

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4. Materiais e métodos

Desenvolveram-se os experimentos de pirólise lenta, utilizando-se serragem de eucalipto, em duas etapas distintas (**Figura 16**) sendo a primeira o estabelecimento do *processo* compreendido como a do desenvolvimento da metodologia para obtenção de produtos pirolíticos correspondente à adequação da seleção e secagem da biomassa, a pirólise propriamente dita e o estabelecimento dos parâmetros (taxa de aquecimento, tempo de permanência e temperatura máxima) para obtenção do maior rendimento de bioóleo.

A segunda etapa consistiu-se na *caracterização*, ou seja, a análise dos produtos sólidos (*carvão*) e líquidos (*fração aquosa e bioóleo*) obtidos do processo pirolítico lento.

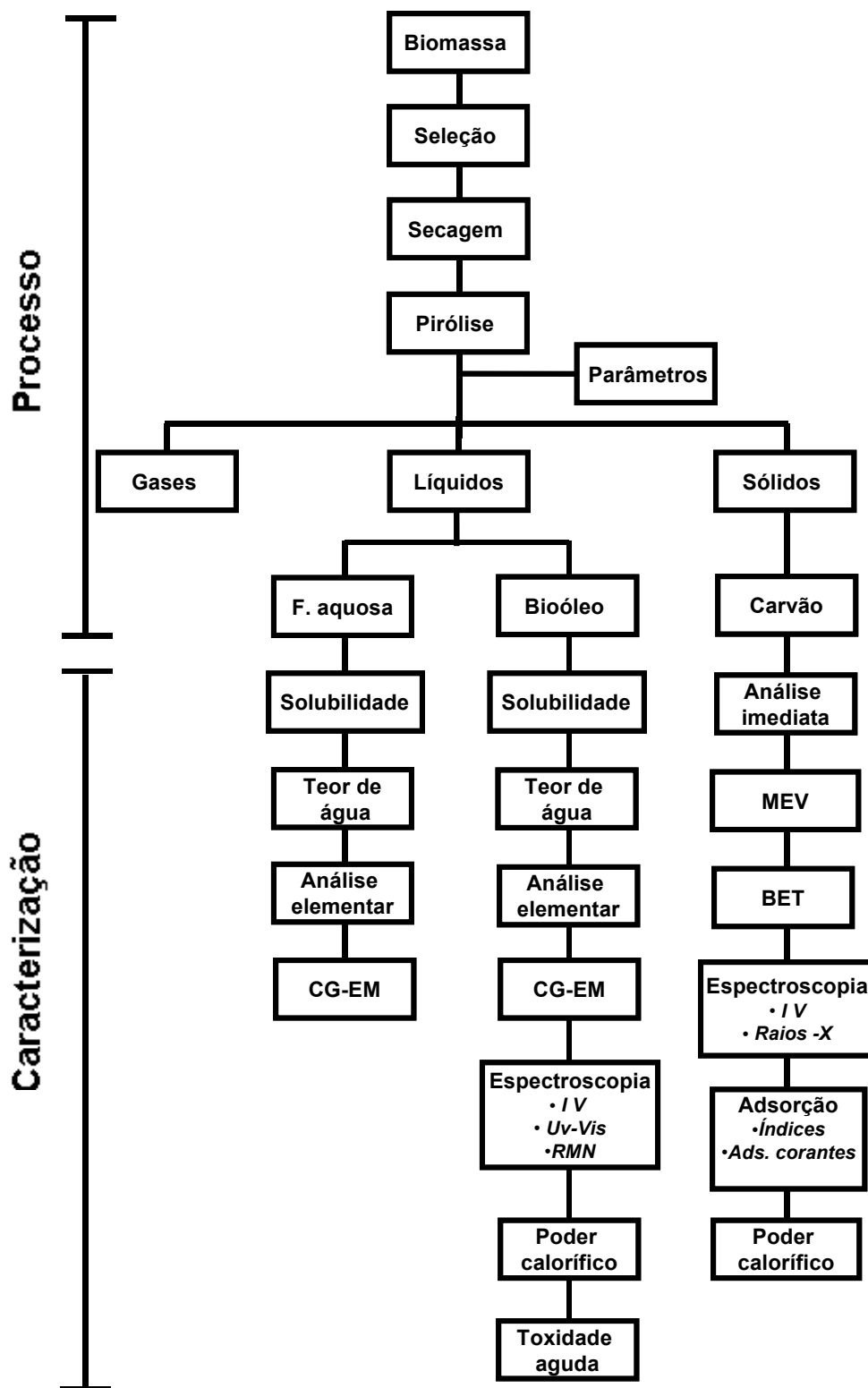


Figura 16. Esquema do processo e caracterização dos produtos de pirólise lenta de serragem de eucalipto.

4.1. Processo

4.1.1. Biomassa

Optou-se pela utilização do processo pirolítico em serragem eucalipto justamente pelo grande volume de resíduos florestais gerados no país, sendo o eucalipto a matéria prima mais utilizada gerando, portanto, a maior parte de resíduos.

4.1.2. Equipamentos utilizados no processo de pirólise lenta

Para a separação da biomassa empregaram-se peneiras com auxílio de agitador da marca Bertel. No processo de secagem utilizaram-se estufa Biomatic e balança Marte modelo AI 500. Para o processo de pirólise propriamente dito, empregou-se forno bipartido tubular FT-1200/BI (MAITEC), 3.000W, aquecido por resistência interna elétrica com capacidade de atingir temperatura máxima de 1200°C utilizando-se termopar do tipo S para controle de temperatura. Adaptou-se o forno um sistema de inclinação com capacidade de variação de ângulo entre 15° a 45°C para facilitar a coleta dos líquidos.

4.1.3. Separação de partículas

Selecionou-se a matéria-prima de serragem de eucalipto através peneiras de 10 mesh, 20 mesh, 48 mesh e 80 mesh separando-se respectivamente em partículas 1,225 mm (>0,85 mm e <1,6 mm), 0,575 mm (>0,30 mm e <0,85 mm), 0,24 mm (>0,18 mm e < 0,30 mm) e partículas de diâmetro inferior a 0,18 mm. Pesou-se a quantidade inicial de matéria prima a ser colocada no agitador e nas peneiras após 3 horas de agitação obtendo-se a relação de tamanho de partículas a partir da massa inicial de serragem de eucalipto recolhida junto à serraria.

4.1.4. Secagem

A secagem prévia é requerida para retirada de água (10%) naturalmente presente na biomassa. No processo proposto, realizou-se a secagem da biomassa em estufa temperatura à 100°C durante 3 horas período este suficiente para obtenção de peso constante, verificando-se a perda de umidade por diferença de massa.

4.1.5. Procedimento experimental da pirólise lenta

O procedimento experimental emprega o sistema pirolítico representado na **Figura 17**. Colocaram-se frações de 8,00 g no interior de uma barqueta de vidro borossilicatado (**Figura 18.B**). Após este procedimento, colocou-se a barqueta dentro do reator de vidro borossilicatado. O reator (**Figura 18.A**) foi introduzido no interior do forno. À saída do reator acoplou-se um condensador para destilação fracionada (**Figura 18.C**) resfriado a 0°C por água circulada com auxílio de bomba circulatória. A atmosfera inerte foi obtida através do fluxo constante de nitrogênio pré-aquecido. A coleta em frações foi realizada por um sistema coletor múltiplo de vidro borossilicatado (“tipo vaquinha”) observado na **Figura 18.D**. Realizou-se a coleta em batelada (sem separação inicial das fases líquidas) empregando-se coletor de vidro borossilicatado específico com sistema de resfriamento do “tipo dedo frio” (**Figura 18.E**). Após a coleta neste sistema, fez-se a separação por destilação em temperaturas inferiores a 100°C. Os experimentos foram realizados em triplicata calculando-se os rendimentos por diferença de massa.

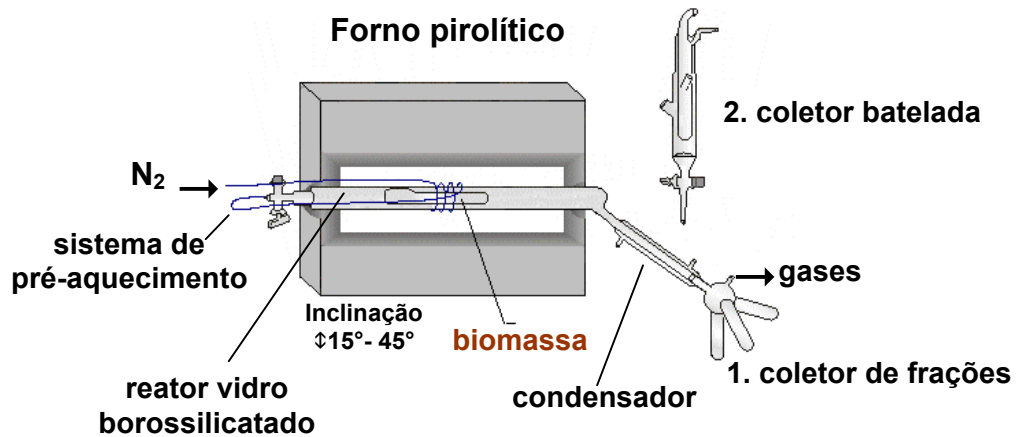


Figura 17. Sistema de conversão térmica à baixa temperatura.

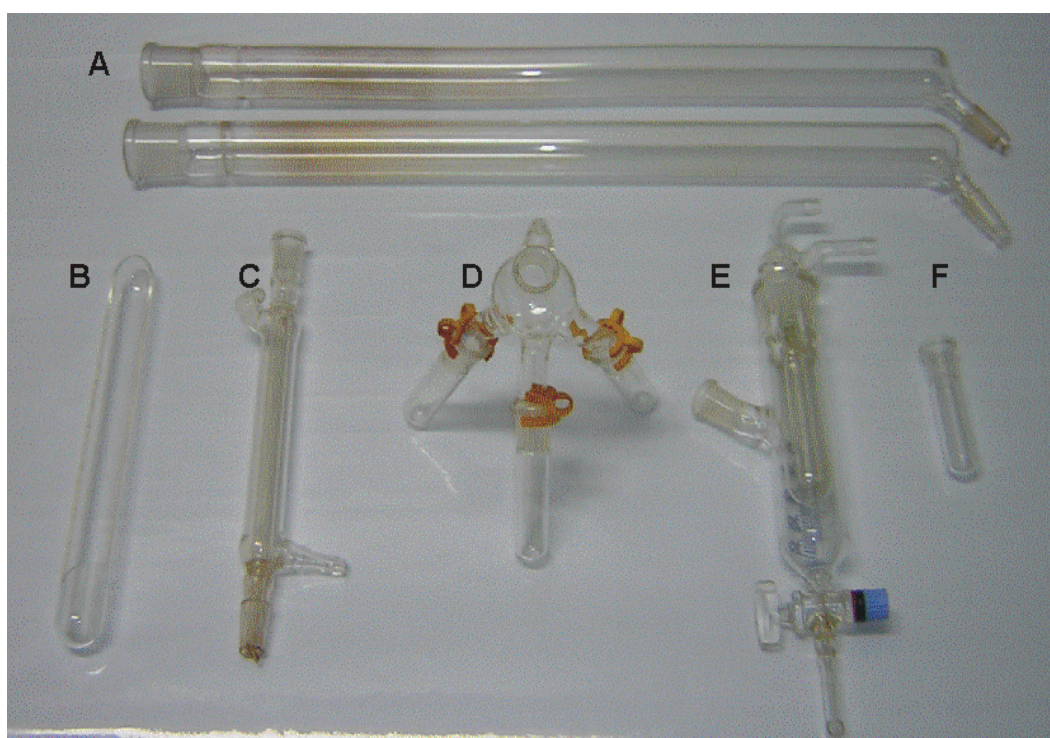


Figura 18. Vidraria utilizada no sistema: A. Reator; B. Barqueta; C. Condensador; D. Coletor de frações “tipo vaquinha”; E. Coletor em batelada com sistema de resfriamento “tipo dedo frio”; F. Tubo coletor

4.1.6. Descrição dos sistemas desenvolvidos para pirólise lenta

4.1.6.1. Reator

Utilizou-se reator fixo de vidro borossilicatado (**Figura 18.A e 19.B**) de dimensões de 500 mm de comprimento, 300 mm de diâmetro na entrada e 15 mm de diâmetro na saída.

4.1.6.2. Pré-aquecimento do gás de arraste

O pré-aquecimento consiste na passagem do nitrogênio por sistema de condução capilar de aço inoxidável inicialmente introduzido no forno antes de ser acoplado a entrada do reator. O sistema possibilita o aquecimento do N₂ à medida que o processo se desenvolve (**Figura 19.D**).

4.1.6.3. Sistema de Coleta

O sistema de coleta é composto por dois tipos de coletores distintos, sendo o primeiro o *coletor de frações* (**Figuras 18.D e 20.B**) que consiste em sistema coletor múltiplo de vidro borossilicatado (tipo vaquinha) constituído por quatro saídas sendo uma para gases e três para recolhimento dos líquidos condensados em tubos receptores de 15 mm de diâmetro e 75 mm de comprimento. O segundo sistema empregado, *coletor em batelada* (**Figuras 18.E , 19.E e 20.A**), apresenta um coletor de vidro borossilicatado de 30 mm diâmetro x 250 mm de comprimento, com duas saídas (gases e líquidos) com sistema de resfriamento do tipo “dedo frio”. A separação das fases é realizada por destilação á vácuo em temperaturas máximas de 90°C.

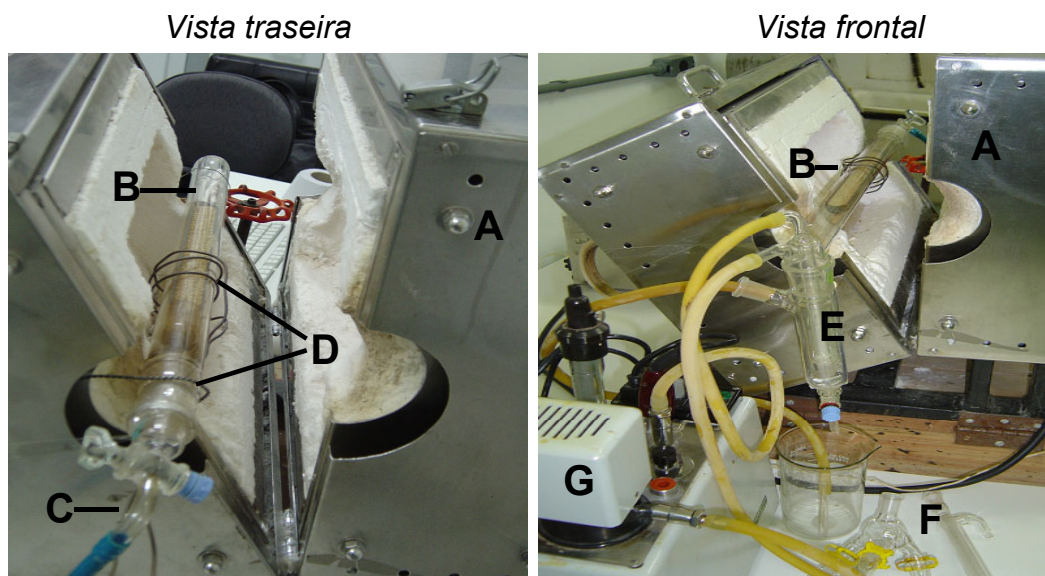


Figura 19. Vistas do sistema de pirólise lenta proposto: A. Forno; B. Reator e barqueta; C. Entrada de N_2 ; D. Tubo de aço inoxidável (pré-aquecimento); E. Coletor em batelada; F. Coletor de frações; G. Bomba circulatória de água.

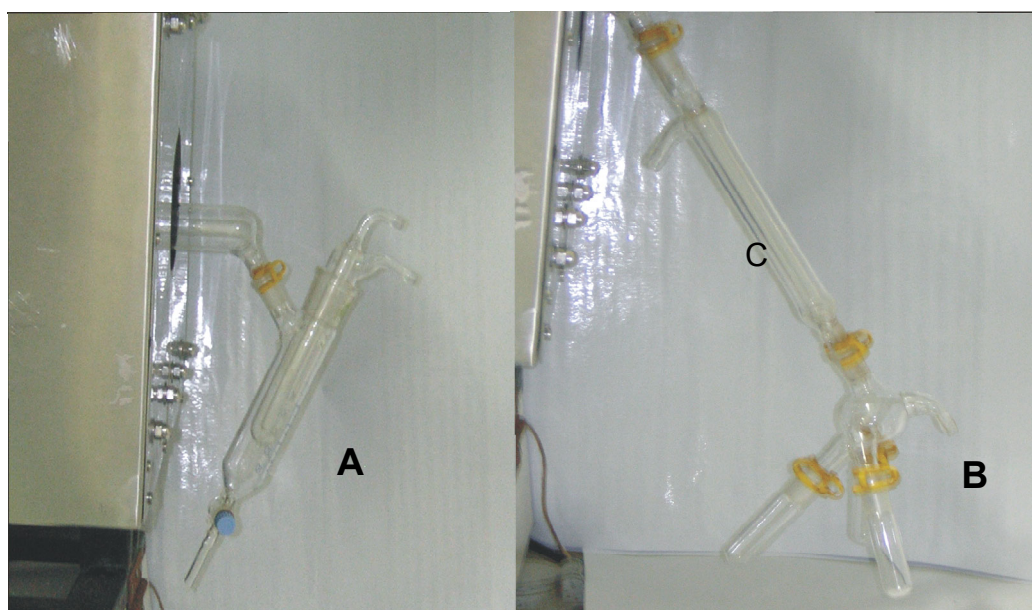


Figura 20. Sistemas de coleta: A. Coletor em batelada, B. Coletor de frações (tipo vaquinha); C. Condensador.

4.1.7. Determinação dos parâmetros e rendimentos

Conforme indicado pela literatura, os parâmetros de temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, diâmetro da partícula e configuração do reator influenciam o rendimento dos produtos pirolíticos.

No sistema proposto para pirólise lenta, variou-se a taxa de aquecimento (rp), o tempo de residência (pe) para cinco passos a temperaturas pré-estabelecidas e temperatura final e o diâmetro de partícula (**Figura 21**), mantendo-se constante a vazão de nitrogênio, configuração do reator e temperatura máxima condizente aos limites da composição do reator de vidro borossilicatado (500°C). Empregou-se o sistema de coleta do tipo “vaquinha” e sistema de condensação a 0°C nos experimentos iniciais para estabelecimento dos parâmetros de interesse.

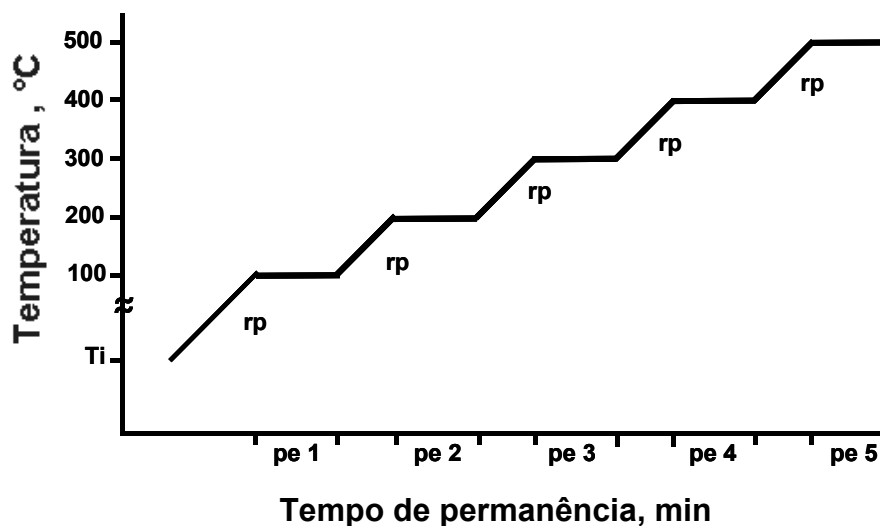


Figura 21. Programação do processo de pirólise lenta.

Inicialmente variaram-se as taxas de aquecimento (rp) entre $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em triplicatas, sem tempo de permanência estabelecido a temperaturas intermediárias e temperatura final, partindo-se diretamente da temperatura ambiente inicial (T_i) à temperatura máxima de 500°C sob vazão de nitrogênio. Obtida a taxa de aquecimento de maior rendimento para bioóleo, variou-se entre 5 e 20 minutos o tempo de residência á temperatura máxima.

Obtido o máximo rendimento de bioóleo sob variação da taxa de aquecimento, variou-se o tempo de residência (pe) entre 5 minutos a 20 minutos para temperaturas pré-estabelecidas de 100°C , 200°C , 300°C , 400°C e 500°C empregando-se o a mesma vazão de nitrogênio.

Variou-se o diâmetro das partículas da amostra, empregando-se diâmetros de 0,18 mm, 0,30 mm, 0,84 mm e 1,68 mm, sob temperatura final de 500°C e fluxo de nitrogênio de $0,3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Como comparativo, empregou-se temperatura final de 450°C , de vazão de nitrogênio de $0,3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, sob as mesmas condições de maior rendimento de bioóleo estabelecidos anteriormente.

Repetiram-se os parâmetros definitivos de taxa de aquecimento, tempo de permanência, diâmetro de partícula e temperatura final, para pirólise lenta de serragem de eucalipto utilizando-se o sistema de coleta em batelada sob vazão de nitrogênio de $0,3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, realizando-se a separação por destilação simples a temperatura máxima de 90°C .

Estabelecida a programação de maior rendimento para obtenção de bioóleo, partiu-se para a identificação dos produtos líquidos e produto sólido de acordo com o fluxograma proposto.

4.2. Caracterização dos produtos

Estabelecidos os parâmetros de maior rendimento para bioóleo, partiu-se para os testes de identificação e de caracterização da fração aquosa, bioóleo e carvão.

Submeteu-se a fase aquosa a testes de solubilidade, teor de umidade (Karl Fisher), análise elementar, identificação por CG-EM e análise entomológica.

Para a caracterização e identificação do bioóleo coletado em frações realizaram-se testes de solubilidade, teor de umidade, análise elementar, identificação por CG-EM, análise espectroscópica de infravermelho (IV), e análise de absorção no ultravioleta (Uv-Vis), ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^1H , poder calorífico e toxicidade aguda. Submeteu-se o bioóleo destilado a análise elementar, análise por IV e determinação do poder calorífico.

Caracterizou-se o carvão por análise imediata objetivando-se a determinação do teor de cinzas e teor de voláteis. Investigou-se a estrutura do mesmo por microscopia de varredura eletrônica (MEV), área superficial segundo BET (Brunauer, Emmet e Teller, análise por IV e difração por raios-X. Avaliou-se a capacidade de adsorção através de testes de índices de adsorção e adsorção de corantes e carboidratos e, por fim, determinação de poder calorífico.

4.2.1. Reagentes

Para os testes de solubilidade utilizaram-se água destilada / deionizada; etanol, éter etílico e acetona grau p.a. da Vetec além de clorofórmio e hexano grau p.a. produzidos pela Merck.

Para análise por UV-vis utilizou-se etanol anidro para obtenção de solução alcoólica de bioóleo com pH regulados com solução $1,00 \text{ Mol.L}^{-1}$

de ácido sulfúrico da Merk e solução $1,00 \text{ Mol.L}^{-1}$ de hidróxido de sódio da Merk.

Nos testes de adsorção para obtenção do índice de iodo empregaram-se os reagentes de Iodo, ácido clorídrico e tiosulfato de sódio da Merk. Para o teste de adsorção de carboidratos empregou-se fenol e ácido sulfúrico concentrado da Merk. Utilizou-se carvão ativo da Sinthy como comparativo nos testes de adsorção. Para determinação do poder calorífico empregou-se ácido benzóico da Reagen.

4.2.2. Equipamentos utilizados para caracterização dos produtos

Para análise elementar do líquido aquoso e do bioóleo utilizou-se equipamento modelo Heraeus-Vario El.

Para a obtenção do teor de umidade utilizou-se método volumétrico baseado na aquimetria em Titulador Karl Fischer Metrohm, modelo 701KF/703KF com faixa de operação 10 ppm a 100%.

Realizaram-se análises por IV sob forma de pastilhas de KBr em espectrômetro de infravermelho Nicolet-Magna 500 que abrange uma janela espectral entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , auxiliado por acessório de Reflectância Total Atenuada Horizontal (HATR).

Para as análises de absorção na região do ultravioleta do bioóleo empregaram-se espectrofotômetro MultiSpec-1501 Shimadzu. Dados referentes a difração de raios-X de pó para o carvão foram coletados em difratômetro Shimadzu Modelo XD, 7A, com tubo de cobre, nas condições operacionais de 30 KV e 30 mA com varredura de $2-72^\circ$.

Para identificação dos compostos constituintes das frações líquidas empregou-se cromatógrafo Varian Saturn 2100-T, com coluna DB (30,00 m x 0,25 mm x 0,25 μm), acoplado a detector de espectrometria de massas.

Os testes de índice de adsorção e adsorção de carboidratos empregaram espectrofotômetro Femto 432 e centrífuga Sigma 3K30. Os Testes de adsorção de corantes empregaram espectrofotômetro MultiSpec-1501 Shimadzu. A determinação da área superficial por BET empregou aparelho volumétrico (de vidro), com Bomba de Vácuo Turbomolecular Edward.

Para análise por MEV utilizou-se microscópio eletrônico Thermo Noran Jeol JSM-6360 empregando-se metalização das amostras com ouro durante 30 segundos. Para obtenção do poder calorífico empregaram-se calorímetro VEB Vereinigte e bomba Parr.

4.2.3. Análises espectroscópicas

Realizou-se análise de espectroscopia por infravermelho de amostras de bioóleo coletado em frações, bioóleo destilado e carvão. Submeteu-se o bioóleo coletado em frações a análise por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^1H e por Uv-vis empregando-se soluções alcoólicas (etanol anidro) do bioóleo em concentrações de 10 mg.L^{-1} , 12 mg.L^{-1} , 15 mg.L^{-1} , 20 mg.L^{-1} , 25 mg.L^{-1} e 50 mg.L^{-1} sob pH 5, 7 e 9 regulados com H_2SO_4 1 mol.L^{-1} e solução de NaOH 1 mol.L^{-1} . Por último, submeteu-se o carvão a análise por difração por raios-X pelo método do pó para averiguação da cristalinidade das amostras.

4.2.4. Cromatografia gasosa capilar com detector de espectrometria de massa (CG-EM).

A análise cromatográfica gasosa foi realizada sob amostras de fração aquosa e bioóleo. As condições cromatográficas utilizadas estão resumidas na **Tabela 7**.

Tabela 7. Condições da análise por CG-EM para o as frações líquidas obtidas.

Parâmetros	Condições
Programa temperatura	80°C - 5°C.min - 280°C
Modo de injeção	splitless
Pressão na coluna	-
Coluna	DB, (30,00 m x 0,25 mm id x 0,25 µm)
Equipamento	Varian Saturn 2100-T
Modo de ionização	Impacto eletrônico a 70 eV
Gás carreador	He
Vazão	1 mL.min ⁻¹

4.2.5. Área superficial segundo BET (Brunauer, Emmet e Teller)

Submeteu-se amostra de carvão a análise da área superficial (BET) por adsorção de N₂ calculando-se a medida pela variação de volume sob pressão⁵⁴.

4.2.6. Testes de adsorção

Utilizados para comparativo do poder de adsorção do resíduo carbonoso obtido da pirólise de serragem de eucalipto (sem tratamento posterior) e carvão ativo industrial.

⁵⁰ SOARES, A.G.; Tese 114f. (Doutorado em Engenharia Química), UNICAMP, Campinas, SP, 2002

⁵⁴ TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B. ; GOMES, A..S. **Quimica Nova**, v.24, n.6, p.808-818, 2001.

4.2.6.1. Índices de adsorção

a. Índice de adsorção de iodo

Empregou-se o método de *índice de iodo*⁵⁰ como comparativo a do grau de microporosidade entre carvões adsorventes. Para este procedimento, adicionaram-se 100 mL de solução de iodo 0,1 mol.L⁻¹ ao erlenmayer de 250 mL contendo a amostra de carvão macerado e seco em estufa a 150°C por duas horas. Adicionaram-se 10 mL de HCl 5% e agitou-se por 30 segundos. Titularam-se 50 mL do filtrado em erlenmayer de 250 ml, com tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₄) 0,1 mol.L⁻¹ em bureta de 25 mL, usando-se como indicador 2 mL de solução de amido. Para determinação do índice de iodo emprega-se os seguintes cálculos e equação sendo N1 =Normalidade da solução de iodo (0,1 x fator de padronização); N2 =Normalidade da solução de tiosulfato de sódio (0,1 x fator de padronização); I= Volume da solução de iodo (mL); H = Volume da solução de HCl 5% (mL); F= Volume de filtrado (mL); DF= Fator de diluição; M= Massa de carvão (g).

Cálculos iniciais :

$$A = (N1). (12693,00)$$

$$B = (N2). (126,93)$$

$$DF = (I+H) / F$$

$$X/M = \frac{[A-(DF). (B). (V_T)]}{M} \quad (\text{eq .1})$$

Cálculo da normalidade do filtrado (C_{Fil})

$$C_{Fil} = (N2 \times V_T)F \quad (\text{eq .2})$$

Fez-se a correção de acordo com a tabela fornecida pela farmacopéia brasileira⁵¹ onde a partir do valor de C_{Fil} obtem-se o valor da constante D deste que $0,0080 < C_{Fil} < 0,00334$ (caso os valores obtidos não pertençam a este intervalo, os testes devem ser repetidos com massas diferentes da amostra).

Número de iodo (NI)

$$NI = X / M \cdot D \quad (\text{eq .3})$$

b. Índice de azul de metileno

Determinou-se o índice de azul de metileno⁵² como comparativo do grau de mesoporosidade entre carvões adsorventes dado o volume maior da molécula de azul de metileno em relação a partículas menores.

Adicionaram-se 25,00 mL de solução de azul de metileno 25 mg.L sob 0,50 g de carvão de serragem e carvão ativo, previamente secos a 100°C durante cinco horas, deixando-se a mistura em banho-maria a 70°C durante 15 min. Centrifugou-se a mistura em 10.000 rpm durante 15 minutos. Observou-se a redução dos picos em 664 nm em comparação ao a solução de azul de metileno (Abs = 0,332111).

c. Índice de fenazona

O *índice de fenazona*⁵¹ sugere o grau de macroporosidade entre carvões adsorventes. Em matraz de rolha esmirilhada adicionaram-se 50 mL de solução de fenazona 0,4 % em 0,30 g de carvão triturado previamente seco a 100°C por cinco horas. Filtrou-se, desprezando-se os primeiros 15 mL do filtrado e recolhendo-se os 25 mL seguintes em

⁵¹ Farmacopéia Brasileira, 3a ed., p.895, 1976.

matraz com rolha esmirilhada. Adicionaram-se 2,00 g de acetato de sódio, 30 mL de iodo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ mantendo-se sob agitação durante 20 minutos. Adicionaram-se 10 mL de clorofórmio. Titulou-se o excesso de iodo com tiosulfato de sódio $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Realizou-se paralelamente ensaio branco. A diferença de mL de iodo consumidos nas duas titulações representa a quantidade de iodo correspondentes à fenazona adsorvida pelo carvão. Cada mL de iodo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ equivale a 9,41 mg de fenazona.

4.2.6.2. Adsorção de corantes

a. Adsorção de corantes têxteis

Testou-se a capacidade de adsorção do carvão de serragem de eucalipto e carvão ativo industrial sobre corantes têxteis ácido real 1 e amarelo erionyl 36. Adicionaram-se 50,00 mL de solução de ácido real, 40 mg.L^{-1} , sobre 0,50 g das amostras de carvão, repetindo-se o mesmo procedimento com a solução de amarelo erionyl 36 de 100 mg.L^{-1} sob novas amostras mantendo-se as respectivas misturas sob banho-maria durante 15 minutos, filtrando-se as soluções após este período. Procedeu-se com análise em ultravioleta mensurando-se a área diferencial obtida para as soluções corante sem tratamento e as soluções corantes tratadas com os carvões de interesse.

b. Adsorção de corante de azul de metileno

Empregou-se o mesmo procedimento adotado para adsorção de corantes têxteis utilizando-se solução de 10 mg.L^{-1} ⁵².

⁵² BARTON, S.S. *Carbon*, v.25, p.343-350, 1987.

4.2.6.3. Adsorção da solução de carboidratos

Comparou-se a adsorção de solução de carboidratos entre amostras de carvão de pirólise lenta de serragem e carvão ativo empregado em indústria de refrigerantes. Adicionaram-se 50,00 mL de solução de carboidratos 50 % sobre 0,50 g de carvão mantendo-se sob banho-maria durante 15 minutos. Centrifugando-se (10.000 rpm) e filtrando-se as misturas após este período. Diluíram-se as soluções filtradas em 250 mg.L⁻¹. Adicionaram-se 0,60 mL de solução de fenol 0,5% e 3,00 mL de ácido sulfúrico concentrado a 0,60 mL das soluções diluídas a 250 mg.L⁻¹. Procedeu-se com análise em ultravioleta em comprimento de onda de 490 nm mensurando-se o teor de carboidratos pela fórmula $TC=1,125 \times D \times As/Ap$ onde $D=10$; As =absorbância da amostra e Ap = absorbância do padrão⁵³.

4.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Analisaram-se amostras de carvão obtidas sob pirólise nas respectivas temperaturas 200°C, 400°C e 500°C, por microscopia eletrônica por varredura (MEV), em ampliações de 1.000 x e 3.500 x, objetivando-se a observação das modificações na superfície da biomassa decorrentes do aquecimento constante. As amostras foram submetidas a deposição de ouro por 10 minutos.

⁵³ ESSIG, M.G.; LOWRY, T.; RICHARDS, G.N.; SCHENCK, E.M.; BRIDGWATER, A.V.; KUESTER, J.L. *Elsevier Applied Science*, p. 841-854,1988.

4.2.8. Poder calorífico

Determinou-se o *poder calorífico superior*²¹ da serragem de eucalipto, bioóleo coletado em fração, bioóleo destilado e carvão. Para calibração da bomba calorimétrica, pesaram-se aproximadamente 80,00 mm de um fio de Cu e 0,50 g de ácido benzóico cujo poder calorífico é 6.315 kcal.kg⁻¹. Forma-se uma pastilha deste mesmo ácido, com o auxílio de uma forma e uma prensa, sendo a pastilha suportada pelo fio de cobre. Repesou-se o fio com a pastilha obtendo-se sua massa exata. Colocou-se a pastilha na bomba calorimétrica parr, ligando as extremidades do fio nos eletrodos do aparelho. Fechou-se a bomba e conectou-se a ela o cilindro de oxigênio. Com o respiro da bomba aberto deixa-se passar O₂ por alguns segundos (a fim de substituir o ar atmosférico anterior por O₂), fechou-se o respiro e colocou-se mais oxigênio, (20 atm de pressão). Colocou-se a bomba dentro do calorímetro, tomando-se o cuidado de cobri-la de água até a superfície. Conferiu-se a presença de corrente elétrica. Sob agitação interna da água do calorímetro, esperou-se atingir o equilíbrio térmico das camadas. Assim esperado, fechou-se a corrente elétrica, dando início o processo de combustão. Verificou-se a temperatura a cada 30 segundos até a obtenção de 5 leituras iguais de temperatura, indicando o final da combustão⁸⁶. Repetiu-se o procedimento anterior para determinar o calor de combustão das amostras. Por se tratar de um procedimento complexo, pesou-se ácido benzóico e as amostras em questão efetuando-se a mistura durante a maceração. Desta forma, obteve-se o calor de combustão da mistura - ácido benzóico e serragem; ácido benzóico e bioóleo; ácido benzóico e carvão - por diferença entre o calor de combustão obtido para as pastilhas de ácido benzóico puro e as pastilhas das misturas entre ácido benzóico e as amostras.

²¹ ZANZI, R.V. Ph.D. thesis, **Royal Institute of technology (KTS)**, Stockholm, Sweden, 2001.

⁸⁶ ATKINS, P.W.; Physical Chemistry; Oxford University Press, Oxford, 1994.

Encontrou-se o poder calorífico do calorímetro através da fórmula: $q = C \times \Delta t$ (eq.4) onde: q indica poder calorífico do ácido benzóico, C corresponde ao poder calorífico do calorímetro, Δt significa variação da temperatura durante a combustão. A partir do resultado anterior encontrou-se o poder calorífico da amostra utilizando a mesma fórmula.

4.2.9.Toxicidade aguda

Preparam-se soluções aquosas de bioóleo de serragem (BS) a partir do BS concentrado (obtido na pirólise por coleta em frações), por diluição em Tween a 5% de concentração e tamponadas com tampão fosfato de potássio (TFK) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, mantendo-se o pH em 7,3. A solução veículo consistia de tween 80 5% e TFK $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 7,3.

Utilizaram-se camundongos albinos (Swiss) adultos, machos, pesando entre 30 e 40 g, provenientes do biotério central da Universidade Federal de Santa Maria. Mantiveram-se os animais em uma sala com temperatura controlada ($22\text{-}25^{\circ}\text{C}$) com iluminação natural e alimentação (Guabi-RS) e água *ad libitum*. Para determinação da DL_{50} , os camundongos foram injetados pela via intraperitoneal com 1 dose (10 ml.kg^{-1}) de veículo ou BS nas concentrações 0,070; 0,073; 0,182; 0,365; 0,639 e 0,831g de bioóleo anidro/kg de peso corporais e observados após 24 horas. Computaram-se os animais mortos e os sobreviventes receberam uma segunda dose (10 ml.kg^{-1}) da mesma solução injetada anteriormente e sendo novamente observados após 24h. Calcularam-se a DL_{50} e o intervalo de confiança para uma e duas doses de BS de acordo com o método de **Litchfield & Wilcoxon**⁵⁶.

⁵⁶ LITCHFIELD, Jr. J.T. & WILCOXON, F. A. **J. Pharmacol. Exp. Therap.**, v.96, p.99-113,1949.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5. Apresentação e discussão de resultados

Este capítulo encontra-se subdividido em duas partes principais: O desenvolvimento do processo que implica na determinação dos procedimentos de seleção (peneiramento e secagem) e determinação dos parâmetros de influência sob o rendimento dos produtos. A segunda parte compreende a caracterização da biomassa, dos produtos líquidos (fração aquosa e bioóleo) e dos produtos sólidos (carvão).

5.1. Processo

5.1.1. Separação de partículas

Obteve-se na separação de serragem de eucalipto utilizada para o processo de pirólise lenta, em média, 9,8 % de partículas de diâmetro de 1,225 mm (>0,85 mm e <1,6 mm), 45,56 % de partículas de 0,575 mm (>0,30 mm e <0,85 mm), 35,14 % de partículas de 0,24 mm (>0,18 mm e < 0,30 mm) e 9,5 % de partículas de diâmetro inferior a 0,18 mm (**Tabela 8**).

Tabela 8. Percentual das frações por tamanho de partículas de serragem de eucalipto.

Diâmetro (mm)	Massa inicial (g)	Massa final (g)			Média	%
		1	2	3		
1,225	30	4,84	2,53	1,43	2,94	9,8
0,575	30	12,34	14,12	14,56	13,67	45,56
0,24	30	10,25	10,14	11,24	10,54	35,14
< 0,18	30	2,57	3,21	2,77	2,85	9,5

5.1.2. Secagem

No processo proposto, a secagem da biomassa realizada a 100°C durante 2 horas reduz, em média, a umidade em 8,25 % para partículas de diâmetro inferior a 0,18 mm, 9,02 % para partículas de 0,24 mm de diâmetro, 12,10% para partículas de 0,575 mm e 1,225 mm de diâmetro.

5.1.3. Determinação de parâmetros para pirólise lenta de serragem de eucalipto

Investigaram-se os parâmetros de influência sob a pirólise lenta de serragem de eucalipto para o sistema proposto.

Inicialmente, analisaram-se os intervalos de temperatura para obtenção das frações líquidas. Utilizou-se partícula de 0,24 mm em programação de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ como taxa de aquecimento, partindo-se da temperatura ambiente até a temperatura máxima de 500°C sob vazão constante de $0,3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio justamente para o estabelecimento inicial dos intervalos de temperatura de saída das frações. Estabeleceu-se em 5 minutos o tempo de permanência para as temperaturas de 100°C , 200°C , 300°C , 400°C e 500°C . Recolheram-se as frações líquidas por condensação a 0°C com auxílio de coletor em frações. Os rendimentos foram calculados mediante diferença de massa entre a vidraria empregada antes e após o processo.

Verificou-se a saída da fração aquosa de coloração amarela clara no intervalo compreendido entre 100°C a 340°C e da fração oleosa, de cor castanha, no intervalo de temperatura compreendido entre 340°C e 500°C . Obtiveram-se rendimentos médios de 15% para fração aquosa, 43,5% para carvão, 24% de bioóleo e 17,5% para gases (obtidos por diferença).

Determinado inicialmente os intervalos de temperatura de obtenção das frações líquidas, partiu-se para investigação dos parâmetros de taxa de aquecimento, tempo de permanência, tamanho de partícula e temperatura final. Por fim testou-se outra forma de coleta de líquidos com posterior separação por destilação a vácuo.

5.1.3.1. Taxa de aquecimento

Variou-se o parâmetro taxa de aquecimento em triplicatas, empregando-se programações com taxas de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sem tempo de permanência estabelecida para temperaturas intermediárias e final, utilizando-se partículas de 0,24 mm de diâmetro sob vazão constante de $0,3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 , partindo-se diretamente da temperatura ambiente (T_i) até a temperatura máxima de 500°C . Os rendimentos médios estão representados na **Tabela 9**, **Figura 22** e **Tabela A.1** em anexo.

Tabela 9. Rendimento e teor de umidade para os produtos obtidos sob variação da taxa de aquecimento.

Taxa ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Carvão (%)	Bioóleo (%)	F.Aquosa (%)	Gases (%)	Teor de água no bioóleo (%)
5	46,36	26,8	13,28	13,56	19,74
10	46,40	26,52	13,24	13,84	22,24
20	44,50	29,00	13,00	13,50	24,67
30	44,10	27,28	13,30	15,32	33,76
40	42,70	29,50	12,00	15,80	34
50	42,00	30,00	11,70	16,30	35,76

Verificou-se diminuição do rendimento de carvão e aumento do rendimento de gases com o aumento da taxa de aquecimento conforme mencionado na literatura por **Williams et al.**²⁸ e **Sensoz**³⁰ (item 3.7.1). Os rendimentos para carvão a taxa de $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ são inferiores em relação ao rendimento obtido a $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pois o rápido aquecimento leva a rápida despolimerização do material sólido a voláteis primários

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

³⁰ SENSÖZ, S. **Bioresource Technology**, v. 89, p.307–311, 2003.

enquanto, em um aquecimento mais lento, a desidratação da anidrocélulose é limitada e muito lenta.

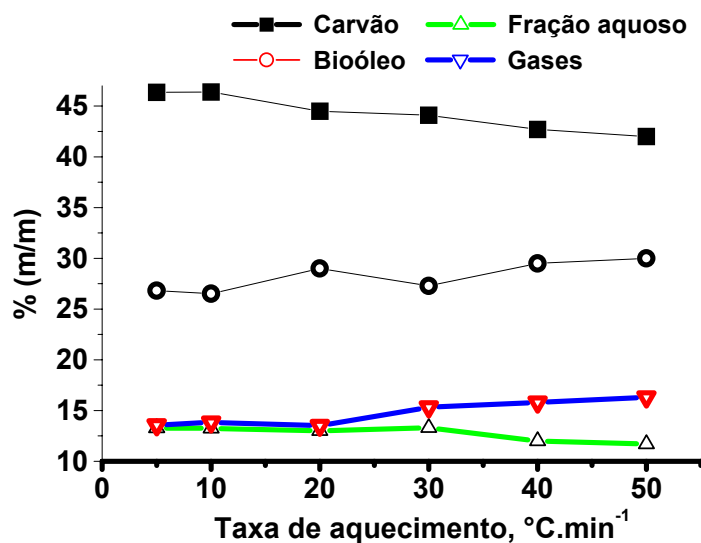


Figura 22. Rendimento para os produtos de pirólise lenta de serragem de eucalipto sob variação de taxa de aquecimento.

Observou-se o aumento significativo do teor de água com o aumento das taxas de aquecimento fato este relacionado, provavelmente, ao diminuto tempo de permanência da biomassa sob determinada temperatura intermediária para recolhimento junto à fração aquosa. Empregando-se taxas de aquecimento de 40°C.min⁻¹ e 50°C.min⁻¹, as frações aquosas foram recolhidas no intervalo de 210°C a 400°C e a fração oleosa no intervalo de 420°C a 500°C.

O rendimento para a fração aquosa e o bioóleo manteve-se praticamente inalterado, com relativa diminuição da fração aquosa empregando-se taxas de aquecimento de 40°C.min⁻¹ a 50°C.min⁻¹.

Obteve-se maior rendimento de bioóleo, descontando-se o teor de água, sob taxa de 20°C.min⁻¹. Variaram-se entre 5 e 20 minutos o tempo de permanência à temperatura máxima não se verificando mudanças significativas para rendimento dos produtos pirolíticos.

5.1.3.2. Tempo de permanência

Obtida a taxa de aquecimento ideal, isto é, a taxa em que se obteve maior rendimento para bioóleo e menor teor de umidade, ($20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), variou-se o parâmetro tempo de permanência em temperaturas intermediárias de 100°C , 200°C , 300°C , 400°C e temperatura final empregando-se tempos de 5, 10, 15 e 20 minutos sob taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}$, partículas de diâmetro médio de 0,24 mm, temperatura máxima de 500°C e vazão de nitrogênio de $0,3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Os rendimentos são representados na **Tabela 10**, **Figura 23** e **Tabela A.2** em anexo.

Tabela 10. Rendimento e teor de umidade para os produtos obtidos sob variação do tempo de permanência sob taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pe (min)	Carvão (%)	Bioóleo (%)	F.Aquosa (%)	Gases (%)	Teor de água no bioóleo (%)
0	44,5	29	13	13,5	24,67
5	42	28	14	16	19,44
10	41,24	24,8	13,74	20,22	17,5
15	39,84	23,48	15,16	21,52	17,6
20	37,6	22	14,2	26,2	15,4

Verificou-se queda acentuada do rendimento de carvão e aumento significativo do rendimento dos gases diante do aumento do tempo de permanência, explicado pelo longo tempo de permanência ao qual submeteu-se a biomassa, ocasionando uma maior volatilização do carvão formado como sugerido por **Bridgwater et al.**¹⁷

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

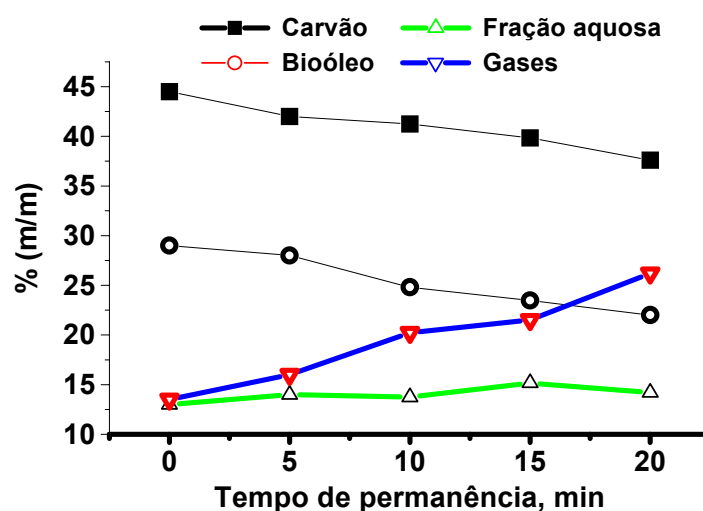


Figura 23. Rendimento para os produtos de pirólise lenta de serragem de eucalipto sob variação de tempo de permanência.

O rendimento de bioóleo diminui com o aumento do tempo de permanência provavelmente pelo longo tempo de exposição ocasionando a ocorrência de reações secundárias que resultam em maior volatilização e conseqüente aumento do rendimento de gases.

Observou-se a diminuição no teor de água no bioóleo com o aumento do tempo de permanência ocorrido, provavelmente, pelo maior tempo de exposição da biomassa a transferência de calor em temperaturas intermediárias proporcionado a eliminação de H₂O em forma de vapor e posterior condensação na fração aquosa.

Estabeleceu-se como tempo de permanência ideal o tempo de 5 min, em que se obteve maior rendimento para bioóleo e menor teor de umidade 19,44%.

5.1.3.3. Tamanho de partículas

Variou-se o tamanho das partículas empregando-se diâmetros médios de 1,225 mm, 0,575 mm, 0,24 mm e inferior a 0,18 mm sob $r_p=20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $p_e=5$ min e $V=0,3$ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Os resultados (**Figura 24 e Tabela A.3** em anexo) demonstram que uma partícula de menor diâmetro favorece a transferência de calor resultando em maior rendimento para bioóleo. Entretanto, uma partícula diminuta equivale à pequena massa de matéria-prima, resultando por sua vez em menor rendimento para os produtos líquidos, como observado nos dados obtidos. Obteve-se maior rendimento para bioóleo utilizando-se partículas de diâmetro médio de 0,24 mm. Partículas inferiores a de 0,18 mm favorecem a rápida volatilização da matéria verificando-se menor rendimento de carvão (41%) e o maior rendimento para gases (21%) em relação a partículas de diâmetro médio de 0,24 mm.

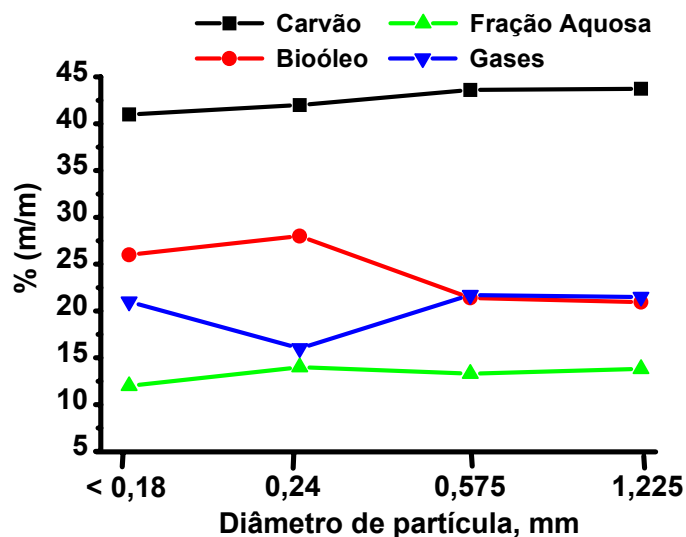


Figura 24. Rendimento para os produtos de pirólise lenta de serragem de eucalipto sob variação do diâmetro de partícula.

5.1.3.4. Temperatura final

Como comparativo, repetiu-se a programação de maior rendimento para bioóleo, isto é taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, tempo de retenção de 5 minutos sob fluxo de nitrogênio de $0,3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ modificando-se a temperatura final para 450°C obtendo-se os rendimentos demonstrados na **Figura 25**. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se a influência da temperatura final sob os valores de rendimento de gases e carvão. Como observado, sugestiona-se que em temperaturas superiores a 450°C ocorrem reações secundárias sobre o carvão formado até esta temperatura, ocasionando volatilização do carvão e aumento dos gases conforme descrito por **Lohmann**⁴⁰. Não se observa, pela análise de rendimento verificada entre 450°C e 500°C , influência da temperatura final superior a 450°C sobre o rendimento de bioóleo. Constata-se desta forma a não necessidade do emprego de temperaturas superiores ($> 450^{\circ}\text{C}$) para obtenção de rendimento máximo na produção de carvão e bioóleo para o processo proposto, tornando-o mais rápido e econômico.

Obteve-se maior rendimento para bioóleo de serragem de eucalipto, levando-se em consideração o menor teor de umidade, de 28% obtido sob taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 5 minutos de tempo de permanência em temperaturas intermediárias a 100°C , 200°C , 300°C e 400°C e temperatura final máxima de 500°C sob fluxo de nitrogênio de $0,3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (**Figura 26**). Como observado nas **Tabelas 9** e **11**, o teor de água no bioóleo coletado em frações demonstra tendência de crescimento com o aumento da taxa de aquecimento. Este fato não é relatado na literatura. Acredita-se estar relacionado com as dificuldades de separação das frações durante o aquecimento direto, isto é, sem o emprego de tempo de permanência, tendo-se em vista que os valores tendem a diminuir com o aumento do tempo de permanência.

⁴⁰ 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.

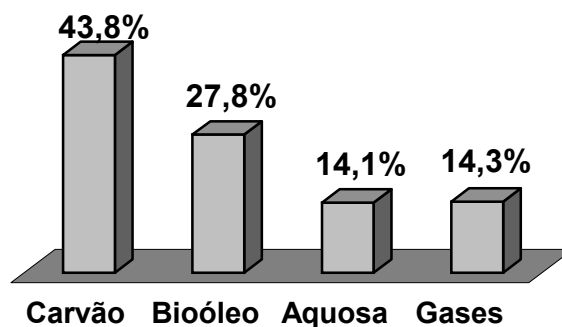


Figura 25. Máximo rendimento para os produtos de pirólise lenta de serragem de eucalipto a 450°C.

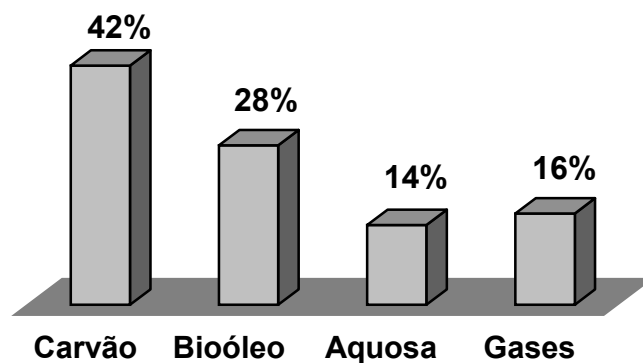


Figura 26. Máximo rendimento de bioóleo de pirólise lenta de serragem de eucalipto sob variação sob taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, tempo de retenção de 5 min, temperatura final de 500°C sob fluxo de 0,3 L.min⁻¹ de N₂.

Em comparação com a literatura, os valores encontrados são próximos aos indicados nos experimentos de *Pimenta et al.*⁴⁸ realizados com madeira de *Eucalypto grandis* pirolisada em laboratório com reator de metal sob taxa de aquecimento de 0,9°C.min⁻¹ a temperatura máxima de 450°C durante 8h (**Tabela 11**).

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

Tabela 11. Comparativo entre o rendimento obtido para o bioóleo de serragem de eucalipto e o informado pela literatura.

Frações (%)	Bioóleo	
	Pimenta et al. ⁴⁸	Experimento A
Carvão	38,5	42
Bioóleo	-	28
Fração Aquosa	-	14
Gases	16	16
Líquidos totais	45,5	42
Teor de água no bioóleo	-	19,44
Teor de água na fração aquosa	-	87,9

Repetiram-se os parâmetros definidos para maior rendimento de bioóleo (em coleta de frações) para pirólise lenta de serragem de eucalipto utilizando-se o sistema de coleta em batelada do tipo “dedo frio”, obtendo-se desta maneira o que se convencionou chamar de “líquidos totais” (**Tabela 12**) correspondendo à mistura da fração aquosa e bioóleo realizando-se a separação por destilação a vácuo a temperatura máxima de 90°C.

Tabela 12. Rendimento e teor de umidade para os produtos obtidos por batelada e separados por destilação a vácuo.

Frações (%)	Bioóleo	
	Batelada	Destilado
Carvão	42	42
Bioóleo	-	23,58
Fração Aquosa	-	18,52
Gases	16	16
Líquidos totais	42	42
Teor de água nos líquidos totais	42,8	-
Teor de água no bioóleo	-	4,54

Os rendimentos obtidos estão representados nas **Figuras 27 e 28**.

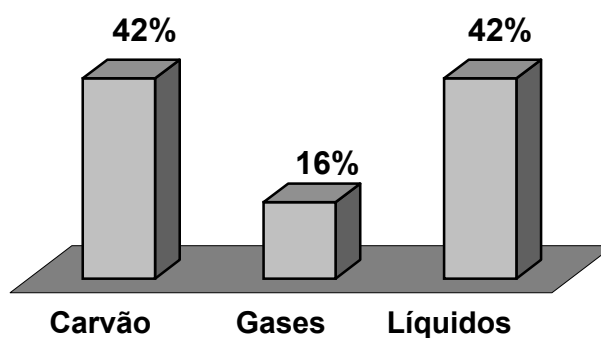


Figura 27. Rendimento para os produtos de pirólise lenta de serragem de eucalipto coletados em batelada sob variação sob r_p de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, p_e de 5 min , temperatura final de 500°C sob vazão de $0,3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 .

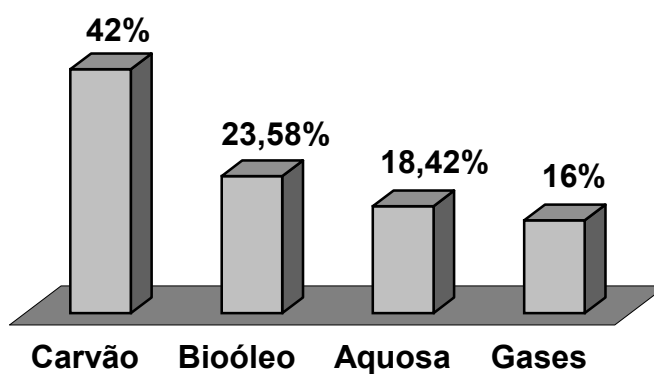


Figura 28. Rendimento para os produtos de pirólise lenta coletada em batelada após destilação a vácuo.

5.2. Caracterização dos produtos

Caracterizou-se a biomassa de serragem de eucalipto, fração aquosa, bioóleo separado por coletor de frações (representado por bioóleo A), bioóleo recolhido por batelada (bioóleo B), bioóleo destilado e carvões obtidos sob pirólise de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de taxa de aquecimento, 5 minutos de tempo de permanência a temperaturas intermediárias e final, 500°C de temperatura máxima sob vazão de $0,3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 .

5.2.1. Caracterização bioóleo

5.2.1.1. Solubilidade e densidade das frações líquidas

Testou-se a solubilidade das frações líquidas obtidas da pirólise lenta da serragem de eucalipto em solventes polares e apolares como demonstrado na **Tabela 13**. Verifica-se a solubilidade da fração aquosa em solventes polares como etanol e água e a insolubilidade da mesma em hexano e clorofórmio. O bioóleo é solúvel somente em acetona, metanol e etanol (comercial e anidro).

Tabela 13. Solubilidade das frações líquidas em diversos solventes.

Solventes	Fórmula	Frações líquidas	
		Aquosa	Bioóleo A
água	H_2O	s	i
metanol	CH_3OH	s	s
etanol (comercial)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	s	s
etanol (anidro)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	s	s
clorofórmio	CHCl_3	i	i
hexano	C_6H_{14}	i	i
acetona	CH_3COCH_3	s	s
éter etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	s	i

s= solúvel i = insolúvel

O bioóleo obtido apresenta uma densidade de $1,162 \text{ g.mL}^{-1}$ e a fração aquosa uma densidade menor, aproximadamente $1,032 \text{ g.mL}^{-1}$ valores estes condizentes aos encontrados na literatura⁴⁹.

5.2.1.2. Análise elementar

A análise elementar comprova as características de substância altamente oxigenada demonstradas na literatura para o bioóleo. Segundo **Bridgwater et al.**¹⁷ e **Czerniket et al.**⁴⁹, o bioóleo derivado da pirólise apresenta altos teores de oxigênio por serem derivados diretamente da estrutura lignino-celulósica altamente oxigenada da biomassa. Teores elevados de oxigênio dificultam a utilização direta do bioóleo como combustível principalmente por corresponderem às substâncias instáveis, sujeitas a reações oxidativas, e por conseqüência demonstrarem dificuldades de armazenamento e obtenção de substâncias secundárias por destilação, além de indicarem compostos de baixo poder calorífico.

Para as amostras de bioóleo de serragem de eucalipto, verifica-se um alto teor de oxigênio, sobretudo para a fração aquosa, constituída basicamente por água e pelo bioóleo batelada que também apresenta alto teor de umidade (**Tabela 14**). O bioóleo **A**, separado por coletor de frações, demonstra menor quantidade de oxigênio em relação aos demais exceto em relação ao bioóleo destilado, este último com 24,78% de oxigênio valor considerado alto para utilização como combustível. No entanto, destacam-se baixos valores para enxofre, fator este que justifica a utilização de bioóleo derivado de biomassa para obtenção de energia por significarem menor emissão de SO_2 à atmosfera. Os valores elementares obtidos para o bioóleo de serragem de eucalipto no sistema

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

⁴⁹ CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. **Energy & Fuels**, V.18, p. 590-598, 2004.

proposto demonstram teores de carbono e nitrogênio inferiores aos teores no bioóleo relatados por **Amen-chen**⁴⁷.

Tabela 14. Análise elementar das frações líquidas da pirólise de serragem de eucalipto.

Elementos (%)	Aquosa	Bioóleo A	Bioóleo B	Bioóleo Destilado
N	-	0,098	0,205	0,232
C	6,859	47,77	40,17	56,6
S	-	0,091	0,335	0,357
H	11,41	7,703	9,955	8,033
O	81,731	44,338	49,335	34,778

Observam-se teores superiores de oxigênio e hidrogênio não somente pelo bioóleo separado por coletor de frações como também pelo bioóleo separado por destilação. Os valores obtidos para o bioóleo destilado do sistema de pirólise proposto são semelhantes aos valores demonstrados por **Sholze & Meier**⁵⁷ ao analisarem o bioóleo livre de água derivado de madeira de eucalipto fornecido pela empresa espanhola *Union Fenosa* empregadora de um sistema de pirólise rápida ablativo (**Tabela 15**).

Tabela 15. Comparativo entre os valores da análise elementar.

Elemento (%)	Bioóleo A	Bioóleo destilado	Bioóleo Amen-Chen	Bioóleo Union Fenosa
C	47,77	56,6	65,64	54,44
H	7,703	8,033	6,38	6,10
O	44,338	34,778	27,35	39,07
N	0,098	0,232	0,63	0,39
Teor de água	15,02	4,58	16,76	-

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

⁵⁷ SCHOLZE, B.; MEIER, D. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.60, p.41-54, 2001.