A análise da partícula de serragem *in natura* demonstra uma superfície disforme, com a presença de fibras externas distribuídas irregularmente ao longo da partícula (**Figura 39.A**). Estas fibras ou paredes externas, por apresentarem uma estrutura parcialmente rompida, são as primeiras a serem degradadas sob ação da temperatura.

À 200°C, passa-se a observar uma superfície mais regular, livre de fibras externas, evidenciando-se distribuição longitudinal das fibras internas. Verifica-se o surgimento de vesículas (ranhuras superficiais) formadas pela volatilização (**Figura 39.B**).

À 300 °C (**Figura 39.C**) observa-se a degradação das fibras longitudinais internas á partículas com formação de uma superfície lisa com maior distribuição de vesículas superficiais. Constate-se a degradação primária das estruturas mais simples, neste caso as paredes ou fibras internas menos espessas caracterizando o início da carbonização (formação de carvão).

Sob aumento de temperatura a 400°C verifica-se a formação de uma superfície irregular, de aparência rugosa, com uma maior quantidade de vesículas e formação de poros em decorrência da maior volatilização e da própria fusão entre vesículas (**Figura 39.D**).

Em 500°C caracteriza-se a ocorrência de uma superfiície porosa formada pela intensa eliminação de voláteis e gases. Sob temperaturas elevadas os poros fundem-se formando poros de diâmetro maior (meso e macro poros). Segundo *Sharma et al.* ⁶¹, esta formação de poros relaciona-se com a ocorrência de reações secundárias (volatilização) sob a estrutura de carvão submetida a elevados tempos de retenção e temperaturas maiores (**Figuras 39.E e 39.F**).

_

⁶¹ SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B., BALIGA, V. L.; LIN, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Fuel, v.69, 2001.

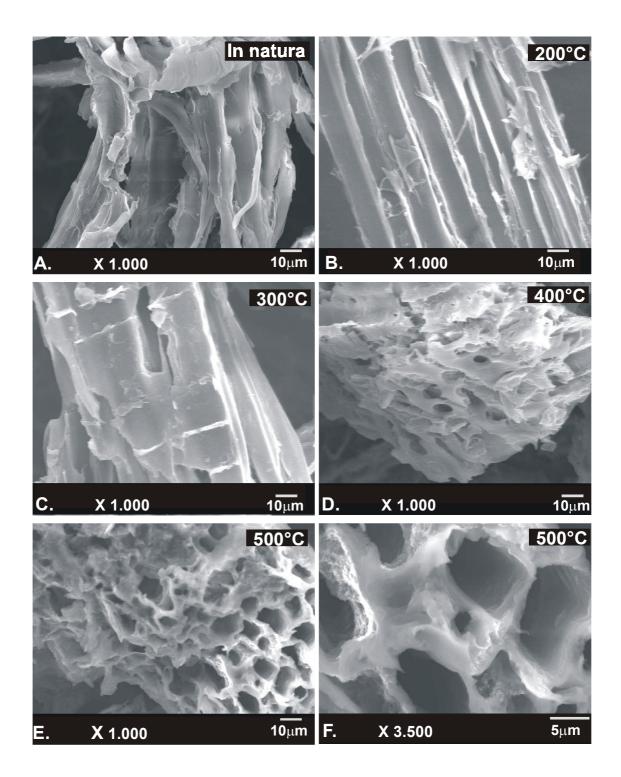


Figura 39. Microscopia eletrônica por varredura de partículas de carvão obtido da pirólise lenta da serragem de eucalipto.

5.2.2.3. Área superficial segundo BET (Brunaer, Emmet e Teller)

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás *n* adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume *Va* em condição padrão de temperatura e pressão (0°C e 760 torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa *P/P0*, ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais observados na **Figura 40**.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido de baixa porosidade de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns ⁷⁰.

-

⁷⁰ TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A..S. **Quimica Nova**, v.24, n.6, p.808-818, 2001.

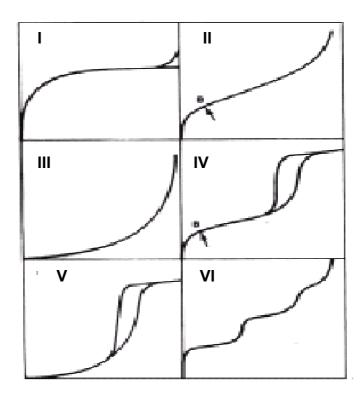


Figura 40. Isotermas (n versus P/P0) do tipo I ao tipo VI (Adaptada de *Teixeira et al.* ⁷⁰).

O carvão de serragem de eucalipto produzido pelo sistema pirolítico proposto apresenta área superficial específica de 30,4 m².g⁻¹, valor este muito abaixo dos valores médios encontrados para carvão ativo comercial de madeira de 1300 m².g⁻¹.

A curva histerese obtida para o carvão (**Figura 41**) é semelhante à isoterma VI correspondente a um sólido de baixa porosidade. A **Figura 42** da distribuição do tamanho de poros indica a predominância de mesoporos com área total de 33,5 m².g⁻¹.

-

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

Figura 41. Gráfico de histerese para carvão de serragem de eucalipto obtido da pirólise lenta.

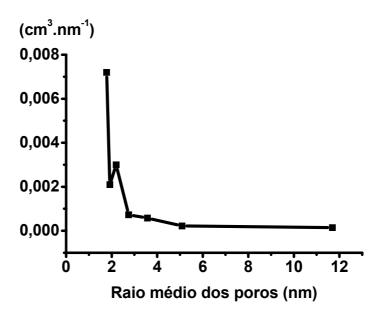


Figura 42. Distribuição do tamanho de poros do carvão de pirólise lenta serragem de eucalipto de partículas de diâmetro médio de 0,24 mm.

5.2.2.4. Espectroscopia molecular

A.Espectrometria de absorção na região do infravermelho para o carvão

O espectro de infravermelho (**Figura 43**) obtido para o carvão demonstra características de uma estrutura constituída de hidrocarbonetos aromáticos polinucleados com absorções características em regiões de baixas freqüências compatíveis ao modelo proposto por **Van Krevelen** 40.

A banda mais importante é resultante da deformação angular fora do plano de C-H na região de 800-675 cm⁻¹. O espectro demonstra banda larga de deformação /axial C-H entre 3.100 cm⁻¹ a 3.000 cm⁻¹, deformação angular da ligação C=C de aromáticos em 1.600 cm⁻¹ e 1.440 cm⁻¹, deformação angular de metilenos terminais em 1.370 cm⁻¹ série de bandas características de aromáticos entre 800 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹ provavelmente correspondentes a deformação angular pela presença 3 hidrogênio adjacentes em 810 cm⁻¹ e quatro hidrogênio adjacentes (anéis orto substituídos) em 770 cm⁻¹ além da banda intensa e fina correspondente a deformações angulares fora do plano das ligações C=C do anel, em 438 cm⁻¹.

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.

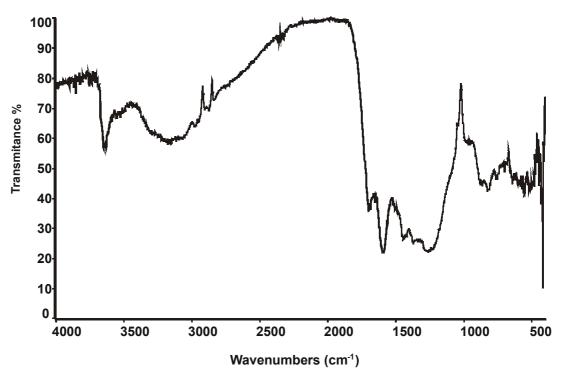


Figura 43. Espectro de IV do carvão.

B. Análise por difração de raios-X pelo método em pó

Submeteu-se o carvão a análise por difração de raios-X pelo método do pó buscando-se identificar a presença de estruturas cristalinas. O difratograma do carvão de serragem de eucalipto é demonstrado na **Figura 44** e os picos identificados são apresentados na **Tabela 23**.

Os dados obtidos caracterizam o carvão como contendo baixíssima quantidade de estruturas cristalinas quartzo de alta (β^{o}) com traços de tridimita de baixa característicos, segundo a literatura, de queima a temperaturas superiores a 570°C, no entanto, ressalta-se que o carvão utilizado nesta experiência foi obtido sob pirólise lenta em que a temperatura final não ultrapassa 500°C, indicando a possibilidade das características encontradas estarem relacionadas ao tempo de permanência elevado (50 minutos ao total) ao qual o carvão foi submetido. Há a predominância de banda larga (θ =5-25°) devido à característica do material amorfo.

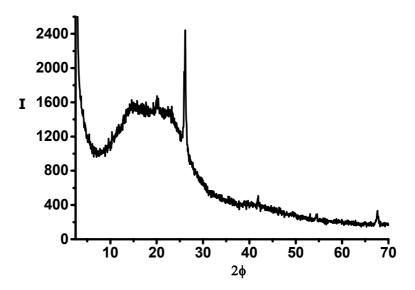


Figura 44. Difratograma da análise por difração de raios-X pelo método de pó de carvão obtido da pirólise lenta de serragem de eucalipto.

Tabela 23. Caracterização dos principais picos encontrados na análise por difração de raios-X em pó de carvão de serragem de eucalipto.

2θ (°)	Α	Literatura	Tipos de cristalização
25,94 ⁰	3,43	3,396	Tridimita de baixa cristalização
26,14 ⁰	3,409	3,396	Tridimita de baixacristalização

5.2.2.5. Testes de adsorção

A propósito da importância do carvão como adsorvente químico, diante da constatação da presença de poros comprovados pela análise de microscopia eletrônica de varredura, realizaram-se testes de adsorção buscando-se caracterizar o poder adsorvente do carvão obtido da pirólise de serragem de eucalipto (sem tratamento) comparando-se com carvão ativo industrial.

A. Índices de adsorção

A determinação dos índices de adsorção tem por objetivo identificar a porosidade dos carvões indicando a predominância de microporos, mesoporos e macraporos comparando-se com o carvão ativo industrial.

A.1. Índice de iodo

Os resultados obtidos para os índices de adsorção comprovam a predominância de mesoporos como anteriormente verificado pela análise de BET e distribuição de poros.

O índice de iodo obtido para carvão de serragem apresenta valor quatro vezes menor em relação ao índice de iodo obtido para o carvão ativo observando-se portanto, baixo grau de microporosidade (**Tabelas 24 e 25**).

Tabela 24. Fatores preliminares para os cálculos do índice de iodo.

Fatores	F (Na ₂ S ₂ O ₃)	Α	F (I ₂)	В	DF
Valor	0,98	1243,914	0,98	12,4391	2,2

Tabela 25. Cálculo do índice de iodo para as amostras de carvão.

Amostra	m(g)	VT(mL)	С	D	x/m	NI
CAI	2	14	0,0274	0,951	430,39	409,30
CASE	8,240	13,2	0,0258	0,9606	107,11	102,89

A2. Índice de azul de metileno

Testes para azul de metileno demonstram valores próximos para carvão de serragem e carvão ativo indicando o mesmo grau de mesoporosidade entre ambos como indicado na **Tabela 26.**

Tabela 26. Resultados para índice de azul de metileno.

Amostras	Absorção λ=664 nm	Valor	_
Branco	0,332111	-	_
CAI	0,001461	99,56	
CASE	0,001660	99,50	

A.3. Teste de adsorção de índice de fenazona

O teste é reportado pela diferença entre a fenazona adsorvida e o iodo adsorvido pelas amostras de carvão (**Tabela 27**). Observa-se uma relativa proximidade entre os valores indicando o mesmo grau de macroporosidade para os carvões analisados.

Tabela 27. Resultados para o índice de fenazona.

Amostra	$V Na_2S_2O_3 (mL)$	I ₂ (mL)	Fenazona
CAI	19,96	10,03	187,82
CASE	15,4	18,4	173,14

B. Adsorção de corantes

Realizaram-se testes de adsorção de corantes – solução 10 mg.L⁻¹ de azul de metileno, e corantes têxteis - solução de 40 mg.L⁻¹ ácido real 1 e 100 mg.L⁻¹ de amarelo erionyl 36 - para avaliar a capacidade de adsorção entre carvões. Comparou-se a redução de coloração entre a solução corante inicial e as soluções pré-tratadas por carvão obtido de pirólise lenta de serragem de eucalipto e por carvão industrial através da análise da área dos picos.

B.1.Adsorção de solução corante de azul de metileno

Os resultados representados na **Figura 45** demonstram a redução da coloração da solução de azul de metileno tratado por carvão ativo industrial e carvão de serragem de eucalipto obtido por pirólise lenta. Observa-se uma significativa redução de 73,45% para a solução tratada por carvão de serragem em relação à coloração inicial, cerca de 16,7% a menos que a adsorção obtida para tratamento com carvão ativo industrial de mesma granulometria (**Tabela 28**).

Tabela 28. Resultados da redução da coloração da solução de corante azul de metileno tratada por carvão.

	Azul de metileno	CAI	CASE
Área integrada	110,20	10,86	29,25
Redução	-	90,14 %	73,45 %

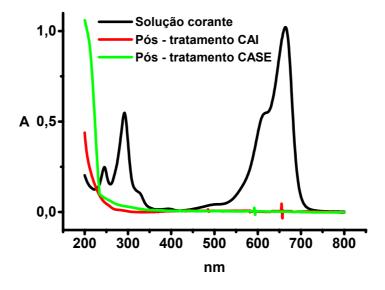


Figura 45. Comparativo de adsorção do corante de azul de metileno para carvão ativo industrial (CAI) e carvão de serragem de eucalipto (CASE) obtido de pirólise lenta empregando-se partículas de 0,24 mm.

B.2. Adsorção de corantes têxteis

Os resultados para adsorção de corantes têxteis demonstram redução significativa da coloração para as soluções tratadas por carvão obtido por pirólise de serragem de eucalipto.

Para a solução de ácido real 1 verifica-se uma diferença de 21,81% para a redução de cor relacionada ao tratamento por carvão industrial e carvão de serragem (**Tabela 29 e Figura 46**).

Para a solução corante amarelo erionil 36 observa-se a diferença de 11,69 % entre a redução de cor obtida pelo tratamento com carvão industrial e o carvão de serragem demonstrando a capacidade de adsorção do carvão obtido pelo processo proposto de pirólise lenta (**Tabela 30 e Figura 47**).

Tabela 29. Resultados da redução da coloração da solução de corante ácido real 1 tratada por carvão.

	Ácido Real	CAI	CASE
Área integrada	260,85	132,63	189,53
Redução	-	49,15	27,34

Tabela 30. Resultados da redução da coloração da solução de corante amarelo erionil 36 tratada por carvão.

	Erionil	CAI	CASE
Área integrada	345,60	101,12	141,55
Redução (%)	-	70,73	59,04

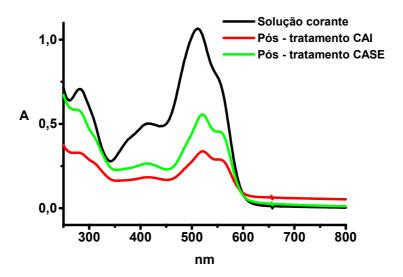


Figura 46. Comparativo de adsorção da solução corante ácido real 1 para carvão ativo industrial (CAI) e carvão de serragem de eucalipto (CASE) obtido de pirólise lenta.

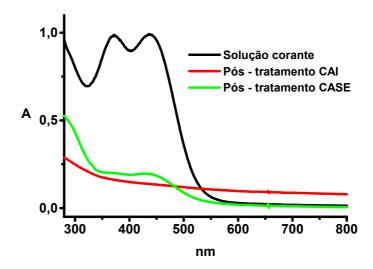


Figura 47. Comparativo de adsorção da solução corante amarelo erionil 36 para carvão ativo industrial (CAI) e carvão de serragem de eucalipto (CASE) obtido de pirólise lenta.

B.3. Adsorção de carboidratos

Comparou-se a adsorção de carboidratos entre o carvão obtido da pirólise lenta de serragem de eucalipto com o carvão ativo empregado por indústria de refrigerantes. Durante o processo de produção de refrigerantes, o carvão ativo é utilizado para eliminação de impurezas e cor junto ao tanque de mistura dos constituintes do refrigerante. O carvão ativo não deve adsorver os açúcares (glicose) presentes no xarope adicionado ao processo. Através da absorbância em 490 nm, calculou-se o teor de carboidratos não adsorvidos pelos carvões comparando o percentual de redução em relação ao padrão (solução 50 % de xarope). Os resultados demonstram que o carvão de serragem de eucalipto adsorve uma maior quantidade de carboidratos em relação ao carvão ativo o que não é desejável (**Tabela 31**).

Tabela 31. Adsorção de carboidratos.

	Abs. (λ=490 nm)	TC	Redução (%)
Glicose padrão *	0,60	-	-
Solução xarope	0,85	15,937	-
CAI	0,73	13,687	14,12
CASE	0,71	12,375	22,35

^{*} Valor utilizado para calculo do teor de carboidratos

5.2.4.6. Poder calorífico do carvão

Determinou-se o poder calorífico da biomassa (**Tabela 32**) e do carvão obtido da pirólise lenta de serragem de eucalipto (**Tabela 33**). Por se tratar de um procedimento complexo, pesou-se ácido benzóico (6.315 kcal.kg⁻¹) e as amostras em questão efetuando-se a mistura durante a maceração. Desta forma, obteve-se o calor de combustão 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. A variação da temperatura (Δt) e as quantidades de amostras utilizadas para determinação do poder calorífico da serragem de eucalipto e carvão obtido do processo pirolítico lento estão representados respectivamente nas **Tabelas 32 e 33**.

Tabela 32. Dados para determinação do poder calorífico da serragem de eucalipto.

Propriedades	Experimentos		
-	1	2	
% ácido benzóico	52,54	57,79	
% serragem	47,46	42,21	
m pastilha total (g)	0,2684	0,2705	
m ácido benzóico na pastilha (g)	0,1410	0,1563	
m serragem na pastilha (g)	0,1274	0,1142	
С	2.021,01	2.249,60	
ΔT (°C)	0,74	0,65	
Q serragem (Kcal.Kg ⁻¹)	4.129,04	4.161,12	

Tabela 33. Dados para determinação do poder calorífico do carvão da pirólise lenta de serragem de eucalipto.

Propriedades	Experimentos		
-	1	2	3
% ácido benzóico	59,96	55,54	53,71
% carvão	40,04	44,46	46,29
m pastilha total (g)	0,3002	0,2812	0,2275
m ácido benzóico na pastilha (g)	0,1800	0,1561	0,1222
m carvão na pastilha (g)	0,1202	0,1250	0,1053
С	2.232,04	2.226,06	2.249,60
ΔT (°C)	0,84	0,72	0,63
Q carvão (Kcal.Kg ⁻¹)	6.147,24	5.470,2	6.123,24

As amostras de carvão apresentam capacidade calorífica comparável ao dos demais carvões de origem vegetal o mesmo ocorrendo com a serragem de eucalipto cuja capacidade calorífica é similar àquela indicada pela literatura para biomassa de madeira de mesma espécie conforme **Tabela 34**.

Tabela 34. Comparação entre o poder calorífico determinado e o poder calorífico informado pela literatura.

Amantra	Poder calorífico	Eucalipto grandis ¹⁸	
Amostra	determinado (Kcal.Kg ⁻¹)	(Kcal.Kg ⁻¹)	
Serragem de eucalipto	4.145,08	4.340,00	
Carvão	5.913,56	6.626,00	

Os valores de poder calorífico superior obtidos para o bioóleo não destilado, bioóleo destilado e carvão obtidos da pirólise lenta demonstram a viabilidade da utilização de resíduos sólidos, como serragem eucalipto, para produção de energia pois, além de apresentarem apreciável poder calorífico in natura, podem ser ainda submetidos à conversão térmica, gerando-se produtos que podem ser utilizados como fontes secundárias de energia.

_

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

5.3. Balanço econômico

De acordo com os dados obtidos consegue-se produzir através da pirólise uma tonelada de serragem aproximadamente, 280 kg de bioóleo, 420 kg de carvão, 140 kg de fração aquosa e 160 kg de gases. Os produtos obtidos podem ser comercializados, alcançando valores de mercado, no caso do bioóleo, de até 300 reais a tonelada (~ US\$ 100.00)²⁹, cerca de quatro reais por litro de fração aguosa decantada⁸⁷, com o status de "produto natural" diferenciado", enquanto que o carvão alcança valores entre quatro e cinco reais por kg, vendido como adsorvente químico. Estes valores são consideráveis, levando-se em conta que, a biomassa serragem de eucalipto, não apresenta custo algum, sendo descartada frequentemente. Ademais, o processo pirolítico é auto-térmico (parcialmente exotérmico), possibilitando, inclusive, o aproveitamento dos gases gerados (1.552,85 kcal/m³) na secagem da matéria-prima. O processo de pirólise lenta empregado, em escala de bancada, consome aproximadamente 252 KWh de energia (2.167,74 Kcal.h⁻¹) - consumo este correspondente a R\$ 1,00 (hum real), conforme tarifa energética estabelecida pela Companhia Energética Estadual de Energia Elétrica (CEEE). Além dos produtos geradores de energia e insumos químicos, a pirólise apresenta um outro aspecto, considerado ainda mais importante, que é o de justamente servir como processo alternativo de aproveitamento de resíduos. Não somente é utilizada para a conversão de biomassa, como para todo material residual de natureza orgânica, que de outra maneira, poderia ser causa de poluição ambiental.

²⁹ ROCHA, J. D.; MESA PÉREZ, J.M; CORTEZ, L.A.B, UNIFEI, julho de 2004.

⁸⁷ http://globorural.globo.com/barra.asp?d=/edic/188/rep_tecnologiaa.htm

6.Conclusões

O processo desenvolvido, de pirólise lenta, mostrou-se eficiente como processo térmico, alternativo, para o aproveitamento de resíduo de biomassa - serragem de eucalipto - obtendo-se produtos líquidos (*fração aquosa e bioóleo*), sólido (*carvão*) e gasoso (gás de médio poder calorífico).

Os parâmetros de processo - temperatura, tempo de permanência e taxa de aquecimento - têm grande influência sobre o rendimento de produtos. As elevações da temperatura, da taxa de aquecimento e do tempo de residência diminuem o rendimento de carvão e elevam o rendimento de gases. Estes parâmetros, na faixa de temperatura de trabalho, não demonstraram influência significativa sobre o rendimento em bioóleo. O maior rendimento em bioóleo, coletado fracionadamente e descontado o percentual de água, foi obtido com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, temperatura máxima final de 500°C, tempo de permanência de 5 min a 100, 200, 300, 400 e 500 °C, sob vazão de nitrogênio de 0,3 L min⁻¹ e empregando-se diâmetro médio de partículas de 0,24 mm.

A fração aquosa obtida é constituída essencialmente por água (87%) e compostos orgânicos diversos, com predominância de éteres, ésteres e ácidos carboxílicos. O bioóleo produzido pelo processo proposto é constituído por cerca de 20% de água e 80% de compostos orgânicos de natureza essencialmente aromática - derivados da decomposição da lignina. Apresenta apreciável poder calorífico. Pode, ainda, ser classificado como substância de risco quanto à toxicidade aguda.

O carvão residual, assim obtido, apresenta estrutura amorfa, constitui um sólido de baixa porosidade, com predominância de mesoporos. Ainda que não ativado, demonstra apreciável capacidade de adsorção. Apresenta capacidade calorífica comparável ao dos demais carvões de origem vegetal.

O processo de conversão à baixa temperatura de resíduos de biomassa gera, no mínimo, duas frações de grande interesse industrial: bioóleo, substituto de óleo combustível, aditivo de óleo diesel e fonte de insumos químicos; e, carvão, precursor de adsorvente industrial e combustível sólido.

7.Bibliografia

- 1.MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies, review paper, **Bioresource Technology**, v.82, p.47-54, 2002.
- 2.http://www.radiobras.gov.br/ct/1997/materia_090597_12.htm: site acessadoem 05/04/2004.
- 3.WANDER, P. R. Utilização de resíduos de madeira e lenha como alternativas de energias renováveis para o desenvolvimento sustentável da região nordeste do estado do Rio Grande do Sul. Tese 140 f. (Doutorado em engenharia Mecânica)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
- 4.RAMOS, L.P. Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agroindustriais, Centro de pesquisa em Química aplicada, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2001. http://www.economia.ufpr.br/combustivel.pdf
- 5.FOODY, B.E.; FOODY, K.J. **Energy Biomass Wates**, v.14, p.1225-1243, 1991.
- 6.DERMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. Energy Conversion and Management, v. 42 ,p1357-1378, 2001.
- 7.FONTES, P. J. P. Auto-suficiência energética em serraria de pinus e aproveitamento dos resíduos, dissertação 112f. (Mestrado em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1994.
- 8. http://www.mct.gov.br/especial/genolyptus5.htm, site acessado em 17/08/2003.
- 9. http://www.sbs.org.br, site acessado em 17/08/2003.

- 10.LOSS, J.E. Cadastro florestal do Rio Grande do Sul 1997,Porto Alegre: Fundação de Economia e Estatística Siegfried Emanuel Heuser; Secretaria da Agricultura Abastecimento, Departamento de Recursos Naturais Renováveis ,1998.
 - 11.BUDZIAK, C.R.; MAIA, M.B.F, MANGRICH, A. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira, **Química Nova**, v.27,n. 3, p.399-403, 2004.
- 12.BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p.87-102, 2003.
- 13.REED, T.B., & DAS, A. Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems, **Biomass Energy Foundation Press**, USA ,1988.
- 14.MUKUNDA, H.S.; DASAPPA, S.; SHRINIVASA, U. Open-top wood gasifiers, soucers for fuels and electricity, **Renewable Energy**, v.88, p. 699-728,1993.
- 15.DERMIBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass, **Energy Conversion & Management**, v.41, p.633-646, 2000.
- 16.BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE,G.V.C. Fast pyrolysis process for biomass, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.4, p.1-73, 2000.
- 17.BRIDGWATER, A.V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of pyrolysis fast for biomass, **Organic Geomestry**, v.3, p.1479-1493, 2000.
- 18.PEREIRA, J.C.D.; STURION, J.A.; HIGA, A.R.; HIGA, R.C.V.; SHIMIZU, J.Y. Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. Colombo: Embrapa Florestas, v.38, 113p, 2000.
- 19.TEIXEIRA, F. N.; LORA, E. S. Geração Termelétrica: Planejamento, Projeto e Operação. Capítulo 2. 2002. Disponível em: http://www.projetos/livro/cap2 comb.pdf;acesso em: 04/05/2003.

- 20.BEALL, F.C.; EICKNER, H.W.; Thermal degradation of wood components: a review of the literature, U.S.D.A Forest service Research paper FPL, US Department of agriculture, Forest products Laboratory, Madison, Wis ,1990.
- 21.ZANZI, R.V. Fast Pyrolysis at height temperature, Ph.D. thesis, **Royal Institute of technology (KTS)**, Stockholm, Sweden, 2001.
- 22.SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B., BALIGA, V. L.; LIN, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin, **Fuel**, v.83, p.1469-1485, 2004.
- 23.AMEN-CHE, C.; PAKDEL, H.; ROY,C. Production of monomeric phenols by thermo chemical conversion of biomass, a review, **Biorsource Technology**, v.79, p.277-299, 2001.
- 24.BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE J.L., PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas, **Química Nova**, v.24, n.6, p. 819-829, 2001.
- 25.ZANZI, R.; SJÖSTRÖM, K.; BJÖRNBOM, E. Rapid pyrolysis of biomass residues at high temperature, **Biomass e Bioenergy**, v.23, p.357-366, 2002.
- 26.BROWN, R. C. Advanced power generation technologies for renewable: Pyrolysis, The Future of Renewable Energy Generation in Iowa Symposium, October 16, 2001.
- 27.GRAHAM, R.G.; MOK, L.K.; BERGOUGNOU, M.A.; DE LASA, H.I.; FREEL, B.A. Ultra-pyrolysis of cellulose, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.6, p. 363-374, 1984.
- 28.WILLIAMS, P.T; BESLER S. The influence of temperature and heating rate in slow pyrolysis of biomass, **Renewable Energy**, v.l7, n.3, p.233-250, 1996.
- 29.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.

- 30.SENSÖZ, S. Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia Ten.* and product compositions. **Bioresource Technology**, v. 89, p.307-311, 2003.
- 31.FAGBEMI, L.; KHEZAMI, L.; CAPART, R. Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar, **Applied Energy**, v.69, p.293-306, 2003.
- 32.ONAY, O.; KOCKAR, O.M. Slow, fast and flash pyrolysis of biomass, **Renewable Energy**, v.28, p.2417-2433, 2003.
- 33.SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass, **Journal of analytical and Applied pyrolysis**, v.3, p.283-305,1982.
- 34.PISKORZ, J.; RADLEIN, D.; SCOTT, D.S. On the mechanism of the pyrolysis of cellulose, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.9, p.121-137,1996.
- 35.SCOTT, D. S.; MAJERSKI ,P.; PISKORZ, J.; RADLEIN,D. A second look at fast pyrolysis of biomass, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.51, p.23-37, 1999.
- 36.SANDERS, E.B.; GOLDSMITH. A.I.; SEEMAN, J.I. A model that distinguishes the pyrolysis of D-glucose, D-fructose and sucrose from that of cellulose, **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v.66, 29-50, 2003.
- 37.MCGRATH, T. E.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose, **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v.66, p.51-70, 2003.
- 38.GAYÀN,P.; ADÀNEZ, J. Modeling of the devolatilization wet pine wood particles in rapid pyrolysis, **Ind. Eng.Chem. Res**., v.41, p.36-42, 2002.
- 39.MORF, P.; HASLER, P.; NUSSBAUMER,T. Secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips, **Fuel**, v.81, p. 843-853, 2002.

- 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.
- 41.ALÉN, R.; KUOPPALA, E.; OESCH, P. Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.36, p.1-18,1996.
- 42.OASMAA, A.; KUOPPALA,E.; SOLANTAUSTA,Y. Fast pyrolysis of forestry residue, Physicochemical Composition of Product Liquid, Energy & Fuels, v.17, p. 433-443, 2003.
- 43.KARAOSMANOGLU, F.; TETIK, E.; GOLLU, E. Biofuelproduction using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant, **Fuel Processing Technology**, v.59, p.1-12, 1999.
- 44.PÜTÜN, A. E.; APAYDIN, E.; PÜTÜN, E. Bio-oil production from pyrolysis of soybean-cake: product yields and composition, **Energy**, v.27, p.703-713, 2002.
- 45.BEIS, S.H.; ONAY, O.; KOCKAR M. Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and Compositions, **Renewable Energy**, v.26, p. 21-32, 2002.
- 46.ÖZBAY B.; PÜTÜN, A.E.; UZUN, B.B.; PÜTÜN E. Biocrude from biomass: pyrolysis of cottonseed cake, **Renewable Energy**, v.24, p.615-625, 2001.
- 47.AMEN-CHE, C.; PAKDEL, H. ROY, C. Separation of phenols from *Eucalyptus* wood tar, **Biomass and Bioenergy**, v.13, p.25-37, 1997.
- 48.PIMENTA, A. S.; BAYONA, J. M.; GARCIA, M. T.; SOLANAS, A. M. Evaluation of acute toxicity and genotoxicity of liquid products from pyrolysis of *Eucalyptus grandis* wood, **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v.38, p.169-175, 2000.
- 49.CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, **Energy & Fuels**, V.18, p.590-598, 2004.

- 50.SOARES, A.G.; Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina.

 Tese 126 f. (Doutorado em Engenharia Química), UNICAMP,

 Campinas, SP, 2002.
- 51. Farmacopéia Brasileira, 3a ed., p.895, 1976.
- 52.BARTON, S.S. Adsorption of methylene blue by active carbon, Carbon, v.25, p.343-350, 1987.
- 53.ESSIG, M.G.; LOWRY, T.; RICHARDS, G.N.; SCHENCK, E.M.; BRIDGWATER, A.V.; KUESTER, J.L. Research in thermochemical biomass conversion, **Elsevier Applied Science**, p. 841-854,1988.
- 54.BAKER, R.R.; BISHOP, L. J. The pyrolysis of tobacco ingredients, J. Anal. Appl. Pyrolysis, p.1-91, 2003
- 55.MOK, W.S.; ANTAL, M.J.; SZABO, P.; VARHEGY,I G.; ZELEI, B.; Ind. Eng. Chem. Res., v.31, p.11-26, 1992.
- 56.LITCHFIELD, Jr. J.T. & WILCOXON, F. A. Simplified method of evaluating dose effect experiments, **J. Pharmacol. Exp. Therap.** v.96, p.99-113,1949.
- 57.SCHOLZE, B.; MEIER, D. Characterization of water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolitic lignin), **Anal. Appl. Pyrolysis**, v.60, p.41-54, 2001.
- 58.SIQUEIRA, M.R. Síntese e caracterização de complexos de fenilfosfinato de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Dissertação 70 f.(Mestrado em Química Inorgânica), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2003.
- 59.EATON, D.L.; KLAASSEN, C.D. **Principles of toxicology. In:**Caserett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons.

 Klaassen, C.D.; Amdur, M.O.; Doull, J. (eds.) New York, Mc Graw

 Hill, 5th ed.p.13-33.,1995
- 60.BARROS, S.B.M.; DAVINO, S.C. **Avaliação da toxicidade**. In: Fundamentos de Toxicologia. Oga, S. (ed.) São Paulo, Atheneu, 2^a. Ed., p.57-67, 2003.

- 61.SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B., BALIGA, V. L.; LIN, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, v.69, 2001.
- 62.RADLEIN, D.; PISKORZ, J.; SCOTT, D.S. Lignin derived oils from the fast pyrolysis of biomass. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v.12, p.51-59,1987.
- 63.NUNES, W. H. Pirólise do estipe de *Euterpe edulis martius* (palmiteiro). **Floresta e Ambiente**, v. 7, n.1, p.217 226, 2000.
- 64.BILBAO, R., Thermal decomposition of pine sawdust and cellulose in oxygen depleted atmospheres, **Proceedings of the 8th European**Conference on biomass for energy, environment, agriculture and industry, Vienna October, 1994.
- 65.CZERNIK, S.; SCAHILL, J.; DIEBOLD, J.P. The production of liquid fuel by Fast Pyrolysis of Biomass, Proceedings of the 28th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, (American Chemical Society), p. 429-436,1993.
- 66.SALIBA, E. O. S.; RODRÍGUEZ, N.M.; MORAIS, S. A. L. PILÓ-VELOSO, D. Lignins-isolation methods and chemical characterization. Ciência Rural, Santa Maria, v.31, n.5, p.917-928, 2001.
- 67.DI BLASI, C. Examination of shrinkage effects on the transient pyrolysis of cellulose, **Proceedinds of the 8th European Conference on biomass for energy, environment**, agriculture and industry, Vienna October, 1994.
- 68.CUEVAS, A.; REINOSO, C.;LAMAS, J. In: **Proc. 81**th **European Conference on Biomass**,1994.
- 69.DIEBOLD, J.P. & BRIDWATER, A.V. Oveview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels: Developments in Thermochemical Biomass Conversion. Blackie, p.5-26, 1997.

- 70.TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, **Quimica Nova**, v.24, n.6, p.808-818, 2001.
- 71.AYRES, W.A. Commercial application of wood derived oil; **Energy Progress**, v.7, p.77-79, 1987.
- 72.ANTONELLI, L.; Improvement of pyrolysis conversion technology utilising agricultural and forestry wastes. **Final Report**, 1989.
- 73.FREDERICK, W. J; HUPA, M; UUSIKARTANO, T. Volatiles and char carbon yields during black liquor pyrolysis, **Bioresource Technol**, v. 48, p.59-64, 1994.
- 74.REED,T.B. Contact pyrolysis in a pyrolysis mill: Reseach in Thermochemical Biomass Conversion, Phoenix, **AZ**, USA, p.192-202, April, 1988.
- 75.VASALOS, I .A.; SAMOLADA, M.C.; ACHALADAS, G. E. Biomass pyrolysis for maximizing phenolic liquids: Research in Thermochemical Biomass Conversion. **Elsevier Applied Science**, p.251-263, 1988.
- 76.LONGLEY, C.J.; FUNG, D.P.C. Potential applications and markets for biomass derived levoglucosan. Papers of the Intern. Conf. Advances in Thermochemical Biomass Conversion, v.2, p.1484-1494, 1994.
- 77.YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks **Energy Conversion and Management**, v.45, p.651-671, 2004.
- 78.DI BLASI, C.; SIGNORELL, G.; DI RUSSO, C.; REA, G. Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. Ind. Eng. Chem. Res., v.38, p.2216–2224, 1999.
- 79.CAGLAR, A.; DEMIRBAS, A. Conversion of cotton cocoon shell to liquid products by pyrolysis. Energy Conv. Manage, v.41,1749-1756, 2000.

- 80.YORGUN, S.; SENSOZ, S.; KOCKAR, O.M. Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse. **Biomass Bioenergy**, v.20,141-148, 2001.
- 81.GHETTI P, RICCA L, ANGELINI L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. **Fuel**,v.75, 565-573,1996.
- 82.OASMAA, A. CZERNIK, S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oilsstate of the art for the end use. **Energy Fuels**,v.13, 914-921,1999.
- 83.KLASS, D.L. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. San Diego, CA: **Academic Press**;1998.
- 84.BLESA, M.J. A; MIRANDA, J.L. A; R. MOLINER, A, M.T.; IZQUIERDO, J.M; PALACIOS, B. Low-temperature co-pyrolysis of a low-rank coal and biomass to prepare smokeless fuel briquettes. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, V.70 p.665-677,2003.
- 85.LAPPAS, A.A.; SAMOLADA, M.C; IATRIDIS, D.K.; VOUTETAKIS, S.S.; VASALOS, I.A. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals, **Fuel**, v.81, p.2087-2095, 2002.
- 86.ATKINS, P.W.; <u>Physical Chemistry</u>; Oxford University Press, Oxford, 1994.
- 87. http://globorural.globo.com/barra.asp?d=/edic/188/rep_tecnologiaa.htm
 Site acessado em 06/10/2004.

Tabela A1. Rendimentos dos produtos obtidos sob variação da taxa de aquecimento

Taxas	Fraçãos	Experimentos (%)			Média	Doggio podrão
(°C.min ⁻¹)	Frações _	1	2	3	(%)	Desvio padrão
5	Carvão	46,4	46,21	46,47	46,36	0,134536
	Bioóleo	26,75	26,51	27,14	26,8	0,317962
5	F.aquosa	13,4	13,31	13,13	13,28	0,137477
	Gases	13,45	13,97	13,26	13,56	0,36756
-	Carvão	46,42	46,28	46,5	46,4	0,111355
10	Bioóleo	26,54	26,32	26,7	26,52	0,190788
10	F.aquosa	13,31	13,33	13,08	13,24	0,138924
	Gases	13,73	14,07	13,72	13,84	0,199249
	Carvão	44,33	44,63	44,54	44,5	0,153948
20	Bioóleo	28,93	28,9	29,17	29	0,147986
20	F.aquosa	13,15	13,05	12,8	13	0,180278
	Gases	13,59	13,42	13,49	13,5	0,08544
-	Carvão	43,88	44,1	44,32	44,1	0,22
30	Bioóleo	27,34	27,04	27,46	27,28	0,216333
30	F.aquosa	13,43	13,48	12,99	13,3	0,269629
	Gases	15,35	15,38	15,23	15,32	0,079373
	Carvão	42,84	42,46	42,8	42,7	0,208806
40	Bioóleo	29,43	29,71	29,36	29,5	0,185203
40	F.aquosa	12,04	12,12	11,84	12	0,144222
	Gases	15,69	15,71	16	15,8	0,173494
50	Carvão	42,31	41,7	41,99	42	0,305123
	Bioóleo	30,29	29,63	30,08	30	0,337194
	F.aquosa	11,5	12,11	11,49	11,7	0,355106
	Gases	15,9	16,56	16,44	16,3	0,351568

Tabela A .2. Rendimento dos produtos obtidos sob variação do tempo de permanência sob taxa de aquecimento de 20 0 C. min⁻¹

Pe	Experimentos (%)			Média	Desvio padrão	
(min)	Frações _	1	2	3	(%)	Desvio padrao
0	Carvão	44,42	44,7	44,38	44,5	0,174355958
	Bioóleo	28,9	29,12	28,98	29	0,111355287
	F.aquosa	13,07	12,81	13,12	13	0,16643317
	Gases	13,61	13,37	13,52	13,5	0,121243557
	Carvão	41,88	42,02	42,1	42	0,111355287
5	Bioóleo	27,91	28,11	27,98	28	0,101488916
5	F.aquosa	14,12	13,94	13,94	14	0,103923048
	Gases	16,09	15,93	15,98	16	0,081853528
	Carvão	41,36	41,14	41,22	41,24	0,111355287
10	Bioóleo	24,86	24,68	24,86	24,8	0,103923048
10	F.aquosa	13,73	13,91	13,58	13,74	0,165227116
	Gases	20,05	20,27	20,34	20,22	0,15132746
	Carvão	39,75	40,07	39,7	39,84	0,200748599
15	Bioóleo	23,4	23,43	23,61	23,48	0,113578167
13	F.aquosa	15,32	14,86	15,3	15,16	0,26
	Gases	21,53	21,64	21,39	21,52	0,125299641
20	Carvão	37,38	37,7	37,72	37,6	0,19078784
	Bioóleo	21,78	22,1	22,12	22	0,19078784
	F.aquosa	14,42	14,1	14,08	14,2	0,19078784
	Gases	26,42	26,1	26,08	26,2	0,19078784

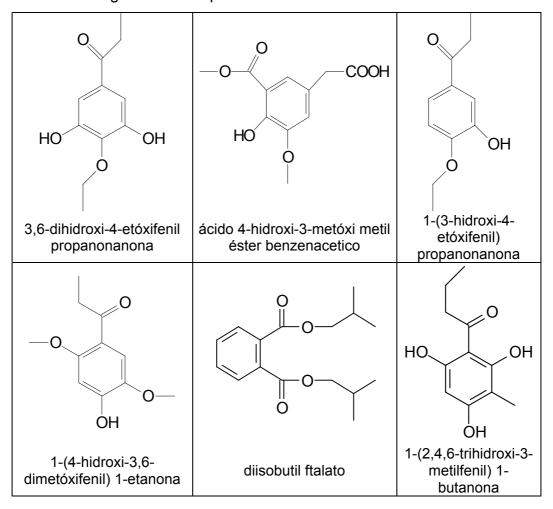
Tabela A.3. Rendimento para os produtos obtidos sob variação do diâmetro da partícula sob taxa de aquecimento de 20 0 C. min⁻¹ e pe = 5 min.

D	Frações _	Ехр	erimentos	(%)	Média	Desvio padrão
(mm)	riações _	1	2	3	(%)	Desvio padrao
>0.10	Carvão	41	40,8	41,2	41	0,2
	Bioóleo	26	25,8	26,2	26	0,2
>0,18	F.aquosa	12,01	12,15	11,84	12	0,155242
	Gases	20,99	21,25	20,76	21	0,245153
	Carvão	41,9	41,98	42,12	42	0,111355
0,24	Bioóleo	28,12	27,98	27,9	28	0,111355
0,24	F.aquosa	13,87	14,1	14,03	14	0,117898
	Gases	16,11	15,94	15,95	16	0,095394
	Carvão	43,28	43,76	43,79	43,61	0,286182
0,575	Bioóleo	21,61	21,36	21,2	21,39	0,20664
0,575	F.aquosa	13,09	13,43	13,38	13,3	0,183576
	Gases	22,02	21,45	21,63	21,7	0,291376
1,225	Carvão	43,93	43,45	43,84	43,74	0,255147
	Bioóleo	21,13	21,04	20,65	20,94	0,255147
	F.aquosa	13,68	14,11	13,67	13,82	0,251197
	Gases	21,26	21,4	21,84	21,5	0,302655

Quadro 1. Substâncias identificadas na fração aquosa obtidas da pirólise lenta de serragem de eucalipto.

		-o- 	
3,4 - dimetilhexano	trimetóxi metano	1,1,1-trimetóxi etano	
	НОООН	HOC	
5-metil- 3-metóxi-2- hexanona	ácido 2,3-dimetil- butanodioco	acetato de 4,5-dimetil hexanal	
O O OH	-0 0 0 OH OH		
ácido 3-dimetil- etil ester butanóico	ácido metil, dimetil ester butanodióico	1,2,3,4-tetraetoxi ciclohexano	
ОН	ОН	NH ₂	
1-(4-hidroxi-3- metóxifenil) etanona	1-(3-hidroxi-4-metóxifenil) propanonanona	2,4-dimetildifenilamina	

Quadro 1. Substâncias identificadas na fração aquosa obtidas da pirólise lenta de serragem de eucalipto.



Quadro 1. Substâncias identificadas na fração aquosa obtidas da pirólise lenta de serragem de eucalipto.

Quadro 2. Substâncias identificadas no bioóleo obtido da pirólise lenta de serragem de eucalipto.

	<u>-0</u>	0 0
-0 0 0-		
2,5-	2,3-	
dimetóxitetrahidrofurano	dimetóxitetrahidrofurano	1,1,2-trimetoxi etano
0	СООН	ОСНО
3-metil 2-ciclopenten-1- ona	metil-2-furoato	furfural
O CH ₂ OH	COH OH	0
tetrahidro 2- furanometanol	4-hidroxi-3 metóxi benzaldeído	acetato de metilfenil
O O	HO	OH OH
2,6-dimetóxi -4-(2- propenil) fenol	etil ciclopentenolona	metoxi fenol (GUAIACOL)

Quadro 2. Substâncias identificadas no bioóleo obtido da pirólise lenta de

serragem de eucalipto.

serragem de eucalipio.		
ОН	ОН	O—
3-metil 2-hidroxi - 2- ciclopenten-1-ona	3-etil 2-hidroxi - 2- ciclopenten-1-ona	1-(4-hidroxi-3- metóxifenil) etanona
	OH O-	OH O—
5-metil 3-metoxi- 2- hexanona	4-metil-2-metoxi fenol	4-etil-2-metoxi fenol
O O	OH O—	OH OH
2,6-dimetoxi fenol (SERINGOL)	2-metóxi-4-(2 propepil) fenol (EUGENOL)	2-metóxi-4-propil fenol
	ОН	НО ОН
1,2,3-trimetóxi benzeno	1-(4-hidroxi-3-metóxifenil) etanona	2,6-dihidroxi-4- metóxifenil etanona

Quadro 2. Substâncias identificadas no bioóleo obtido da pirólise lenta de

serragem de eucalipto. OH CHO CH_2 O ÔН 2,6-dimetóxi-4-(2-propenil) 1-hidroxi-3,5-dimetóxi 4-etil difenil metano fenol benzaldeído, 0 O _0 0 OH HO. ÔН ÓН OH 1-(4-hidroxi-3,6-1-(4-hidroxi-3,5-1-(2,4,6-trihidroxi-3dimetóxifenil) 1dimetóxifenil) etanona metilfenil) 1-butanona etanona O

dietilhexil ftalato

diisobutil ftalato