014)	81,60	3,29	0,18	0,04	14,89	0,04	0,18

Fonte: o Autor

Segundo McKendry (2002), quanto maior a proporção de oxigênio e hidrogênio, em comparação com o carbono, menor é o valor energético de um combustível, devido a menor energia contida em ligações carbono (C) – oxigênio (O) e carbono (C) – hidrogênio (H), que em ligações carbono (C) – carbono (C), influenciando diretamente no poder calorífico da substância.

Na Tabela 6 pode-se observar que os valores de H/C e O/C (0,13 e 1,07, respectivamente) para a casca de eucalipto são maiores que no carvão vegetal (0,04 e 0,18, respectivamente), o que indica que o carvão vegetal é mais energético que a casca de eucalipto. Isto é fato, pois o carvão vegetal possui um poder calorífico maior que o da casca de eucalipto, 7.215 e 4.047 kcal/kg, respectivamente (Soares *et al.*, 2014).

A análise imediata é outra caracterização importante para conhecer o potencial energético da biomassa. A quantificação dos teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo é fundamental, pois estas podem influenciar diretamente na capacidade de aproveitamento da biomassa. Na Tabela 7 estão os resultados da análise imediata deste trabalho e alguns valores encontrados na literatura.

Tabela 7: Análise imediata da casca de eucalipto e valores da literatura.

Biomassa	Referência	U (%)	V (%)	C (%)	CF (%)
Casca de eucalipto	Este trabalho	39,90 ± 1,04	88,32 ± 2,37	0,68 ± 0,15	11,00 ± 2,05
Madeira de eucalipto	Brito e Barrichelo (1978)	-	89,90	0,31	9,60
Casca de eucalipto	Brito e Barrichelo (1978)	-	79,10	6,40	14,50
Madeira de eucalipto	Carrier <i>et al.</i> (2013)	6,20	80,90	0,50	19,10

U= umidade, V= voláteis, C=carbono e CF= carbono fixo

Fonte: O autor

Segundo Klautau (2008), a umidade é um fator limitante na escolha do combustível, não sendo recomendados valores acima de 50%, para não comprometer a eficiência energética do processo. A presença de água na amostra diminui o valor do poder calorífico, sendo necessária mais energia para evaporá-la, aumentando o consumo do combustível (VIEIRA, 2012; KLAUTAU, 2008).

Embora a biomassa em estudo tenha apresentado valor de umidade inferior a 50%, a mesma aproxima-se do limite recomendado pela literatura e, por isso,

foi seca antes de ser pirolisada. Essa grande quantidade de água pode ser dividida da forma como a biomassa foi estocada.

Já o teor de voláteis representa uma medida da facilidade com que a biomassa pode ser inflamada e subsequentemente gaseificada ou oxidada, dependendo da forma de utilização como fonte de energia (MCKENDRY, 2002). Assim, com o resultado deste trabalho de 88% de voláteis, indica que grande parte da biomassa é transformada em vapor. Com o aumento da quantidade de vapor, consequentemente a formação de bio-óleo será favorecida.

O teor de cinzas representa os minerais presentes na amostra, o resíduo após a ignição, interferindo na energia disponível do combustível, ou seja, no poder calorífico do mesmo (KLAUTAU, 2008). Esses resíduos podem se tornar um problema devido ao seu acúmulo durante o processo ou por poder causar a corrosão em equipamentos metálicos (KLAUTAU, 2008).

Neste trabalho, o teor de cinzas de 0,68% pode ser considerado um valor baixo. Como o teor de cinzas está relacionado ao teor de minerais, a diferença entre os valores descritos na literatura, pode estar ligada a fatores como tipo solo em que a biomassa foi cultivada e tipos de fertilizantes utilizados.

O teor de carbono fixo é a quantidade de material retido após um processo de volatilização. O teor de carbono fixo está relacionado diretamente à quantidade de calor gerada, pois ele é responsável pela geração de gás e assim a facilidade de combustão da biomassa (YANG *et al.*, 2007).

O resultado de carbono fixo para este trabalho foi menor que os encontrados na literatura, o que indica que o processo foi mais eficiente, pois quanto menor a quantidade de carbono fixo, maior a quantidade o teor de voláteis na biomassa (NONES *et al.*, 2014).

Sabendo que o poder calorífico é uma propriedade de fundamental importância no potencial energético da biomassa, a casca de eucalipto demonstra seu potencial com um poder calorífico superior (CPS) próximo ao de outra biomassa também muito utilizada na geração de energia, como o bagaço de cana, como mostra a Tabela 8, porém bem menor do que o carvão vegetal.

Tabela 8: Poder calorífico superior e valores da literatura.

Biomassa	Método/Referência	PCS (MJ/Kg)
	Bomba calorimétrica	16,85
Este trabalho	Equação de SHENG e AZEVEDO (2005)	16,63
	Equação de CHUN-YANG (2011)	18,52
Eucalipto	Carrier <i>et al.</i> (2013)	14,30
Bagaço de cana	Carrier <i>et al.</i> (2013)	17,60
Carvão Vegetal	Garcia <i>et al.</i> (2014)	29,71

Fonte: O autor.

Observa-se também na Tabela 8 que as Equações de Sheng e Azevedo (2005) e Chun-Yang (2011) forneceram valores de CPS próximos ao experimental e que os valores obtidos neste trabalho são semelhante ao encontrado por Carrier *et al.* (2013) para a mesma biomassa.

Na Tabela 9 estão disponíveis os resultados experimentais para o teor de extrativos totais, lignina, hemicelulose e celulose, junto aos valores obtidos na literatura para a casca de eucalipto. Estes compostos influem diretamente na geração de energia da biomassa, visto que, a energia disponível na biomassa encontra-se presente entre as ligações químicas desses compostos.

Tabela 9: Composição lignocelulósica da casca de eucalipto e valores de referência encontrados na literatura.

Referência	Este trabalho	CARRIER <i>et al.</i> (2013)
Extrativos totais (%)	12,83 ± 0,26	2,60
Lignina (%)	13,82 ± 0,55	15,20
Hemicelulose (%)	50,48 ± 2,52	24,70
Celulose (%)	21,45 ± 1,45	57,20

Fonte: O autor

A variação nos valores lignocelulósicos depende da natureza da biomassa. Biomassas com pequenos teores de lignina produzem menores rendimentos de carvão. O valor de lignina da casca de eucalipto em relação a outras biomassas estudadas é o menor: casca de macadâmia 42,1% (XAVIER, 2016),

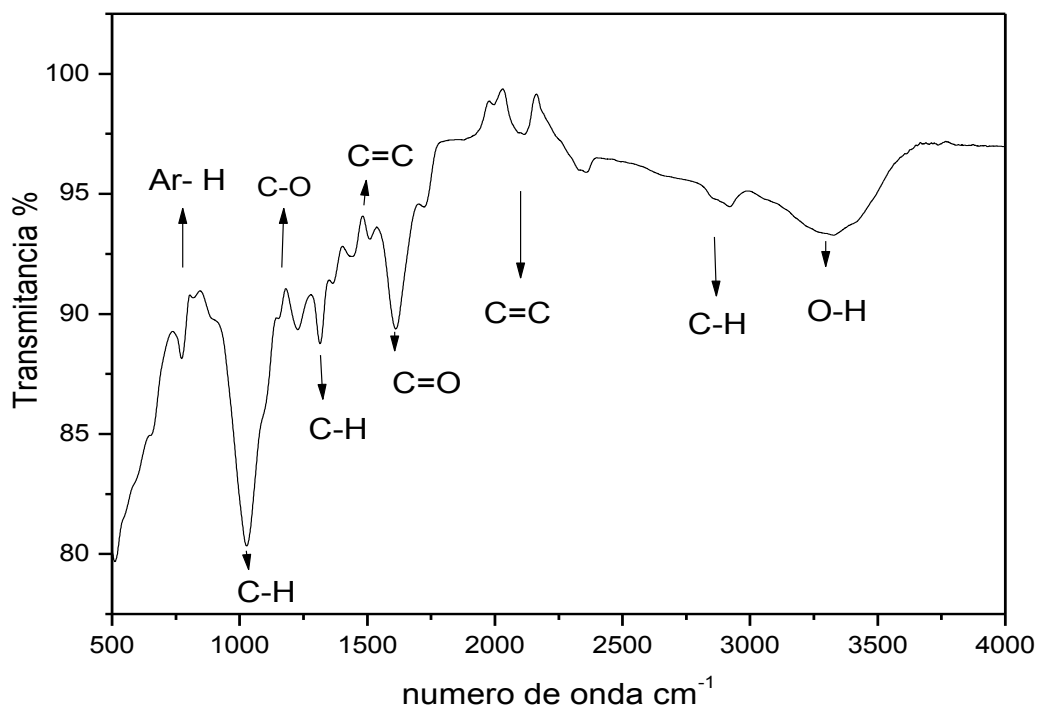
casca de café 22,4% (LIMA, 2018), casca de cacau 36,85%(COUTINHO, 2018), assim sendo, tende a produzir menos carvão em relação aos mesmos.

Durante o processo de pirólise os extrativos são rapidamente volatilizados (BRITO, BARRICHELO,1978). Assim, quanto maior a quantidade de extrativos maior a quantidade de líquido produzido. Com isso, a pirólise da casca de eucalipto demonstra ter potencial para geração de bio-óleo.

Em relação a quantidade de celulose e hemicelulose na biomassa, Brand (2010) afirma que quanto maior o teor de celulose e hemicelulose maior a quantidade de voláteis a ser produzidos. Assim, com 71,93% desses dois componentes, a casca de eucalipto, mais uma vez, demonstra ter potencial para um bom rendimento de material volátil e, posteriormente, bio-óleo.

A análise dos grupos funcionais presentes na superfície da casca de eucalipto foi realizada via espectrometria de infravermelho (Figura 9). Junto as outras análises realizadas, o infravermelho identifica as ligações presentes na biomassa.

Figura 9: Espectro de infravermelho da casca do eucalipto.



Fonte: O autor.

Observa-se que presença de ligações O-H são descritas através da banda entre 3050 e 3600 cm^{-1} e as ligações de C=O entre 1650 e 1850 cm^{-1} . Essas ligações podem representar grupos hidroxilas, álcool e fenóis, que correspondem à composição da celulose, hemicelulose e lignina.

O aparecimento de ligações C=O pode indicar também a presença de aldeídos e ácidos carboxílicos na estrutura, presentes na estrutura da hemicelulose (PAKDEL,1988).

As ligações C-H apresentam bandas entre 2800 e 3000 cm^{-1} e deformações entre 1350 e 1475 cm^{-1} , que representam alcanos na estrutura (RAMPLING; HICKEY,1988), que estão presentes na estrutura da celulose, hemicelulose e lignina.

Os picos entre 1625 e 1675 cm^{-1} indicam ligações C=C. Além disso, a presença do pico entre 2000 e 2250 representa um estiramento característico dessas ligações C=C. Os picos entre 750 e 900 cm^{-1} e 1575 e 1625 cm^{-1} representam compostos aromáticos presentes na hemicelulose (ELLIOT,1988).

O pico entre 1000 e 1200 cm^{-1} corresponde a vibrações de alongamento da ligação C-O. Estes picos podem representar compostos éter, ester ou álcoois, que estão presentes na celulose, hemicelulose e lignina (ROUT *et al.* 2016).

Outra análise de caracterização é a análise de FRX. Através dela é possível qualificar ou semi-quantificar os elementos encontrados na biomassa. Para a casca de eucalipto os valores encontram-se na Tabela 10. O resultado da análise de FRX confirma os diversos compostos inorgânicos existentes na casca de eucalipto, que podem atuar como catalisadores. Alguns catalisadores são compostos por sílica ou superfície da sílica (SiO_2), que forma com facilidade grupos silanóis (Si-OH), os quais são considerados sítios ácidos de Bronsted e podem atuar como catalisadores nas reações químicas (VASSILEV; VASSILEVA,2006). Além da sílica, compostos com alumínio e ferro também possuem características de atuarem como catalisadores.

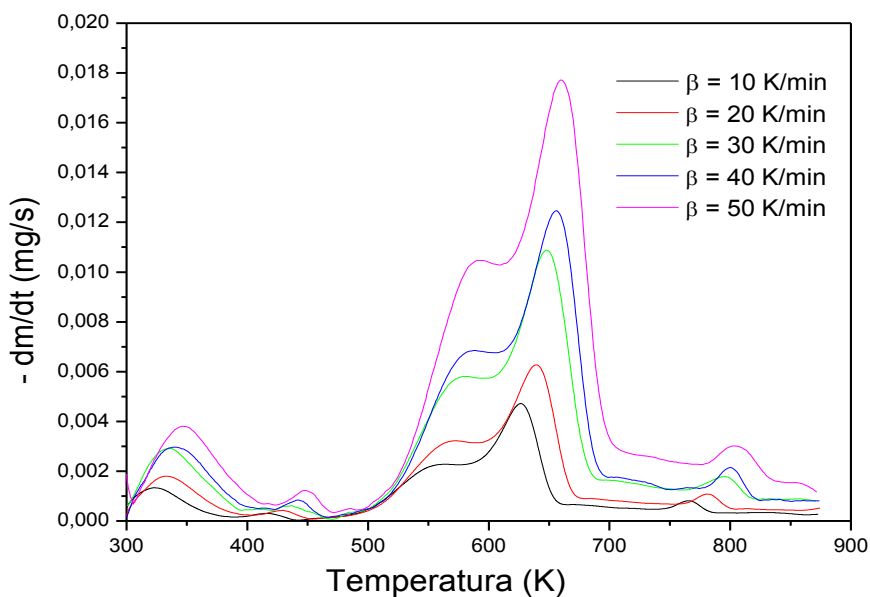
Tabela 10: Análise FRX da casca de eucalipto.

	Referência	SiO ₂ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)
Casca de eucalipto	Este trabalho	1,16	11,85	1,37	0,29	0,70	0,35
Madeira de eucalipto	Theis <i>et al.</i> (2006)	8,10	46,60	7,50	1,19	2,50	8,80
Madeira	Vassilev <i>et al.</i> (2010)	10,04	57,74	9,29	2,35	3,10	10,91
		Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Na ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	Mn (%)	Outros (%)
Casca de eucalipto	Este trabalho	1,09	0,34	0,13	0,12	0,09	0,69
Madeira de eucalipto	Theis <i>et al.</i> (2006)	0,9	2,8	1,5	0,1	1,4	-
Madeira	Vassilev <i>et al.</i> (2010)	1,12	3,47	1,86	0,12	1,08	-

Fonte: O autor.

Os perfis de taxa da perda de massa ($-dm/dt$) em função da temperatura para a pirólise da casca de eucalipto a diferentes taxas de aquecimento são apresentados na Figura 10.

Figura 10: Taxas de perda de massa da degradação térmica da casca de eucalipto.

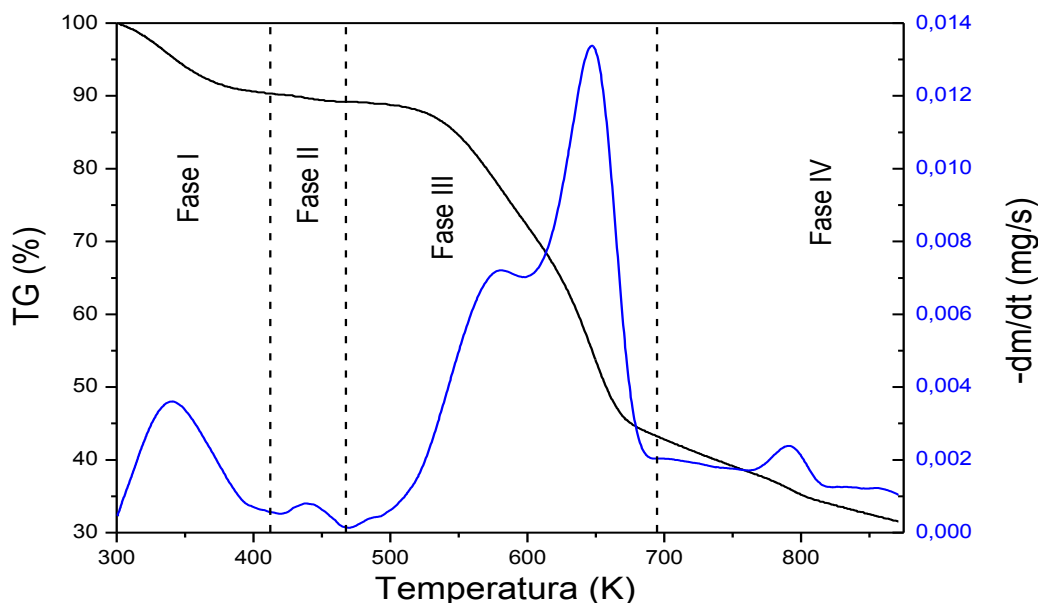


Fonte: O autor

As curvas possuem perfis semelhantes, porém há um deslocamento dos picos principais para maiores temperaturas à medida que houve o aumento da taxa de aquecimento. Isto pode ser explicado pela combinação dos efeitos de transferência de calor e cinética de decomposição para as diferentes taxas, ou seja, está relacionado ao aumento da transferência de calor do entorno para a amostra, o que resulta na decomposição tardia (CHEN; ZHENG; ZHU, 2013; VAMVUKA *et al.*, 2008).

Já a Figura 11 foi proposta para melhor compreensão do processo de volatilização da amostra, sendo selecionada uma única taxa de 30 K/min. Nela é possível observar quatro etapas distintas de volatilização das amostras da casca do eucalipto. A primeira etapa, a temperaturas mais baixas (até 400 K), pode ser indexada à perda de massa devido à perda de água. A segunda, está relacionada a perda de extrativos, que ocorre em torno de 450 K.

Figura 11: Etapas da degradação térmica da casca de eucalipto para taxa de 30 K/min



Fonte: O autor

A terceira faixa de temperatura corresponde, principalmente, à degradação térmica da hemicelulose e celulose, e em menores proporções lignina. E por fim, a quarta faixa de degradação térmica que corresponde, principalmente, à degradação da lignina.

Observa-se também na Figura 11 que a partir de 750 K ocorre uma perda de massa, devido, provavelmente, a reações secundárias do carvão formado até esta temperatura. Isto ocasiona a volatilização do carvão e, conseqüentemente, a diminuição no seu rendimento, e o aumento dos gases não condensáveis, como descrito por Vieira *et al.* (2013), Martins *et al.* (2007) e Lohmann (2001).

A partir da caracterização química e física realizada e o cálculo do poder calorífico, foi possível observar que a casca de eucalipto possui grande potencial energético, podem assim ser aproveitado de resíduo a uma potencial fonte de energia e subprodutos com maior valor agregado.

4.2 Modelos Cinéticos da pirólise

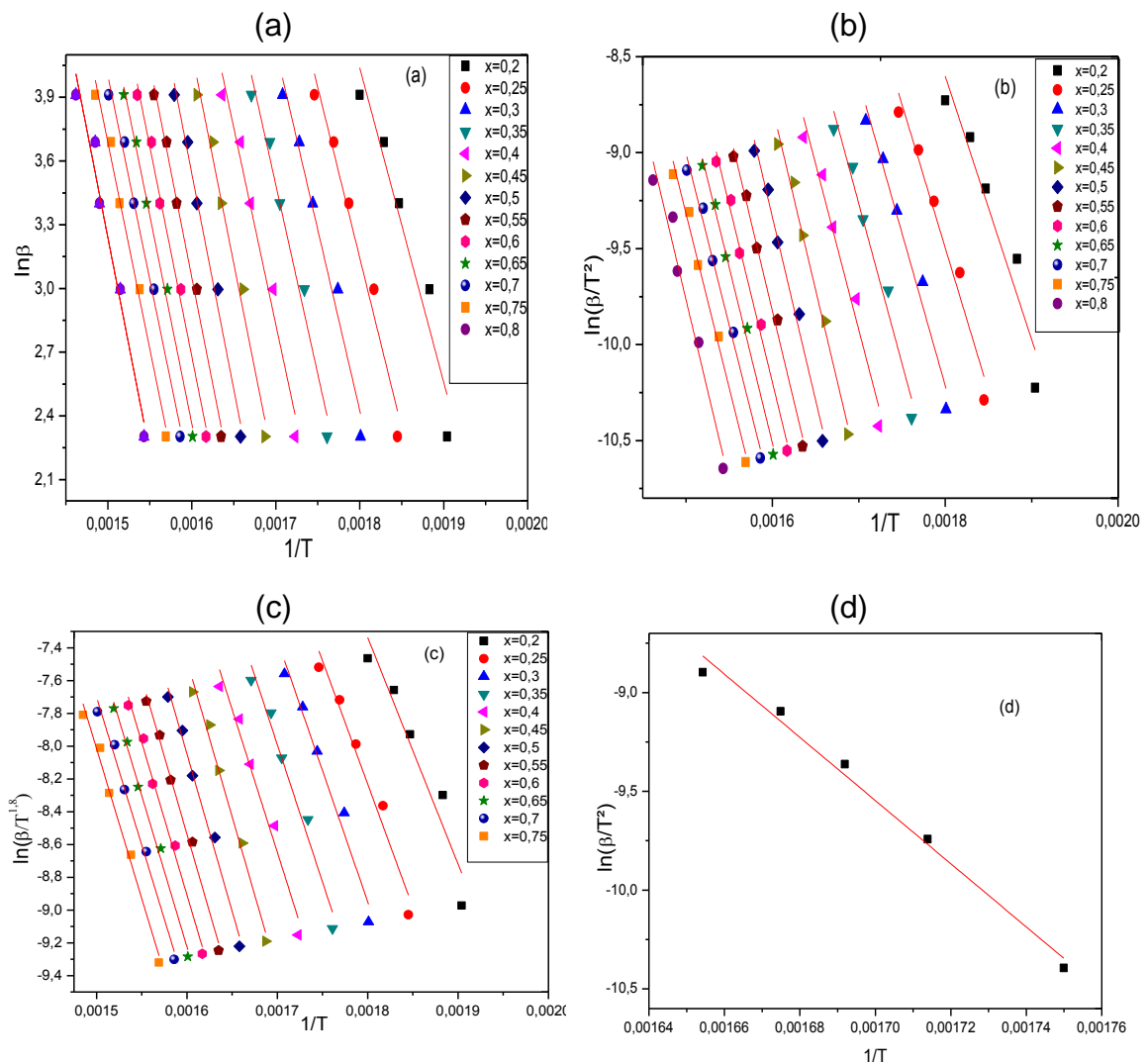
Para as estimativas de parâmetros cinéticos da degradação térmica da casca de eucalipto foram utilizados dados de termogravimetria na faixa de temperatura de 450 a 850 K.

As regressões lineares referentes aos métodos de Ozawa, Starink, Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) e Kissinger para a reação de pirólise da casca de eucalipto são mostradas na Figura 12. Para os três primeiros métodos, as regressões foram aplicadas para uma faixa de conversão de 20 a 80%. O modelo de Kissinger, por utilizar apenas a temperatura de pico máximo, fornece uma única reta.

As retas paralelas da Figura 12 a-b-c descrevem um comportamento cinético semelhante, o que indica que o mecanismo de reação é o mesmo ou há uma unificação dos mecanismos de reações múltiplas (SANTOS,2011).

A partir dos coeficientes angulares das retas obtidas utilizando as equações propostas por Ozawa (OZAWA, 1965), Starink (STARINK, 1996), Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) (AKAHIRA e SUNOSE, 1971) e Kissinger (1956), foi possível obter a energia de ativação da pirólise da casca de eucalipto. A energia de ativação global obtida pelo método de Kissinger foi de 133,02 kJ/mol com r^2 de 0,99.

Figura 12: Regressões lineares para os métodos isoconversionais: (a) Ozawa (b) KAS, (c) Starink e (d) Kissinger.



Fonte: O autor.

Na Tabela 11 são mostradas as energias de ativação calculadas para cada valor de conversão e seus respectivos coeficientes de correlação dos outros três métodos, além da energia de ativação média estimada. Estes resultados estão dentro da faixa de valores de energia de ativação encontrada na literatura para a pirólise de material lignocelulósico: 150-200 kJ/mol (RIEGEL *et al.*, 2008).

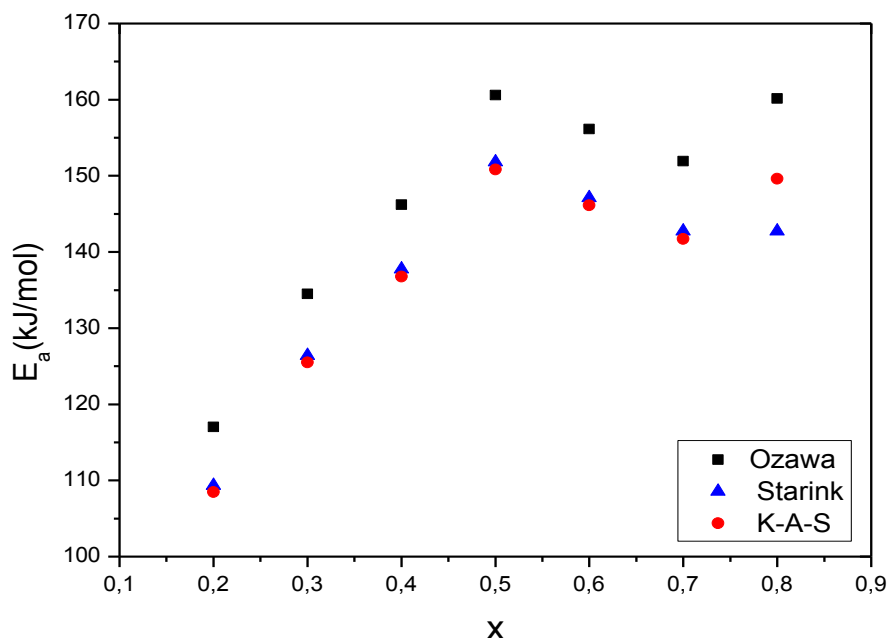
Tabela 11: Energias de ativação da pirólise da casca de eucalipto calculadas pelos métodos Ozawa, Starink e K-A-S.

Conversão	Osawa		Starink		K-A-S	
	Ea(kJ/mol)	r ²	Ea(kJ/mol)	r ²	Ea(kJ/mol)	r ²
x=0,2	117,02	0,92	109,34	0,96	108,48	0,91
x=0,3	134,51	0,97	126,40	0,97	125,50	0,97
x=0,4	146,19	0,97	137,72	0,96	136,78	0,96
x=0,5	160,59	0,99	151,80	0,99	150,83	0,98
x=0,6	156,13	0,99	147,11	0,99	146,11	0,99
x=0,7	151,93	0,99	142,71	0,99	141,69	0,99
x=0,8	160,15	0,97	142,71	0,99	149,63	0,88
Média	146,64		136,83		137,00	
Desvio-padrão	14,74		14,52		15,28	

Fonte: O autor.

A partir da Figura 13 é possível observar que a energia de ativação da pirólise da casca de eucalipto possui um perfil parabólico de 20 a 80%. Este comportamento pode ser atribuído à sobreposição dos eventos de volatilização dos subcomponentes da biomassa (WU *et al.*, 2014; DONG *et al.*, 2012).

Figura 13: Energia de ativação da pirólise da casca de eucalipto em função da conversão.



Fonte: O autor.

A hemicelulose se decompõe facilmente devido a sua estrutura amorfa. Em contraste, a celulose tem maior estabilidade térmica por causa de sua estrutura ordenada, um longo polímero de glicose sem nenhuma ramificação (LU *et al.*,

2011). A lignina é a mais difícil de se decompor pois a sua estrutura é composta de anéis aromáticos fortemente ligados. Vamvuka *et al.* (2003) relataram que as energias de ativação para celulose, hemiceluloses e lignina estão na faixa de 145-285, 90-125 e 30-39 kJ / mol, respectivamente. Portanto, os diferentes comportamentos de pirólise dos três componentes levaram à complexidade da pirólise e diferenças na energia de ativação das conversões.

4.3 Pirólise da casca de eucalipto em leito fixo

Os resultados de rendimento dos produtos das pirólises para a casca de eucalipto realizados em leito fixo estão expostos na Tabela 12. A partir da triplicata do ponto central, calcularam-se os erros dos experimentos: 0,82%, 0,53% e 1,56%, respectivamente, para as frações de sólido, líquido e gás.

Tabela 12: Resultados experimentais para a pirólise da casca de eucalipto.

Exp.	X1	X2	%Sólido	%Líquido	%Gás
9	-1	-1	26,19	55,78	18,03
11	-1	0	25,59	56,74	17,67
5	-1	+1	25,94	54,87	19,19
3	0	-1	25,90	56,68	17,42
2*	0	0	24,90	56,40	18,70
1	0	+1	23,73	56,63	19,64
6*	+1	-1	24,47	53,95	21,58
10	+1	0	23,95	55,71	20,34
4	+1	+1	24,75	55,98	19,27
7	0	0	24,50	56,55	18,95
8	0	0	24,65	56,98	18,37

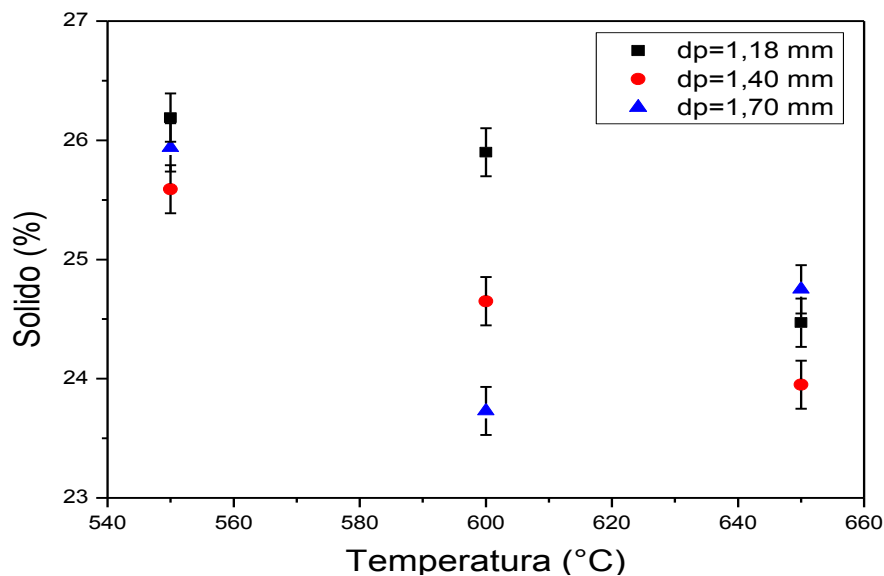
*outlier

Fonte: O autor

A partir da Tabela 12 pode-se observar que o experimento com maior produção de produto líquido foi a corrida 8 (873 K e 1,40 mm), com 56,98%.

A Figura 14 mostra que de modo geral o aumento da temperatura provoca um decréscimo no rendimento da fração sólida. Esses resultados são semelhantes aos de Willians *et al.* (1996) e Sensoz (2003), que verificaram que o aumento de temperatura leva a diminuição no rendimento de sólido e o aumento dos gases não condensáveis. Em relação ao efeito do diâmetro de partícula, não é possível perceber um padrão de comportamento.

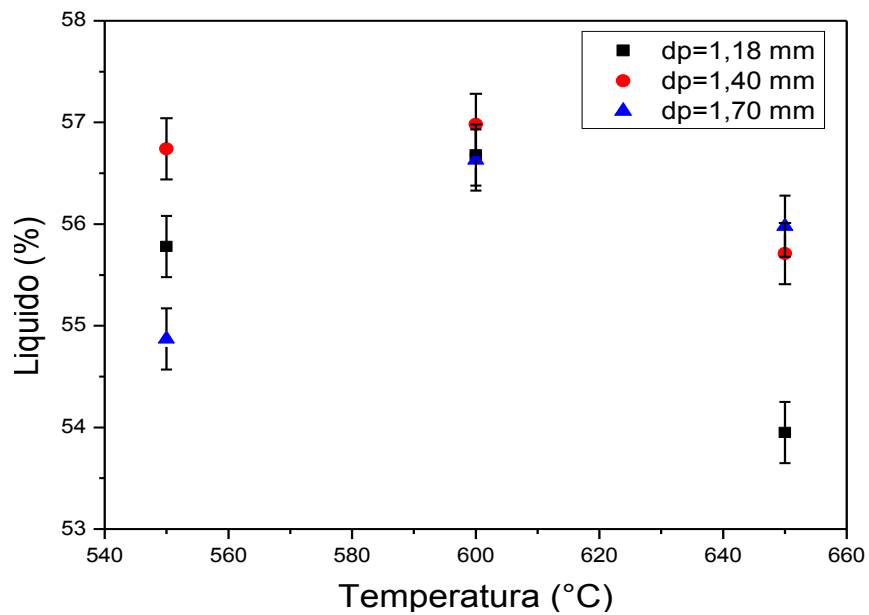
Figura 14: Rendimento da fração sólida para os três tamanhos de partículas usados.



Fonte: O autor.

O comportamento do rendimento da fração líquida frente à variação da temperatura segue perfil parabólico, como mostrado na Figura 15, com valores máximos em 873K (600°C). Com o aumento da temperatura há um aumento na produção de vapores condensáveis, assim aumentando a fração de líquido, até um ponto de máximo da temperatura, onde o processo passa a produzir gases não condensáveis (passa a ocorrer o processo de gaseificação), tendo assim uma queda na produção de líquido, mesmo aumentando a temperatura. Com relação ao efeito do diâmetro de partícula, também não é possível perceber um padrão de comportamento. O maior valor de rendimento obtido para o líquido foi no experimento 2 (873K e 1,40 mm).

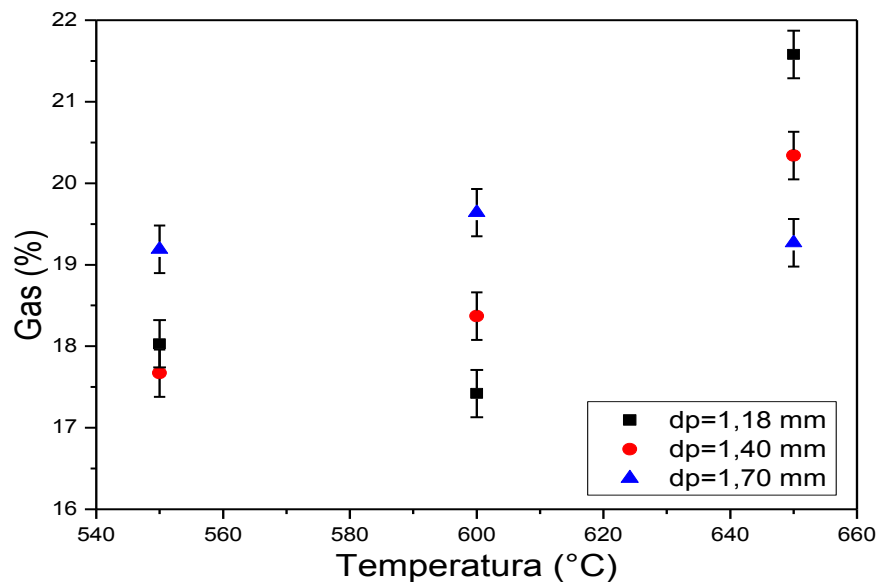
Figura 15: Rendimento da fração líquida para os três tamanhos de partículas usados.



Fonte: O autor.

Para o rendimento da fração de gás, observa-se na Figura 16 que os maiores valores alcançados foram para as maiores temperaturas. Não havendo, também, um padrão com relação ao diâmetro da partícula.

Figura 16: Rendimento da fração gasosa para os três tamanhos de partículas usados.



Fonte: O autor.

Assim, como não foi possível verificar como o diâmetro da partícula influenciou os rendimentos dos produtos da pirólise da casca de eucalipto, realizou-se uma análise estatística para determinação dos efeitos significativos a partir do teste de hipótese, usando a distribuição *t*-Student com 5% de nível de significância. A Tabela 13 apresenta os termos que influenciaram significativamente o rendimento do produto líquido da pirólise da casca de eucalipto.

Tabela 13: Efeitos das variáveis Temperatura e tamanho de partícula sobre o rendimento da fração líquida ($r^2 = 0,92$).

Fator	Efeito	Desvio-padrão	t	p-valor
Média	55,646	0,118	471,840	<0,01
X_1^2	1,503	0,217	6,937	<0,01
$X_1.X_2$	1,470	0,323	4,551	<0,01

Fonte: O autor.

Observa-se que os fatores que influenciaram o rendimento da fração líquida foram a temperatura quadrática e a interação linear entre a temperatura e o tamanho das partículas, sendo que ambos contribuem de forma equivalentes.

Com relação ao termo quadrático da temperatura, ele nos informa que a medida em que aumentamos a temperatura, o rendimento de líquido aumenta, passando por um ponto de máximo, e em seguida diminui, devido a maior formação de gases não condensáveis (BRIGWATER, 2012).

Em se tratando do efeito do diâmetro da partícula, este aparece combinado com a temperatura, por isso não foi possível analisa-lo isoladamente nas Figuras 14,15 e 16.

Segundo Cardoso (2004), que estudou a influência do tamanho de partícula no rendimento dos produtos da pirólise de serragem de eucalipto, os menores diâmetros de partícula favorecem a transferência de calor, produzindo maior quantidade de produto líquido. Partículas muito pequenas, também favorecem a rápida volatilização da matéria, aumentando o rendimento de gases não condensáveis.

O modelo matemático, em termos das variáveis codificadas, é exposto na Equação 18.

$$\%Líquido = 55,646 + 0,752 X_1^2 + 0,735 X_1.X_2 \quad (18)$$

Esta equação é válida para valores de T entre 823 e 923K, e dp entre 1,18 e 1,70 mm na forma codificada, correspondentes às faixas de temperatura e tamanhos estudados neste trabalho.

Para investigar a composição do bio-óleo obtido, foi utilizada cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas (GC/MS), tendo como foco aqueles com área de pico superior a 1%, ou seja, os compostos majoritários.

A análise dos compostos presentes no bio-óleo foi feita de maneira qualitativa, isto porque nem todos os picos formados na cromatografia puderam ser identificados. Os cromatogramas do bio-óleo de 4 corridas, condições extremas dos experimentos selecionados para esta análise, estão no Apêndice. A lista dos compostos orgânicos identificados nas 4 corridas, com respectivo tempo de retenção, estão nas Tabelas 14 a 17.

Tabela 14: Compostos orgânicos encontrados na corrida 4 (923 K, 1,70 mm).

	Composto	Fórmula	Tempo	%área
1	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	2,6675	4,84
2	5-metil-2-Furancarboxaldeido	C ₆ H ₆ O ₂	4,3400	1,04
3	2-metoxi-fenol	C ₇ H ₈ O ₂	6,2742	2,55
4	2-metoxi-4metil-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	7,8542	3,26
5	2-metoxi-4etil-fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	9,1158	2,04
6	2-metoxi-4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	9,6167	2,76
7	2,6-dimetoxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,1217	11,35
8	1,2,4-trimetoxibenzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃	11,3858	14,62
9	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-Propanona	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	12,4792	0,86
10	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	13,3125	2,54
11	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	13,8908	1,78
12	4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeido	C ₉ H ₁₀ O ₄	14,0100	1,36
13	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	14,4483	12,13
14	3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propenal	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	14,8433	3,19
15	éster bis (2-metilpropílico) do ácido benzeno-1,2-dicarboxílico	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,2083	31,76
16	3,5-dimetoxi-4-hidroxicinnamaldeido	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	17,4108	3,92

Fonte: O autor.

Tabela 15: Compostos orgânicos encontrados na corrida 5 (823 K, 1,70 mm).

	Composto	Fórmula	Tempo	%área
1	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	2,6675	4,57
2	5-metil-2-Furancarboxaldeido	C ₆ H ₆ O ₂	4,3408	1,71
3	2-metoxi-fenol	C ₇ H ₈ O ₂	6,2742	2,47
4	2-metoxi-4metil-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	7,8533	3,08
5	2-metoxi-4etil-fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	9,1150	1,76
6	2-metoxi-4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	9,6150	2,52
7	2,6-dimetoxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,1200	10,40
8	1,2,4-trimetoxibenzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃	11,3850	13,10
9	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	13,3108	2,16
10	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	13,8900	1,47
11	4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeido	C ₉ H ₁₀ O ₄	14,0058	1,30
12	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	14,4458	10,60
13	1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	14,8417	2,81
14	éster bis (2-metilpropílico) do ácido benzeno-1,2-dicarboxílico	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,2083	38,54
15	3,5-dimetoxi-4-hidroxicinnamaldeido	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	17,4092	3,51

Fonte: O autor.

Tabela 16: Compostos orgânicos encontrados na corrida 6 (923 K, 1,18 mm).

	Composto	Fórmula	tempo	%área
1	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	2,6733	6,81
2	5-metil-2-Furancarboxaldeido	C ₆ H ₆ O ₂	4,3500	2,56
3	2-metoxi-fenol	C ₇ H ₈ O ₂	6,2767	3,68
4	2-metoxi-4metil-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	7,8567	3,21
5	2-metoxi-4etil-fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	9,1167	2,72
6	2-metoxi-4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	9,6175	3,75
7	2,6-dimetoxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,1233	11,36
8	1,2,4-trimetoxibenzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃	11,3858	14,76
9	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	13,3150	2,67
10	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	14,4467	11,87
11	éster bis (2-metilpropílico) do ácido benzeno-1,2-dicarboxílico	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,2050	32,26
12	3,5-dimetoxi-4-hidroxicinnamaldeido	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	17,4125	4,35

Fonte: O autor.

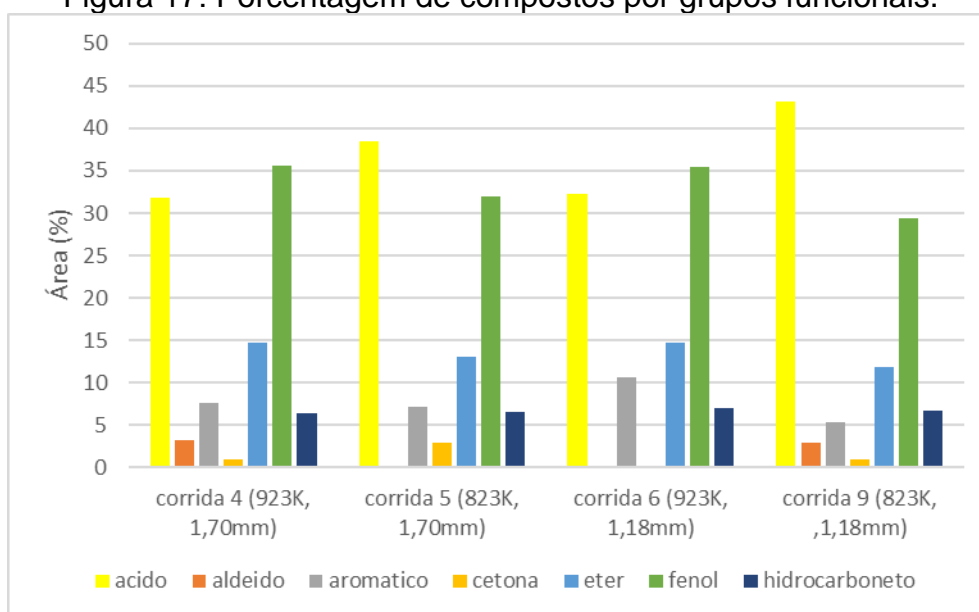
Tabela 17: Compostos orgânicos encontrados na corrida 9 (823 K,1,18 mm).

	Composto	Fórmula	tempo	%área
1	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	2,6708	3,13
2	5-metil-2-Furancarboxaldeido	C ₆ H ₆ O ₂	4,3442	1,49
3	2-metoxi-fenol	C ₇ H ₈ O ₂	6,2758	1,84
4	2-metoxi-4metil-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	7,8558	2,01
5	2-metoxi-4etil-fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	9,1167	1,54
6	2-metoxi-4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	9,6167	2,11
7	2,6-dimetoxi-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	10,1225	9,81
8	1,2,4-trimetoxibenzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃	11,3858	11,74
9	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	12,4792	0,89
10	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	13,3125	2,13
11	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	13,8908	1,49
12	4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeido	C ₉ H ₁₀ O ₄	14,0100	1,36
13	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	14,4475	10,60
14	3-(4-hidroxi-3-metoxiphenil)-2-propenal	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	14,8483	2,92
15	éster bis (2-metilpropílico) do ácido benzeno-1,2-dicarboxílico	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	16,2092	43,12
16	3,5-dimetoxi-4-hidroxicinnamaldeido	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	17,4108	3,82

Fonte: O autor.

Na análise cromatográfica realizada no bio-óleo, observou-se a presença de muitos compostos fenólicos, como pode ser visualizado na Figura 18. Estes, provavelmente, são referentes ao craqueamento de compostos de baixo peso molecular (monômeros), provenientes da lignina (AMEN-CHE *et al*, 2001; DEMIRBAŞ, 2001).

Figura 17: Porcentagem de compostos por grupos funcionais.



Fonte: O autor.

Os monômeros detectados como o 2,6-dimetoxi-fenol, 2-metóxi-4-(2propenil) fenol e compostos fenólicos metóxi-substituídos (1,4-metóxi-fenol) são componentes derivados das reações primárias da lignina, além de outros compostos aromáticos substituídos, como o 2-metóxi-4-propil-fenol (MARTINS *et al.* 2007).

Verifica-se na Figura 18 a presença de compostos complexos altamente oxigenados, derivados de prováveis reações radicalares secundárias (DEMIRBAŞ,2001), tais como cetonas, aldeídos e éteres.

A decomposição da celulose e hemicelulose é responsável pela presença significativa de aldeídos e cetonas, estes encontrados na forma de anéis tipo furano (ZANG, *et al.*, 2005), como o furfural encontrado em todas as corridas.

Os extrativos da madeira consistem principalmente em hidrocarbonetos, ácidos graxos, ceras, esteróides (hidrocarbonetos, álcoois, cetonas e ésteres) e triglicerídeos (DEL-RIO,1998), assim os compostos hidrogenados: cetonas, álcoois, etc., encontrados no bio-óleo são provenientes dos extrativos.

Se o bio-óleo gerado for abundante em grupos carbonila, carboxila e fenila, eles podem ser convertidos em produtos químicos úteis, como na utilização em processos capazes de capturar o SO_x, produzido na queima do carvão. Outra aplicação é a substituição de fenol em resinas fenol-formaldeído pelos fenóis da lignina pirolítica (FACCINI,2012).

O bio-óleo obtido possui grandes quantidades de grupos fenólicos, estes se processados para ser fonte de fenol, podem ser utilizados como um aditivo do diesel ou substitutivo para o óleo combustível.

Os compostos fenólicos também podem ser empregados na fabricação de diferentes resinas poliméricas, agroquímicos, explosivos, drogas e corantes. Outra utilização é seu uso no processo de branqueamento do papel (BRITTO,2008).

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

A partir das análises de caracterização, o eucalipto demonstrou-se uma biomassa com grande potencial energético, visto seu poder calorífico com valor de 16,85 MJ/kg. Com as análises térmicas foi possível prever o comportamento da casca de eucalipto durante a pirólise e determinar os parâmetros de temperatura a serem utilizados, temperatura inicial de 550 K e final de 650 K.

Nas análises de cinética, os valores obtidos para a energia de ativação média da reação de pirólise da casca de eucalipto, utilizando os métodos isoconversionais de Ozawa, Starink, KAS e Kissinger foram próximos entre si e próximos aos valores encontrados na literatura: 146,65 kJ/mol (Ozawa), 137,00 kJ/mol (K-A-S), 136,46 kJ/mol (Starink) e 133,02 kJ/mol (Kissinger).

O maior rendimento de bio-óleo (56,98%) foi obtido nas condições de 873 K e no diâmetro de 1,40 mm. Observou-se que o rendimento de carvão (produto sólido) foi favorecido para temperaturas menores. O maior rendimento de produto gasoso foi obtido na temperatura de 923 K e diâmetro de 1,18 mm.

A análise dos efeitos possibilitou constatar que a temperatura influencia o processo de produção de líquidos de forma quadrática, levando a uma temperatura ótima, 873K, (rendimento máximo), onde a partir de então a produção de gases não condensáveis é favorecida.

Não foi possível observar a influência isolada do diâmetro da partícula sobre os rendimentos dos produtos, pois os seus valores são muito próximos entre si e, assim, podem não ter sido significativos na análise. Porém, a partir da análise dos efeitos verificou-se que esta variável contribui de forma combinada com a temperatura para a formação de produtos líquidos.

Os principais compostos orgânicos encontrados no bio-óleo foram fenóis, estes com grande aplicação na indústria química, principalmente na produção resinas e polímeros.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar a influência de outros parâmetros como taxa de fluxo de gás, outros diâmetros de partícula e tempo de reação no processo de pirólise da casca de eucalipto;
- Realizar a pirólise com a utilização de catalisador, observando a variação dos compostos formados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMEN-CHE, C.; PAKDEL, H.; ROY, C.; **Biorsour Technol.** pag.79, 277, 2001

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D3172**: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM E1534-93**: Standard Test Method for Determination of Ash Content of Particulate Wood Fuels, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM E871-82**: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM E872-82**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS - ABRAF. **Anuario estatístico da ABRAF 2013 ano base 2012**. Brasília: ABRAF, 2013.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: practical design and theory**. Oxford: Elsevier, 2010.

BARBOSA, L.C.A.; MALTHA, C.R.A.; DEMUNER, A.J.; PINHEIRO, P.F.; VAREJÃO, R.M.; MONTARI, N.J.; ANDRADRE, N.J.; Síntese e Avaliação da Atividade Microbiana de Furanonas Halogenadas e de Compostos Análogos aos Nostoclídeos. **Química Nova**, Vol.33, p.2020-2026, 2010.

BARCELLOS, D. C.; COUTO, L. C.; MULLER, M. D.; COUTO, L.O estado da arte da qualidade da madeira de eucalipto para a produção de energia, um enfoque no tratamento silviculturais. **Biomassa & Energia**. Viçosa, Minas Gerais, V. 2, n. 2, p. 141-158, 2005.

BEIS, S. H.; ONAY,O; KOCKAR,O.M. Fixed bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions. **Renew Energy** 2002; 26: 21–32.

BELLOTE, A. F. J.; SILVA, H. D.; FERREIRA, C. A.; ANDRADE, G. C. Resíduos da indústria de celulose em plantios florestais. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 37, p. 99-106. 1998.

BERTON R. P.; **Análise teórica comparativa de eficiência energética de sistemas integrados para pirólise rápida de biomassa**. Universidade Estadual de Campinas; Dissertação, Mestrado, 2012

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, 15 mar. 2003. Chemreactor - 15 S.I. v. 91, n. 2–3, p. 87–102.

BRAND, M. A. Energia de biomassa florestal. Rio de Janeiro: **Interciência**, 2010. 131 p.

BRIDGWATER, T. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2006. v. 86, n. 12, p. 1755–1768.

BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, C. **Biomass Fast Pyrolysis**, Proceedings of the Second Biomass Conference of the Americas, USA, pp. 1037-1047, 1995;

BRITTO, J.M.; RANGE, M.C.; Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais. **Química Nova**, Vol.31, p.114-122, 2008.

CAMPINHOS, E.; IKEMORI, Y.K. Produção massal de Eucalyptus spp através da estaquia. **Silvicultura**, n.32, p.770-775, 1983.

CARDOSO, A. L. **Pirólise lenta de serragem de eucalipto para produção de bioóleo e carvão**. 2004. Dissertação (Mestrado) -Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

CARLSON, T. R. *et al.* Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks. **Topics in Catalysis**, 1 abr. 2009. v. 52, n. 3, p. 241.

CARRIER, M.; JOUBERT, J.; DANJE, S.; HUGO, T.; GÖRGENS, J.; KNOETZE, J. H. Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 129–138, 2013.

CHEN, D, ZHENG, Y, ZHU, X. In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass, Part I: Kinetic analysis for the drying and devolatilization stages. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 40–46, China, 2013.

CHIARAMONTI, D. A. OASMAA, A., SOLANTAUSTA, Y. **Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass** *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 11 (2007), pp. 1056–1086.

CHUN-YANG Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses, **Fuel** 90, 1128-1132, 2011.

COUTINHO, B. A. Aspectos fundamentais da pirólise de casca de cacau: Análise da cinética do processo e dos efeitos de condições operacionais sobre os produtos -Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2018.

CZERNIK, S.; FRENCH, R. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. **Fuel Processing Technology**, n. 91, p. 25–32, 2010.

DEL RIO, J. C. *et al.* Characterization of organic deposits produced in the kraft pulping of Eucalyptus globulus wood. **Journal of Chromatography**, v. 823, p. 457-465, 1998.

DEMIRBAŞ, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy conversion and Management**, 2001. v. 42, n. 11, p. 1357–1378.

DEMUNER, B. J.; BERTOLUCCI, F. L. G. **Seleção florestal: uma nova abordagem a partir de estimativas de parâmetros genéticos e fenotípicos**

para características de madeira e polpa de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 26., 1993, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 1993. p.422-423.

DI BLASI, C. D.; LANZETTA, M. Intrinsic Kinetics of Isothermal Xylan Degradation Inert Atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Vol.40, p.287-303, 1997

DONG, C.Q., ZHANG, Z.F., LU, Q., YANG, Y.p., 2012. Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood. **Energy Convers. Manage.** 57,49–59

ELLIOT, D. C. Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils. *Pyrolysis Oils from Biomass, Producing, Analysing and Upgrading.* **American Chemical Society, Washington**, 1988.

ESPINDOLA, J. S. **Desenvolvimento de catalisadores a base de hzsm-5 modificada por metais para o processo de pirólise rápida.** 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

EPE. **Balanco Energético Nacional 2015:**Ano base 2014. RJ, EPE, pág. 62, 2015.

FACCINI, C.S. **Obtenção de bio-óleos por pirólise de resíduos da indústria de celulose e sua caracterização por cromatografia gasosa.** 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

FERREIRA, M.; SANTOS, P. E. T. Melhoramento genético florestal dos Eucaliptos no Brasil: breve histórico e perspectivas. In: **iufro. conference on silviculture and improvement of eucalypts**, Salvador, 1997. Proceedings. Colombo: Embrapa/CNPF, 1997. v.1, p.14-34.

FRIEDL, A.; PADOUVAS, E.; ROTTER, H.; VARMUZA K. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. **Analytica Chemical Acta**, 544, 191-198, 2005.

GARCÍA, R. et al. Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data. **Fuel** 117, 1130-1138, 2014.

GUERRA, M. A. S. L. **Avaliação de indicadores biológicos e físico-químicos no composto orgânico produzido a partir de resíduos da indústria de celulose**. 2007. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

GUERRERO, M.; RUIZ, M.P.; ALZUETA, M.U.; BILBAO, R.; MILLERA, A. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 74 (1), 307-314

GOLDEMBERG, J. (2009). Biomassa e energia. **Química Nova** vol.32 no.3.

GONÇALVES, F.; REZENDE, G.D.S.P.; BERTOLUCCI, F.L.G; RAMALHO, M.A.P. Progresso genético por meio de seleção de clones de eucalipto em plantios comerciais. **Revista Árvore**, v.25, n.3, p.295-301, 2001.

GOMEZ, E.O.; CORTEZ, L.B; PEREZ, J. M. Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico. **Encontro De Energia No Meio Rural**, 3., 2000, Campinas.

GROSS, R.; LEACH, M.; BAUEN, A.; Progress in Renewable Energy. **Environment International**. Vol.9, p.105-122, 2003.

HENRIQUES, A. J. A. **Produção de Combustíveis Líquidos por Pirólise de Misturas de Resíduos Plásticos e Óleos Vegetais**. 2012. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2012.

HUBER, G.; W.; IBORRA, S.; CORMA, A.; Synthesis of Transportation Fuels From Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, Vol.106, p.4044-4098, **2006**.

IBERO MASSA FLORESTAL, Lda. **Relatório: Estudo do poder calorífico de biomassa agrícola e florestal carbonizado pelo processo de pirólise**.

Imflorestal, 2014. Disponível em :< <https://www.imflorestal.com/wp-content/uploads/2016/01/5.1.-Estudo-do-poder-calori%CC%81fico-de-biomassa-agri%CC%81cola-e-florestal-carbonizado-pelo-processo-de-piro%CC%81lise.pdf>>

IWASAKI, T.; SEIICHI S.; TOSHINORI K. "Influence of biomass pyrolysis temperature, heating rate and type of biomass on produced char in a fluidized bed reactor." *Energy and Environment Research* 4.2 (2014): 64.

JOHNSON, T.L, KEITH, D.W. Fossil electricity and CO2 sequestration: how natural gas prices, initial conditions and retrofits determine the cost of controlling CO2 emissions. *Energy Policy*, 32, 367-382, 2004.

KHANTIKOMOL, Preecha; POLSONGKRAM, Maitree; JUAJAMSAI, Amontud. Product distribution from woody biomass by fixed-bed pyrolysis process. *Rmuti journal*, Rajamangala, 2010

KIMURA, L. M. **Uma contribuição à pirólise de biomassa: Avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos). Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

KISSINGER, H. E., Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 57, p. 217-221, 1956.

KLAUTAU, J. V. P. **Análise Experimental de uma Fornalha a lenha de Fluxo Co-corrente Para Secagem de Grãos.** 2008. Dissertação (mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) PPGERHA, UFPR. Curitiba: 2008.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H-P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie*, n. 44, p. 3358-3393, 2005.

KOLKER, A, FINKELMAN.R.B. **Potentially hazardous elements in coal: modes of occurrence and summary of concentration data for coal components.** *Coal Preparat* 1998;19: 133–57.

LAPPAS, A. A. *et al.* Catalytic pyrolysis of biomass for transportation fuels. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, 1 nov. 2012. v. 1, n. 3, p. 285–297.

LIMA, M. J. Determinação Cinética de reação e condições operacionais da pirólise da casca de café em leito fixo. - Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2018.

LIRA, T. S.; SANTOS, K. G.; MURATA, V. V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M. A. S. The use of nonlinearity measures in the estimation of kinetic parameters of sugarcane bagasse pyrolysis. **Chemical Engineering Technology**, v. 33, p. 1699-1705, 2010.

LOBATO, F. S. **Otimização multi-objetivo para o projeto de sistemas de engenharia**, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

LOHMANN, T. W. Modelling of reaction kinetics in coal pyrolysis. In: **Proceedings of the International Workshop: Modelling of Chemical Reaction Systems**. 1996.

LOHMANN, T. W. **Modelling of reactions in Coal Pyrolysis**, PhD tese, **Institute of Applied Mathematics and statistics**, Munich University of Technology, Munchen, Germany, 2001

LRZ, 1993 **Downdraft Gasifiers under 200 kWe**. ETSU, B/M3/00388/04/Rep

LU, Q., YANG, X.C., DONG, C.Q., ZHANG, Z.F., ZHANG, X.M., ZHU, X., 2011. **Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: analytical Py-GC/MS study.** *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 92, 430–438

MARABEZI, K.; **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de**

Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar, 2009, 142 f. Dissertação (mestrado em Ciências Físico-Químicas), Universidade de São Paulo – USP – São Carlos, São Paulo, 2009.

MARTINI, P. R. R. **Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos**. 2009. 136 f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2009.

MARTINS, A.F., DINIZ, J., STAHL, J. A., CARDOSO, A. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química nova**, v. 30, n. 4, p. 873, 2007.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource technology**, 2002a. v. 83, n. 1, p. 37–46.

MCKENDRY, P.. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource technology**, 2002b. v. 83, n. 1, p. 47–54.

MESA-PÉREZ, J.M., **Testes em uma Planta de Pirólise Rápida de Biomassa em Leito Fluidizado: Critérios para sua Otimização**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Campinas, Campinas, SP, 2004.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Resenha Energética Brasileira 2014**, Brasília: 2015

MOHAN, D., PITTMAN. C.U. J., STEELE, P.H. **Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review** *Energy Fuels*, 20 (2006), pp. 848–889

MORAES, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. Campina Grande: **Embrapa Algodão**, 2010.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. - "**Análise Térmica de Materiais**", Editora, São Paulo, 300p (2002).

MULLEN, C.A.; BOATENG, A.A.; MIHALCIK, D.J.; GOLDBERG, N.M.; Catalytic Fast Pyrolysis of White Oak Wood in a Bubbling Fluidized Bed. **Energy Fuels**, Vol.25, p.5444-5451. 2011.

NATURAL RESOURCES INSTITUTE, 1996. **Decentralised Production of Electricity from Biomass**. ETSU, B/T1/00351/Rep

NONES, D. L., BRAND, M. A., DA CUNHA, A. B., DE CARVALHO, A. F., & WEISE, S. M. K., 2014. Determinação das propriedades energéticas da madeira e do carvão vegetal produzido a partir de *Eucalyptus benthamii*. *Floresta*, 45(1), 57-64.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, p.1881-1886, 1965.

PAKDEL, H; ROY, C. Chemical characterization of wood pyrolysis oils obtained in a vacuum pyrolysis multiple heart reactor. *Pyrolysis Oils from Biomass*. ACS Symposium Series 376, **American Chemical Society**, Washington, 1988

PEREIRA JR.N.; COUTO, M.A.P.G.; SANTA ANNA, L.M.M.; Biomass of Lignocellulosic Composition for Fuel Ethanol Production and the Context of Biorefinery. **Series on Biotechnology**. Rio de Janeiro: Amiga Digital UFRJ, Vol.2, p.45, 2008.

PINCELLI, A.L.P.S.M. **Características dos resíduos da colheita de madeira de eucalipto e pinus, submetidos, ao tratamento térmico, com foco na aplicação energética**. 2011. 126 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa: Recursos Florestais – Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura —Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2011

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, p. 987–998, 1996.

RAMPLING, T.W; HICKEY, T. J. The laboratory characterisation of refuse derived fuel. **Warren Spring Laboratory**, Report LR643, HMSO, London, 1988.

RIBEIRO, S.; BONETTI, C. **Variabilidade morfométrica de sedimentos arenosos: revisão de métodos e uso do software ImageJ na diferenciação de ambientes deposicionais na ilha de Santa Catarina e região continental**, SC, Brasil. *Gravel*. v. 11, p. 37-47, 2013.

RIEGEL, I.; MOURA, A. B. D.; MORISSO, F. D. P.; MELLO, F. S., Thermogravimetric analysis of the pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild. Harvested in Rio Grande do Sul, Brasil, **Revista Árvore**, v. 32, p. 533–543, 2008.

ROCHA, J.D.; MESA PÉREZ, J.M.; CORTEZ, L.A.B.; **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa**. Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool” UNIFEI, Itajubá. 2004.

ROUT, T. et al. Exhaustive study of products obtained from coconut shell pyrolysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3696-3705, 2016.

SAMOLADA M.C.; PAPAFOUCA A.; VASALOS I.A.; Catalyst Evaluation for Catalytic Biomass Pyrolysis. **Energy Fuels**, Vol.14, p.1161-1167, 2000.

SÁNCHEZ, C. G. **Tecnologia da gaseificação de biomassa**. Campinas, SP. Editora: Átomo,2010, p. 189.

SANTOS, K. G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2011.

SHEN, J; ZHU, S.; LIU, X.; ZHANG, H.; TAN, J. The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 983-987, 2010.

SENSOZ, S. Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia* Ten. And product compositions. *Bioresource Technology*, v.89, p.307-311,2003

SILVA, P.H.M.; BARRICHELO L.E.G. Progressos recentes na área florestal. In: PATERNIANI, E. Ciência, Agricultura e Sociedade. **Embrapa**, Brasília. p.439-456. 2006.

STARINK, M. J. A New Method for the Derivation of Activation-Energies from Experiments Performed at Constant Heating Rate. **Thermochemica Acta**, v. 288, p. 97, 1996.

TSAI, W.T.; LEE, M.K.; CHANG, Y.M.; **Fast Pyrolysis of Rice Straw, Sugarcane Bagasse and Coconut Shell in an Induction - Heating Reactor.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol.76, p.230-237.2006.

THEIS, M.; SKRIFVARS, B.J.; HUPA.M.; TRAN, H. Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels. Part 1: Deposition rates. **Fuel** 2006; 85: 1125–30.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy** 28, 499-507, 2005.

SOARES, V.C; BIANCHI, M.L; TRUGILHO, P.F; PEREIRA, A.J; HÖFLER, J. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore.** Viçosa-MG, v.38, n.3, p.543-549, 2014

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, 89(5), 913-933,2010.

VASSILEV, S.; VASSILEVA, C. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour. **Fuel** 2007; 86:1490–512.

VAMVUKA, D., KAKARAS, E., KASTANAKI, E., GRAMMELIS, P., Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **Fuel** 82, 1949–1960, 2003.

VÁRHEGYI, G.; CZÉGÉNY, Z.; JAKAB, E.; MCADAM, K.; LIU, C. Tobacco pyrolysis: kinetic evaluation of thermogravimetric-mass spectrometric experiments. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 310-322, 2009.

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas.** 2012. 56 f. Dissertação (Mestrado) – Energia na Agricultura - Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Cascavel/PR, 2012.

VIEIRA, R.S.; LIMA, J.T.; MONTEIRO, T.C.; SELVATTI, T.S.; BARAÚNA, E.E.P.; NAPOLI, A. Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de *Eucalyptus microcorys*. **Cerne**, vol.19, p.59-64, 2013.

VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, **Thermochimica Acta**, v. 520, p. 1-19, 2011.

XAVIER, T. P. **Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leite de jorro cônico**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, MG, 2016.

WHITE, R.H. Effect of lignin content and extratives on the higher heating value of wood. **Wood and fiber science**, v.79, n.4, p.446-452, 1987.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, p. 1-33, 2011.

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

WU, W.; MEI, Y.; ZHANG, L.; LIU, R.; CAI, J. Effective Activation Energies of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis. **Energy Fuels**, v. 28, p. 3916–3923, 2014.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, mar. 2004. v. 45, n. 5, p. 651–671.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; ZHENG, C.; LEE, D.H.; LIANG, D.T.; IN-DEPTH Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. **Energy and Fuels**, Vol.20, p.388-393, 2006.

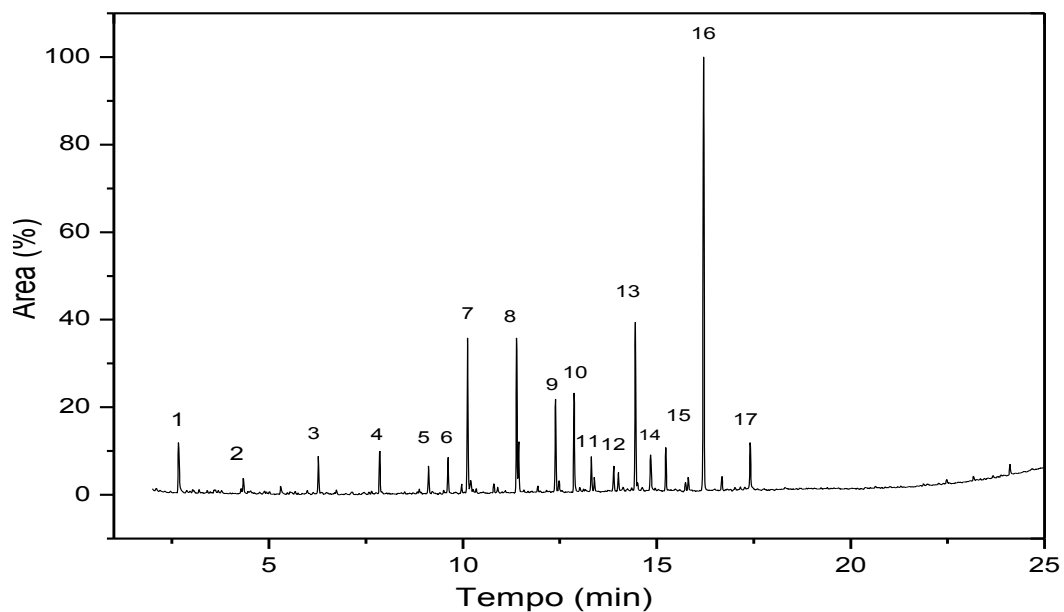
YIN, R.; LIU, R.; MEI, Y.; FEI, W.; SUN, X.; Characterization of Bio-Oil and Bio-Char Obtained From Sweet Sorghum Bagasse Fast Pyrolysis With Fractional Condensers, **Fuel**, Vol.112, p.96-104. 2013.

ZANG, S.; YAN, Y., LI, T.; REN, Z.; **Bioresource Technology** 2005,96,545.

ZRIRA, S. S.; BENJILALI, B. B.; FECHTAL, M. M.; RICHARD, H. H.; J. **Essential Oil Res.**, 1992, 4, 259.

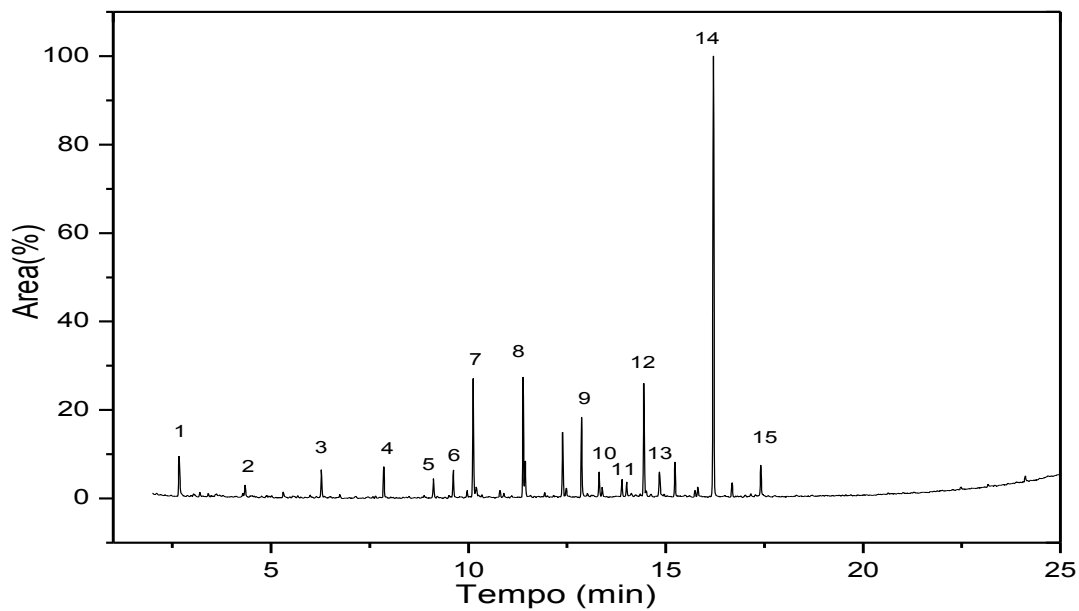
APÊNDICE

Figura 18: Cromatograma do bio-óleo corrida 4 (923 K, 1,70 mm).



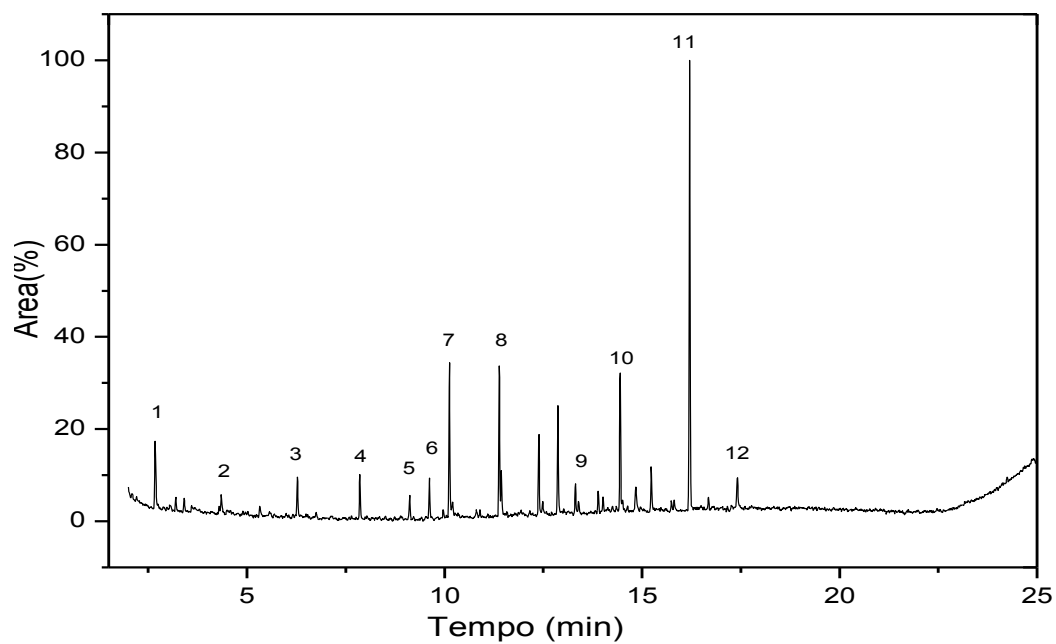
Fonte: O autor.

Figura 19: Cromatograma do bio-óleo corrida 5 (823 K, 1,70 mm).



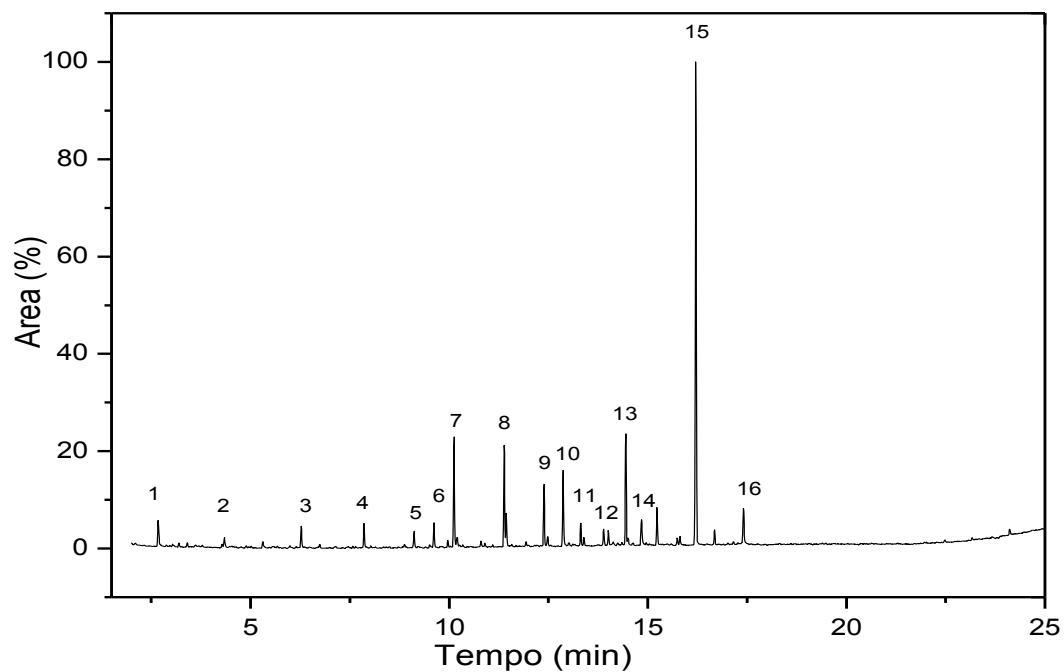
Fonte: O autor.

Figura 20: Cromatograma do bio-óleo corrida 6 (923 K, 1,18 mm).



Fonte: O autor.

Figura 21: Cromatograma do bio-óleo corrida 9 (823 K, 1,18 mm).



Fonte: O autor.