

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA**

**Centro de Ciências Naturais e Exatas**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação  
de Mestrado

**PIRÓLISE LENTA DE SERRAGEM DE EUCALIPTO PARA  
PRODUÇÃO DE BIOÓLEO E CARVÃO**

elaborada por

**ANDRÉ DE LIMA CARDOSO**

como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre em Química

**COMISSÃO EXAMINADORA:**



---

**Prof. Dr. Ayrton F. Martins – Orientador**

Universidade Federal de Santa Maria



---

**Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn**

Universidade Federal de Santa Maria



---

**Prof. Dr. José Neri Gottfried Paniz**

Universidade Federal de Santa Maria



**UFSM**

**Dissertação de Mestrado**

**PIRÓLISE LENTA DE SERRAGEM DE EUCALIPTO  
PARA OBTENÇÃO DE BIOÓLEO E CARVÃO**

**André de Lima Cardoso**

**PPGQ**

**Santa Maria, Rs, Brasil.**

**2004**

**PIRÓLISE LENTA DE SERRAGEM DE EUCALIPTO  
PARA OBTENÇÃO DE BIOÓLEO E CARVÃO**

---

**Por**

**André de Lima Cardoso**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em  
Química, Área de Concentração em **Química Analítica**,  
da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM,RS),  
como requisito parcial para obtenção do grau de  
**MESTRE EM QUÍMICA.**

**PPGQ**

**Santa Maria, Rs, Brasil.**

**2004**

***Este trabalho é dedicado aos meus pais Sidnei e Lourdes, aos meus irmãos Flávio e Letícia, a minha avó Alzeri e em especial a minha esposa Márcia e a nossa filha Bianca com todo meu amor.***

## **AGRADECIMENTOS**

---

Ao **Prof. Tit. Dr. Ayrton F. Martins**, pelo exemplo profissional, apoio, formação e pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal, além da orientação e amizade.

A **Prof. Doutoranda Juraci Diniz**, pelo apoio e contribuição durante a execução deste trabalho e pelo exemplo de conduta moral e profissional e amizade.

Ao **Prof. Dr. José Néri G. Paniz** pela co-orientação e pelas valiosas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Sérgio L. Jhan** pelas sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho e participação na banca examinadora.

Aos Professores **Dr. Valderi L. Dressler, Dr. Sérgio R. Mortari e Dr.Érico M. M. Flores** pela amizade, incentivo e contribuição para a execução e aprimoramento deste trabalho.

Aos Professores **Dr<sup>a</sup>. Tatiana Emanuelli, Dr.<sup>a</sup> Elina B. Caramão Dr.<sup>a</sup> M. Ester Pereira, Dr. Silvério Reis, Dr. Aleir A. F. Paris, Marcos A. Villetti**, aos funcionários da coordenação **Valéria Velasquez e Ademir Sartori** e ao pagemaker **Marlon Diniz**.

Aos colegas do *Setor de Química Industrial e Ambiental* pela amizade e incentivo, sobretudo aos amigos do Lab. de Pesq. em Trat. de Efluentes e Resíduos Sólidos: **Tibiriçá, Carla, Danielle, João Arthur, Marcelo, Lisiane, Ana, Ana Paula, Letícia, Marco e Henrique** pelo companheirismo e amizade.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	viii
<b>LISTA DE TABELAS E QUADROS</b> .....	xii
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	xiv
<b>RESUMO</b> .....	xv
<b>ABSTRACT</b> .....	xvii
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. Recursos renováveis.....	2
1.2. Biomassa.....	3
1.3. Resíduos florestais.....	4
1.3.1. Produção de serragem no Brasil.....	5
1.3.2. Utilização de serragem.....	7
1.4. Processos de conversão de biomassa.....	7
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	9
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	10
3.1. Composição química da madeira.....	10
3.1.1. Hemicelulose.....	10
3.1.2. Celulose.....	11
3.1.3. Lignina.....	12
3.1.4. Madeira de eucalipto.....	15
3.2. Princípios de Pirólise.....	16
3.3.1. Classificação dos processos de pirólise.....	18
3.3.2. Processo de Pirólise lenta.....	19
3.3.3. Parâmetros de pirólise lenta.....	19
3.3.3.1. Temperatura e taxa de aquecimento.....	20
3.3.3.2. Tempo de residência.....	20
3.3.3.3. Tamanho de partículas.....	21
3.3.4. Produtos da pirólise.....	21
3.3.5. Constituintes químicos dos produtos da pirólise.....	27
3.3.6. Propriedades dos produtos de pirólise de madeira.....	36
3.3.6.1. Gases derivados de pirólise de madeira.....	36

3.3.6.2. Carvão derivado de pirólise de madeira.....	38
3.3.6.3. Bioóleo derivado de pirólise de madeira.....	44
3.3.7. Pirólise lenta de madeira de eucalipto.....	46
3.3.8. Aplicações dos produtos pirolíticos.....	49
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>51</b>
4.1. Processo.....	53
4.1.1. Biomassa.....	53
4.1.2. Equipamentos utilizados no processo de pirólise lenta.....	53
4.1.3. Separação de partículas.....	53
4.1.4. Secagem.....	54
4.1.5. Procedimento experimental da pirólise lenta.....	54
4.1.6. Descrição dos sistemas desenvolvidos para pirólise lenta..	56
4.1.6.1. Reator.....	56
4.1.6.2. Pré-aquecimento do gás de arraste.....	56
4.1.6.3. Sistemas de coleta.....	56
4.1.7. Determinação dos parâmetros e rendimentos.....	58
4.2. Caracterização dos produtos.....	60
4.2.1. Reagentes.....	60
4.2.2. Equipamentos utilizados para caracterização dos produtos.	61
4.2.3. Análises espectroscópicas.....	62
4.2.4. Cromatografia gasosa detector de espectr. de massa.....	62
4.2.5. Área Superficial Segundo BET (Brunaer, Emmet e Teller)..	63
4.2.6. Testes de adsorção.....	63
4.2.6.1. Índices de adsorção.....	64
4.2.6.2. Adsorção de corantes.....	66
4.2.6.3. Adsorção da solução de carboidratos.....	67
4.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	67
4.2.8. Poder calorífico.....	68
4.2.9. Toxidade aguda.....	69

<b>5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>70</b>
5.1. Processo.....	71
5.1.1. Separação de partículas.....	71
5.1.2. Secagem.....	71
5.1.3. Determinação de parâmetros para pirólise lenta.....	72
5.1.3.1. Taxa de aquecimento.....	73
5.1.3.2. Tempo de permanência.....	75
5.1.3.3. Tamanho de partículas.....	77
5.1.3.4. Temperatura final.....	78
5.2. Caracterização dos produtos.....	82
5.2.1. Caracterização do bioóleo.....	82
5.2.1.1. Solubilidade e densidade das frações líquidas.....	82
5.2.1.2. Análise elementar.....	83
5.2.1.3. Relação O/C e H/C.....	85
5.2.1.4. Análise por cromatografia gasosa capilar acoplada a espectrometria de massa para as frações líquidas.....	86
5.2.1.5. Espectroscopia molecular.....	92
5.2.1.6. Poder calorífico do bioóleo.....	97
5.2.1.7. Toxicidade aguda do bioóleo.....	99
5.2.2. Caracterização do carvão .....	101
5.2.2.1. Análise imediata.....	102
5.2.2.2. Microscopia eletrônica por varredura (MEV).....	102
5.2.2.3. Área superficial segundo BET (Brunauer, Emmet e Teller). .....	105
5.2.2.4. Espectroscopia molecular.....	108
5.2.2.5. Testes de adsorção.....	110
5.2.2.6. Poder calorífico do carvão.....	116
5.3. Balanço econômico.....	119
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>120</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>122</b>
<b>8. ANEXOS.....</b>	<b>131</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Sistemas de conversão de biomassa... ..	7
<b>Figura 2.</b>	Estrutura celulósica da madeira (adaptada de <b>Beall Eickner</b> ) .....	11
<b>Figura 3.</b>	Precursores básico na formação da molécula de lignina (adaptada de <b>Amen-che et al.</b> ).....	13
<b>Figura 4.</b>	Unidades de fenil-propenol constituintes da lignina (adaptada de <b>Brasileiro et al.</b> ).....	13
<b>Figura 5.</b>	Estrutura proposta para a macromolécula de lignina de <i>Eucaliptus grandis</i> (adaptada <b>Brasileiro et al.</b> ).....	14
<b>Figura 6.</b>	Esquema processo pirólítico... ..	17
<b>Figura 7.</b>	Mecanismo de pirólise da madeira proposto por <b>Soltes</b> .....	24
<b>Figura 8.</b>	Esquema de <i>Braido-Shafizadeh</i> para reações de pirólise de biomassa (adaptado de <b>Fagbemi et al.</b> ).....	25
<b>Figura 9.</b>	Variação da composição química dos gases com o aumento da temperatura no processo de pirólise (adaptado de <b>Morf et al.</b> ) .....	37
<b>Figura 10.</b>	Variação da composição elementar do carvão com aumento da temperatura (adaptado de <b>Fagbemi e Capart</b> ). .....	38
<b>Figura 11.</b>	Estrutura do carvão vegetal (adaptada de <b>Lohmann</b> )....	39
<b>Figura 12.</b>	Formação de estruturas secundárias de carvão vegetal durante a pirólise (adaptada de <b>Lohmann</b> ). .....	40
<b>Figura 13.</b>	Estrutura condensada de carvão vegetal obtido por pirólise a alta temperatura ou sob longo tempo de permanência (adaptada de <b>Lohmann</b> ) .....	41
<b>Figura 14.</b>	Esquema da estrutura para carvões proposta por <b>Stoeckli</b> (adaptada de <b>Wagner</b> ) .....	42

<b>Figura 15.</b>	Esquema representativo para os diferentes tipos de poros em um sólido quanto às formas: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro do tipo gaiola (adaptada de <i>Wagner</i> ) .....	43
<b>Figura 16.</b>	Esquema do processo e caracterização dos produtos de pirólise lenta de serragem de eucalipto.....	52
<b>Figura 17.</b>	Sistema de conversão térmica à baixa temperatura.....	55
<b>Figura 18.</b>	Vidraria utilizada no sistema: A. Reator; B. Barqueta; C. Condensador; D. Coletor de frações “tipo vaquinha”; E. Coletor em batelada com sistema de resfriamento tipo “dedo frio”; F. Tubo coletor. ....	55
<b>Figura 19.</b>	Vistas do sistema de pirólise lenta proposto: A. Forno; B. Reator e barqueta; C. Entrada de N <sub>2</sub> ; D. Tubo de aço inoxidável (pré-aquecimento); E. Coletor em batelada; F. Coletor de frações; G. Bomba circulatória de água....	57
<b>Figura 20.</b>	Sistemas de coleta: A. Coletor de frações (tipo vaquinha); B. Condensador; C. Coletor em batelada.....	57
<b>Figura 21.</b>	Programação do processo de pirólise lenta.....	58
<b>Figura 22.</b>	Rendimento para os produtos de pirólise lenta de serragem de eucalipto sob variação de taxa de aquecimento.....	74
<b>Figura 23.</b>	Rendimento para os produtos de pirólise lenta de serragem de eucalipto sob variação de tempo de permanência... ..	76
<b>Figura 24.</b>	Rendimento para os produtos de pirólise lenta de serragem de eucalipto sob variação do diâmetro de partícula. ....	77
<b>Figura 25.</b>	Máximo rendimento para os produtos de pirólise lenta de serragem de eucalipto a 450°C. ....	79

<b>Figura 26.</b>	Máximo rendimento de bioóleo de pirólise lenta de serragem de eucalipto sob taxa de aquecimento de 20 °C.min <sup>-1</sup> , tempo de retenção de 5 min, temperatura final de 500°C sob fluxo de 0,3 L.min <sup>-1</sup> de N <sub>2</sub> . .....	79
<b>Figura 27.</b>	Rendimento para os produtos de pirólise lenta de serragem de eucalipto coletados em batelada sob rp de 20 °C.min <sup>-1</sup> , pe de 5 min, temperatura final de 500°C sob vazão de 0,3 L.min <sup>-1</sup> de N <sub>2</sub> .....	81
<b>Figura 28.</b>	Rendimento para os produtos de pirólise lenta coletada em batelada após destilação a vácuo.....	81
<b>Figura 29.</b>	Diagrama de <i>Van Krevelen</i> para vários combustíveis sólidos (adaptado de <i>Mckendry</i> ) .....	85
<b>Figura 30.</b>	Cromatograma de CG-EM obtido para a fração aquosa da pirólise lenta de serragem de eucalipto.....	86
<b>Figura 31.</b>	Cromatograma de CG-EM obtido para o bioóleo A da pirólise lenta de serragem de eucalipto.....	88
<b>Figura 32.</b>	Espectro de IV para o do bioóleo coletado em fração.....	93
<b>Figura 33.</b>	Espectro de IV para bioóleo destilado.....	94
<b>Figura 34.</b>	Espectros comparativos de absorção molecular por Uv-vis de solução alcoólica de bioóleo e solução fenólica sob pH 7. ....	95
<b>Figura 35.</b>	Espectro de absorção molecular de solução alcoólica de bioóleo em diferentes concentrações sob pH 6-7.....	95
<b>Figura 36.</b>	Espectros de RMN do bioóleo coletado em frações: A. RMN - <sup>13</sup> C; B. RMN - <sup>1</sup> H.....	96
<b>Figura 37.</b>	Efeito de uma dose intraperitoneal de bioóleo na mortalidade de camundongos verificada 24 horas após a injeção.....	100

<b>Figura 38.</b> Efeito de duas doses intraperitoneais de bioóleo, com intervalo de 24 horas, na mortalidade de camundongos verificada 24 horas após a última injeção.....	100
<b>Figura 39.</b> Microscopia eletrônica por varredura de partículas de carvão obtido da pirólise lenta da serragem eucalipto....	104
<b>Figura 40.</b> Isotermas ( <i>n versus P/P0</i> ) do tipo I ao tipo VI (Adaptada de <i>Teixeira et al.</i> ) .....	106
<b>Figura 41.</b> Gráfico de histerese para carvão de serragem de eucalipto obtido da pirólise lenta. ....	107
<b>Figura 42.</b> Distribuição do tamanho de poros do carvão de pirólise lenta serragem de eucalipto de partículas de diâmetro médio de 0,24 mm. ....	107
<b>Figura 43.</b> Espectro de IV do carvão.....	109
<b>Figura 44.</b> Difratoograma da análise por difração de raios-X pelo método de pó de carvão obtido da pirólise lenta de serragem de eucalipto. ....	110
<b>Figura 45.</b> Comparativo de adsorção do corante de azul de metileno para carvão ativo industrial (CAI) e carvão de serragem de eucalipto (CASE) obtido de pirólise lenta empregando-se partículas de 0,24 mm. ....	113
<b>Figura 46.</b> Comparativo de adsorção da solução corante ácido real 1 para carvão ativo industrial (CAI) e carvão de serragem de eucalipto (CASE) obtido de pirólise lenta..	115
<b>Figura 47.</b> Comparativo de adsorção da solução corante amarelo erionil 36 para carvão ativo industrial (CAI) e carvão de serragem de eucalipto (CASE) obtido de pirólise lenta.....	115

### LISTA DE TABELAS E QUADROS

<b>Tabela 1.</b>	Distribuição brasileira das áreas plantadas do gênero <i>eucalyptus</i> (adaptada de <b>SBS</b> ).....	6
<b>Tabela 2.</b>	Composição típica do gás produzido pela gaseificação de biomassa (adaptada de <b>Reed &amp; Das</b> ).....	8
<b>Tabela 3.</b>	Composição elementar da madeira de eucalipto (adaptada de <b>Teixeira &amp; Lora</b> ) .....	15
<b>Tabela 4.</b>	Propriedades do bioóleo de pirólise de madeira.....	44
<b>Tabela 5.</b>	Compostos fenólicos encontrados no bioóleo de eucalipto da ACESITA (adaptada de <b>Amen-che</b> ) .....	47
<b>Tabela 6.</b>	Compostos fenólicos líquido da pirólise de madeira de <i>Eucalyptus grandis</i> (adaptada de <b>Pimenta et al.</b> ).....	48
<b>Tabela 7.</b>	Condições da análise por CG-EM das frações líquidas	63
<b>Tabela 8.</b>	Percentual de separação do tamanho de partículas.....	71
<b>Tabela 9.</b>	Rendimento e teor de umidade para os produtos obtidos sob variação da taxa de aquecimento.....	73
<b>Tabela 10.</b>	Rendimento e teor de umidade para os produtos obtidos sob variação do tempo de permanência.....	75
<b>Tabela 11.</b>	Comparativo entre o rendimento obtido para o bioóleo de serragem de eucalipto e o informado pela literatura	80
<b>Tabela 12.</b>	Rendimento e teor de umidade para os produtos obtidos por batelada e separados por destilação .....	80
<b>Tabela 13.</b>	Solubilidade das frações líquidas .....	82
<b>Tabela 14.</b>	Análise elementar das frações líquidas.....	84
<b>Tabela 15.</b>	Comparativo entre os valores da análise elementar.....	84
<b>Tabela 16.</b>	Relação H/C e O/C das frações líquidas obtidas.....	85
<b>Tabela 17.</b>	Identificação dos picos cromatográficos da análise por CG-EM da fração aquosa.....	87
<b>Tabela 18.</b>	Identificação dos picos cromatográficos da análise por CG-EM de bioóleo ...	89

<b>Tabela 19.</b>	Dados para determinação do poder calorífico do bioóleo obtido da pirólise lenta de serragem eucalipto...	97
<b>Tabela 20.</b>	Dados para determinação do poder calorífico do bioóleo destilado/ pirólise lenta de serragem eucalipto...	98
<b>Tabela 21.</b>	Comparativo entre o poder calorífico obtido e o poder calorífico encontrado na literatura.....	99
<b>Tabela 22.</b>	Análise imediata do carvão de serragem de eucalipto....	102
<b>Tabela 23.</b>	Análise por difração de raios-X em pó do carvão .....	110
<b>Tabela 24.</b>	Fatores para determinação do índice de iodo.....	111
<b>Tabela 25.</b>	Cálculo do índice de iodo para as amostras de carvão...	111
<b>Tabela 26.</b>	Resultados para o índice de azul de metileno.....	112
<b>Tabela 27.</b>	Resultados para o índice de fenazona .....	112
<b>Tabela 28.</b>	Redução da coloração da solução azul de metileno.....	113
<b>Tabela 29.</b>	Redução da coloração da solução ácido real 1.....	114
<b>Tabela 30.</b>	Redução da coloração da solução amarelo erionil.....	114
<b>Tabela 31.</b>	Adsorção de carboidratos.....	116
<b>Tabela 32.</b>	Dados para determinação do poder calorífico da serragem de eucalipto.....	117
<b>Tabela 33.</b>	Dados para determinação poder calorífico do carvão. ...	117
<b>Tabela 34.</b>	Comparação entre o poder calorífico determinado e o poder calorífico informado pela literatura.....	118
<b>Tabela A.1</b>	Rendimentos dos produtos obtidos sob variação da taxa de aquecimento.....	131
<b>Tabela A.2</b>	Rendimento dos produtos obtidos sob variação do tempo de permanência.....	132
<b>Tabela A.3</b>	Rendimento para os produtos obtidos sob variação do diâmetro da partícula .....	133
<b>Quadro 1.</b>	Substâncias identificadas na fração aquosa obtidas da pirólise lenta de serragem de eucalipto.....	134
<b>Quadro 2.</b>	Substâncias identificadas no bioóleo obtido da pirólise lenta de serragem de eucalipto.....	137

**LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

RP	Taxa de aquecimento
PE	Tempo de permanência
V	Vazão
CAI	Carvão ativo industrial
CASE	Carvão obtido de pirólise lenta de serragem de eucalipto
Bioóleo A	Bioóleo coleta em fração
Bioóleo B	Bioóleo coletado em batelada
Q	Poder calorífico
C	Capacidade calorífica
I.V	Infravermelho
U.V	Ultravioleta
RNM	Ressonância nuclear magnética
TC	Teor de carboidratos
As	absorbância da amostra
Ap	absorbância do padrão
BET	Área Superficial segundo Brunaer, Emmet e Teller
HATR	Reflectância Total Atenuada Horizontal
NI	Número de iodo
N1	Normalidade da solução de
N2	Normalidade da solução de tiosulfato de sódio
H	Volume da solução de HCl 5% (mL)
F	Volume de filtrado (mL)
DF	Fator de diluição
M	Massa de carvão (g)
C <sub>Fil</sub>	Normalidade do filtrado
D	Constante para determinação do índice de iodo
m/m	Massa por massa

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil.

### PIRÓLISE LENTA DE SERRAGEM DE EUCALIPTO PARA OBTENÇÃO DE BIOÓLEO E CARVÃO

Autor: André de Lima Cardoso  
Orientador: Prof. Dr. Tit. Ayrton Figueiredo Martins  
Data e Local da Defesa: Santa Maria, 26 de julho de 2004.

Este trabalho de dissertação apresenta o processo de pirólise lenta de serragem de eucalipto como processo térmico, alternativo, de tratamento de resíduos sólidos florestais, para a obtenção de produtos gasosos, sólidos e líquidos. Com auxílio de forno pirolítico e conversão à baixa temperatura dos resíduos de biomassa obtiveram-se quatro frações, por batelada: uma gasosa (F1), duas líquidas - *fração aquosa* (F2) e *bioóleo* (F3) e uma sólida (F4, *carvão*).

Foram estudados parâmetros de temperatura, taxa de aquecimento e tamanho de partícula e suas respectivas influências no rendimento dos produtos. Submeteram-se os produtos líquidos e sólidos à métodos analíticos de caracterização: para a fração aquosa e o bioóleo foram medidos a composição elementar, o teor de umidade, a solubilidade, a composição qualitativa por cromatografia gasosa capilar com detector de espectrometria de massa (CG-EM), dados espectroscópicos (espectroscopia no infravermelho, ultravioleta e ressonância nuclear magnética), o poder calorífico e a toxicidade aguda.

Submeteu-se, também, o carvão residual à análise imediata, à microscopia eletrônica de varredura (MEV), à análise espectroscópica (no infravermelho e difração de raios-X em pó), à análise de área superficial pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), a testes de adsorção (índices de adsorção de corantes e carboidratos) e de determinação do poder calorífico.

As frações líquidas revelaram-se como potenciais fontes de insumos químicos, em particular, de substâncias fenólicas. O carvão, ainda que não ativado, demonstrou apreciável capacidade de adsorção. O processo de pirólise lenta desenvolvido mostrou-se eficiente, gerando, no mínimo, duas frações de grande interesse industrial: bioóleo, substituto de óleo combustível, aditivo para diesel e fonte de insumos químicos; e, carvão, precursor de adsorvente industrial e combustível sólido limpo.

## ABSTRACT

### SLOW PYROLYSIS OF *EUCALYPTUS* SAWDUST FOR BIO OIL AND COAL PRODUCTION

This dissertation presents the slow pyrolysis of *eucalyptus* sawdust as an alternative, thermal process of treatment of forestry residues for the obtainment of gaseous, liquid and solid products. With the aid of a pyrolysis oven and low temperature conversion of the biomass residue, four product fractions were obtained in batch procedure: one gaseous (F1), two liquids - *aqueous* (F2) e *bio oil* (F3) and one solid (F4, *char*). Parameters like temperature, heating rate and particle size and their effects over the process yield were studied. Liquid and solid products were submitted to analytical methods of characterization: for the aqueous and the bio oil fractions, the elemental composition, moisture, solubility, qualitative composition by gas chromatography/mass spectrometry detection (GC-MS), spectroscopic figures (infrared, ultraviolet e nuclear magnetic resonance), high heating power and acute toxicity, were measured. The residual char was although submitted to proximate analysis, scanning electron microscopy (SEM), spectroscopic analysis (infrared and X-ray diffraction), superficial area analysis (BET), adsorption (dye and carbohydrate adsorption) and high heating value tests. The liquid fractions showed themselves as potential sources of input chemicals, particularly, of phenolic substances. The residual char, even not activated, showed considerable adsorption capacity. The developed low pyrolysis process demonstrated to be efficient, generating at least two fractions of great industrial interest: bio oil, fuel oil substitute and diesel oil additive and input chemicals source; and char, precursor of industrial adsorbent and clean solid fuel

## 1.INTRODUÇÃO

---

### 1.Introdução

No desenvolvimento de processos alternativos de geração de energia, a pirólise da serragem de eucalipto torna-se cada vez mais atrativa em virtude das grandes quantidades geradas anualmente, bem como por constituir possível fonte de energéticos e de insumos químicos, além de contribuir significativamente para a mitigação de um grave problema de poluição do trinômio solo, água e ar, na região sul-brasileira<sup>1</sup>.

No Brasil, são geradas 620 mil toneladas por ano de serragem que em sua imensa maioria são queimados a céu aberto, descartados no ambiente, ou removidos para aterros inadequados, provocando danos ao meio ambiente, principalmente em córregos, rios e mananciais de uso municipal<sup>2</sup>. De acordo com o SINDIMADEIRA, sindicato responsável pelas indústrias madeireiras do estado do RS, é urgente a busca de soluções para o destino de 300.000 toneladas de serragem estocadas em ambiente aberto causando poluição ambiental em áreas que poderiam ser aproveitadas para agricultura ou outra atividade econômica<sup>3</sup>.

Dentro deste contexto, a pirólise (termólise) surge como uma fonte alternativa para aproveitamento destes resíduos sólidos, por meio de conversão térmica, em atmosfera inerte, minimizando-se drasticamente o impacto ambiental obtendo-se produtos de considerável valor econômico (insumos químicos) e energia<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> MCKENDRY, P. *Bioresource Technology*, v. 82, p.47–54, 2002.

<sup>2</sup> [http://www.radiobras.gov.br/ct/1997/materia\\_090597\\_12.htm](http://www.radiobras.gov.br/ct/1997/materia_090597_12.htm): site acessado em 05/04/2004.

<sup>3</sup> WANDER, P. R. Tese 140f. (Doutorado em engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

## 1.1. Recursos renováveis

Devido a instabilidade dos preços dos combustíveis fósseis e de seus derivados, um contínuo e renovado esforço têm sido feito, internacionalmente, no sentido do uso de recursos renováveis (biomassa) para a produção de combustíveis e insumos químicos. As previsões otimistas sobre as reservas energéticas não renováveis têm falhado e gerado danos à economia de vários países. Como agravante, o uso de energia de derivados do petróleo vem causando sérios problemas ambientais, que afetam diretamente a saúde de uma grande parte da população do planeta.

Em resposta a esta situação, programas de fomento vêm sendo estabelecidos em vários países, visando à identificação de fontes renováveis e tecnologias alternativas que permitam uma relativa autonomia energética. Independente do grau de sucesso atingido pelos diversos programas, esta área de pesquisa vem experimentando nova fase de desenvolvimento, motivada principalmente pelo despertar da consciência ecológica-ambiental nas atividades industriais.

Graças à vasta biodiversidade, o Brasil dispõe de uma grande variedade de resíduos florestais, agrícolas e agro-industriais, cujo processamento adquire grande interesse sócio-econômico. Dentre esse recursos figuram os resíduos derivados de atividades industriais, tais como, papel e celulose, usinas de açúcar e álcool (bagaço de cana), serrarias (serragem) e resíduos de reflorestamento, e, de um modo geral, unidades de produção agrícola geradoras de resíduos, como a palha de milho, casca de arroz e de aveia, dentre outros <sup>4,5</sup>.

---

<sup>4</sup> RAMOS, L.P. : Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agro-industriais, Centro de pesquisa em Química aplicada, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2001.

<sup>5</sup> FOODY, B.E.; FOODY, K..J. **Energy Biomass Wates**, v.14 , p. 1225-1243, 1991.

## 1.2. Biomassa

A biomassa é uma importante fonte renovável de energia, de combustíveis, alimentos e materiais. Por biomassa entende-se toda a matéria originada por processos biológicos. Seu conceito abrange todo material derivado do cultivo de plantas ou de adubo animal, mais especificamente, toda a matéria orgânica obtida da madeira de florestas naturais ou plantadas, dos resíduos agrícolas e florestais, dos processos industriais e dos resíduos de origem humana e animal. Desde o início da década de 80 desenvolvem-se projetos com objetivo de incorporar a biomassa como fonte primária de energia, de forma mais intensa, eficiente e competitiva (**item 1.4**).

A produção mundial de biomassa é estimada em 146 bilhões toneladas m<sup>3</sup> por ano, sendo a maior parte originária de cultivos agrícolas e florestais<sup>6</sup>. A energia advinda da biomassa é considerada durável porque, através do manejo correto, pode-se garantir seu ciclo, por exemplo, garantindo reflorestamento ou replantio. E é renovável no sentido de que toda a energia obtida da biomassa origina-se de processos biológicos, que aproveitaram a energia solar. Essa energia, se não aproveitada pelos humanos, acaba retornando ao ambiente através da digestão e da putrefação das plantas<sup>6</sup>.

---

<sup>6</sup> DERMIRBAS, A. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p.1357-1378, 2001.

### 1.3. Resíduos florestais

Os resíduos da indústria florestal são usados na quase totalidade como energéticos, exceção feita a maravalha que é um resíduo da indústria moveleira e utilizada como cama em aviários. A indústria de celulose e papel utiliza praticamente todos os resíduos. A produção de madeira serrada no Brasil consome em torno de 33,5 milhões de metros cúbicos em toras, gerando aproximadamente metade desse volume em resíduos, que são descartados ou reciclados apenas parcialmente<sup>3</sup>. A parte aproveitada dos resíduos é formada por costaneiras (tábua de qualidade inferior) e cavacos maiores. A serragem e as cascas, que juntas correspondem a 45% dos resíduos totais, são na maioria dos casos simplesmente descartados.

Estudos mostram que a perda econômica, considerando apenas o potencial energético do resíduo gerado em forma de serragem, pode chegar a US\$ 11,9 por metro cúbico de madeira serrada. A preocupação com a serragem e as cascas deve-se ao fato de que estes são resíduos de difícil utilização. Já as costaneiras e aparas maiores podem ser consumidas por panificadoras, olarias ou mesmo na produção de pequenos objetos<sup>3</sup>. Utilizando esse mesmo cálculo, estima-se que uma serraria de porte médio, por exemplo, destinada a produzir 2.000 metros cúbicos de madeira serrada de eucalipto por mês, gera aproximadamente 78 toneladas de serragem e 132 toneladas de casca<sup>3</sup>. Diante destas constatações, entende-se importante à busca de soluções para o uso da serragem como energético ou para outras finalidades que impeçam a contaminação ambiental.

---

<sup>3</sup> WANDER, P. R. Tese 140 f.(Doutorado em engenharia Mecânica)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

### 1.3.1. Produção de serragem no Brasil

Segundo a “*Food and Agriculture Organization*” (FAO), das Nações Unidas, a indústria madeireira movimentou no mundo, US\$ 450 bilhões em 1999. Em 2001, o PIB florestal brasileiro atingiu US\$ 21 bilhões (4% do produto interno bruto do país), com exportações de US\$ 4 bilhões. Para a Sociedade Brasileira de Silvicultura, o potencial do país, que possui a maior área plantada de eucalipto do mundo com aproximadamente três milhões de hectares (**Tabela 1**), pode ultrapassar US\$ 11 bilhões com vendas externas, em 2010. A maior parte dos reflorestamentos existentes encontra-se comprometida com os programas de desenvolvimento dos setores de celulose e papel, bem como da indústria siderúrgica e indústria moveleira. Este comprometimento gera 620 mil toneladas por ano de serragem, sendo que metade desta quantidade não é reaproveitada<sup>7,8</sup>.

A avaliação do setor florestal do estado do Rio Grande do Sul, realizada por **LOSS**<sup>10</sup>, demonstra a existência de 1638 serrarias, 960 beneficiadoras de madeira, 1173 fábricas de móveis, 34 empresas que fabricam compensados e 386 fábricas de estruturas de madeira cadastradas. Em pesquisa realizada pela empresa International Investments em 200 serrarias, as quais utilizam uma superfície florestal de 50.000 ha (municípios de Gramado, Canela, São Francisco de Paula, Cambará do Sul e Jaquirana), são gerados por dia 450 toneladas de serragem e 260 toneladas de costaneiras, além de 300 mil toneladas de serragem estocadas, constituindo-se em um sério problema ambiental.

---

<sup>7</sup> FONTES, P. J. P. 113f. (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1994.

<sup>8</sup> <http://www.mct.gov.br/especial/genolyptus5.htm> , site acessado em 17/08/2003

<sup>10</sup> LOSS, J.E. Cadastro florestal do Rio Grande do Sul 1997, Secretaria da Agricultura e Abastecimento, Departamento de Recursos Naturais Renováveis, 1998.

**Tabela 1.** Distribuição brasileira das áreas plantadas do gênero *eucalyptus* (adaptada de **SBS**<sup>9</sup>).

Estado	Plantação de eucalipto (ha)
Amapá	12.500
Bahia	213.400
Espírito Santo	152.330
Mato Grosso do Sul	80.000
Minas Gerais	1.535.290
Pará	45.700
Paraná	67.000
Rio Grande do Sul	115.900
Santa Catarina	41.550
São Paulo	574.150
Outros	128.060
Total	2.965.880

### 1.3.2. Utilização de serragem

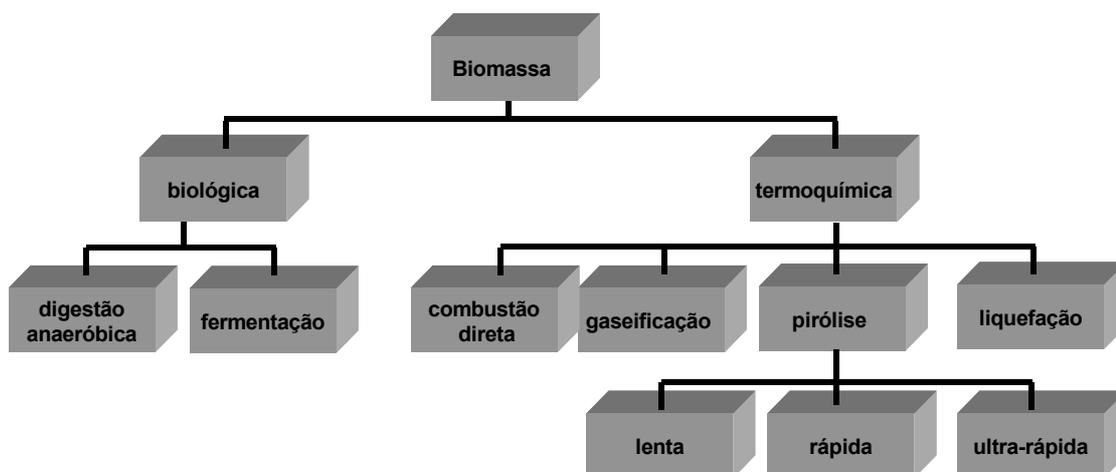
A utilização da serragem como energético requer soluções criativas que devem levar em conta não somente os aspectos econômicos, mas também os ambientais. A serragem, além do problema da granulometria, possui alto teor de umidade, dificultando a sua utilização na produção de calor e/ou vapor de processo. Outra alternativa descartada seria o aproveitamento da serragem como fertilizante, em aplicação direta no solo pois o baixo teor de nitrogênio nas estruturas químicas da serragem é um fator desfavorável para sua degradação microbiológica, levando a necessidade da adição de outros materiais ricos em N, com vistas da relação N/C<sup>11</sup>.

<sup>9</sup> <http://www.sbs.org.br>, site acessado em 17/08/2003.

<sup>11</sup> BUDZIAK, C.R.; MAIA, M.B.F, MANGRICH, A. **Química Nova**, v.27,n. 3, p.399-403, 2004.

## 1.4. Processos de conversão de biomassa

As tecnologias de conversão de biomassa podem ser separadas em duas categorias básicas: processos bioquímicos e processos termoquímicos<sup>1</sup>. As subdivisões destas categorias estão representadas na **Figura 1**. O processo biológico aproveita a biomassa de duas formas: produção de biogás através da *digestão anaeróbia* ou produção de álcool por *fermentação*<sup>1</sup>.



**Figura 1.** Sistemas de conversão de biomassa.

Entre os processos termoquímicos a *combustão direta* corresponde a de queima da biomassa para conversão da energia química estocada na biomassa em calor. Envolve temperaturas elevadas em torno de 800°C a 1000°C<sup>12</sup>. A *gaseificação* é conceituada como a conversão total da biomassa a gases combustíveis (**Tabela 2**) com parcial oxidação da matéria prima a elevadas temperaturas, tipicamente 800°C a 900°C<sup>13</sup>. Há o emprego de quantidades controladas de ar ou de misturas de oxigênio e vapor d'água em proporções variadas.

<sup>1</sup> MCKENDRY, P. **Bioresource Technology**, v. 82, p.47-54, 2002.

<sup>12</sup> BRIDGWATER, A.V. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p.87-102, 2003.

<sup>13</sup> REED, T.B., & DAS, A. **Biomass Energy Foundation Press**, USA, 1988.

A gaseificação apresenta, em geral, rendimentos de 85-90% de gases, 5% para líquidos e 10% de carvão<sup>14</sup>.

**Tabela 2.** Composição típica do gás produzido pela gaseificação de biomassa (adaptada de **Reed e Das**<sup>13</sup>).

Componente	Quantidade (% em volume)
Monóxido de carbono	21,0
Dióxido de carbono	9,2
Hidrogênio	14,5
Vapor de água	4,8
Metano	1,6
Nitrogênio	48,4

A *liquefação* envolve alta pressão, baixa temperatura e catalisadores para a obtenção de líquidos<sup>15</sup>. Seu desenvolvimento requer reatores e sistemas complexos, tornando-a de alto custo comparativamente a processos mais simples e eficientes. Sais alcalinos agem como catalisadores provocando a hidrólise das macromoléculas constituintes da biomassa formando fragmentos menores, principalmente de grupos cetônicos que constituem o óleo requerido como produto final (50 % de rendimento).

No processo de *pirólise*, a biomassa é aquecida na ausência de ar, sendo convertida em produtos sólidos, gasosos e líquidos. Segundo **Bridgwater et al.**<sup>16</sup>, os produtos obtidos da pirólise de biomassa apresentam uma série de aplicações destacando-se a geração de energia e a obtenção de substâncias químicas

<sup>14</sup> MUKUNDA, H.S., DASAPPA, S., SHRINIVASA, U. **Renewable Energy**, v.88, p. 699-728, 1993.

<sup>15</sup> DERMIBAS, A. **Energy Conversion & Management**, v.41, p.633-646, 2000.

<sup>16</sup> BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.4, p.1-73, 2000.

## **2.OBJETIVOS**

---

### **2.Objetivos**

Dentro do contexto já mencionado, o objetivo principal é o desenvolvimento do processo de pirólise lenta para o aproveitamento racional de resíduo sólidos de serragem de eucalipto. A pirólise lenta, em atmosfera inerte e leito fixo, é proposta como processo térmico, alternativo, de obtenção de produtos químicos sólidos, líquidos e gasosos. A caracterização e a identificação das propriedades químicas, físicas e toxicológicas dos produtos líquidos e sólidos resultantes e a determinação dos fatores de influência nos respectivos rendimentos no processo citado constituem outros importantes objetivos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

#### 3. Revisão Bibliográfica

##### 3.1. Composição química da madeira

A madeira possui uma composição química heterogênea, constituindo-se principalmente de três polímeros: celulose, hemicelulose e lignina em uma proporção aproximada de 5:2:3. A degradação térmica destes polímeros constitui os produtos encontrados nas frações gasosas, líquidas e sólidas, sendo portanto, imprescindível para a compreensão do processo pirolítico, o conhecimento das reações de pirólise sob os constituintes majoritários da madeira<sup>20,21</sup>.

##### 3.2.1. Hemicelulose

Correspondem a polímeros de carboidratos ou heteropolissacarídeos constituídos por unidades de hexoses ( D-glicose, D-manose, e D-galactose), pentoses (D-xilose e L-arabinose) e pequenas unidades de certos ácidos urônicos como o ácido 4-O-metil - $\alpha$ -D-glicorônico. Os componentes primários da hemicelulose são as galactoglicomanas (glicomanas) e arabinoglicoronoxilanas (xilanas). No caso de madeiras leves, a hemicelulose é constituída por unidades de  $\beta$ -D-glicopirranose e  $\beta$ -D-manopirranose interligadas linearmente da forma (1 $\rightarrow$ 4)<sup>20,21</sup>.

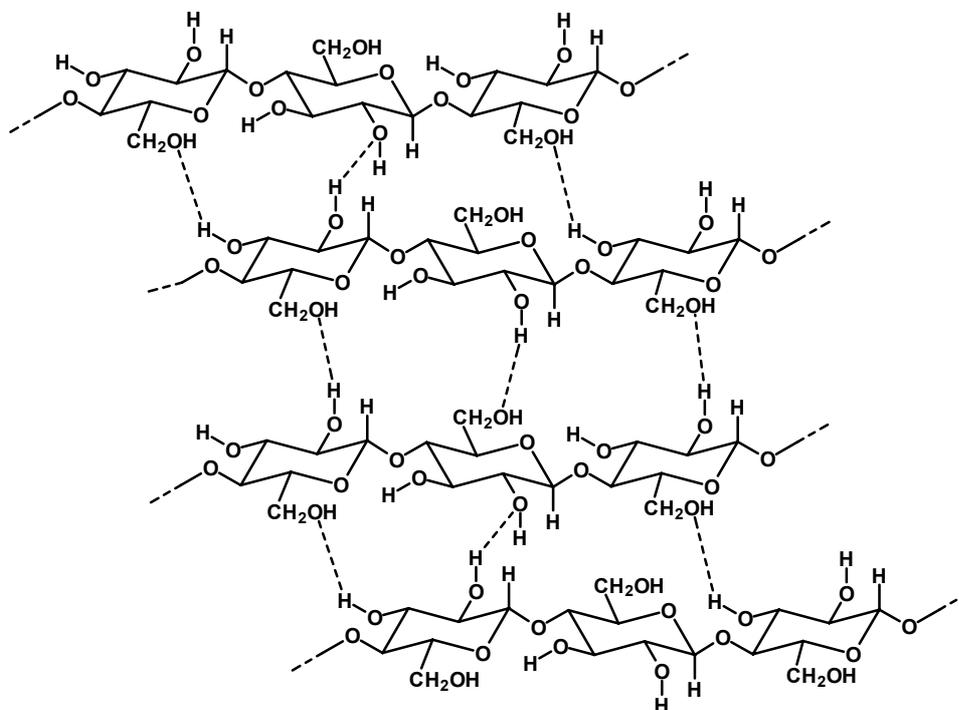
---

<sup>20</sup> BEALL, F.C.; EICKNER, H.W. **U.S.D.A Forest service Research paper FPL**, US Department of agriculture, Forest products Laboratory , Madison, Wis ,1990.

<sup>21</sup> ZANZI, R.V. Fast Pyrolysis at high temperature, Ph.D. thesis, **Royal Institute of technology (KTH)**, Stockholm, Sweden, 2001.

### 3.2.2.Celulose

A celulose é o principal componente da madeira. Caracteriza-se como um homopolissacarídeo linear de  $\beta$ -D-glicopiranosose (**Figura 2**), unidades estas interligadas por ligações (1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas<sup>20,21</sup>. As cadeias de celulose nas paredes celulares das plantas são arranjadas compactamente, de modo que suas fibras apresentam regiões nitidamente cristalinas. A união entre as unidades de celulose formam cordões longos e chatos através da ligação entre pontes de hidrogênio.



**Figura 2.** Estrutura celulósica da madeira (adaptada de **Beall & Eickner**<sup>20</sup>).

<sup>20</sup> BEALL, F.C.; EICKNER, H.W. **U.S.D.A Forest service Research paper FPL**, US Department of agriculture, Forest products Laboratory , Madison, Wis ,1990.

### 3.2.3. Lignina

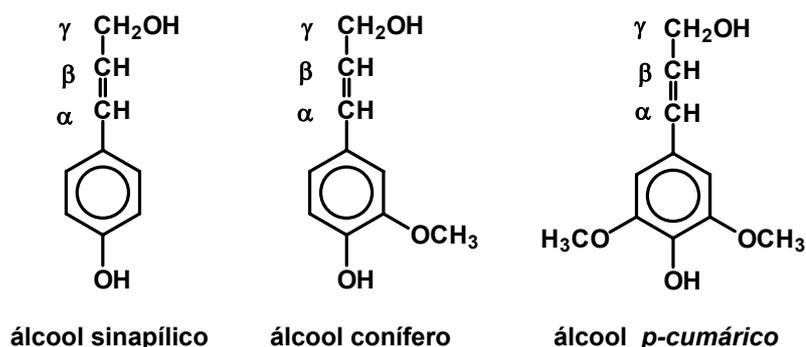
A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. Trata-se de um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas, ocorrendo em vegetais e tecidos vasculares. Sabe-se que a lignina tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável pela resistência mecânica de vegetais, além de proteger os tecidos contra o ataque de microorganismos. Existe uma grande diversidade da estrutura das ligninas quando se passa de uma espécie vegetal para outra ou, até mesmo, dentro da mesma espécie, quando são analisadas partes diferentes do vegetal. Pode-se observar em eucaliptos cultivados na Europa ou no Brasil diferenças na constituição de suas ligninas, devido, principalmente, às diferentes condições de solo e de clima. Trata-se de um polímero de alto peso molecular formado por diferentes ligações intercruzadas de unidades fenilpropanóides (metóxi e hidroxí substituídos) denominados C<sub>6</sub>C<sub>3</sub> ou simplesmente C<sub>9</sub>, repetidas de forma irregular, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico<sup>22,66</sup>.

As ligninas são formadas a partir de três precursores básicos que são os álcoois *p*-cumárilico, coniferílico e sinapílico (**Figura 3**). Em sua estrutura, é constituída por ligações de diferentes tipos, principalmente éter (C-O-C) e/ou carbono-carbono. As madeiras duras, ou angiospermas, contém lignina formadas principalmente por unidades de guaiacila e siringila. As madeiras moles, ou gimnospermas, possuem ligninas formadas fundamentalmente de unidades de siringila (**Figura 4**). As gramíneas compreendem unidades de *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila.

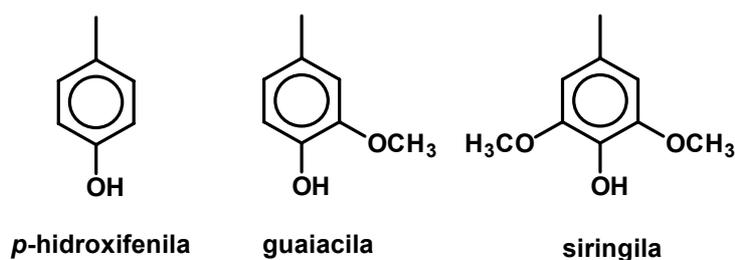
---

<sup>22</sup> SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; LIN, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. **Fuel**, v.83, p.1469-1485, 2004.

<sup>66</sup> SALIBA, E. O. S.; RODRÍGUEZ, N.M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.31, n.5, p.917-928, 2001.



**Figura 3.** Precursores básicos na formação da molécula de lignina (adaptada de *Amen-che et al.*<sup>23</sup>).



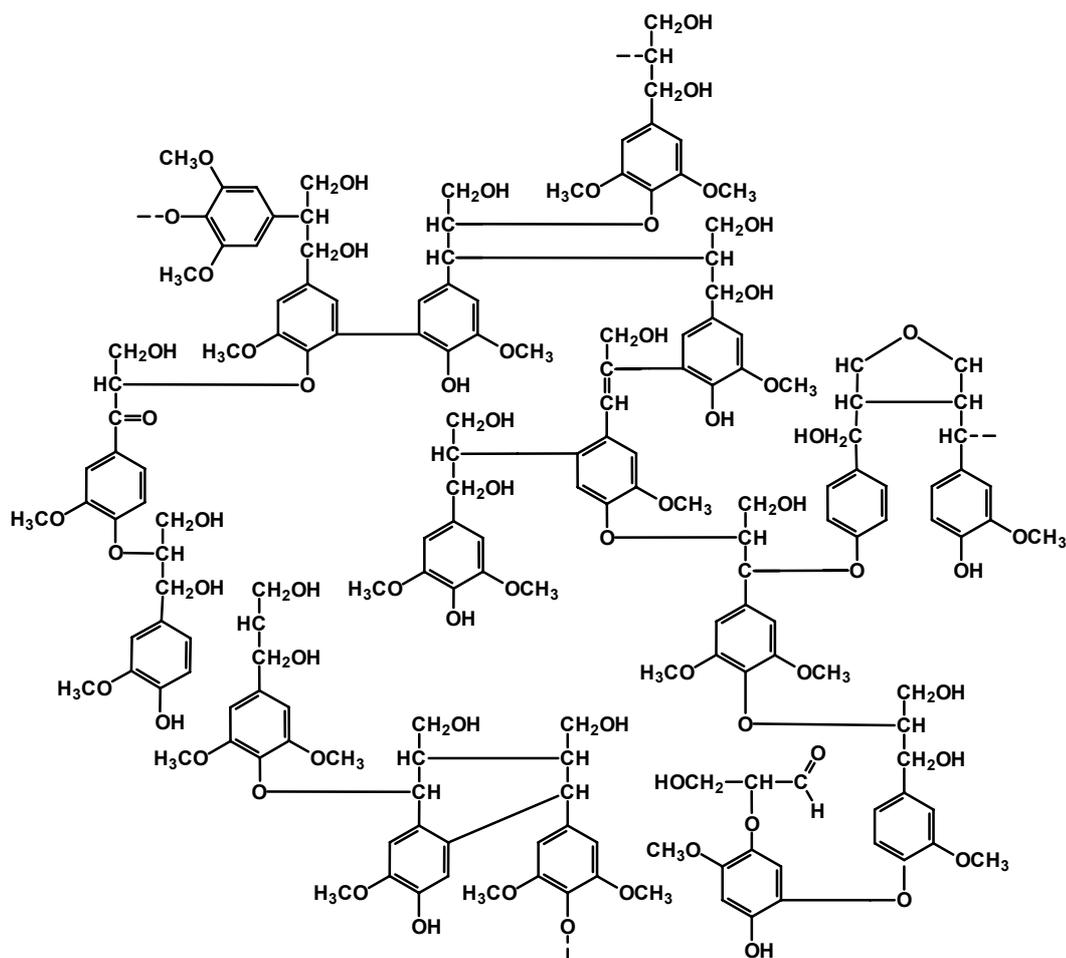
**Figura 4.** Unidades de fenil-propenol constituintes da lignina adaptada de *Brasileiro et al.*<sup>24</sup>).

Entre as unidades básicas fenil-propenol ocorrem ainda a presença de vários outros grupos funcionais com destaque para aldeídos terminais<sup>23</sup>. O grupo metoxílico é considerado um grupo funcional característico de ligninas e seus derivados. *Brasileiro et al.*<sup>24</sup> estimaram a estrutura molecular da lignina para madeira de eucalipto grandis conforme a **Figura 5**.

<sup>23</sup> AMEN-CHE, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. *Biorsource Technology*, v.79, p.277-299, 2001.

<sup>23</sup> AMEN-CHE, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. *Biorsource Technology*, v.79, p.277-299, 2001.

<sup>24</sup> BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE J.L.; PILÓ-VELOSO, D. *Química Nova*, v.24, n.6, p.819-829, 2001.



**Figura 5.** Estrutura proposta para a macromolécula de lignina de *Eucalyptus grandis* (adaptada de **Brasileiro et al.**<sup>24</sup>).

Em adição a estes componentes: celulose, hemicelulose e lignina a madeira ainda contém quantidades variáveis de substâncias de baixo peso molecular. Os extrativos, que incluem uma grande gama de compostos orgânicos, sendo os principais: terpenos, ácidos graxos e óleos vegetais<sup>24</sup>.

<sup>24</sup> BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE J.L., PILÓ-VELOSO, D. A. **Química Nova**, v.24, n.6, p. 819-829, 2001.

### 3.1.4. Madeira de eucalipto

Classificada como planta de madeira dura (angiosperma), o eucalipto tem-se prestado a uma série de finalidades. Além dos usos tradicionais, como lenha, estacas, moirões, dormentes, carvão vegetal, celulose e papel, chapas de fibras e de partículas, há uma forte tendência em utilizá-la, também, para usos mais nobres, como fabricação de casas, móveis e estruturas, especialmente nas regiões Sudeste e Sul, carentes de florestas naturais<sup>18</sup>. As indústrias brasileiras que usam o eucalipto como matéria-prima para a produção de papel, celulose e os demais derivados dessa madeira representam, hoje, 4% do Produto Interno Bruto (PIB) do País. **Pereira et al.**<sup>18</sup> constataram que a madeira de eucalipto possui um teor médio de lignina de 26,4% e poder calorífico de aproximado de 4.340 kcal.kg<sup>-1</sup>. **Teixeira & Lora**<sup>19</sup> determinaram a análise elementar da madeira de eucalipto representada na **Tabela 3**.

**Tabela 3.** Composição elementar da madeira de eucalipto (adaptada de **Teixeira & Lora**<sup>19</sup>)

Análise complementar *	Valores (%)
Carbono	49,00
Hidrogênio	5,87
Nitrogênio	0,30
Oxigênio	43,83
Enxofre	0,01
Cloro	0,14

<sup>18</sup> PEREIRA, J.C.D.; STURION, J.A.; HIGA, A.R.; HIGA, R.C.V.; SHIMIZU, J.Y. **Embrapa Florestas**, v.38, 113p, 2000.

<sup>19</sup> TEIXEIRA, F. N.; LORA, E. S. [http://www.projetos/livro/cap2\\_comb.pdf](http://www.projetos/livro/cap2_comb.pdf) ; acessado em 16/05/2003.

### 3.3. Princípios de Pirólise

Conceitua-se pirólise como a degradação da matéria orgânica em altas temperaturas em condições não oxidativas. Trata-se de um processo de decomposição por calor na ausência de oxigênio em que a matéria orgânica pode ser convertida em diversos subprodutos sólidos, gasosos e líquidos. Destes últimos, especialmente, podem ser extraídos insumos químicos. Este processo pode ser ajustado para favorecer a produção dos gases, ou de carvão, ou de líquidos, segundo as condições empregadas<sup>12,16</sup>.

A pirólise não é uma tecnologia nova. Os antigos egípcios já a utilizavam como processo rudimentar de para obtenção de piche para calafetagem de barcos e vedação de tumbas. De certa forma, pode-se dizer que a pirólise moderna é simplesmente uma melhoria destes antigos processos. Todos os sistemas para pirólise de biomassa seguem os mesmos princípios, isto é, calor é fornecido a biomassa em um ambiente inerte (ausência de oxigênio). Os vapores oriundos deste aquecimento são separados da fração contínua e condensados, obtendo-se também, uma fração sólida carbonosa e fração gasosa dos vapores não condensáveis<sup>17</sup>. O controle de temperatura e o tempo de residência são importantes para obtenção dos maiores rendimentos, bem como do processo de resfriamento para condensação e obtenção de compostos intermediários em conjugação na fase de equilíbrio gás/vapor em temperaturas de 400°C a 500°C diante da máxima obtenção de líquidos orgânicos<sup>12</sup>.

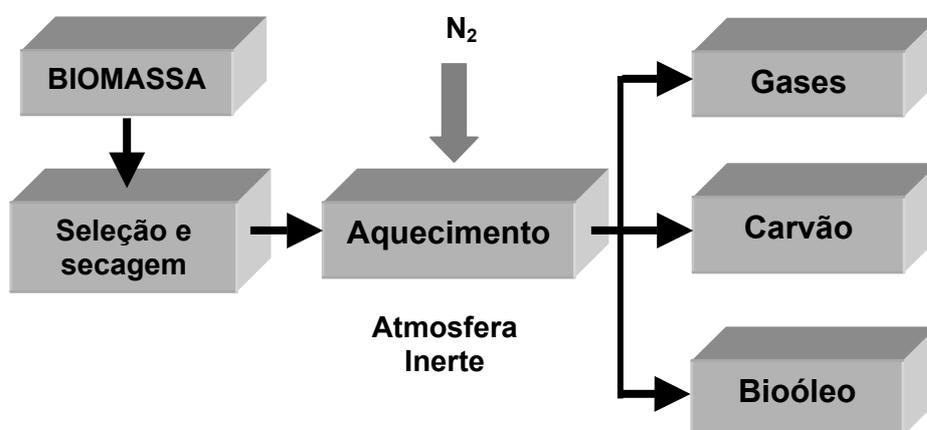
---

<sup>12</sup> BRIDGWATER, A.V. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p.87-102, 2003.

<sup>16</sup> BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.4, p.1-73, 2000.

<sup>17</sup> BRIDGWATER, A.V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. **Organic Geomestry**, v.3, p.1479-1493, 2000.

O principal produto, bioóleo, é uma mistura de orgânicos polares (70%-80%) e água (30%-20%). Em todos os métodos de pirólise, a biomassa passa por operações unitárias iniciais cujo objetivo é a seleção adequada da matéria-prima, padronização do tamanho de partículas e eliminação da umidade (até 10%). A coleta de líquidos caracteriza-se pela condensação dos vapores provenientes da pirólise ocorrida no reator. Segundo **Bridgwater et al.**<sup>12,16</sup>, o vapor de pirólise caracteriza-se por ser uma combinação de vapores, microgotículas e moléculas polares ligadas ao vapor de água e envolvidas pelo gás de arraste. Necessita-se da utilização de condensadores eficientes com temperaturas adequadas para condensação, coleta dos líquidos e, conseqüentemente, a separação dos gases não condensáveis (**Figura 6**). Problemas de contaminação dos líquidos por partículas sólidas (carvão e biomassa) são minimizados com uso de ciclones e precipitadores eletrostáticos.



**Figura 6.** Esquema processo pirolítico.

<sup>12</sup> BRIDGWATER, A.V. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p.87-102, 2003.

<sup>16</sup> BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.4, p.1-73, 2000.

### 3.3.1 Classificação dos processos de pirólise

Além da *pirólise lenta*, o processo pirolítico apresenta outras duas classificações de acordo com a temperatura, tempo de residência, taxas de aquecimento, meio de reação e reatores empregados: pirólise rápida e pirólise ultra-rápida.

A *pirólise rápida* caracteriza-se pelo emprego de elevada taxa de aquecimento e de transferência de calor, em atmosfera inerte, em que as temperaturas são cuidadosamente controladas em torno de 500°C, sob tempo de residência pequeno, 5 segundos, para maior rendimento dos líquidos. Os vapores oriundos do reator são rapidamente resfriados, originando produtos líquidos - *bioóleo* (75 %) e *gases* (13%), além de produtos sólidos - *carvão* (12%) sendo o limite inferior de decomposição a temperatura de 435 °C, para um rendimento de 50 % em líquidos.

Trata-se do processo de pirólise mais utilizado atualmente, sendo empregado em vários países (plantas piloto e industriais). Utiliza-se de sistemas complexos, diferenciados pelas formas de transferência de calor, método de aquecimento, coleta de produtos, sistema de resfriamento e configuração dos reatores. Os principais sistemas empregados em pirólise rápida subdividem-se em: sistema ablativo, sistema a vácuo e sistema de leito fluidizado sendo este último o mais comumente utilizado<sup>12,25,26</sup>.

A *pirólise ultra-rápida* utiliza altas temperaturas, entre 900°C a 1000°C, sob elevada taxa de aquecimento (10.000°C.min<sup>-1</sup>) e tempo de residência inferior a 0,5 s com objetivo de evitar reações paralelas dos produtos primários<sup>27</sup>.

---

<sup>12</sup> BRIDGWATER, A.V. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p.87-102, 2003.

<sup>25</sup> ZANZI, R.; SJÖSTRÖM, K.; BJÖRNBOM, E.. **Biomass e Bioenergy**, v.23, p.357-366, 2002.

<sup>26</sup> BROWN, R. C. **The Future of Renewable Energy Generation in Iowa Symposium**, October 16, 2001.

<sup>27</sup> GRAHAM, R.G.; MOK, L.K.; BERGOUGNOU, M.A.; DE LASA, H.I.; FREEL, B.A. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.6, p. 363-374, 1984.

### 3.3.2. Processo de Pirólise lenta

Trata-se do processo de conversão térmica em que a biomassa, após seleção e eliminação de umidade, é submetida a aquecimento em baixas temperaturas ( $T < 500^{\circ}\text{C}$ ), baixas taxas de aquecimento e elevado tempo de residência sob atmosfera inerte.

Geralmente emprega reator de leito fixo, aquecido eletricamente ou através de fornalha à combustão direta. Os líquidos são recolhidos por sistema simples de condensação de vapores enquanto o carvão é separado por gravidade ou simplesmente retirado após o término do processo e resfriamento do reator. Apresenta rendimentos médios de 35% para carvão, 30% líquidos e 35% para gases. Para a pirólise lenta, a ocorrência das reações secundárias está diretamente relacionada ao tempo de permanência uma vez que utilizam-se baixas taxas de aquecimento, não obedecendo às mesmas regras de rendimento estabelecidas para o processo rápido.<sup>12,16, 28, 29</sup>

### 3.3.3. Parâmetros de pirólise lenta

Para a pirólise lenta de madeira e resíduos florestais, os parâmetros de temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência e tamanho de partícula empregada influenciam de forma significativa os rendimentos para gases e carvão não demonstrando o mesmo efeito para os rendimentos de bioóleo.

---

<sup>12</sup> BRIDGWATER, A.V. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p.87-102, 2003.

<sup>16</sup> BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.4, p.1-73, 2000.

<sup>28</sup> WILLIAMS, P.T ; BESLER S. **Renewable Energy**, v. 17, n.3, p.233-250,1996.

<sup>29</sup> ROCHA, J. D.; MESA PÉREZ, J.M; CORTEZ, L.A.B. Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa, UNIFEI, Itajubá, julho de 2004.

### 3.3.1.1. Temperatura e taxa de aquecimento

**Willians & Besler**<sup>26</sup>, demonstraram que os rendimentos médios de líquidos, sólidos e gases relacionam-se à variação de temperatura. Os autores concluíram que o aumento da temperatura resulta em um aumento acentuado das frações aquosas, declínio do rendimento do carvão e aumento parcial dos gases até temperatura média de 500°C e posterior queda com a continuidade do aquecimento. O bioóleo obtido não apresenta aumento acentuado de rendimento com o crescimento da temperatura. A variação das taxas de aquecimento não demonstra consequência acentuada sobre os rendimentos dos produtos de pirólise lenta. Pesquisadores como **Sensöz**<sup>30</sup>, afirmam que o aumento da taxa de aquecimento diminui o rendimento para carvão aumentando rendimentos para líquidos e gases, pois o aquecimento rápido ocasiona a rápida despolimerização do material sólido a voláteis primários enquanto em um aquecimento mais lento, a desidratação da anidrocélulose é limitada e muito lenta (carbonização).

### 3.3.1.2. Tempo de residência

A pirólise lenta empregada tempos de residência elevados que influenciam o rendimento de gases e carvão. O aumento no tempo de residência ocasiona uma maior despolimerização da estrutura da biomassa ou carvão já formado, aumentando a volatilização de gases primários (menor peso molecular) e conseqüentemente, aumentando o rendimento para gases e diminuindo a proporção de carvão, não se verificando influência significativa sobre o rendimento de líquidos<sup>31</sup>.

---

<sup>26</sup> WILLIAMS, P.T.; BESLER S. **Renewable Energy**, v. 17, n.3, p.233-250,1996.

<sup>30</sup> ONAY, O.; KOCKAR, O.M. S, **Renewable Energy**, v.28, p.2417-2433, 2003.

<sup>31</sup> FAGBEMI, L.; KHEZAMI, L.; CAPART, R. **Applied Energy**, v.69, p.293-306, 2003.

### 3.3.3.3. Tamanho de partículas

Segundo **Bridgwater**<sup>12</sup> o tamanho da partícula influencia diretamente os rendimentos dos produtos pirolíticos, independente do processo pirolítico empregado. O efeito do tamanho das partículas está relacionado, de forma resumida, com a baixa condutividade térmica da biomassa de madeira<sup>12</sup>. Quanto maior a partícula, maior deve ser a taxa de transferência de calor para que ocorram as reações de degradação. Se a partícula é suficientemente pequena, a transferência de calor é uniforme, obtendo-se, conseqüentemente, maior rendimento de líquidos.

### 3.3.4. Produtos da pirólise

A pirólise de biomassa caracteriza-se por processo complexo formado por reações independentes, que resultam na degradação das estruturas naturais que constituem a matéria prima utilizada. Sob aquecimento em atmosfera inerte, a absorção de energia térmica causa excitação das ligações vibracionais resultando inicialmente no rompimento das ligações mais fracas seguidos da despolimerização das estruturas químicas. Estas reações seqüenciais são responsáveis pela formação de voláteis, que condensados originam o bioóleo, dos gases não condensáveis e do carvão sendo este resultante da matéria prima que não se volatiliza.

Os constituintes da biomassa sofrem reações primárias que geram os primeiros produtos gasosos, líquidos e sólidos. Com a permanência destes produtos a elevadas temperaturas, ocorrem novas reações secundárias formadoras de gases leves e outros compostos de menor peso molecular.

Estas reações também influenciam o rendimento dos produtos obtidos na conversão térmica, em atmosfera inerte, tendo relação com a variação de fatores de processo, tais como, temperatura, tempo de

---

<sup>12</sup> BRIDGWATER, A.V. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p.87-102, 2003.

residência e tamanho de partícula. O número de reações que ocorrem simultaneamente no processo de pirólise mais simples é tão grande que praticamente é impossível desenvolver um modelo cinético que considere todas estas reações. Desta forma, segundo **Rocha et al.**<sup>29</sup> a pirólise é usualmente estudada em termos de modelos de pseudomecanismos. Em esses modelos dos produtos da pirólise são denominados como carvão vegetal (resíduo não volátil com um elevado teor de carbono), alcatrão (mistura de um grande número de compostos de elevado peso molecular, os quais são voláteis à temperatura de pirólise, porém condensam a temperatura ambiente), e gases (produtos de baixo peso molecular os quais têm uma pressão de vapor moderada à temperatura ambiente). Do ponto de vista cinético, a pirólise de materiais lignocelulósicos é uma reação complexa, cujos mecanismos não têm sido totalmente esclarecidos. Tratam-se de reações de ordem não elementar e irreversível que se verificam com a participação de várias fases (fases múltiplas).

É conhecido que nas reações múltiplas uma mesma conversão do material de partida pode conduzir a proporções diferentes nos produtos da reação, segundo o tipo de reator e as condições de trabalho na qual ocorrem estas reações. Um fenômeno que caracteriza essas reações é a distribuição dos produtos, ou seja, a proporção específica que é obtida nos produtos da reação para uma dada conversão do reativo limitante. O aspecto anterior, junto à questão do tamanho do reator, é um dos elementos necessários para estabelecer o tipo adequado de reator e as condições de operação, visando-se obter os produtos desejados, diminuindo a produção dos indesejáveis.

Durante a pirólise de materiais lignocelulósicos acontecem algumas reações em série e outras em paralelo. São muitos os mecanismos de reação propostos derivados de diferentes estudos, mas a maioria coincide em propor mecanismos de reações múltiplas mistas, onde o modelo

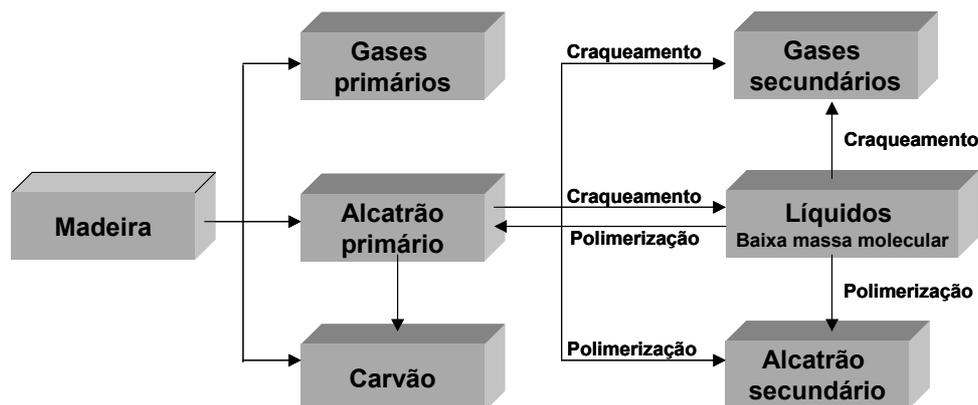
---

<sup>29</sup> ROCHA, J. D.; MESA PÉREZ, J.M; CORTEZ, L.A.B. Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa, UNIFEI, julho de 2004.

cinético requer de várias equações de velocidade. Entre os primeiros mecanismos proposto destaca-se o estudo realizado por **Soltes**<sup>29</sup> em que as principais reações de decomposição são associadas à liberação de gases e um destilado líquido e alcatrão em duas fases, uma solúvel e outra insolúvel. O resíduo sólido é o carvão vegetal. Na medida que o processo termina, diminui significativamente a quantidade de produtos líquidos obtidos, sendo condensadas, unicamente, pequenas quantidades de alcatrão pesado. As reações secundárias entre os voláteis que se desprendem da matriz sólida, as quais transcorrem tanto dentro da matriz como na fase gasosa, são importantes para determinar a distribuição física dos produtos de pirólise. Os radicais livres e hidrocarbonetos saturados e não saturados de menor peso molecular, que se produzem primariamente durante a decomposição do material, reagem entre si por meio de reações de sínteses (associação, polimerização, etc) e dissociação (despolimerização, craqueamento, etc). Segundo este mecanismo de **Soltes**<sup>29</sup>, **Figura 7**, mediante reações de polimerização se formam os seguintes componentes: o alcatrão primário, a partir de líquidos de baixa massa molecular; o carvão vegetal, a partir do alcatrão primário; e o alcatrão secundário e o piche a partir do alcatrão primário. Durante a polimerização ocorrem combinações de um grande número de moléculas de monômeros dando lugar a moléculas maiores. Os compostos propensos ao processo de polimerização são os não saturados, sendo as reações exotérmicas. Outro tipo de reação envolvida, segundo este mesmo autor, é o craqueamento; processo responsável pela formação de gases e líquidos de baixo peso molecular devido à transformação destrutiva de determinados compostos que aparecem nas primeiras fases da pirólise.

---

<sup>29</sup> ROCHA, J. D.; MESA PÉREZ, J.M; CORTEZ, L.A.B. Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa, UNIFEI, julho de 2004.



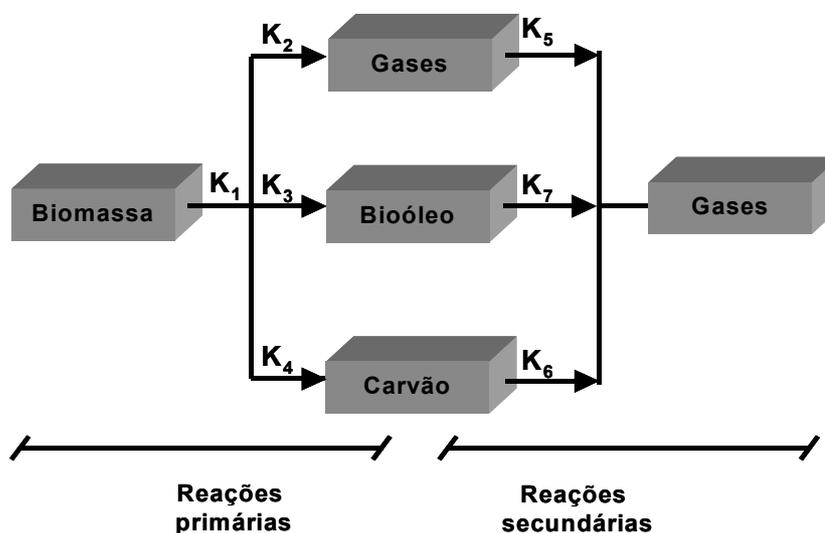
**Figura 7.** Mecanismo de pirólise da madeira proposto por **Soltes** (adaptada de **Rocha et al.**<sup>29</sup>).

**Di Blasi**<sup>29</sup> em seus estudos sobre os fenômenos de transporte e cinética durante a pirólise de biomassa vegetal, propôs um mecanismo de reação na qual a biomassa adquire um estado ativado antes de se converter em produtos; sendo que as moléculas se excitam durante suas interações ao serem expostas a radiações de elevada energia.

Neste estado a biomassa se degrada, dando lugar por um lado a uma mistura de gases com componentes orgânicos, e um carvão vegetal reativo. Os produtos voláteis da degradação primária são transportados até a superfície quente do sólido, sofrendo reações secundárias posteriores, que ocorrem de forma homogênea na fase gasosa, e de forma heterogeneamente sobre a superfície do carvão. Verifica-se também a formação de alcatrão, o qual se pode transformar em produtos gasosos segundo sejam as condições de operação no reator.

<sup>29</sup> ROCHA, J. D.; MESA PÉREZ, J.M; CORTEZ, L.A.B. Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa, UNIFEI, julho de 2004.

Segundo *Fagbemi et al.*<sup>31</sup> as reações da pirólise de biomassa podem ser resumidas no esquema universalmente conhecido como esquema de *Braido-Shafizadeh* (Figura 8).



**Figura 8.** Esquema de *Braido-Shafizadeh* para reações de pirólise de biomassa (adaptado de *Fagbemi et al.*<sup>31</sup>).

A **Figura 8** demonstra a inter-relação entre os produtos formados a partir da degradação da biomassa ( $K_1$ ) originando gases ( $K_2$ ), bioóleo ou alcatrão ( $K_3$ ) e carvão ( $K_4$ ) e a formação de gases a partir da termodegradação dos produtos primários ( $K_5$ ,  $K_6$  e  $K_7$ ) em virtude de reações secundárias.

Um modelo simplificado de reações para a pirólise de biomassa em atmosfera deficiente de oxigênio ( $O_2$ ), pode se representado pelas seguintes conjunto de reações **R.1**:

<sup>31</sup> FAGBEMI, L.; KHEZAMI, L.; CAPART, R. *Applied Energy*, v.69, p.293-306, 2003.

1.a.	$C + 0,5 O_2 \rightleftharpoons CO$	$\Delta H = -26,5 \text{ cal.mol}^{-1}$
1.b.	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$\Delta H = -93,4 \text{ cal.mol}^{-1}$
1.c.	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	$\Delta H = 41,09 \text{ cal.mol}^{-1}$
1.d.	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	$\Delta H = 41,8 \text{ cal.mol}^{-1}$
1.e.	$C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$	$\Delta H = 42,5 \text{ cal.mol}^{-1}$
1.f.	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	$\Delta H = -17,8 \text{ cal.mol}^{-1}$
1.g.	$CO + 0,5O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$\Delta H = -67,6 \text{ cal.mol}^{-1}$
1.h.	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$\Delta H = 68,0 \text{ cal.mol}^{-1}$
1.i.	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	$\Delta H = -59,7 \text{ cal.mol}^{-1}$

Podem ser basicamente quatro os fenômenos observados quando a temperatura da biomassa aumenta. O primeiro aparece à temperatura de até 200°C quando ocorre a secagem do material, sendo envolvidos neste processo além da água, traças de CO<sub>2</sub>, ácido fórmico, ácido acético, etc., os quais começam evoluir desde a partícula para o exterior. O segundo fenômeno aparece à temperatura na faixa de 200°C a 300°C, onde os produtos anteriores se envolvem em quantidades maiores e a biomassa é convertida em carvão vegetal (fenômeno de torrefação-decomposição térmica da hemicelulose e parcialmente da celulose). Entre 300°C a 500°C o terceiro fenômeno identificado corresponde com a degradação térmica da celulose, tendo lugar já reações altamente exotérmicas, e produzindo-se elevadas quantidades de CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, etanol, ácido acético, ácido fórmico, formaldeídos e alcatrão (voláteis e licor pirolenhoso)<sup>21</sup>.

O quarto fenômeno ocorre às temperaturas acima de 500°C onde ocorrem reações dos produtos gasosos já formados com o resíduo sólido, produzindo-se produtos altamente combustíveis, sendo que a água e o CO<sub>2</sub> podem reagir com o carvão residual para produzir CO e H<sub>2</sub>.

<sup>21</sup> ZANZI, R.V. Fast Pyrolysis at height temperature, Ph.D. thesis, **Royal Institute of technology (KTS)**, Stockholm, Sweden, 2001.

Observa-se que as reações que envolvem o carbono sólido (**1.a** a **1.f**) são do tipo heterogêneas, enquanto aquelas que envolvem somente gases (**1.g** a **1.i**) são homogêneas. As reações **1.a** e **1.b** são de combustão em atmosfera deficiente de oxigênio, as quais provêm a entalpia necessária para o processo de pirólise. As reações **1.d** e **1.e** correspondem com a gaseificação do carbono com o vapor de água, e a reação **1.f** com a hidrogaseificação ou formação do metano. A reação **1.h** é a do gás-de-água e a **1.i** é a de formação do metano a partir do CO e H<sub>2</sub>. Como mostram os dados de entalpia as reações **1.a**, **1.b**, **1.f**, **1.g** e **1.i** são termodinamicamente exotérmicas, e as reações **1.c**, **1.d**, **1.e** e **1.h** são termodinamicamente endotérmicas. À temperaturas elevadas de 800°C e 1000°C, os valores de entalpia podem variar em relação aos valores listados, podendo, particularmente, a reação **1.h**, transformar-se em levemente exotérmica. Porém, todas as reações mostram ser reversíveis sob as condições de pirólise, e o ponto de equilíbrio variará com a temperatura e a pressão do processo. A baixas temperaturas (~400°C) as reações químicas de termoconversão durante o processo de pirólise, constituem a etapa controladora do processo, devido às baixas taxas de reação (cinética do processo)<sup>21</sup>.

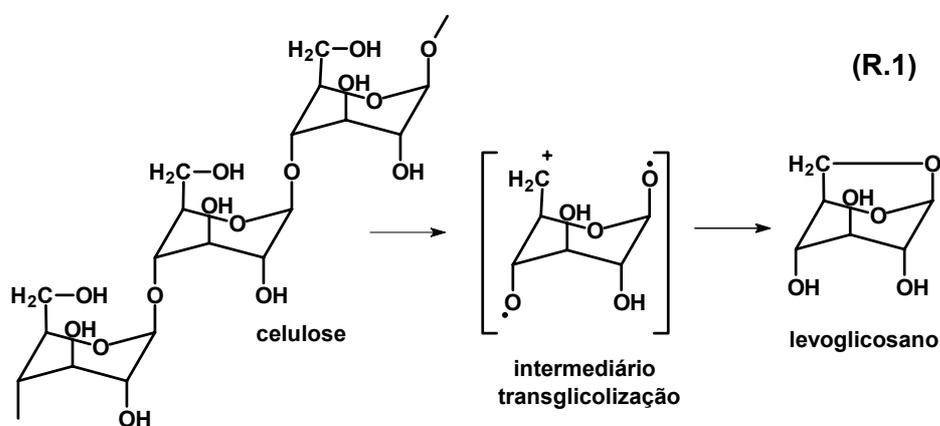
### 3.3.5. Constituintes químicos dos produtos da pirólise

No processo de pirólise lenta de madeira, lignina e carboidratos são decompostos originando carvão e uma mistura complexa de gases e vapores condensáveis de água, metanol, ácidos acético e fórmicos, compostos carbonílicos, fenóis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HAPs) que originam alcatrão ou bioóleo.

---

<sup>21</sup> ZANZI, R.V. Fast Pyrolysis at high temperature, Ph.D. thesis, **Royal Institute of technology (KTH)**, Stockholm, Sweden, 2001.

**Shafizadeh**<sup>33</sup> e, mais tarde, **Piskorz et al.**<sup>34</sup> e **Scott et al.**<sup>35</sup> estudaram a termodegradação da celulose buscando esclarecer o surgimento dos principais produtos encontrados no bioóleo. Definiram a pirólise como um conjunto de reações seqüenciais. Inicialmente ocorrem as reações de despolimerização das unidades de celulose com rompimento das ligações éter C-O-C ( $\beta$ -1-4), seguidas por reações de *transglicosilação*. Tais reações correspondem à desidratação da molécula das unidades formadoras da celulose e posterior eliminação (ocasionando a despolimerização da estrutura, e subsequente decomposição dos produtos em fragmentos de dois e quatro carbonos). Da *transglicosilação* surge o levoglicosano (1,6-anidro- $\beta$ -D-glicopirranose) (**Reação 2**) como principal produto da degradação térmica, além de levoglicosanona (6,8-dioxabicyclo [3.2.1] oct-2-en-4-ona), produto este derivado da pirólise de hemicelulose, e outros anidro-açúcares.

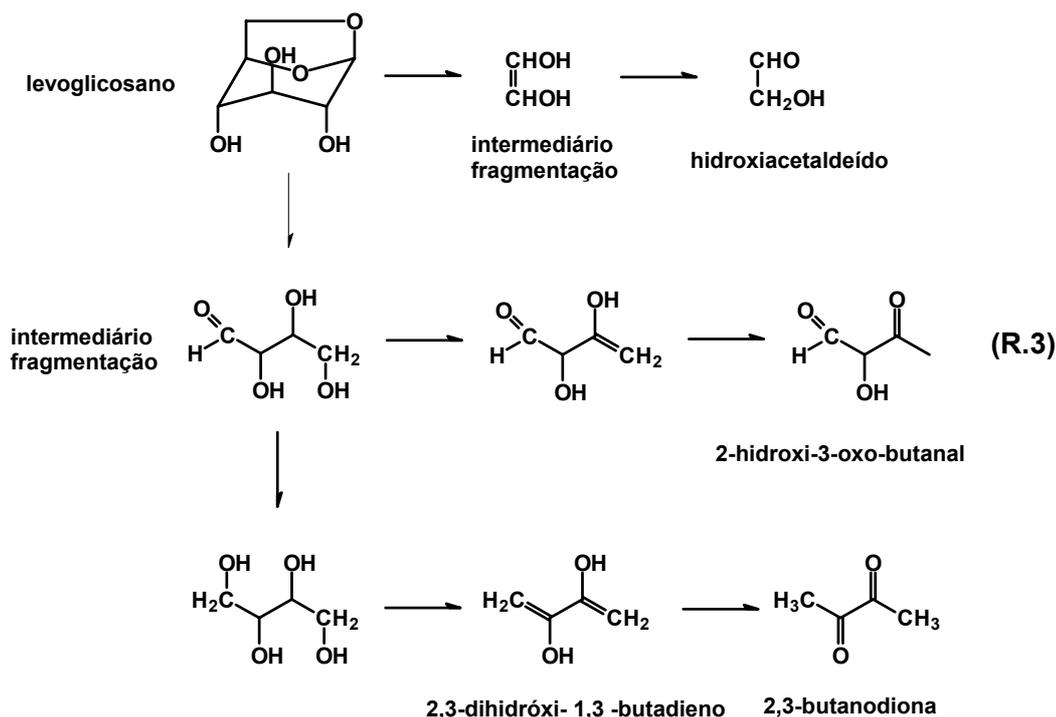


<sup>33</sup> SHAFIZADEH, F. *Journal of analytical and Applied pyrolysis*, v.3, p.283-305,1982.

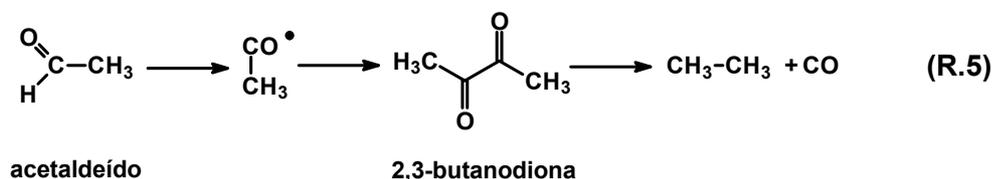
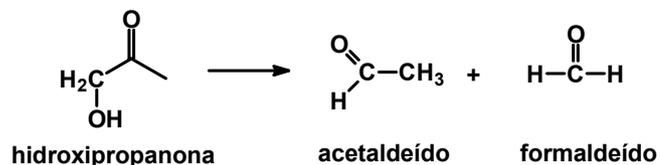
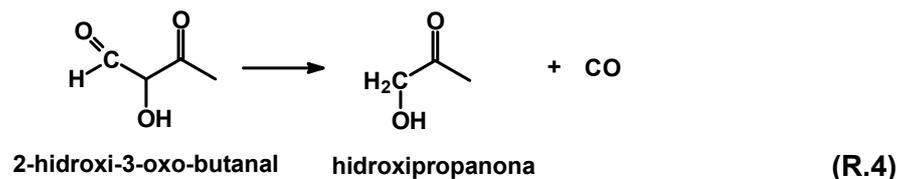
<sup>34</sup> PISKORZ, J.; RADLEIN, D.; SCOTT, D.S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.9, p.121-137,1996.

<sup>35</sup> SCOTT, D. S.; MAJERSKI, P.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.51, p.23-37, 1999.

Com o aumento da temperatura (300°C-450°C), o levoglicosano sofre nova clivagem originando fragmentos de dois carbonos, precursores de hidroxiacetaldeído e fragmentos de quatro carbonos, precursores de 1-hidroxi-2-propanona, 3-hidroxi-1-propanol e monóxido de carbono (**Reação 3**).

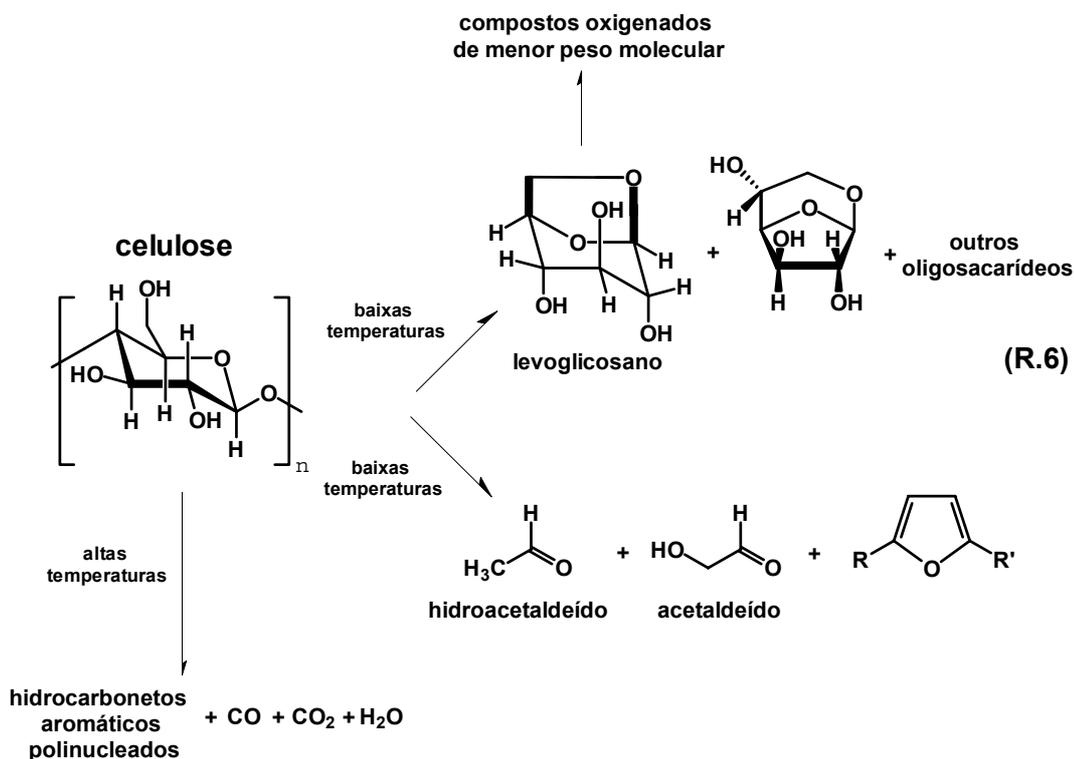


O contínuo aumento de temperatura ocasiona a decomposição de 1-hidroxi-2-propanona em formaldeído e acetaldeído (**Reação 4**). Acima de 550°C, ocorrem as reações secundárias de decomposição; acetaldeído, a elevadas temperaturas, formam radicais acetil, que reagem entre si formando 2,3- butadiona que, por sua vez, decompõem-se, acima de 550°C, em etano e monóxido de carbono (**Reação 5**).



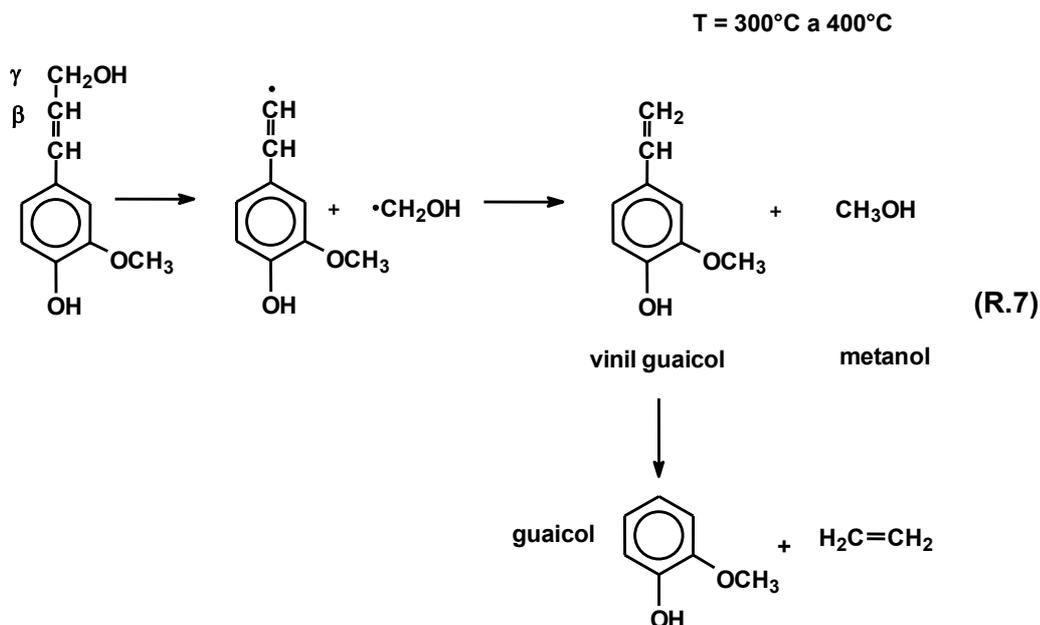
Segundo **Sanders et al.**<sup>36</sup>, os inúmeros produtos derivados da pirólise da celulose formam-se através de múltiplos mecanismos de reações. Os rendimentos dos específicos componentes são dependentes da presença de outras substâncias como ácidos, bases e sais além das condições experimentais utilizadas como temperatura e tempo de residência. A altas temperaturas os principais produtos formados são hidrocarbonetos aromáticos polinucleados. A baixas temperaturas, a pirólise de celulose pura geralmente favorece a formação de levoglicosano (1,6-anidro-β-D-glicopiranosose) e outros compostos oxigenados de menor peso molecular como acetaldeído (carcinogênico) e hidroxiacetaldeído (glicolaldeído) (**Reação 6**). Furanos e piranos são formados em menor proporção através de reações pirolíticas secundárias.

<sup>36</sup> SANDERS, E.B. ; GOLDSMITH. A.I. ; SEEMAN J..I. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 66, p.29-50, 2003.

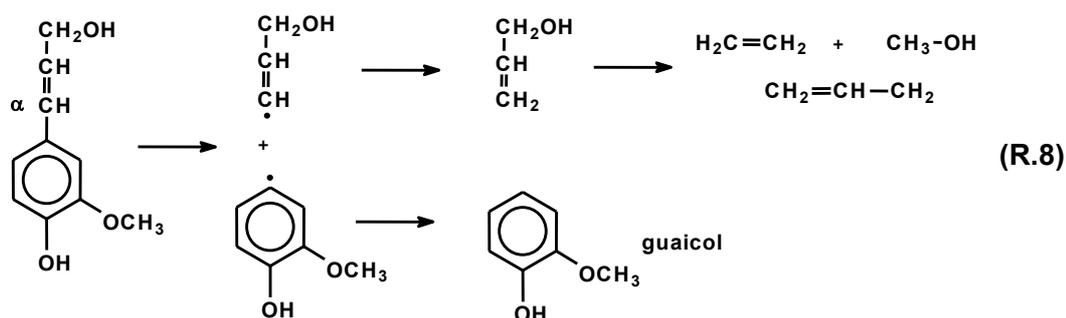


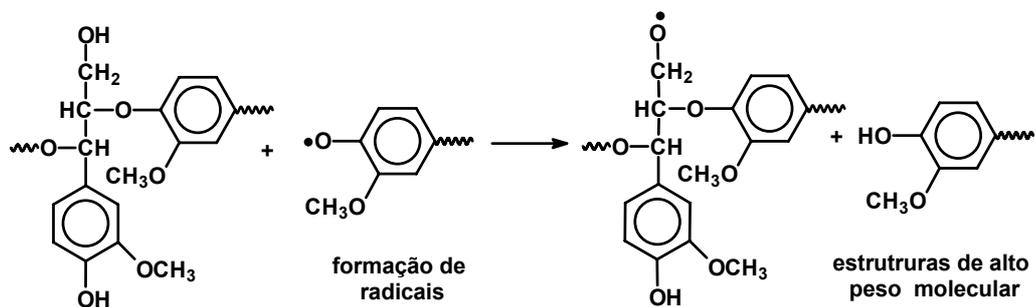
**Amen-Che et al.**<sup>23</sup> realizaram estudos sobre o comportamento da lignina na termodegradação, em atmosfera inerte, de biomassa. Segundo seus estudos, já em temperaturas consideradas baixas, iniciam-se o rompimento das ligações éter e carbono-carbono que unem as unidades formadoras da lignina. Entre 150°C e 300°C iniciam-se as reações de desidratação (dos grupamentos localizados na porção alquil) e clivagem das ligações éter e carbono-carbono, originando o principal produto de degradação - guaicol (metóxi-fenol) ou seringol (dimetóxi-fenol) – e outros, como o eugenol. Metanol origina-se do rompimento da ligação C $\gamma$ -C $\beta$  na parte alquil das unidades de guaicol, levando também à produção de vinilguaicol (**Reação 7**).

<sup>23</sup> AMEN-CHE,C.; PAKDEL, H.; ROY,C. **Biorsource Technology**, v.79, p.277-299, 2001.

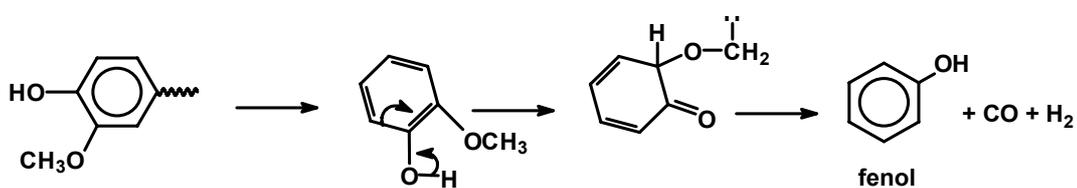
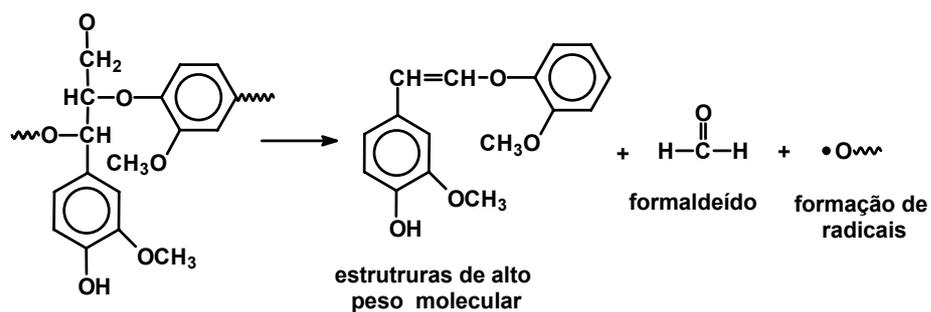


Clivagens na parte alquíil da lignina formam alcenos desiguais (eteno, propileno) e compostos aromáticos metoxilados (**Reação 8**). Reações de combinação entre radicais levam à formação de estruturas mais complexas como exemplificado na **Reação 9**. Em temperaturas superiores a 500°C ocorrem reações secundárias de decomposição do guaicol em fenóis e derivados (**Reação 10**).

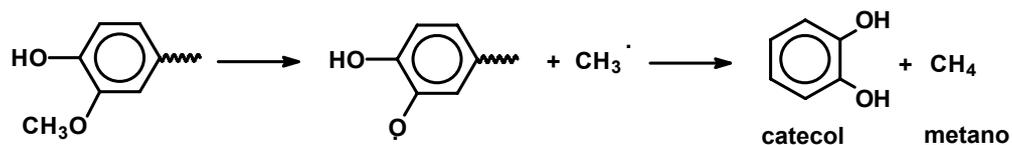
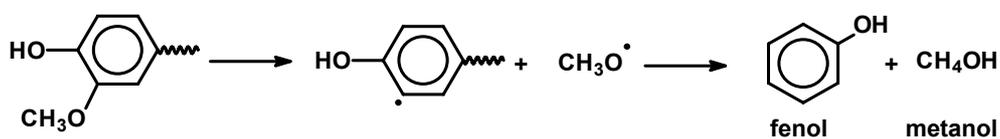
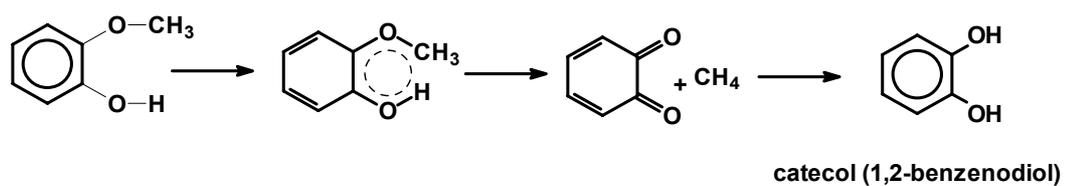




(R.9)



(R.10)



Segundo *McGray et al.*<sup>37</sup> a temperaturas superiores, entre 300°C a 600°C, ocorre a formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos consistindo principalmente em naftaleno, fenantreno, antraceno, pireno, criseno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3]pireno, fluoroantra ce, etc. cujos rendimentos relacionam-se com a temperatura e o tempo de residência empregados devido a ocorrência de reações secundárias e terciárias da fase gasosa e da fase sólida. Dois mecanismos são propostos para a formação dos HAPs a partir da celulose: (a) reações do tipo Diels-Alder e (b) redução dos compostos cíclicos oxigenados. Alcenos formados durante o processo passam por polimerização e aromatização para formar HAPs.

*Dermibas*<sup>15</sup> relata a ocorrência de reações radicalares durante a decomposição dos constituintes da biomassa sob pirólise. Segundo o autor, clivagens das ligações O-C dos anéis constituintes da lignina são responsáveis pela formação de radicais livres, formadores de compostos oxigenados, e compostos fenólicos.

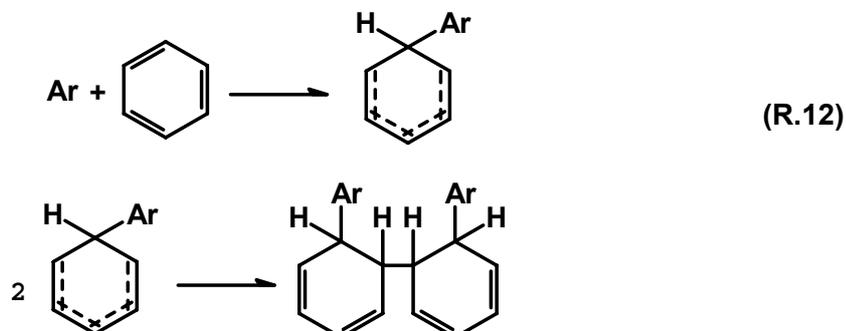
A ligação normal C-C possui energia de ligação de 380 kJ.mol<sup>-1</sup> (90 cal.mol<sup>-1</sup>), sendo facilmente rompida a baixas temperaturas (60°C-160°C) formando radical livre, inclusive radical aromático livre. O radical aromático (Ar) em presença de outro radical similar pode combinar-se formado dímero (**Reação 11**).



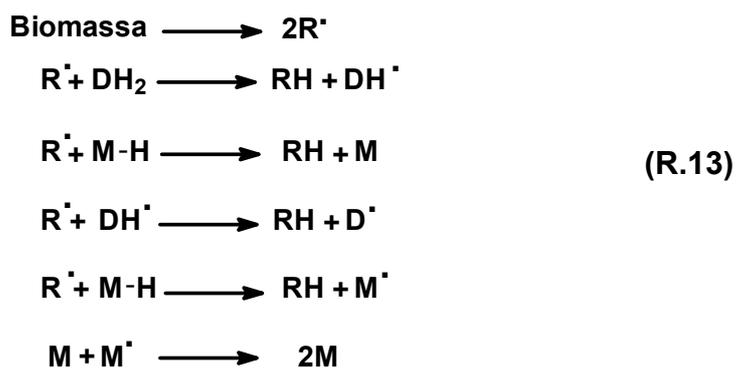
<sup>37</sup> MCGRATH, T. E.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 66, p.51-70, 2003.

<sup>15</sup> DERMIBAS, A. *Energy Conversion & Management*, v.41, p.633-646, 2000.

Na presença de anel aromático, ocorre ataque do radical ao anel como observado na **Reação 12**, podendo ocorrer também reações de polimerização.



De acordo com o mecanismo postulado a dissociação de algumas ligações da biomassa geram radicais livres  $R'$ . Estes radicais abstraem hidrogênio de um solvente doador,  $DH_2$ , ou de composto de maior peso molecular  $M$ , ou por outros radicais livres gerando novos compostos estáveis e também novos radicais com a mesma tendência de se estabilizar (**Reação 13**)<sup>15</sup>.



<sup>15</sup> DERMIBAS, A. *Energy Conversion & Management*, v.41, p.633-646, 2000.

### 3.3.6. Propriedades dos produtos de pirólise de madeira

#### 3.3.6.1. Gases derivados de pirólise de madeira

*Williams & Beslers*<sup>28</sup> através de cromatografia gasosa determinaram que, em torno de 500 °C, os gases derivados da pirólise lenta de madeira correspondem a 12% e possuem a composição química média de 47,61% de CO, 21,45% de CO<sub>2</sub>, 11,9 de H<sub>2</sub>, 11,9% de CH<sub>4</sub> e 7,14% de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e um poder calorífico médio de 6,5 MJ/m<sup>3</sup> (1.552,8 kcal.kg<sup>-1</sup>)

Segundo os estudos de *Morf et al.*<sup>39</sup> sobre a composição química dos gases de pirólise de biomassa, com variação de temperatura, os rendimentos de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> permanecem inalterados entre 450°C-600°C. No entanto, após este intervalo, com o aumento da temperatura, os rendimentos de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> passam a aumentar de forma linear, acompanhados de aumento acentuado de H<sub>2</sub>. O monóxido de carbono é o produto gasoso de maior importância na conversão térmica de biomassa pois é o principal produto das reações de decomposição secundárias, servindo como indicador da extensão das reações de decomposição que ocorrem. Seu rendimento dobra entre as temperaturas de 600°C-1000°C (**Figura 9**).

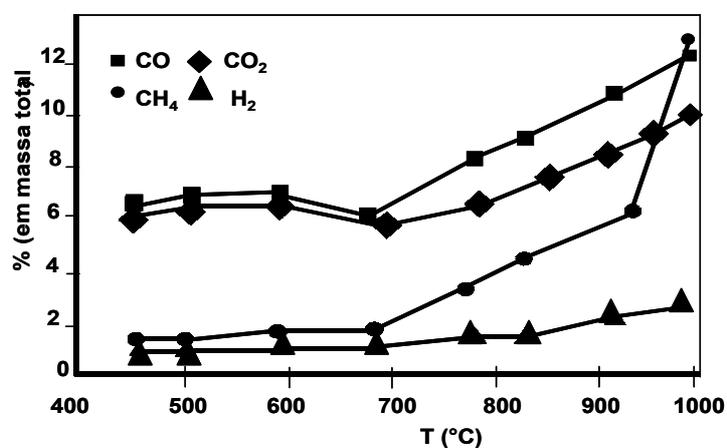
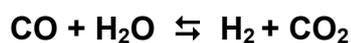
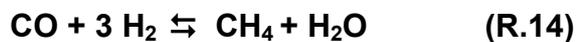
O aumento da concentração de CO e H<sub>2</sub> correspondem ao aumento das reações de craqueamento que passam a ocorrer com o crescimento das temperaturas. Gases puros produzidos por reações secundárias podem reagir entre si formando novas substâncias. O metano, que também é produto de craqueamento, possui aumento de concentração a partir de temperaturas mais elevadas devido a reações paralelas (metanização) que ocorrem entre o monóxido de carbono e hidrogênio liberados inicialmente que reagem formando metano (**Reação**

---

<sup>28</sup> WILLIAMS, P.T ; BESLER S. *Renewable Energy*, v. 17, n.3, p.233-250,1996.

14), o mesmo ocorrendo entre monóxido de carbono e moléculas de água produzidas originado gás hidrogênio e dióxido de carbono a 600°C.

28,32,38,39



**Figura 9.** Variação da composição química dos gases com o aumento da temperatura no processo de pirólise (adaptado de *Morf et al.*<sup>39</sup>).

<sup>28</sup> WILLIAMS, P.T ; BESLER, S. *Renewable Energy*, v. 17, n.3, p.233-250, 1996.

<sup>32</sup> ONAY, O.; KOCKAR, O.M. *Renewable Energy*, v.28, p.2417-2433, 2003.

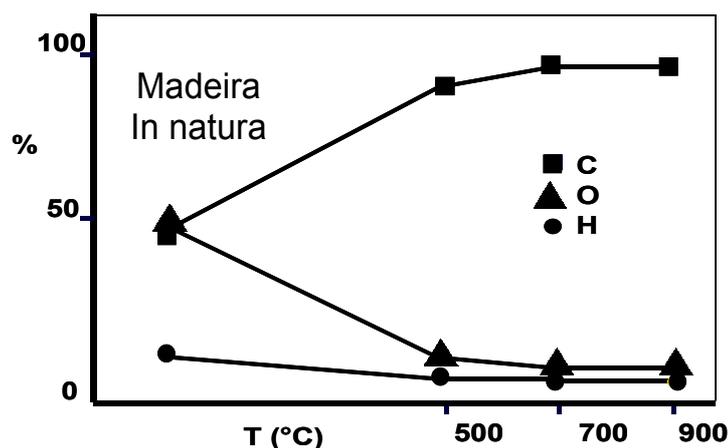
<sup>38</sup> GAYÀN,P.; ADÀNEZ, J., *Ind. Eng.Chem. Res.*, v.41, p. 36-42, 2002.

<sup>39</sup> MORF, P.; HASLER, P.; NUSSBAUMER,T. *Fuel*, v.81, p. 843-853, 2002.

### 3.3.6.2. Carvão derivado de pirólise de madeira

**Bridgwater et al.**<sup>12</sup> demonstram que o carvão obtido de pirólise de madeira, empregando-se temperatura de 500°C e tempo de residência de 1s, possui poder calorífico aproximado de 5.000 kcal.kg<sup>-1</sup>, um baixo teor de cinzas (0,1%) e uma composição elementar média de 88% de C, 8,1% de H e 3,2 % de O.

**Fagbemi & Capart**<sup>31</sup> analisaram a composição elementar do carvão obtido de madeiras, por pirólise, em temperaturas crescentes, verificando a decréscimo do teor de hidrogênio e oxigênio, aliado ao crescimento do teor de carbono (**Figura 10**).

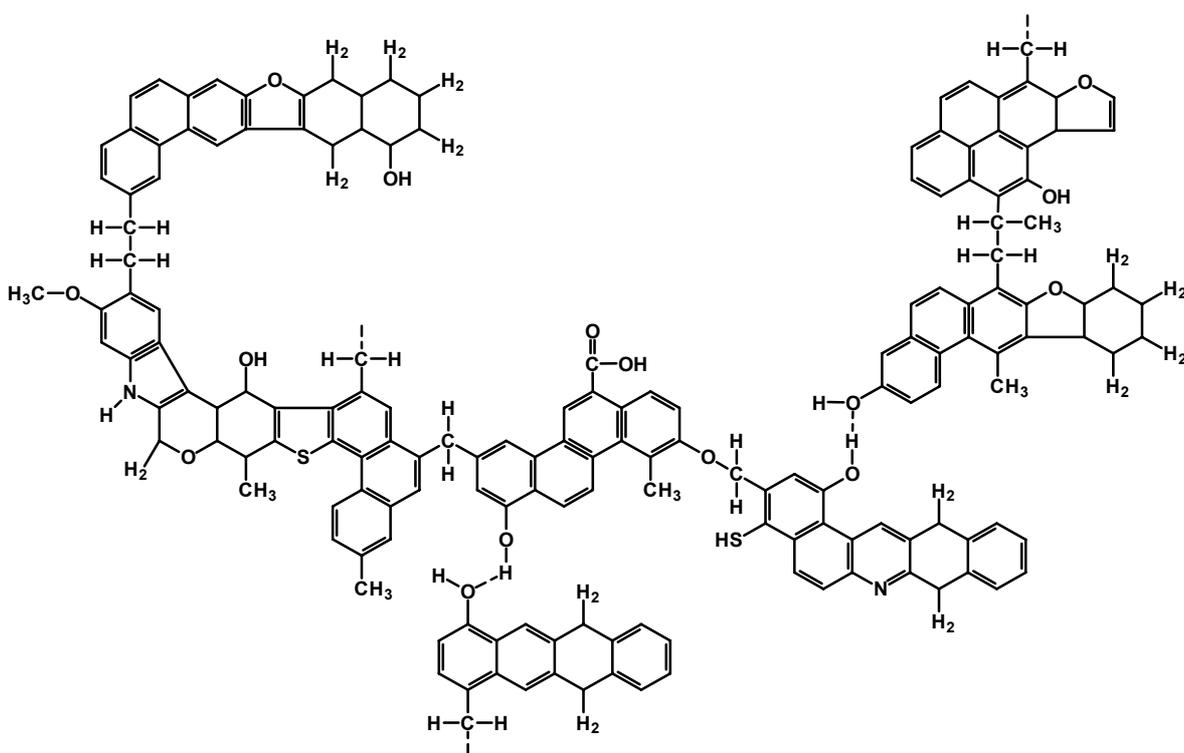


**Figura 10.** Variação da composição elementar do carvão com aumento da temperatura (adaptado de **Fagbemi e Capart**<sup>31</sup>).

<sup>12</sup> BRIDGWATER, A.V. *Chemical Engineering Journal*, v. 91, p.87-102, 2003

<sup>31</sup> FAGBEMI, L.; KHEZAMI, L.; CAPART, R. *Applied Energy*, v.69, p.293-306, 2003.

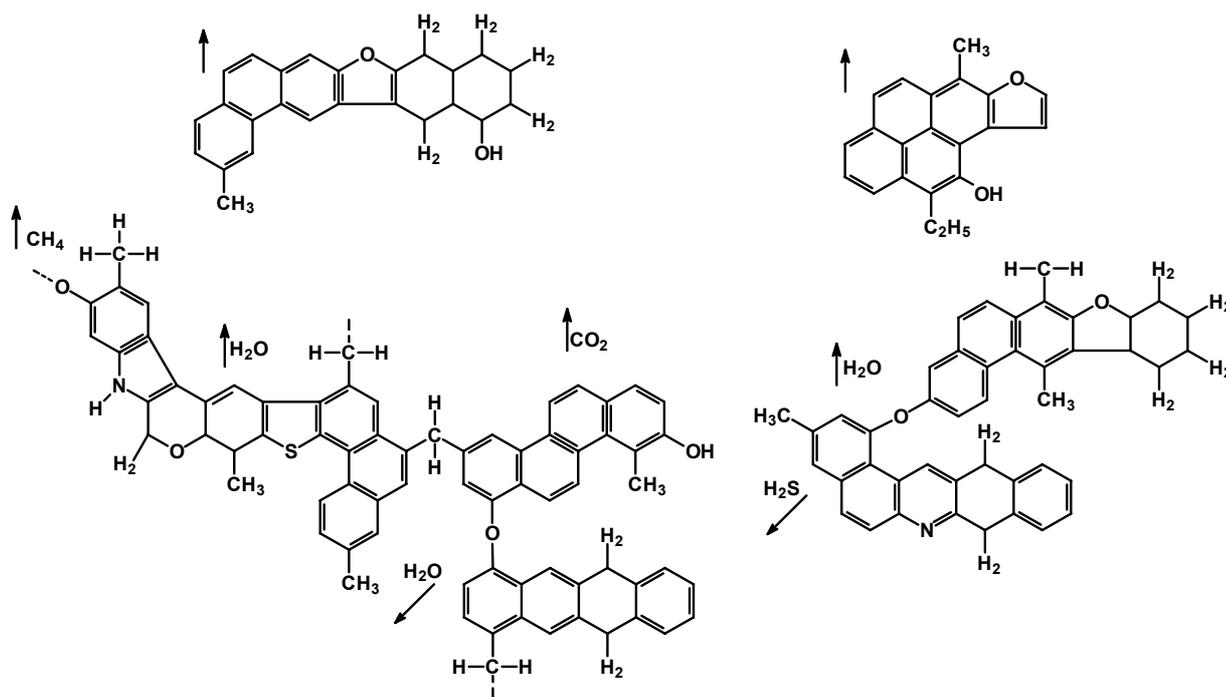
O carvão obtido da pirólise de madeira é formado principalmente da decomposição térmica da lignina. Segundo o modelo descrito por **van Krevelen**<sup>40</sup>, à medida que ocorrem as reações de decomposição primárias, ocorre a decomposição das estruturas formadoras da madeira (lignina e celulose), com rompimento das ligações e conseqüente separação dos compostos voláteis (que darão origem ao bioóleo) e permanência de uma estrutura altamente condensada pelo rearranjo molecular – o carvão (**Figura 11**).



**Figura 11.** Estrutura do carvão vegetal (adaptada de **Lohmann**<sup>40</sup>).

<sup>40</sup> LOHMANN, T. W. Modelling of Reaction s in Coal Pyrolysis, Ph.D. thesis, Institute of Applied Mathematics and Statistics, *Munich University of Technology*, Munchen, Germany, 2001.

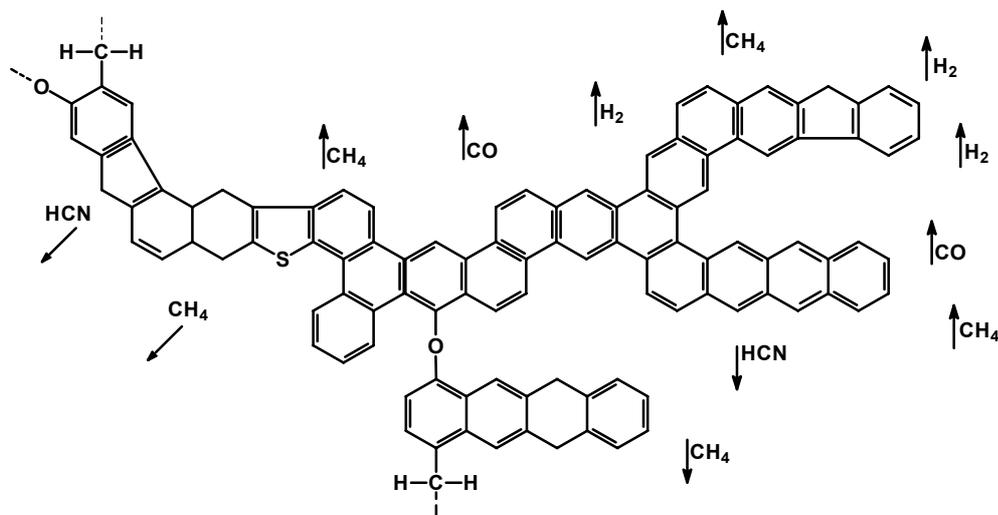
O aumento da temperatura ou o aumento do tempo de permanência do carvão sob aquecimento proporcionam reações de quebra de ligação formando compostos de médio peso molecular, reações de desidratação, eliminação de metano (a partir de metilas terminais) e liberação de  $\text{CO}_2$  como pode ser observado na **Figura 12**.



**Figura 12.** Formação de estruturas secundárias de carvão vegetal durante a pirólise (adaptada de **Lohmann**<sup>40</sup>).

Sob temperaturas superiores, passam a ocorrer reações entre estruturas secundárias, onde grupamentos oxigenados ou terminais (metilas), ainda remanescentes, volatilizam principalmente em forma de monóxido de carbono, metano e hidrogênio, aumentando a proporção de carbono no carvão, tornado a estrutura altamente condensada (**Figura 13**).

<sup>40</sup> LOHMANN, T. W. Modelling of Reaction s in Coal Pyrolysis, Ph.D. thesis, Institute of Applied Mathematics and Statistics, *Munich University of Technology*, Munchen, Germany, 2001.



**Figura 13.** Estrutura condensada de carvão vegetal obtido por pirólise a alta temperatura ou sob longo tempo de permanência (adaptada de **Lohmann**).

Estas modificações estruturais são responsáveis pela formação de vesículas superficiais e dos poros na estrutura do carvão. O aumento da superfície porosa está relacionado ao aumento das reações ocasionadas pelo aumento da temperatura ou quando submetidos a um maior tempo de permanência sob aquecimento. Deve-se citar que, a 400°C, o carvão consiste em um esqueleto carbônico, formado principalmente por clusters de hidrocarbonetos aromáticos interligadas por ligações -CH<sub>2</sub>, C-C e C-O-C. Esta estrutura, sob aumento de aquecimento ou sob um maior tempo de residência, está sujeita a sucessivas reações de clivagem, desidratação, descarbonilação, descarboxilação, rearranjo e desidrogenação que se tornam responsáveis pela volatilização de hidrocarbonetos policíclicos da fase sólida para a fase gasosa. A aromaticidade e a concentração de radicais livres do carvão pirolisado de celulose tende a aumentar com a elevação da temperatura. O desempenho de adsorção para carvão ativo está relacionado a sua superfície e com a estrutura dos poros que geram uma enorme área

superficial. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura da porosidade do material. A estrutura de carvão apresentada por **Stoeckli**<sup>3</sup> demonstra um modelo consistido de lençóis aromáticos empilhados, freqüentemente curvos que se assemelham a uma “raspa de madeira”, os quais apresentam separação variável de dimensões moleculares entre estas pilhas, formando assim os poros (**Figura 14**).



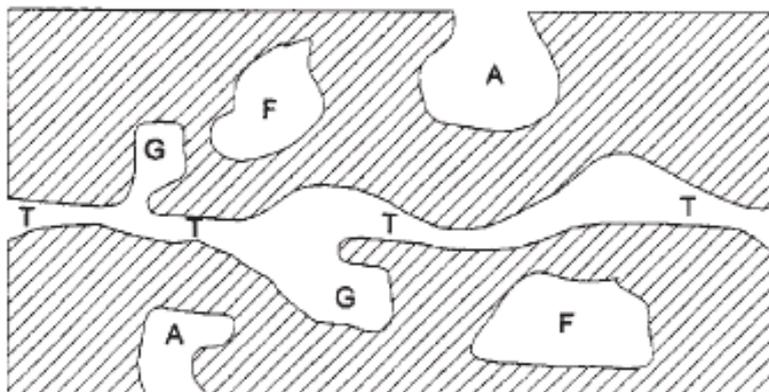
**Figura 14.** Esquema da estrutura para carvões proposta por **Stoeckli** (adaptada de **Wagner**<sup>3</sup>).

A alta porosidade do carvão permite que este material tenha capacidade de reter dentro de seus poros, grandes quantidades de matérias. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC (international Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação para os poros quanto à forma: utiliza-se a expressão poro aberto correspondendo a buracos com comunicação com superfície externa ou poro fechado correspondendo a um buraco isolado conforme representado na **Figura 15**.

---

<sup>3</sup> WANDER, P. R. Tese 140 f. (Doutorado em engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

Se um poro é tal que permite um fluxo de um fluido, classifica-se como poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuam para o fenômeno de transporte sendo considerado poro do tipo gaiola.



**Figura 15.** Esquema representativo para os diferentes tipos de poros em um sólido quanto às formas: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro do tipo gaiola (adaptada de **Wagner**<sup>3</sup>).

Quanto à dimensão do poro, baseando-se nas propriedades de adsorção, a IUPAC, propõe a classificação de *microporos* para aqueles que possuam diâmetros médios inferiores a 2 nm, proporcionando alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Diâmetros entre 2 nm e 50 nm correspondem a *mesoporos* empregados para adsorção de moléculas grandes tais como corantes e produtos químicos. Para diâmetros acima de 50 nm os poros são denominados como *macroporos utilizados* para transporte de moléculas gasosas.

<sup>3</sup> WANDER, P. R. Tese 140 f. (Doutorado em engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

### 3.3.6.3. Bioóleo derivado de pirólise de madeira

O Bioóleo corresponde ao óleo constituído por água e uma mistura complexa de substâncias orgânicas, resultantes da condensação dos vapores da conversão térmica à alta temperatura, em atmosfera inerte. Possui alto teor de oxigênio e baixa estabilidade. **Bridgwater et al.**<sup>12,16, 17</sup> classificaram o bioóleo típico obtido em pirólise como aquele contendo as propriedades apresentadas na **Tabela 4**.

**Tabela 4.** Propriedades típicas do bioóleo de pirólise de madeira (adaptada de **Bridgwater**<sup>12</sup>).

Propriedades	Valor
Umidade (% água)	15-30 %
pH	2,5
C	55-58 %
H	5,5-7,0 %
N	0,2 %
S	0,01-0,2 %
O*	35-40 %
Viscosidade (a 40°C)	30-200 cp
Poder calorífico (não destilado)	4.050 kcal.kg <sup>-1</sup>
Poder calorífico (destilado)	5.300 kcal.kg <sup>-1</sup>
Cinzas	0 - 0,2 %

\* por diferença

<sup>12</sup> BRIDGWATER, A.V. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p.87-102, 2003.

<sup>16</sup> BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.4, p.1-73, 2000.

<sup>17</sup> BRIDGWATER, A.V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. **Organic Geomestry**, v.3, p.1479-1493, 2000.

**Bridgwater & Meier**<sup>17</sup>, assim como **Zanzi & Björnbom**<sup>25</sup>, descrevem que os principais produtos encontrados no bioóleo de madeira são originados diretamente da decomposição térmica, em atmosfera inerte, dos constituintes da madeira, principalmente, celulose (45%) e lignina (30%).

A degradação térmica destes polímeros constitui os produtos encontrados nas frações gasosas, líquidas e sólidas, sendo, portanto, imprescindível para a compreensão do processo pirolítico, o conhecimento das reações de pirólise sob os constituintes majoritários da madeira. Por ser termicamente instável, os constituintes do bioóleo não podem ser separados por técnicas de destilação uma vez que o emprego de aquecimento resulta na ocorrência de reações secundárias que descaracterizam os compostos que compõem o óleo. Desta forma, a identificação destes compostos, envolve a separação, por extração, das fases hidrofílicas e hidrofóbicas do óleo e posterior identificação por CG-EM.

Segundo **Alén et al.**<sup>41</sup>, os principais produtos da degradação da celulose podem ser divididos em seis grupos (i) voláteis, compreendidos como: monóxido de carbono, dióxido de carbono, metanol, acetaldeído, ácido acético, hidroxiacetaldeído (glicolaldeído), 1-hidroxi-2-propanona (acetol) e outros hidrocarbonetos com cadeias menores (< C<sub>5</sub>); (ii) anidropiranoses, compreendidos como 1,6-anidro- $\beta$ -D-glicopiranosose (levoglicosano); (iii) anidroglicofuranose, compreendidos como 1,6-anidro- $\beta$ -D-glicofuranose; (iv) dianidroglicopiranosose, como 1,4,3,6-dianidro- $\alpha$ -D-glicopiranosose; (v) furanos, como (2H)-furan-3-ona, 5-metil-(3H)-furan-2-ona, 2-furaldeído (furfural), 5-metil-2-furaldeído e 5-hidrometil-3-furaldeído; (vi) outros, incluindo principalmente piranos: 5-hidroxi-2-

---

<sup>17</sup> BRIDGWATER, A.V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. **Organic Geomestry**, v.3, p.1479-1493, 2000.

<sup>25</sup> ZANZI, R.; SJÖSTRÖM, K.; BJÖRNBOM, E. **Biomass e Bioenergy**, v.23, p.357-366, 2002.

<sup>41</sup> ALÉN, R.; KUOPPALA, E.; OESCH, P. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.36, p.1-18,1996.

(hidroximetil)-2,3-dihidro-(4H)-piran-4-ona (1,5- anidro-4-deoxi-D-glicero-hex-1-en-3-ulose) e 3-hidroxi-5,6 dihidro-(2H)-piran-4-ona (1,5-anidro-4-deoxipent-1-em-3-ulose).

Os principais produtos pirolíticos obtidos da lignina podem ser subdivididos em seis grupos: (i) voláteis como monóxido de carbono, dióxido de carbono, dietil éter e ácido acético; (ii) catecois, como o catecol, 3-metilcatecol e 4 -metil-catecol; (iii) vanilinas, identificados como a vanilina, homovanilina e vanilina ácida; (iv) guaicol, 3-metilguaicol, 4-metilguaicol, 4- etilguaicol e 4-vinilguaicol epropilguaicol; (v) fenóis, compreendidos como o próprio fenol, 3-metilfenol (*m*-cresol), 4-metilfenol (*p*-cresol), 2,4-dimetilfenol, 2,5-dimetilfenol, 3-dimetilfenol, 4-vinilfenol, 4-hidrobenzaldeído, 4-alil-2-metoxifenol (eugenol), 2-metoxi-4-(1propenil)fenol (isoeugenol) e naftol; (vii) hidrocarbonetos aromáticos (HPAs). A maioria destes compostos foram identificados pelo trabalho realizado por **Oasmaa et al.**<sup>42</sup> em pesquisa realizada com bioóleo derivado de resíduos florestais.

### 3.3.7. Pirólise lenta de madeira de eucalipto

**Amen-chen et al**<sup>47</sup> investigaram a presença de fenóis de bioóleo de madeira de eucalipto produzido a 400°C em atmosfera inerte pela companhia Aços Especias Itabira-ACESITA. As análises demonstraram um 65,76 % de C; 6,38% de H; 0,63% de N e 27,35% de O. Para identificação dos fenóis procedeu-se com extrações líquido-líquido em quatro etapas. Inicialmente o bioóleo foi dissolvido em acetato de etila (1:1 em relação a massa de bioóleo/ acetato) (1). A dissolução obtida foi submetida à solução aquosa alcalina (1:1 massa NaOH 5 M/ massa solução orgânica) para conversão dos fenóis em íons fenolatos solúveis em água (2).

<sup>42</sup> OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; SOLANTAUSTA, Y. **Energy & Fuels**, v.17, p. 433-443, 2003.

<sup>47</sup> AMEN-CHE, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. **Biomass and Bioenergy**, v.13, p.25-37, 1997.

Os fenóis foram regenerados por acidificação a pH 6 por adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50% (3). Por último, utilizou-se novamente acetato de etila como solvente orgânico para separar fenóis da solução aquosa (0,5:1 massa de acetato /massa de solução aquosa) (4). Identificaram-se os compostos por CG-EM (**Tabela 5**).

**Tabela 5.** Compostos fenólicos encontrados no bioóleo de eucalipto da ACESITA (adaptada de *Amen-che*<sup>47</sup>).

Compostos	Rendimento % (m/m)
fenol	0,3
o-cresol	0,1
m-cresol	0,2
p-cresol	0,1
2,5-xilenol	< 0,05
guaicol	1,0
4-metilguaicol	1,0
catecol	1,3
Seringol	2,5

*Pimenta et al.*<sup>48</sup> identificaram por CG-EM as frações fenólicas que constituem o bioóleo de madeira de *Eucalyptus grandis* produzido sob pirólise lenta (**Tabela 6**) empregando-se temperatura máxima de 450°C e taxa de aquecimento de 0,9 °C.min<sup>-1</sup> obtendo-se rendimentos de 38,5% para carvão, 45,5% de líquidos e 16% de gases. Estes mesmos autores também investigaram a toxicidade do bioóleo.

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e frações fenólicas foram isoladas por coluna cromatográfica de adsorção (ACC) e identificadas por CG-EM. As concentrações de PAHs e frações fenólicas encontradas foram respectivamente 48,9 µg.g<sup>-1</sup> e 8,59% (m/m).

<sup>48</sup> PIMENTA, A. S.; BAYONA, J. M.; GARCIA, M. T.; SOLANAS, A. M. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, v.38, p.169-175, 2000.

**Tabela 6.** Compostos fenólicos isolados do líquido da pirólise de madeira de *Eucalyptus grandis* (adaptada de **Pimenta et al.**<sup>48</sup>).

Compostos	Concentração (g.L <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Rendimento (kg.ton <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
butirolactona	0,22	0,10
fenol	0,33	0,15
ciclotana	0,15	0,07
o-cresol	0,51	0,23
m- e p-cresol guaicol	1,50	0,68
guaiacol	1,24	0,56
maltol	0,22	0,10
2,4-xilenol	0,23	0,10
4-metilguaiacol	1,81	0,82
4-etilguaiacol	2,59	1,18
seringol	14,25	6,48
4-propilguaiacol	8,59	3,91
1,2,3-trimetilbenzeno	8,56	3,89
4-metilseringol	13,31	6,05
4-etilseringol	9,45	4,30
4-alilseringol	0,20	0,09
4-propilseringol	3,57	1,62
ácido 3,4-dimetoxibenzóico	0,58	0,26
ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico	13,1	5,96
outros	17,44	7,94

<sup>a</sup> (%) gramas por litro dos líquidos totais <sup>b</sup> (%) Kg por tonelada de madeira seca pirolisada

A toxicidade aguda dos líquidos totais e das frações fenólicas foram avaliadas por dois meios de bioensaio: (1) bioensaio de 24 h de imobilização com *Daphnia magna* e (2) Microtox™ este último empregando a bactéria luminescente *Photobacterium phosphoreum*.

<sup>48</sup> PIMENTA, A. S.; BAYONA, J. M.; GARCIA, M. T.; SOLANAS, A. M. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v.38, p.169-175, 2000.

Para os testes de genotoxicidade dos líquidos totais e frações de HAPs foram realizados bioensaios com Microtox™ utilizando-se bactérias luminescentes *Vibrio fischeri* cepa M169. Líquidos totais e as frações fenólicas, respectivamente, em concentrações de 170 mg.L<sup>-1</sup> e 68 mg.L<sup>-1</sup> forma responsáveis pela imobilização de 50 % da população de *Daphnia magna* (EC<sub>50</sub>) após 24 horas de exposição. Concentrações de 19 mg.L<sup>-1</sup> e 6 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, para líquidos totais e frações fenólicas foram responsáveis pela redução de 50% (EC<sub>50</sub>) da luz produzida pela bactéria utilizada no bioensaio Microtox™.

Em relação aos bioensaios de genotoxicidade, os resultados obtidos para líquidos totais não demonstraram efeitos genotóxicos. Entretanto, os HAPs apresentaram efeitos tóxicos com limites de concentração de 375 mg.L<sup>-1</sup>.

### 3.3.8. Aplicações dos produtos pirolíticos

**Bridgwater et al.**<sup>12</sup> afirmam que os produtos obtidos da pirólise têm uma série de aplicações. O resíduo carbonoso (carvão), além do poder energético, é utilizado como adsorvente industrial (carvão ativo). Os gases (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etano, propano, etc.) também demonstram poder energético (combustão), podendo ser usados no próprio processo para secagem da biomassa e geração de energia (auto-sustentável). Os líquidos, principalmente bioóleo, são fontes de insumos químicos. Possuem concentrações elevadas de ácido acético, derivados de fenol e água, além de furanos, açúcares, álcoois, cetonas, ésteres e aldeídos.

De forma mais específica, levoglicosano é utilizado para formação de resinas naturais; levoglicosanona é empregada para sínteses de antibióticos e agentes imunossupressores, além do emprego em ferormônios e flavorizantes químicos. Anidro-açúcares fornecem etanol através de processos fermentativos. Não obstante, os testes de

---

<sup>12</sup> BRIDGWATER, A.V. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p.87-102, 2003.

combustão demonstram que o óleo de pirólise pode substituir óleos combustíveis pesados em aplicações industriais. Em suas características da combustão, o bioóleo é similar ao óleo diesel, no entanto apresenta diferenças significativas quanto à ignição, viscosidade, poder calorífico, estabilidade e no pH, limitações estas irrelevantes considerando-se os avanços tecnológicos contemporâneos<sup>1,12,16, 17</sup>.

A fração aquosa é aplicada como controlador de pragas e como adubo orgânico. Outra vantagem do produto é que, por apresentar pH baixo, atua como catalisador dos defensivos químicos ácidos quando misturado a eles, podendo reduzir em até 50% o volume desses produtos sem prejuízo na eficiência. Na prática o produto tem se mostrado eficiente no combate a nematóides e doenças como a podridão mole (erwinia), a podridão de raiz do arroz de várzea, do tomateiro ou de pereiras e de pragas da viticultura, entre outros. Por outro lado, usado como adubo, aumenta o vigor e melhora o enraizamento, a produtividade e a resistência das plantas, e aumenta o teor de brix (açúcar) nos frutos, que também têm cores e odores acentuados<sup>87</sup>.

---

<sup>1</sup> MCKENDRY, P. **Bioresource Technology**, v. 82, p.47–54, 2002.

<sup>12</sup> BRIDGWATER, A.V. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p.87-102, 2003.

<sup>16</sup> BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.4, p.1-73, 2000.

<sup>17</sup> BRIDGWATER, A.V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. **Organic Geomestry**, v.3, p.1479-1493, 2000.

<sup>87</sup> [http://globorural.globo.com/barra.asp?d=edic/188/rep\\_tecnologiaa.htm](http://globorural.globo.com/barra.asp?d=edic/188/rep_tecnologiaa.htm), Site acessado em 06/10/2004.