UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALLISON GONÇALVES SILVA

Condicionamento de resíduo de *Eucalyptus grandis* para produção de biocombustível sólido

Salvador – Bahia
2013

ALLISON GONÇALVES SILVA

Condicionamento de resíduo de *Eucalyptus grandis* para produção de biocombustível sólido

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Profª. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Salvador
2013

Silva, Allison Gonçalves

Condicionamento de resíduo de *Eucalyptus grandis* para produção de biocombustível sólido – Allison Gonçalves Silva – Salvador: A. G. Silva, 2013

130 f.

Orientadora: Profª. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Tese de doutorado - Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2013.

TERMO DE APROVAÇÃO

DEDICATÓRIA

Ao grande arquiteto do universo, por garantir tranquilidade e serenidade.

Aos meus pais Francisco Gonçalves, Maria Esmeralda, por dedicarem suas vidas a educar seus filhos, com carinho, amor, cumplicidade, apresentando o valor de uma família.

A meu irmão Anderson um grande incentivador e minha irmã Carol que além de sempre estar presente, trouxe ao mundo minha sobrinha a princesa Maria Eduarda, que veio encher nossas vidas de esperança e alegria, deixando nossa família cada vez mais unida.

A Marina Menezes, essa pessoa linda que apareceu na minha vida na melhor fase, que além de ser cúmplice foi é e será meu guia, amo você. Ao meu afilhado Caio e aos seus pais Wesley e Ritinha.

A toda minha família: avós, tios (as) e primos.

AGRADECIMENTOS

A colaboração de muitas pessoas neste trabalho foi indispensável, com isso gostaria de agradecer:

Primeiramente a Professora Heloysa Martins Carvalho Andrade, que desde 2008 aceitou ser minha orientadora e desde então sempre incentivou, motivou e confiou na capacidade dos seus alunos em executarem um trabalho de qualidade.

Professor Artur Mascarenhas por sempre incentivar o aprendizado. Aos colegas do LABCAT: Paulo Henrique, Camilona, Fábio, Fernanda, Filipe, Edê, Ednaldo, Dora, José Vieira, Renan, Maurício, Jefferson, Marcos Possobom, Maria Fernanda, Tatiane, Carlos Magno, Kamilla, Alan, Kleber, Raimundo. Agradeço a Camilinha e Raildo por executarem grande parte dos experimentos.

Aos professores do Instituto de Química: Sérgio, Ferreira, Leonardo, Maria de Lurdes, Humberto Testagrossa, Jailson Bittencourt, Luiz Carvalho, Jorge David, Zênis Novaes, Maria das Graças Korn.

Aos técnicos Vilberto e Mário, que por diversas vezes disponibilizaram tempo e boa vontade em executar análises de DRX e CHNS. Aos servidores: Cristovão, Claudio, Railda, Dona Nice, Jocivaldo, Wilson, dentre outros.

Aos amigos pessoais: Roberto, Nilson, João Teletkas; João Elias, Lúcio, Halan, Marcus. Aos grandes amigos e incentivadores Fábio Alan, Ivon e Raildo Mota.

Aos professores e servidores do IFBA: Marcus Bandeira, Esaú, George, Thompson, José André, Luciano, Douglas, Ricardo Cunha, Ricardo Mendes, Marcelo, Nila, Leonardo, Ivoneide, Marcus, Elder Tanaka, Flávia Cunha, André, Adriana, Daniella Félix, Daniela Séfora, Elis, Alana, Edilson, Márcio.

RESUMO

A busca por novas fontes de energia que provoquem um menor impacto ambiental é cada dia mais evidente e importante. Processos industriais como papel e celulose usam madeira como matéria prima, especificamente o eucalipto. Durante a colheita, somente toras de 6 metros com 4 cm de diâmetros, são aproveitados e conduzidos a indústria e os resíduos, correspondendo a 29% do total, são deixados no local. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo estudar o reaproveitamento de resíduos de eucalipto através do processo de torrefação, tornando este resíduo um potencial biocombustível sólido. Inicialmente o resíduo de *Eucalyptus grandis* foi caracterizado por análise imediata (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo), composição elementar (C, H, O e N), poder calorífico (PCS e PCI), hidrofobicidade e extrativos. Os teores de lignina, celulose e hemicelulose foram obtidos por TG/DTG. A torrefação foi realizada nas temperaturas de 200, 250 e 300°C. Análises termogravimétricas foram realizadas com N_2 e o *biochar* foi gaseificado com ar sintético e CO_2. Dados cinéticos dinâmicos foram obtidos, para verificar as energias envolvidas durante o processo de pirólise e gaseificação do resíduo de eucalipto. Análise cinética isotérmica da torrefação foi realizada em na faixa de 200 a 300°C. O processo de torrefação levou a um aumento do poder calorífico, em torno de 20 MJ Kg^{-1}, quando comparado com o resíduo de eucalipto seco, 16 MJ Kg^{-1}; à diminuição dos teores de umidade (média 1,7%) e de voláteis (em torno de 75%); ao aumento do teor de carbono fixo (47%) e de cinzas (0,5%). A hidrofobicidade aumentou com o aumento da temperatura, o que contribui significativamente para um maior rendimento energético. Os gases obtidos foram CO e CO_2, provenientes de reações de degradação da hemicelulose. A fração líquida era composta de ácido acético, furfural, acetol, ácido fórmico, fenol e ácido lático, sendo ácido acético e furfural os componentes majoritários, quando a torrefação foi realizada a 250 e 300°C. Os componentes minerais principais do *biochar* foram os óxidos de Ca, K, Fe, Al e Si. Os índices Bases/Ácidos e o Índice Alcalino indicaram uma tendência média formação de incrustações e escória. Os resultados obtidos de cinética isotérmica indicam a degradação da biomassa em duas etapas, sendo a 1ª etapa correspondente a degradação da hemicelulose e a 2ª correspondente a degradação da celulose. A cinética de pirólise da biomassa mostrou que as energias envolvidas para degradação da hemicelulose, celulose e lignina são E_a = 106, 169 e 30 kJ mol^{-1}, respectivamente. A combustão completa foi observada na gaseificação do *biochar* na presença de ar sintético, correspondendo a E_a = 180 kJ mol^{-1}, em temperaturas em torno de 550°C. Em presença de CO_2, a E_a = 350 kJ mol^{-1}, em temperatura em torno de 900°C. Os resíduos de biomassa também passaram por um processo de pelletização e a amostra que apresentou as características mais adequadas, tais como resistência, umidade (4%), densidade (1.1 g cm^{-3}) e PCS (22 MJ mol^{-1}) foi a amostra torrificada a 250°C. Desta forma pode-se verificar, com base nos resultados obtidos que o resíduo de *Eucalyptus grandis*, descartado pela indústria de papel e celulose, apresenta um potencial energético que pode ser aproveitado como biocombustível sólido.

ABSTRACT

The pursuit for new environmentally benign sources of energy is becoming more essential and important. Wood, mainly eucalyptus, is used as raw material for the paper pulp industry. During the harvest, logs of 6m and diameter higher than 4cm are utilized and an amount roughly corresponding to 29% is left in planting. In this context, the aim of this study was to evaluate the use of this eucalyptus waste as a solid biofuel, after a torrefaction process initially, the characteristics of the residue were determined by proximate analysis (moisture, volatile, ash and fixe carbon), ultimate analysis (C, H, N and O), heating value (HHV e LHV), hydrophobicity and extractives. Lignin, cellulose and hemicellulose were determined by TG/DTG. The torrefaction experiments were carried out at 200, 250 e 300°C. Thermogravimetry analyses of the raw and thermally treated materials were performed in N_2 while the gasification of the resulting biochars was performed either in synthetic air or CO_2. Dynamic kinetic data were obtained to verify the activation energies during the processes of pyrolysis and gasification of the eucalyptus residue. The isothermal kinetic analysis of torrefaction was investigated in the range of 200 to 300°C. As a consequence of the torrefaction process, the higher heat value (HHV), around 20 MJ Kg^{-1}, increased as compared to that of the dry residue of eucalyptus, 16 MJ Kg^{-1}; moisture (average 1.7%) and volatiles (75%) contents decreased while those of fixed carbon (47%) and ash (0.5%) decreased. The hydrophobicity increased with increasing temperature, which significantly contributes to increase the energy yield. The produced gas mainly consisted of CO and CO_2 from the reactions degradations hemicellulose. Acetic acid and furfural were the main component of the liquid fraction, which also contained acetol, formic acid, phenol and lactic acid. The main inorganic components of the biochar were Ca, K, Fe, Al e Si oxides. The Base/Acid and Alcaline Indice indexes indicated an intermediate trend toward fouling and slagging. The isothermal kinetics studies indicated that the degradation of the biomass occurred in two stages: first stage corresponding to the degradation of hemicellulose and the 2nd corresponding to cellulose degradation. The pyrolysis kinetics showed that the activation energies of the degradation of hemicellulose, cellulose and lignin are E_a 106, 169 and 30 kJ mol^{-1}, respectively. The complete combustion was observed during the gasification of the biochar in the presence of synthetic air, at temperature 550°C, and E_a of 180 kJ mol^{-1}. In the presence CO_2, E_a was found to be 350kJmol^{-1}, at a temperature of around 900°C. The raw and thermally treated biomass samples were pelletized and the most suitable characteristics, such as strength, moisture content (4%), density (1.1 g cm^{-3}) and PCS (22 MJ Kg^{-1}) were achieved at the sample torrefied at 250°C. Thus, based on the presented results, the residues of *Eucalyptus grandis*, useless for the pulp and paper industries, may be successfully utilized as a source of renewable energy for the production of a solid biofuel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Oferta interna de energia no Brasil 16
Figura 2 Evolução de publicações nos últimos 20 anos.....20
Figura 3. Modelo de parede celular típica do tecido vegetal, onde: LM é camada média; P é a parede primária; S1,S2, S3 parede secundária.....23
Figura 4. Formação da celobiose (precursor da celulose) através da ligação glicosídica β-D-(1→4) entre duas moléculas de glucose.....24
Figura 5. Formação de furfural a partir da decomposição térmica da hemicelulose (xilano). 25
Figura 6. Precursores básicos na formação da molécula de lignina, fenil-propano substituído. 25
Figura 7. Fragmentação da lignina pela ação térmica.....25
Figura 8. Estrutura parcial de uma molécula de lignina (Fagus sylvatica).....26
Figura 9. Evolução dos compostos presentes no alcatrão com a elevação da temperatura.....33
Figura 10. Gaseificador do tipo contracorrente *updraft e downdraft* 34
Figura 11. Mudanças durante a torrefação de biomassa 37
Figura 12 Balanço de massa e energia para torrefação de salgueiro. A) Corresponde à torrefação em temperatura de 250°C por 30 minutos e b) Torrefação em uma temperatura de 300°C por 10 minutos 38
Figura 13 Diagrama de van Krevelen.....42
Figura 14 Mecanismo de decomposição térmica de celulose 46
Figura 15 Aparato experimental para os testes de pirólise de biomassa: 1) Gás de arraste (He); 2) Válvula; 3) Forno horizontal; 4) Reator tubular; 5) Porta amostra (barco); 6) Condensador para coleta da fração condensável; 7) Controlador forno; 8) Análise cromatográfica. 60
Figura 16 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivativa acoplada a um espectrômetro de massas em atmosfera de He, fluxo de 100mL min^{-1}. 66
Figura 17 Rendimento dos produtos obtido da torrefação do resíduo de eucalipto com gás de arraste He (vazão 30 mL min^{-1}), mantido isotérmico por 60 minutos.....68
Figura 18 Biomassa Torrificada nas seguintes temperaturas: A) Base seca; B) 200°C; C) 250°C; D) 300°C.....69
Figura 19 Mudança na composição do efluente gasoso com o aumento da temperatura de torrefação.....70
Figura 20 Concentração dos óxidos presentes no resíduo de eucalipto seco e nas suas cinzas.....72
Figura 21 Componentes inorgânicos (em óxidos) no resíduo de eucalipto torrificado: ■ Torrificado a 200°C; ■ Torrificado a 250°C e ■ Torrificado a 300°C.. 73
Figura 22 Componentes inorgânicos (em óxidos) presentes nas cinzas do resíduo de eucalipto torrificadas: ■ Torrificado a 200°C; ■ Torrificado a 250°C e ■ Torrificado a 300°C. 73
Figura 23 Difratometria de raios-X: Resíduo de eucalipto seco e torrificado a 200, 250 e 300°C 76
Figura 24 Difratometria de raios-X para as cinzas do resíduo de eucalipto seco bem como das amostras torrificadas nas temperaturas de 200, 250 e 300°C. 78
Figura 25 Perfil das curvas TGA /DTG em N_2 e avaliação da decomposição dos macrocomponentes presentes no resíduo de eucalipto 79
Figura 26 Análise de TG/DTG da celulose e lignina.....80

Figura 27 Termogravimetria e termogravimetria derivativa do resíduo de eucalipto (A) e torrificado a 200 (B), 250 (C) e 300°C (D), sob fluxo de N_2 82
Figura 28. Termogravimetria e termogravimetria derivativa do biochar resultante da pirólise do resíduo de eucalipto (A) e torrificado a 200 (B), 250 (C) e 300°C (D), sob fluxo de ar.....84
Figura 29 Análise térmica diferencial em atmosfera de ar sintético do biochar resultante da pirólise do resíduo de eucalipto torrificado a 200^0C.....85
Figura 30 Termogravimetria e termogravimetria derivativa do biochar resultante da pirólise do resíduo de eucalipto in natura (A) e torrificado a 200 (B), 250 (C) e 300°C (D), sob fluxo de CO_2 87
Figura 31 Curva de perda de massa experimental para a decomposição de eucalipto em várias temperaturas de torrefação.....91
Figura 32 Mecanismo de reação semi-global para biomassa 91
Figura 33 Logaritmo da perda de massa relativa para o resíduo de eucalipto em função do tempo e da temperatura isotérmica. 92
Figura 34 Influência da umidade e da temperatura no poder calorífico superior.....95
Figura 35 Relação entre H/C versus O/C com diferentes temperaturas de Torrefação. 96
Figura 36 Relação entre a razão H/C, temperatura e o rendimento energético da biomassa torrificada nas temperaturas de 200, 250 e 300°C.....97
Figura 37 Influência da temperatura de torrefação da biomassa no rendimento energético e mássico 98
Figura 38 Influência da temperatura de torrefação nas características energéticas da biomassa.....99
Figura 39 Influência da temperatura na obtenção do teor de voláteis, carbono fixo, hidrofobicidade e no PCS para o resíduo de eucalipto e amostras de resíduo de eucalipto torrificadas à 200, 250 e 300°C.....101
Figura 40 Estudo termogravimétrico do resíduo de eucalipto torrificado a 250°C variando tempo de residência. A) 15 minutos; B) 30 minutos; C) 60 minutos e D) 90 minutos.....104
Figura 41 Pellets do resíduo de eucalipto in natura e torrificados a 200, 250 e 300°C 105
Figura 42 Pelletização do resíduo de eucalipto em uma temperatura de torrefação de 250°C variando o tempo de residência 106
Figura 43 Relação entre PCS, densidade e temperatura de torrefação.....108
Figura 44**.** Tensão em MPa para deformação de pellets de biomassa. 110
Figura 45. Tensão em MPa para 50% de deformação dos pellets.....112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Pesquisa por “Biomass” e subtemas relacionados. 21
Tabela 2. Pesquisa realizada com os termos “Biomass AND Torrefaction” 21
Tabela 3. Reações exotérmicas na pirólise de celulose 29
Tabela 4. Método de pirólise e suas variações. 30
Tabela 5. Reações fundamentais e entalpia de reação para a celulose durante a gaseificação. 32
Tabela 6. Valores de poder calorífico superior da amostra de resíduo de eucalipto. 65
Tabela 7 Análise aproximada, elementar e PCS do resíduo de eucalipto 67
Tabela 8 Rendimento dos voláteis condensáveis para temperatura de torrefação de 250 e 300°C 71
Tabela 9 Razão B/A e índice de alcalino para o resíduo de eucalipto seco e torrificado 74
Tabela 10 Razão B/A e índice de alcalino para as cinzas do resíduo de eucalipto seco e torrificado 74
Tabela 11 Parâmetros cinéticos para pirólise e gaseificação de resíduo de eucalipto (base seca) 88
Tabela 12. Valores de Energia de ativação para duas etapas de degradação do resíduo de eucalipto. 93
Tabela 13 Caracterização do resíduo de de eucalipto por TG/DTG 93
Tabela 14. Influência da torrefação na análise elementar e no poder calorífico 95
Tabela 15 Análise imediata, testes de hidrofobicidade e teor extrativos, hemicelulose, celulose e lignina 99
Tabela 16 Teor de umidade dos resíduos de eucalipto pelletizados 106
Tabela 17 Características físicas do resíduo de eucalipto pelletizados em diversas condições de torrefação. 107
Tabela 18 PCS para a amostra de resíduo de eucalipto seco e das torrificadas e pelletizadas 107
Tabela 19. Ensaios de resistência mecânica para os resíduos de eucalipto seco e torrificados variando a deformação 110
Tabela 20 Ensaios de resistência mecânica para os resíduos de eucalipto seco e torrificados com deformação constante 111

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Fator Pré-Exponencial (min^{-1})

ASTM – American Society for Testing and Materials

B/A – razão Base/ Ácido

C% - porcentagem em massa de componentes degradados em uma dada temperatura.

CIENAM – Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente

d – Densidade ($g\ cm^{-3}$)

DCT - Detector de Condutividade Térmica

DIC – Detector de Ionização em Chama

DRX – Difratometria de Raios – X

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Análise Termogravimétrica diferencial

Ea – Energia de ativação ($kJ\ mol^{-1}$)

EDX – Espectroscopia de Fluorescência de raios-X por dispersão de energia

EVOH – etileno –álcool vinílico

FAAS – Espectroscopia de absorção atômica de chama

FRX – Fluorescência de Raios-X

GJ – Giga Joule

AI – Índice Alcalino

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

Lig-Hem-Cel-Oxalato – Lignina-Hemicelulose-Celulose-Oxalato

m - Massa do pellet (g)

MEF – Miolo do Eucalipto Fino

MEG – Miolo do Eucalipto Grosso

η - rendimento energético

PCI - Poder Calorífico Inferior ($MJ\ mol^{-1}$)

PCS – Poder Calorífico Superior ($MJ\ mol^{-1}$)

PVC – Policloreto de vinila

TGA- Análise Termogravimétrica

THF – Álcool tetra-hidrofurfurílico

VAM – Resina acetato de vinila (monômero)

Wef – Massa de extrativos, com massa do balão, após extração

Wf- Tara da massa de extrativo, com massa do balão, após extração

WGS - *Water Gas Shift Reaction*

Ws – Massa do sólido inicial, isento de umidade

α = fração de perda de massa

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO 16
2.0 OBJETIVO GERAL 19
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 19
3.0 REVISÃO DA LITERATURA 20
4.0 BIOMASSA 22
4.1 CONSTITUINTES DA BIOMASSA VEGETAL 22
4.2 COMPONENTES MACROMOLECULARES DA BIOMASSA 23
5.0 PROCESSOS TÉRMICOS PARA A CONVERSÃO DE BIOMASSA 27
5.1 PIRÓLISE 28
5.2 GASEIFICAÇÃO 31
5.3 COMPARAÇÃO ENTRE PIRÓLISE E GASEIFICAÇÃO – DESAFIOS TECNOLÓGICOS 34
5.4 TORREFAÇÃO DE BIOMASSA 35
5.4.1 **Propriedades energéticas da biomassa torrificada** 37
5.4.2 **Propriedades físicas da biomassa torrificada** 39
5.4.2.1 Teor de umidade 39
5.4.2.2 Densidade 39
5.4.2.3 Moagem 40
5.4.2.4 Hidrofobicidade 40
5.4.2.5 Pelletização 41
5.5.1 **Balanço de massa e energia da torrefação (integridade energética da biomassa)** 42
5.6 USO DA FRAÇÃO LÍQUIDA OBTIDA NA TORREFAÇÃO DE BIOMASSA 43
5.9 ANÁLISE ECONÔMICA DA TORREFAÇÃO DE BIOMASSA 44
6.0 CINÉTICA E MECANISMO PARA PROCESSO TÉRMICO DE BIOMASSA 44
7.0 ***BIOCHAR*** 49
7.1 TEOR DE CINZAS, ÍNDICE DE ESCÓRIA E INCRUSTAÇÕES 50
8.0 PARTE EXPERIMENTAL 53
8.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO 53
8.1.2 **Análise imediata da biomassa** 54
8.1.2.1 *Análise do teor de materiais voláteis.* 54
8.1.2.2 *Determinação do teor de cinzas e carbono fixo* 55
8.2 ANÁLISE DE TEOR DE UMIDADE 55
8.3 ANÁLISE DE HIDROFOBICIDADE 55
8.4 DETERMINAÇÃO DE EXTRATIVOS 56
8.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA 56
8.6 PODER CALORÍFICO 57
8.7 DETERMINAÇÃO DE HEMICELULOSE, CELULOSE E LIGNINA POR TERMOGRAVIMETRIA 57
8.8 ANÁLISE DOS GASES DESPRENDIDOS DURANTE OS TRATAMENTOS TÉRMICOS (TG/MS) 58
8.9 ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO SECO E DO *BIOCHAR* EM ATMOSFERA DE N_2, AR SINTÉTICO E CO_2 58
9.0 TORREFAÇÃO DA BIOMASSA 60

9.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS E DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE *SLAGGING*.....61
9.2 ANÁLISE DOS PRODUTOS CONDENSÁVEIS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA.....61
9.3 ANÁLISE DOS PRODUTOS NÃO CONDENSÁVEIS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA 62
9.4 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA TORRIFICADA - ANÁLISE ELEMENTAR, IMEDIATA, HIDROFOBICIDADE E PODER CALORÍFICO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO.....62
9.5 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS E DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE *SLAGGING* PARA OS RESÍDUOS DE BIOMASSA TORRIFICADOS 62
9.6 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO TORRIFICADA A 250° COM DIVERSOS TEMPOS DE RESIDÊNCIA POR TG/DTG 63
9.7 CINÉTICA ISOTÉRMICA PARA TORREFAÇÃO.....63
9.8 PROCEDIMENTO PARA PELLETIZAÇÃO DA BIOMASSA 63
9.9 ENSAIOS MECÂNICOS DO RESÍDUO DE EUCALIPTO PELETIZADO.....64
10.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO 65
10.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA (RESÍDUO DE EUCALIPTO).....65
10.2 ANÁLISE APROXIMADA, COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E PODER CALORÍFICO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO (BASE SECA) 66
10.3 TORREFAÇÃO DA BIOMASSA – RESÍDUO DE EUCALIPTO 67
10.4 ANÁLISE DOS GASES OBTIDOS DURANTE A TORREFAÇÃO.....69
10.5 ANÁLISE DOS LÍQUIDOS DO RESÍDUO DE EUCALIPTO TORRIFICADO....70
10.6 ANÁLISE DOS COMPONENTES INORGÂNICOS 71
10.7 CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ESTUDOS CINÉTICOS.....79
10.7.1 **Cinética da pirólise e da gaseificação do resíduo de eucalipto seco e torrificado**.....87
10.7.2 **Cinética da torrefação do resíduo de eucalipto**.....90
10.7.3 **Composição dos resíduos de eucalipto analisados por TG/DTG** 93
10.8 CONDICIONAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO COMO COMBUSTÍVEL 94
10.8.1 **Análise elementar, imediata, hidrofobicidade e poder calorífico do resíduo de eucalipto seco e torrificado.**.....94
10.8.2 **Estudo do tempo de torrefação do resíduo de eucalipto torrificado a 250°C e análise por TG/DTG** 102
11.0 PELLETIZAÇÃO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO TORRIFICADO 104
11.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PELLETS 109
12.0 CONCLUSÃO 113
13.0 REFERÊNCIAS.....114
APÊNDICE 1 - CROMATOGRAMA DOS LÍQUIDOS PROVENIENTES DA TORREFAÇÃO
APÊNDICE 2 – CURVA CINÉTICA PARA ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS DE TORREFAÇÃO
APÊNDICE 3 – LISTA DE NORMAS ASTM USADAS
APÊNDICE 4 – FICHA DE IDENTIFICAÇÃO DE ESPÉCIES FLORESTAIS

1.0 INTRODUÇÃO

Do ponto de vista ambiental, a sustentabilidade e o desenvolvimento dependem, dentre outras medidas, da redução das emissões de gases poluentes, da conservação do solo, da não contaminação das águas, da exploração racional dos recursos fósseis e dos recursos naturais renováveis. Por exemplo, a produção de energia no Brasil utiliza em grande parte recursos naturais e estes devem ser racionalizados para que o seu uso seja sustentável [1].

Um futuro energético sustentável requer uma combinação de fatores, tais como recursos renováveis e avanços nas tecnologias energéticas. O Brasil se destaca mundialmente, pois cerca de 31% da oferta interna de energia é oriunda do uso de biomassa, sendo que as fontes renováveis contribuem com 46% e no mundo o uso de fontes renováveis é de apenas 12% (Figura 1) [2]. Porém destes valores, cerca de 13% desta biomassa é de origem florestal, representando portanto, a terceira fonte de energia da matriz nacional.

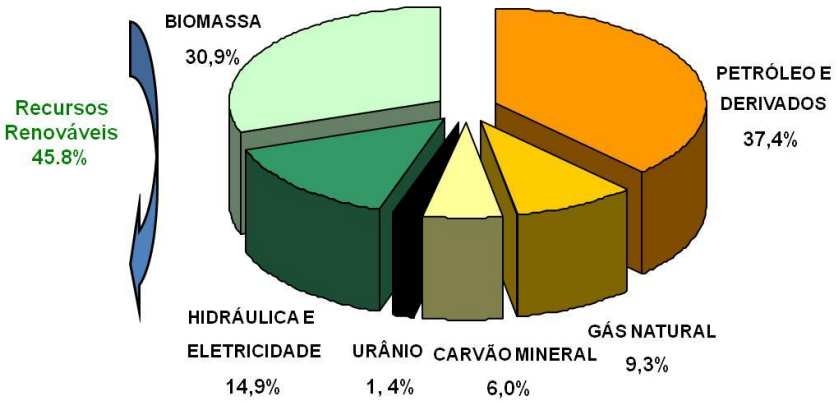


Figura 1 Oferta interna de energia no Brasil [2].

O termo “biomassa” significa qualquer matéria orgânica que está disponível em base recorrente ou renovável, incluindo plantas, resíduos agroflorestais, plantas aquáticas, dejetos de animais, resíduos urbanos e outros resíduos usados para produção industrial de energia, combustíveis, químicos e materiais [9].

O uso de biomassa florestal, surgiu com a crise do petróleo na década de 70, sendo apontada como uma alternativa energética, para atender as demandas por energia térmica e de centrais elétricas de pequeno e médio porte.

Outra forma de aproveitamento de biomassa para fins energéticos é o uso de resíduos provenientes das mais diversas indústrias que utilizam a madeira como matéria prima. Dentre estas se tem a de papel e celulose, que faz uso de grande parte do eucalipto produzido no Brasil.

Nesse contexto, o uso da biomassa se torna importante na busca de alternativas energéticas, tendo em vista que se trata de uma fonte renovável e descentralizada, que promove a geração de empregos no campo e renda adicional.

Em 2011, a área ocupada por área de reflorestamento de *Eucalyptus* e Pinus no Brasil totalizou 6.515.844 hectares, sendo 74.8% correspondente ao cultivo do *Eucalyptus* [3].

Em dados publicados pelo IBGE, a produção de toras de madeira é de 124 milhões de toneladas, sendo que 75 milhões é destinado para a indústria de papel e celulose, contra 49 milhões para outras finalidades. O nordeste contribui com a produção de 17.219 milhões m^3 de madeira, dos quais cerca de 80% de eucalipto e a Bahia contribuem com cerca de 17.187 milhões m^3, ou seja, 99,8% da produção, sendo um dos maiores produtores do Brasil [4].

A vantagem brasileira na atividade de reflorestamento traduz-se, diretamente em competitividade no setor da celulose, em que o Brasil é o 4° maior produtor mundial de fibras de madeira [5]. As empresas, na sua grande maioria de grande porte, destacam-se por elevados investimentos, o que estimula projetos de reflorestamento para o suprimento de madeira para produção.

Neste contexto, para a produção de papel e celulose, o eucalipto possui destaque, principalmente pelo Brasil ser uma referência mundial, com uma alta produtividade das florestas com rápido crescimento, em torno de 70 m^3/ha/ano [5].

Do ponto de vista socioeconômico o setor florestal apresenta-se como uma alternativa das mais promissoras e sustentáveis, considerando, sobretudo seu baixo custo ambiental e a grande capacidade de gerar e multiplicar os postos de trabalho [6].

As plantações florestais promovem o desenvolvimento e mudanças nas economias locais e regionais. Esta atividade tem contribuído para mudar o perfil econômico de determinadas regiões brasileiras, propiciando a melhoria de importantes indicadores ambientais e sociais, como no caso do IDH [6].

Resíduos resultantes das operações de colheita florestal, em sua grande maioria, são deixados na própria área de extração. As madeiras são cortadas,

utilizando máquinas como a do tipo *harvester*, que descascam e as dividem em toras. Durante essa colheita, as partes do eucalipto que possuir diâmetro menor que 4 cm, bem como galhos, ramo, folhas, parte superior, partes quebradas, são deixadas no local, sendo consideradas como resíduos de biomassa. Somente para o eucalipto, a totalidade de uma árvore entre cascas, galho e folhas somam 29%, sendo conduzido para a indústria 71%, que por ventura ainda passam por um processo de corte, sendo transformado em cavacos, que nem todos são aproveitados para fins de obtenção da celulose [7].

Neste contexto, o uso de resíduos de biomassa provenientes da colheita do eucalipto, para fins energéticos, torna-se uma alternativa promissora, tendo em vista que todo este resíduo é deixado no local, sem nenhuma aplicação direta. Logo, um desafio científico-tecnológico é o aproveitamento destes resíduos de eucalipto proveniente da indústria de papel e celulose, tornando-o um biocombustível sólido, que possa trazer benefícios energéticos e uma política socioeconômica, focada na sustentabilidade e com grande impacto ambiental e social.

Um dos processos térmicos utilizados para o condicionamento da biomassa, a torrefação, utiliza temperaturas mais baixas do que a pirólise e a gaseificação, resultando em um sólido com características energéticas superiores às da biomassa *in natura*. Quando a torrefação é associada à pelletização, um biocombustível com alto potencial energético é obtido e pode ser usado na própria indústria de papel e celulose principalmente, nas caldeiras e geradores de energia.

A utilização de biomassa para produção de energia, tanto elétrica como em forma de vapor, em caldeiras ou fornos já é uma realidade no Brasil. O uso da madeira para geração de energia apresenta vantagens [103]: baixo custo de aquisição; não emissão de dióxido de enxofre; cinzas menos agressivas ao meio ambiente que as provenientes de combustíveis fósseis; menor corrosão dos equipamentos (caldeiras, fornos); menor risco ambiental; recurso renovável [8].

Verifica-se que o resíduo de eucalipto proveniente de reflorestamento, realizado pela indústria de papel e celulose, possui um potencial aproveitamento como biocombustível sólido visando à aplicação energética.

2.0 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência das condições da torrefação e da pelletização para a produção de biocombustível sólido a partir de resíduos de *Eucalyptus grandis*.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

I. Caracterizar as propriedades físico-químicas do resíduo de *Eucalyptus grandis in natura* e dos materiais produzidos a partir dele.
II. Investigar as características térmicas e determinar os parâmetros cinéticos da torrefação, pirólise e gaseificação dos materiais produzidos.
III. Caracterizar as propriedades relacionadas ao potencial energético dos biocombustíveis produzidos e compará-los com as do resíduo de eucalipto *in natura*.
IV. Com base nos resultados obtidos, indicar condições adequadas para o condicionamento do resíduo de eucalipto visando o seu aproveitamento como biocombustível sólido.

3.0 REVISÃO DA LITERATURA

O panorama da produção cientifica sobre o tema “Biomassa” foi elaborado a partir de um levantamento bibliográfico direto na base de dados dos Periódicos da CAPES. A pesquisa foi realizada sobre publicações nos últimos 20 anos e abrangeu diversos termos de busca relacionados ao tema como *Cellulose, Fermentation, Pyrolysis, Gasification,* incluindo também na busca a palavra *Biomass*. A Figura 2 apresenta a evolução do número de publicações nos últimos 20 anos em intervalos de cinco anos. Considerando o período, foram identificadas 339.045 o*nline* e 330.396 publicações por pares. Dentre as publicações o*nline* 84% estão na forma de Artigos Científicos.

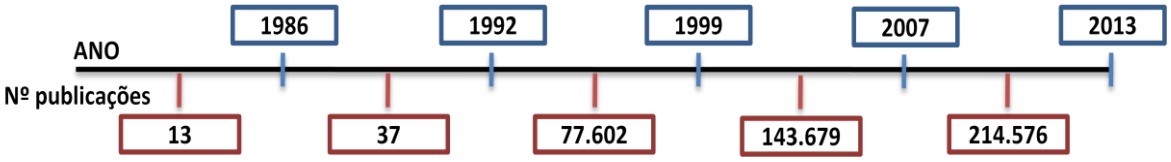


Figura 2 Evolução de publicações nos últimos 20 anos

Nota-se um grande aumento no número de publicações a partir de 1992, passando de 37 a 77.602 publicações sobre “Biomassa”. Nesse período houve uma maior conscientização sobre os problemas ambientais causados também pelo uso de combustíveis fósseis e um maior incentivo às pesquisas sobre rotas de obtenção de energia, maior foco na sustentabilidade, principalmente as oriundas de fontes renováveis como a biomassa. A partir desse período o número de publicações continuou aumentando, indicando que o tema continua atual e de grande importância no cenário mundial.

A Tabela 1 apresenta se o conjunto das publicações científicas classificadas por área de especialização.

Tabela 1. Pesquisa por “Biomass” e subtemas relacionados.

Tema Central + Subtema	Número de publicações	%
Biomass	17.823	46.08
Biomass Energy	12.279	31.75
Cellulose	3.480	9.00
Fermentation	3.276	8.47
Pyrolysis	2.852	7.39
Biofuels	1.966	5.08
Kinetics	1.881	4.86
Gasification	1.136	2.94
Syngas	294	0.76
Biomass Gasification	263	0.68
TOTAL	38.675	117.01

Constata-se que grande parte das publicações estão relacionadas à obtenção de energia a partir da Biomassa e processos de transformação como Fermentação, Pirólise, Gasificação. Além disso, cabe ressaltar que uma determinada publicação pode ser classificada em mais de um subtema, além de outros subtemas não abordados nesse trabalho, o que justifica o valor de 117.01%.

Restringindo mais a pesquisa, foi feita uma nova busca, com os seguintes termos, “*Biomass* AND *Torrefaction*” e apenas 463 trabalhos foram encontrados. Nesse ponto vale ressaltar que Torrefação é subtema que já não tem uma quantidade expressiva de publicações relacionadas a Biomassa uma vez que não consta esse termo na Tabela 2.

Tabela 2. Pesquisa realizada com os termos “Biomass AND Torrefaction”

Subtemas relacionados	Número de publicações	%
Torrefaction	86	18.57
Biomass	79	17.06
Pyrolysis	48	10.36
Biomass Energy	37	8.00
Gasification	25	5.40
Combustion	14	3.02
Wood	13	2.81
Biochar	13	2.81
Bio-oil	9	1.94
Eucalyptus	**3**	**0.65**
TOTAL	327	70.62

Essa pesquisa evidencia que existem poucas publicações relacionadas ao tema central deste trabalho e indica a importância e atualidade do tema escolhido. Além disso, o número de publicações cientificas que usam *Eucalyptus grandis* como fonte de biomassa é muito pouco expressivo, o que mais uma vez justifica trabalho.

4.0 BIOMASSA

O termo “biomassa” significa qualquer matéria orgânica que está disponível em base recorrente ou renovável, incluindo plantas, resíduo agroflorestal, plantas aquáticas, dejetos de animais, resíduos urbanos e outros resíduos usados para produção industrial de energia, combustíveis, químicos e materiais [9].

O Brasil também possui como potencialidade outras fontes de biomassa, dentre elas destacam-se a cana de açúcar (bagaço e palha) com 28 ton/ano, milho (palha) 5 ton/ano, trigo (palha) correspondendo a19 ton/ano, arroz (palha) com 15 ton/ano e a soja (palha) apresentando 4 ton/ano. Desta forma, o cenário brasileiro mostra diferentes culturas agrícolas, constituindo uma fonte importante de matéria prima renovável. [10]

4.1 CONSTITUINTES DA BIOMASSA VEGETAL

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de outras sustâncias, como extrativos (terpenos, resinas, ácidos graxos, taninos, pigmentos e carboidratos) e cinzas, os quais estão contidos na parede celular das plantas [10]. A organização celular é bastante regular, sendo que a parede de tecido vegetal é formada por uma fina camada média, uma parede primária e outra secundária, esta última composta de três capas S1, S2, S3 (Figura 3).

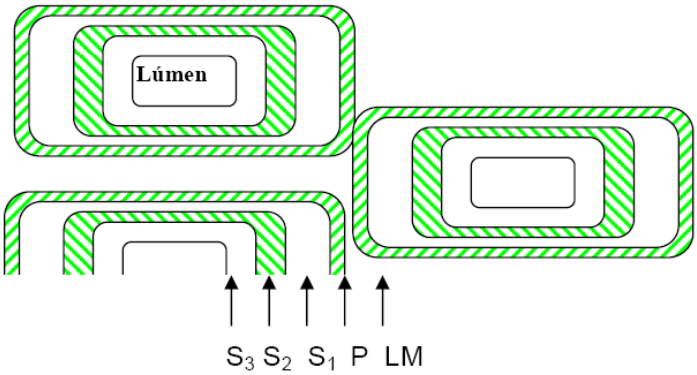


Figura 3. Modelo de parede celular típica do tecido vegetal, onde: LM é camada média; P é a parede primária; S1,S2, S3 parede secundária. [12]

A parede secundária é composta fundamentalmente por polissacarídeos, sendo que o conteúdo de lignina nesta região é muito baixo. Em cada capa da parede secundária fixa-se a celulose e quantidades pequenas de outros compostos formando estruturas longitudinais chamadas microfibras, dentro das quais se encontram as moléculas lineares de celulose unidas lateralmente por ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals. [11]

No interior da parede secundária, a lignina está concentrada nos espaços localizados entre as microfibras e, nas regiões amorfas, entre cristais de celulose. Pode-se dizer que a associação da celulose com a lignina é, em grande medida, de caráter físico, que resulta num sistema de entrecruzamento de polímeros. Essa associação física é considerada a responsável pela resistência à degradação térmica e biológica apresentada pelos materiais lignocelulósicos.

Nas regiões amorfas, entre cristais de celulose, encontram-se também a hemicelulose, minerais e outros compostos, como óleos, ceras, óleos essenciais, taninos, resinas, carboidratos solúveis e proteínas [12].

4.2 COMPONENTES MACROMOLECULARES DA BIOMASSA

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante na natureza. Exceto quanto ao grau de polimerização, apresenta a mesma estrutura em todos os tipos de biomassa. É constituída por unidades de D-glicopiranose unidas linearmente por ligações glicosídicas β-D-(1$\rightarrow$4), resultando num polímero de elevada massa molecular. Devido às ligações de hidrogênio, existe uma forte interação entre os componentes

da molécula de celulose, possibilitando que as cadeias dessa substância se organizem compactamente nas paredes celulares das plantas [19]. Sua estrutura é apresentada na Figura 4.

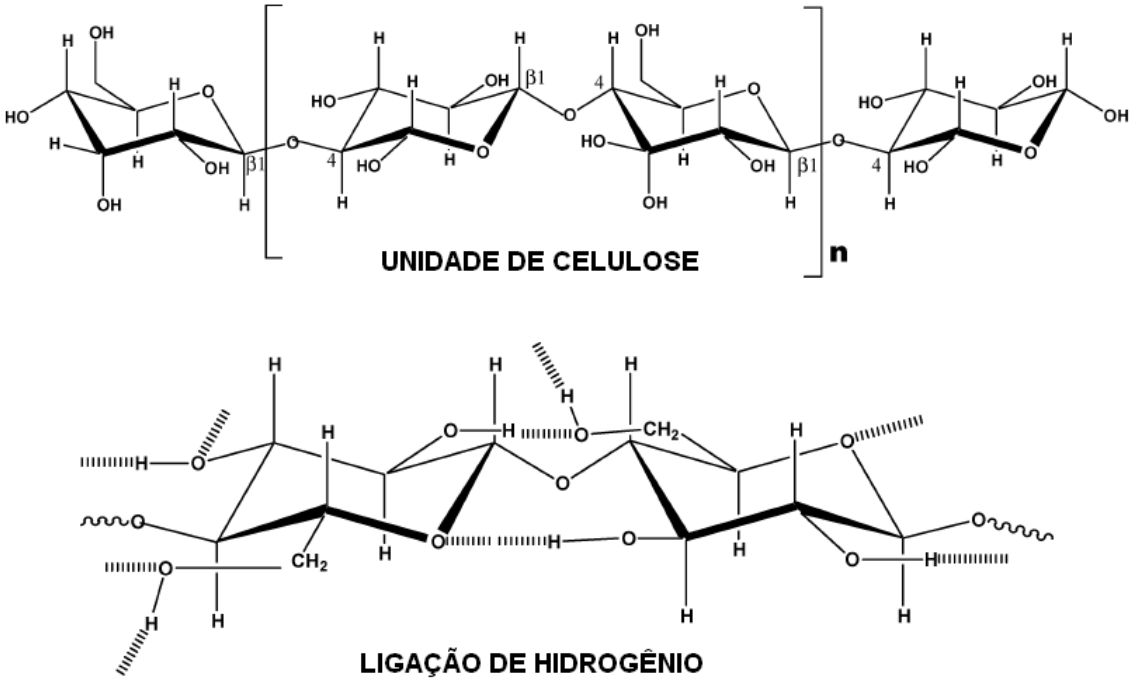


Figura 4. Formação da celobiose (precursor da celulose) através da ligação glicosídica β-D-(1→4) entre duas moléculas de glucose.[13]

A degradação térmica da celulose pode formar diversos compostos devido a inúmeras reações, sendo as principais: despolimerização, descarbonilação, desidratação. Dentre os compostos formados são encontrados hidroxiacetaldeído, ácido fórmico, ácido acético, etilenoglicol, gases leves, resíduos sólidos e outros compostos. [14]

A hemicelulose encontra-se em estreita associação com a celulose na parede celular, sendo constituída por monossacarídeos de cinco átomos de carbono (pentoses), a xilose e a arabinose. As cadeias moleculares são muito mais curtas que a de celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos. O componente mais frequente na composição dos pentosanos é o xilano, sendo que sua decomposição ocorre entre 150 – 350ºC, formando como produto um aldeído heterocíclico denominado furfural. [15]

Na Figura 5 é apresentada a estrutura molecular do xilano e o composto formado durante a decomposição térmica, o furfural.

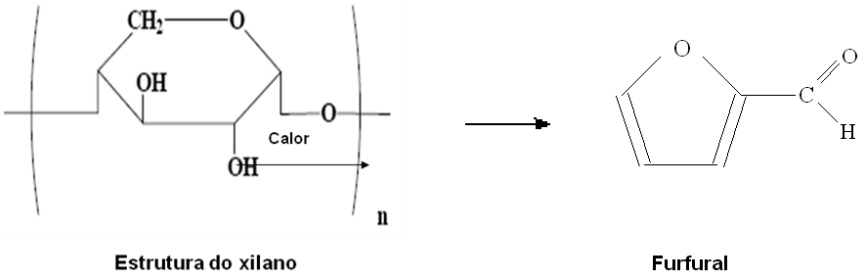


Figura 5. Formação de furfural a partir da decomposição térmica da hemicelulose (xilano) [15].

A lignina é o terceiro componente macromolecular presente na biomassa, com moléculas completamente diferentes dos polissacarídeos. São formadas a partir de três precursores básicos, os alcoóis p-cumarilíco, coniferílico e sinapílico, os quais podem ser formados a partir da unidade de fenil-propano substituído (Figura 6).

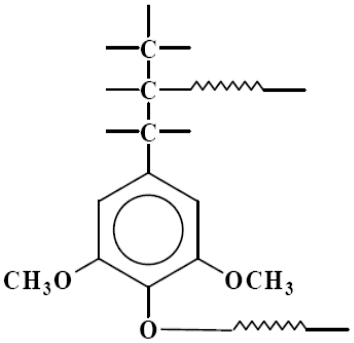


Figura 6. Precursores básicos na formação da molécula de lignina, fenil-propano substituído. [16]

A ação do calor provoca a fragmentação da lignina como pode ser observado na Figura 7. A presença de unidades de fenil-propano no esqueleto polimérico da lignina origina, durante sua decomposição, uma série de compostos aromáticos que contêm grupos funcionais metoxílicos, fenólicos, alcoólicos e olefínicos, dos quais se destaca o denominado álcool coniferílico (Figura 6), presente em todo tipo de lignina.

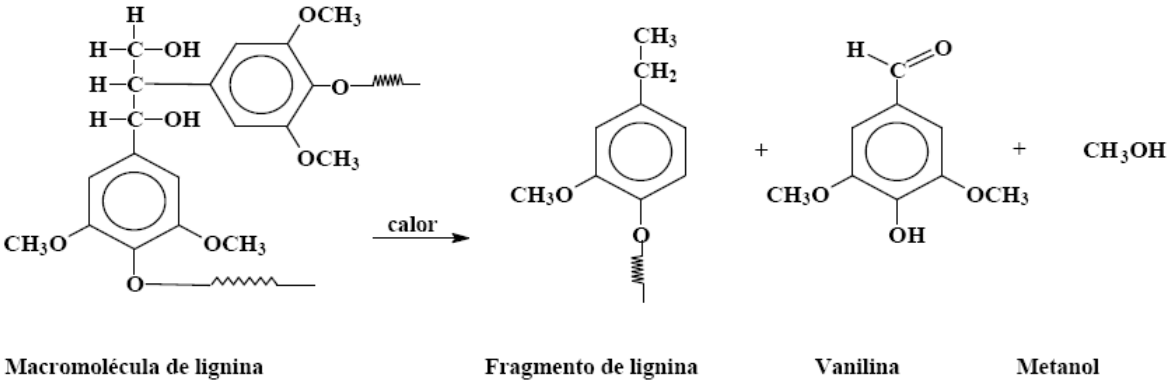


Figura 7. Fragmentação da lignina pela ação térmica [16].

Entre as unidades básicas de fenil-propanos, são observados vários outros grupos funcionais, com destaque para aldeídos terminais. O grupo metoxílico é considerado característico de ligninas e seus derivados.

De acordo Brasileiro *et al*. [17] a estrutura molecular da lignina para o *Eucalipto grandis* é de um polímero complexo que apresenta grupos carboxílicos, fenil-propano e carbonilos, apresentando unidades derivadas de álcool coniferílico, sinapílico e p-cumarílico (Figura 8) [20].

A biomassa além de possuir como componentes a celulose, hemicelulose e lignina, ainda apresenta quantidades variáveis de substâncias de baixa massa molecular, como compostos fenólicos, terpenos, ácidos alifáticos, alcoóis, componentes inorgânicos (Ca, K e Mg), mono e dissacarídeos e pequenas quantidades de aminas e extrativos.

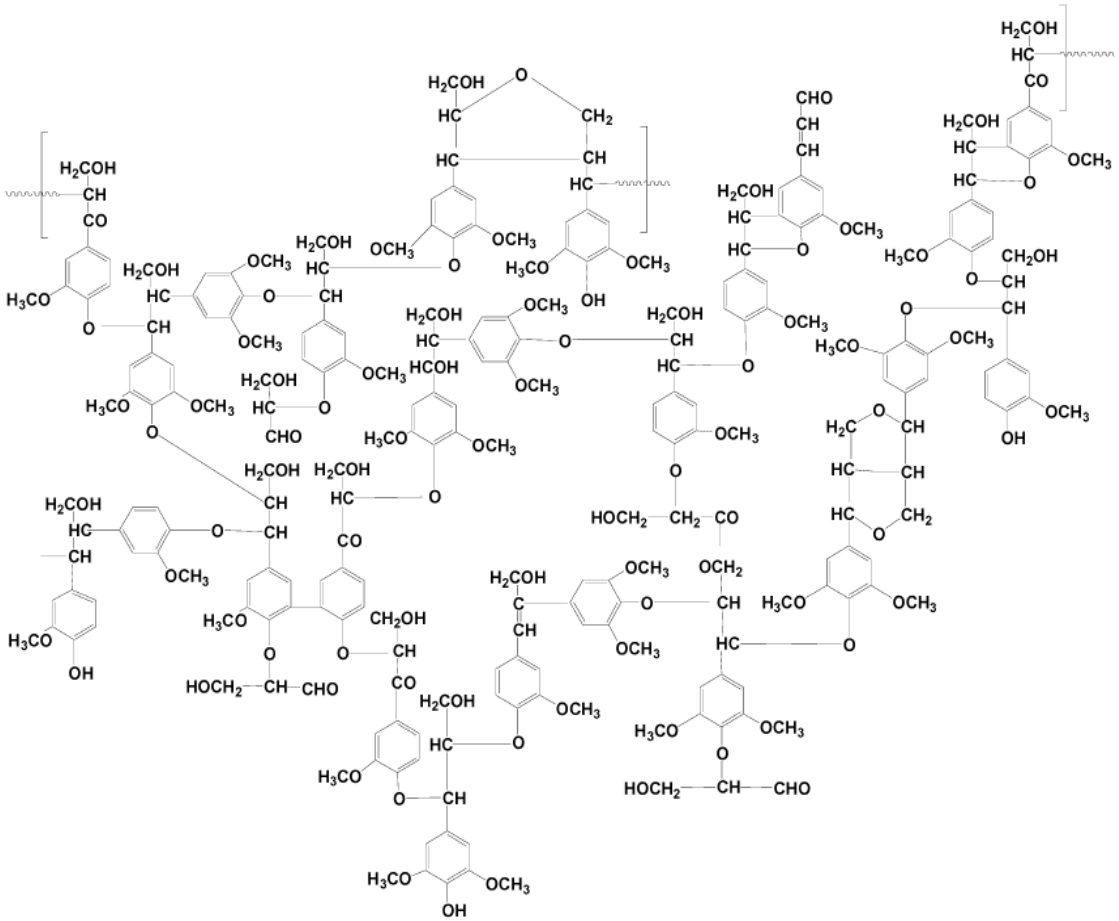


Figura 8. Estrutura parcial de uma molécula de lignina (*Fagus sylvatica*).[27,

5.0 **PROCESSOS TÉRMICOS PARA A CONVERSÃO DE BIOMASSA**

Os principais processos térmicos de conversão de biomassa são: combustão, torrefação, gaseificação e pirólise. Da combustão resulta uma mistura cuja composição gasosa tem baixa quantidade de metano e hidrogênio, ou seja, com baixo poder calorífico, apresentando baixa eficiência na produção de energia [18].

A eficiência energética no caso da gaseificação é mais alta do que na combustão [19]. A gaseificação é uma tecnologia antiga, sendo primeiramente utilizada para iluminação pública em 1821. Gaseificação é um processo no qual a biomassa, de diversas origens, reage com ar, oxigênio e/ou vapor, gerando como produto gás combustível contendo CO, CO_2, H_2 e CH_4, todos em diversas proporções. O gás de síntese, $CO+H_2$, pode ser queimado diretamente em motores de combustão interna, bem como para produção metanol e convertido em combustível sintético pelo processo Fischer-Tropsch [20]. Um dos grandes problemas na gaseificação de biomassa é lidar com o alcatrão formado durante o processo.

O processo de pirólise é caracterizado pela degradação térmica de biomassa na ausência de atmosfera oxidante. A depender das condições de operação (temperatura e taxa de aquecimento), podem ser maximizadas algumas das frações sólidas, líquidas ou gasosas.

A torrefação, também conhecida como uma pirólise mais suave, consiste numa processo térmico o qual é conduzido numa faixa de temperatura entre 200 e 300°C, com uma baixa taxa de aquecimento em atmosfera inerte, ausente de oxigênio. Recentemente a torrefação tem sido considerada como um pré-tratamendo da biomassa como matéria prima. Durante a torrefação gases permanentes CO e CO_2 e gases condensáveis são formados principalmente devido a degradação da hemicelulose [21].

Como consequência tem-se o produto final, denominado de biomassa torrificada que apresentará como componentes macromoleculares basicamente celulose e lignina, indicando desta maneira uma maior hidrofobicidade e resistência a degradação microbiana, aumentando e conservando sua densidade energética. Assim a torrefação desempenha um papel importante no cenário energético, pois se encontra atrelado a diminuição de custos, fundamentalmente em transporte e armazenamento de biomassa em grande quantidade necessárias para sustentar a produção de bioenergia [22].

Durante a gaseificação e a pirólise, grande parte dos produtos é convertida a gases e a outra polimeriza e forma compostos bastante viscosos com ponto de ebulição e massa molecular elevado. Estes compostos são conhecidos por alcatrão ou bio-óleo.

Tecnologias alternativas já estabelecidas para produção de energia, como a gaseificação e a pirólise, são conceitualmente consistentes com a sustentabilidade dos processos envolvidos e sua eficiência energética, porém apresentam um alto custo de montagem e operação.

5.1 PIRÓLISE

A pirólise é um processo físico-químico no qual a biomassa é aquecida a temperaturas em torno de 250 – 800ºC, com menor teor possível de oxigênio, formando um resíduo sólido rico em carbono e uma fração volátil composta por gases e vapores orgânicos condensáveis. As proporções destes compostos dependem do método de pirólise empregado, dos parâmetros do processo e das características da biomassa.

Durante a pirólise, ocorrem reações sucessivas, tais como craqueamento, isomerização, desidrogenação, aromatização e coqueamento, sendo que os produtos gasosos majoritários são: H_2O, H_2, CO, CO_2, CH_4 e vários compostos orgânicos (bio-óleo). [23]

As reações que ocorrem diretamente sobre o substrato celulósico são denominadas de primárias e aquelas que incidem na decomposição dos produtos intermediários (vapores orgânicos) são denominadas secundárias. Todas estas reações ocorrem durante a degradação dos principais componentes macromoleculares presentes na biomassa vegetal [12, 24].

Termodinamicamente o processo de pirólise pode ser endotérmico ou exotérmico. Para biomassas contendo grandes quantidades de oxigenados (hemicelulose e celulose) a pirólise é endotérmica em temperaturas de 400 e 450ºC e exotérmicas em altas temperaturas. [19]

Uma vez que a temperatura necessária para que a reação ocorra tenha sido atingida, pouco calor externo é necessário para sustentar o processo (autogênico).

As principais reações exotérmicas envolvendo a fase gasosa e o resíduo sólido, durante a pirólise de biomassa são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Reações exotérmicas na pirólise de celulose. [19]

Processo	Reação	Entalpia (kJ mol^{-1})	
		573°C	1273°C
Metanação	$CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$	-205	-226
	$CO_2+4H_2 \rightarrow CH_4+2H_2O$	-167	-192
Formação de metanol	$CO+2H_2 \rightarrow CH_3OH$	-92	-105
	$CO_2+3H_2 \rightarrow CH_3OH+H_2O$	-50	-71
Resíduo sólido	$0{,}17C_6H_{10}O_5 \rightarrow C+0{,}85H_2O$	-81	-80
WGS	$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$	-42	-33

Na Tabela 3, observam-se a redução dos óxidos de carbono para metano e metanol, reações de deslocamento do gás d'água e carbonização.

Quantidades substanciais de hidrogênio são requeridas para a redução dos óxidos de carbono para metano e metanol, porém para a reação de *shift,* o H_2 não é requerido, pois ele é produzido na reação, desta forma a temperatura tem que alcançar um patamar que seja suficiente para gerar hidrogênio necessário para a redução dos óxidos de carbono. [19]

Para a formação do resíduo sólido, seria necessária uma força motriz dominante para a pirólise de biomassa, principalmente em baixas temperaturas, na qual a pirólise autogênica inicia, gerando menos hidrogênio. [19]

Nestas temperaturas, a pirólise é geralmente controlada pela cinética da reação e em altas temperaturas, o processo é controlado pela transferência de massa. Assim, a energia necessária para iniciar a pirólise de biomassa pode ser fornecida por uma fonte de calor externa ou por uma parte dos produtos de pirólise, tais como resíduos sólidos e gás de baixa energia, pois as reações são autossustentáveis. [19]

O processo de pirólise apresenta seis principais condições de operação. Na Tabela 4 são apresentadas algumas características inerentes a cada classificação.

Tabela 4. Método de pirólise e suas variações.

Tecnologia /pirólise	**Tempo de residência**	**Taxa de aquecimento**	**Temperatura (ºC)**	**Produtos**
Convencional	5-30 min	Baixa	600	Óleo, gás e carvão
Rápida	0,5 - 5 s	Muito alta	650	Bio-óleo
Flash-liquid	<1 s	Alta	<650	Químicos e gás
Ultra-pirólise	<0,5 s	Muito alta	<1000	Químicos e gás
Vácuo	2 - 30 s	Média	400	Bio-óleo

A depender das tecnologias de pirólise a serem empregados, diferentes produtos podem ser obtidos. O rendimento de produtos voláteis aumenta na medida em que a taxa de aquecimento aumenta. Em altas temperaturas, os produtos líquidos de pirólise, podem sofrer craqueamento dentro da zona de reação, maximizando a quantidade de gás. O rendimento em resíduo sólido é máximo quando a taxa de aquecimento e a temperatura são baixas, embora os tempos de residência sejam elevados. [25]

Uma das grandes aplicações da pirólise é a produção de bio-óleo sob elevadas taxas de aquecimento, com rendimentos de 75% de fração líquida. Os componentes do bio-óleo são quimicamente reativos e podem polimerizar com o tempo. Estudos de melhoramento do bio-óleo através do uso de catalisadores têm sido realizados com o intuito de diminuir a quantidade de compostos oxigenados, que causam problemas de corrosão nos equipamentos, proporcionando uma maior quantidade de hidrocarbonetos leves, aromáticos e H_2, além de gases para obtenção de energia [26, 27], porém apresentam custos elevados, por apresentar uma segundo reator catalítico (pirólise catalítica secundária) ou no caso se adicionar catalisador misturado a biomassa (pirólise primária) tornando o processo oneroso.

Os gases combustíveis produzidos podem ser utilizados na geração de energia elétrica ou como fonte de calor para um processo. Outra aplicação é o fornecimento de insumos para a indústria química e de combustíveis, pois o efluente proveniente deste processo contém CO e H_2 (gás de síntese), metano e demais compostos de interesse para a indústria química, petroquímica e Química Fina[28,29,30].

Quando a pirólise é feita a vácuo, os produtos voláteis de decomposição e a água são removidos rapidamente, favorecendo o aumento do rendimento dos líquidos e à diminuição do rendimento de resíduo sólido. [25]

5.2 GASEIFICAÇÃO

A gaseificação é definida como a conversão parcial da biomassa, ou de qualquer combustível sólido, em gás energético, através da oxidação a temperaturas elevadas, obtendo-se um gás de baixo a médio poder calorífico, com resíduos de particulados, alcatrão e cinzas [31,32]. Basicamente três etapas ocorrem durante a gaseificação: pirólise, oxidação parcial e a reforma.

Considerando que a temperatura seja suficiente, os produtos primários da primeira etapa da gaseificação da biomassa são gases. Em altas temperaturas, carvão vegetal e produtos líquidos são produzidos em menor quantidade ou não estão presentes no efluente reacional. Na segunda etapa, os processos de oxidação parcial utilizam uma quantidade de oxigênio menor que a estequiométrica, assim os produtos formados são parcialmente oxidados [31].

O termo “reforma” foi originalmente usado para descrever a conversão térmica de uma fração de petróleo para produtos voláteis com alto número de octanagem, representando o efeito de muitas reações simultâneas, tal como craqueamento, desidrogenarão e isomerização. Reforma também se refere à conversão de hidrocarbonetos gasosos e vapores de compostos orgânicos para gases contendo H_2, bem como gás de síntese ($CO + H_2$) [31].

Em condições ideais, os produtos primários da gaseificação de biomassa através das etapas de pirólise, oxidação parcial e reforma são essencialmente os mesmos: óxidos de carbono e hidrogênio, porém sob certas condições operacionais, metano e hidrocarbonetos leves também são formados. Estas misturas gasosas podem ser utilizadas para alimentar uma turbina a gás na geração de energia elétrica [33]. Durante a gaseificação de biomassa ocorrem diversas reações químicas concomitantes. Na tabela 5, são apresentadas as principais reações envolvidas, levando em consideração a gaseificação da celulose [34].

Tabela 5. Reações fundamentais e entalpia de reação para a celulose durante a gaseificação [20].

	Reações	ΔH_{298} (kJ.mol^{-1})
Pirólise	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5CO + 5H_2 + C$	180
	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5CO + CH_4 + 3H_2$	300
	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 3CO + CO_2 + 2CH_4 + H_2$	- 142
Oxidação parcial	$C_6H_{10}O_5 + 1/2O \rightarrow 6CO + 5H_2$	71
	$C_6H_{10}O_5 + O_2 \rightarrow 5CO + CO_2 + 5H_2$	- 213
	$C_6H_{10}O_5 + 2O_2 \rightarrow 3CO + 3CO_2 + 5H_2$	- 778
Reforma à Vapor	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 6CO + 6H_2$	310
	$C_6H_{10}O_5 + 3H_2O \rightarrow 4CO + 2CO_2 + 8H_2$	230
	$C_6H_{10}O_5 + 7H_2O \rightarrow 6CO_2 + 12H_2$	64
WGS [a]	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	- 41
Metanação	$CO + 3H_2O \rightarrow CH_4 + H_2O$	- 206

[a] Reação de deslocamento do gás d´água

De acordo as reações na Tabela 5, a presença de vapor d´água, favorece uma maior formação de CO e H_2, sendo que o calor necessário para a manutenção de grande parte das reações é fornecido pelas reações de oxidação [35].

Um dos grandes problemas durante a gaseificação de biomassa é a presença de alcatrão, formado pela degradação térmica dos principais componentes macromoleculares que formam estruturas mais complexas por polimerização, causando problemas de entupimentos nos motores e turbinas [36]. O alcatrão é uma mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis, que inclui compostos aromáticos contendo de 1 a 5 anéis, e outros hidrocarbonetos contendo oxigênio e poliaromáticos complexos. Fundamentalmente, o problema com o alcatrão não se deve à sua quantidade, mas às suas propriedades e composição [37].

A temperatura tem influência significativa sobre os produtos de gaseificação. Alguns trabalhos indicam que às temperaturas mais altas (acima de 700ºC), a quantidade de hidrocarbonetos oxigenados diminui, porém aumenta a presença de aromáticos de elevada massa molecular (hidrocarbonetos poliaromáticos- HPA). A Figura 9 ilustra a transição, em termos de composição de diversas classes de compostos orgânicos, em função da temperatura, conforme os estudos desenvolvidos por Elliot [38].

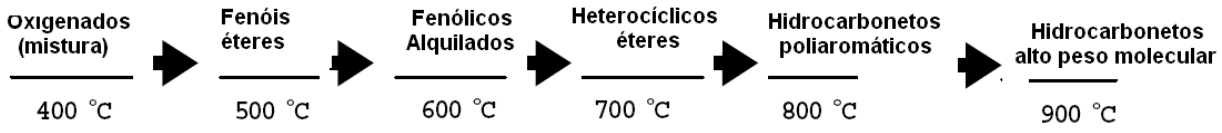


Figura 9. Evolução dos compostos presentes no alcatrão com a elevação da temperatura [38]

Um aspecto peculiar na gaseificação é a influência de oxigênio, o qual pode promover ou inibir reações formadoras de monóxido de carbono e hidrogênio: baixos teores de O_2 diminuem a temperatura no reator, o que limita as reações, resultando em quantidades elevadas de CO_2 (para CO_2 ΔH_{298K} = - 393,8 kJ.mol^{-1} e para o CO é ΔH_{298K} = -110,6 kJ.mol^{-1}).

A presença de alcatrão é minimizada adotando um projeto adequado de gaseificador, sendo os mais utilizados industrialmente os reatores: contracorrente, concorrente e de leito fluidizado [39].

Gaseificadores do tipo contracorrente (*updraft*) produzem gás extremamente sujo e incrustante, pois grande parte do gás sai do reator em torno de 400ºC, produzindo grandes quantidades de alcatrão (em torno de 10-20%) [42].

Os gaseificadores do tipo concorrente (*downdraft*) produzem uma menor quantidade de alcatrão, quando comparado ao do tipo contracorrente, pois a temperatura do efluente reacional permanece em torno de 700ºC, craqueando grande parte dos compostos pesados, porém aumentam a quantidade de hidrocarbonetos poliaromáticos, devido a reações de polimerização.

Na Figura 10 são apresentados os dois tipos de gaseificadores (*updraft* e *downdraft*) [40].

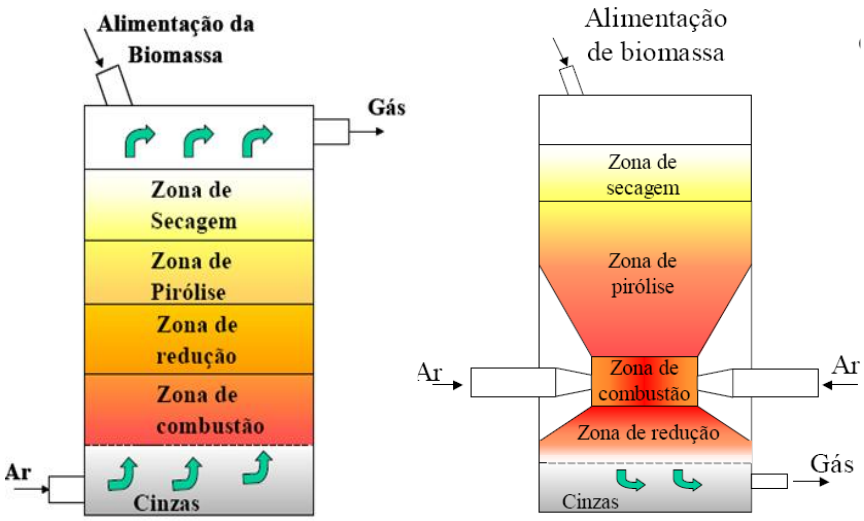


Figura 10. Gaseificador do tipo contracorrente *updraft e downdraft* [41]

Como alternativa para minimizar a presença de alcatrão, têm-se utilizado gaseificadores de leito fluidizado. Estes utilizam catalisadores ou areia que possibilitam uma temperatura mais homogênea no reator, reduzindo a presença de alcatrão, tornando a fração gasosa como fase predominante.

Diversos autores relatam que a presença de alcatrão é o principal gargalo tecnológico e a solução deste problema tem sido extensivamente estudada através do emprego da catálise heterogênea, durante o processo térmico, diminuindo a presença de alcatrão, favorecendo a presença de gases com maior poder calorífico [12,13,14]. A presença de catalisadores potencializa reações de craqueamento, despolimerização, desidrogenação e desidratação, conduzindo a uma maior fração gasosa [42, 43, 44, 45]. Como alternativa têm-se também o uso de um leito catalítico pós-gaseificação, ou seja, um tratamento secundário, para que os vapores sejam craqueados a gases leves (olefinas, hidrocarbonetos e H_2) [46, 47]. Com isso torna-se necessário investimento para o uso de catalisadores específicos para a minimização de alcatrão, tornando o custo elevado para implementação.

5.3 COMPARAÇÃO ENTRE PIRÓLISE E GASEIFICAÇÃO – DESAFIOS TECNOLÓGICOS

Verificando os dois processos citados, pirólise e gaseificação, observa-se que a pirólise apresenta produtos gasosos, líquidos e sólidos, porém ultimamente tem

sido aplicada somente para obtenção de bio-óléo e seu *upgrading*. Este “melhoramento” do bio-óleo torna o processo bastante oneroso, pois grande parte dos catalisadores utilizados apresenta maior eficiência com metais nobres em sua composição, tais como Rh, Ru, Pd, Pt.

Para a gaseificação, o custo de operação alta e presença de alcatrão torna o processo com viabilidade técnica-econômica elevada, sendo necessárias várias interrupções para manutenção. Assim como ocorre com a pirólise, o uso de catalisadores auxilia na minimização de alcatrão, porém torna o processo com alto custo, devido catalisadores aplicados.

Outro fator seria o PCS (Poder Calorífico Superior), pois para a pirólise, o bio-óleo possui um PCS de 15 MJ kg^{-1} e o gás não ultrapassa 8 MJ kg^{-1}. Para a gaseificação, se não conseguir obter um gás com grande quantidade de metano, olefinas leves e hidrogênio, seu PCS é baixo e o rendimento energético é comprometido.

5.4 TORREFAÇÃO DE BIOMASSA

Na década de 40, propostas de diferentes tecnologias para produção de combustíveis torrificados já eram analisadas. Durante a Segunda Guerra Mundial havia uma necessidade estratégica de busca de novas alternativas de fontes energéticas. E foi nesse cenário que o processo de torrefação se encaixou como um método de melhoria da qualidade da madeira usada nos gasogênios, para produzir gás e suprir a falta dos derivados do petróleo. Entretanto, com o fim da guerra os preços do petróleo caíram e a torrefação deixou de ser conveniente, e os gasogênios entraram em desuso [48].

Até a década de 80, as principais aplicações da torrefação eram para aquecimento doméstico e na construção civil, mas não havia aplicação para fins energéticos em maior escala. A partir de sucessivas crises do petróleo, a torrefação vem sendo utilizada para fins energéticos, melhorando a biomassa como combustível sólido, tornando-o com um elevado poder calorífico [49].

A torrefação é definida como um tratamento térmico da biomassa, produzindo um combustível com melhores características energéticas. Tal tratamento caracteriza-se pela ausência parcial ou completa de agentes oxidantes (ar), portanto

é uma fase inicial da pirólise que visa à produção de um combustível sólido [50]. Deste processo, resulta um material intermediário entre a biomassa e o carvão. O objetivo fundamental da torrefação é concentrar a energia da biomassa em um produto formado em curto tempo, baixas taxas de aquecimento e temperaturas moderadas, permitindo reter os voláteis de maior poder calorífico no próprio produto.

Desta forma, o produto final é um sólido, denominado de biomassa torrificada, composto basicamente de celulose e lignina, caracterizada pelo aumento da fragilidade, da hidrofobicidade, da resistência à degradação microbiana e da densidade energética [21, 69]

A torrefação da biomassa desenvolve-se entre 200 e 300°C, embora alguns autores recomendem não ultrapassar o limite de 280°C, sendo que nestas condições, a umidade é removida e a hemicelulose é degradada, provocando a liberação de ácido acético, frações de fenol e outros compostos de baixo poder calorífico [51, 52, 56, 63, 120].

Durante a torrefação podem ser identificados dois tipos de reações, classificadas em reações de termocondensação e carbonização [53]. A carbonização é cineticamente lenta no domínio térmico da torrefação, mas pode crescer bruscamente acima de 250°C, com reações exotérmicas, o que pode conduzir a um aumento descontrolado da temperatura e, consequentemente a uma carbonização total do material. Portanto para garantir que o processo se desenvolva no domínio térmico desejado é necessário evacuar o calor gerado durante as reações de carbonização, diminuindo o teor de atmosfera oxidante, para que esta reação indesejada não ocorra [53].

A expressão termocondensação indica o processo no qual um material lignocelulósico é submetido a reações acompanhadas de eliminação de água e com eventuais reações de descarbonilação.

Tumuluru *et al* [52], utilizaram palha de trigo e de arroz como resíduo, verificando que as reações que ocorrem numa temperatura entre 200 – 300°C são essencialmente: desvolatilização e carbonização da hemicelulose; despolimerização e desvolatilização de uma pequena parte da lignina (amolecimento); despolimerização e desvolatilização de parte da celulose. Como resultado tem-se um rendimento de 70% de massa, rendimento energético de 90%, poder calorífico 17-19 MJ kg^{-1} (poder calorífico inferior) para 18-23 MJ kg^{-1} e com absorção de

umidade entre 1 a 6%. Na Figura 11 é apresentado um gráfico das mudanças que ocorrem nos macrocomponentes da biomassa durante a torrefação.

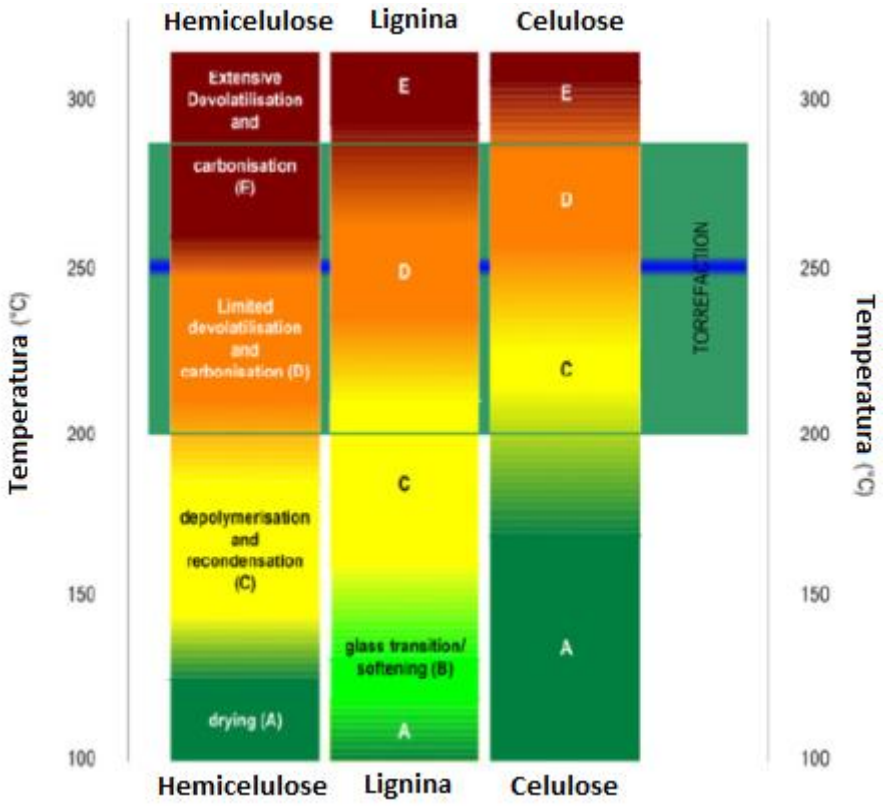


Figura 11. Mudanças durante a torrefação de biomassa [54]

Podemos notar que as principais mudanças são principalmente sobre a hemicelulose, seguindo pela celulose e com a temperatura mais elevada a lignina.

5.4.1 **Propriedades energéticas da biomassa torrificada**

A biomassa apresenta algumas propriedades energéticas importantes que determinarão seu uso direto como combustível ou a necessidade de pré-tratamentos para melhorar tais propriedades: a densidade energética, teor de umidade, hidrofobicidade, poder calorífico e propriedades mecânicas, como pelletização.

Outras propriedades apontadas na literatura são propriamente energéticas (não tem unidade energética como joules ou calorias), mas são importantes, pois contribuem para a avaliação da biomassa como combustível. Desta forma, a reatividade, a porosidade (física) e a friabilidade (mecânica) são propriedades que

devem estar inseridas na análise energética global da biomassa, pois juntamente às outras fornecerão subsídios técnicos que validam o seu uso [50].

A densidade energética é definida como a quantidade de energia contida em relação ao rendimento mássico, levando em conta o PCS da biomassa *in natura* e pós-processo de torrefação. Essa informação é indispensável, pois permite avaliar e comparar o potencial energético de fontes energéticas distintas.

Em uma torrefação típica, 70% da massa permanecem como produto sólido com 90% da energia inicial e 30% é liberado como gases que contêm apenas 10% do conteúdo energético da biomassa [55].

Na Figura 12 é apresentado o balanço de massa da torrefação de madeira em diferentes condições de tempo e temperatura, indicando a conservação de energia no processo, com base no poder calorífico da biomassa [56].

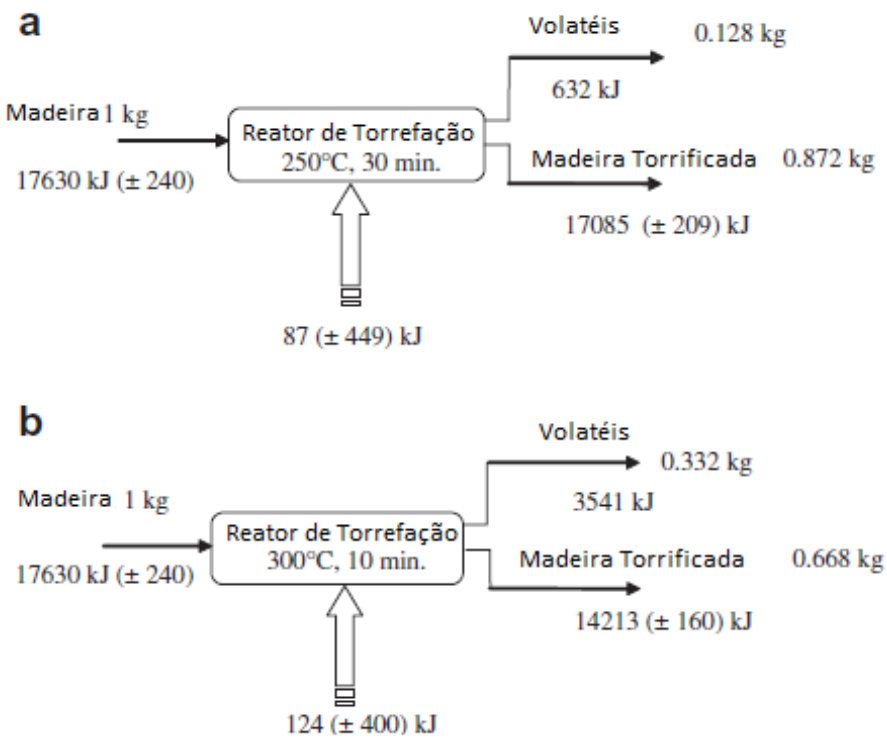


Figura 12 Balanço de massa e energia para torrefação de salgueiro. A) Corresponde à torrefação em temperatura de 250°C por 30 minutos e b) Torrefação em uma temperatura de 300°C por 10 minutos [63]

O balanço de massa e de energia demonstra como a temperatura final do processo tem influência no produto final, temperaturas mais altas causam o maior desprendimento de voláteis e, consequentemente, maiores perdas de massa, ainda que o tempo de exposição seja menor.

Uslu [58], em análise do processo desenvolvido por Bergman [57], realça que uma alta eficiência da torrefação baseia-se na operação autotérmica onde o gás desprendido na torrefação é queimado e utilizado na secagem da madeira. Nestas condições o processo atinge uma eficiência térmica de 96% [58].

5.4.2 **Propriedades físicas da biomassa torrificada**

A torrefação de biomassa altera significantemente as propriedades físicas como: teor de umidade, densidade, moagem, pelletização, hidrofobicidade e poder calorífico.

5.4.2.1 Teor de umidade

Considerado como um intenso processo de pré-secagem da biomassa, a torrefação reduz a umidade da biomassa de 10% para menos de 6%. Tipicamente o conteúdo de umidade da biomassa torrificada encontra-se na faixa de 1% a 4 % em massa, dependendo das condições de torrefação [59].

5.4.2.2 Densidade

Durante o processo de torrefação da biomassa ocorrem perdas de massa alterando valores como massa de sólido, líquidos e gases, fazendo com que a biomassa altere sua estrutura, tornando-se mais porosa. Isso acarreta numa redução significativa na densidade da biomassa e alguns estudos apontam que o efeito da torrefação de *Eucalyptus grandis*, conduz a variação de densidade da biomassa in natura de 8.85 g cm^{-3} para 0.73 g cm^{-3}, uma perda de 14% da densidade quando torrificada a 280°C (período de 30 minutos), quando comparada a biomassa *in natura* [60].

5.4.2.3 Moagem

A biomassa lignocelulósica é altamente fibrosa e resistente à ruptura, devido as suas fibras apresentarem ligações entre as partículas, o que torna o manuseio das amostras mais difícil. Durante o processo de torrefação a biomassa sofre a perda de tenacidade, associado ao colapso da matriz de hemicelulose e também à despolimerização da celulose, levando a diminuição do comprimento da fibra [55].

Alguns trabalhos apontam na direção de que a biomassa torrificada reduz a energia necessária para moer a biomassa, quanto comparada à biomassa seca [61]. Esta redução fica na ordem de 70 a 90% com base nas condições em que o material é torrificado [62].

5.4.2.4 Hidrofobicidade

A biomassa *in natura* apresenta parte da hemicelulose na sua superfície. Isto confere uma hidrofilicidade elevada à biomassa, o que garante um teor de umidade que pode variar entre 10 a 15% de absorção.

Em geral a absorção de água pela biomassa é elevada devido à presença de grupos hidroxilas. Desta maneira, a torrefação conduz a um processo em que ocorre a eliminação de grupos hidroxilas e a biomassa a perde capacidade de formar ligações de hidrogênio, diminuindo substancialmente sua capacidade de absorver água, tornando sua superfície hidrofóbica [63].

Na torrefação, a hemicelulose é parcialmente despolimerizada por hidrólise e provê a “hemicelulose reativa”. Este composto intermediário sofre reações e gera diversas outras substâncias que se recombinam para formar “hemicelulose torrificada”. Alguns trabalhos apontam que a hemicelulose não se degrada, mas sim sofre reação e repolimeriza [64]. Os ácidos e água liberados nas reações de repolimerização da hemicelulose também agem sobre a celulose e a lignina.

Devido às reações que ocorrem na biomassa e aos rearranjos moleculares na superfície, estruturas insaturadas e não polares são formados, o que preserva a biomassa de qualquer degradação biológica por um longo período de tempo, como ocorre com o carvão. O caráter hidrofóbico da rede de lignina é forte e resistente aos fungos degradadores de celulose e lignina. O tratamento térmico elimina os

elementos nutritivos essenciais aos microrganismos, inibindo sua instalação e desenvolvimento [65,66].

Os estudos realizados sobre os efeitos do tratamento térmico nas propriedades físico-químicas da madeira mostraram que, durante o aquecimento, ocorre a degradação dos polissacarídeos mais hidrofílicos da madeira (hemiceluloses), reduzindo a presença de hidroxila, onde normalmente se fixariam moléculas de água. Com isso, um aumento da proporção de lignina pode aumentar o caráter hidrofóbico da biomassa [50].

Assim, baixa absorção de água indica que uma quantidade de energia será necessária para degradar a biomassa torrificada e que há contribuição para um aumento do poder calorífico em relação à biomassa *in natura*.

Além disso, a diminuição da higroscopicidade dos resíduos termorretificados gerará grandes vantagens econômicas, pois serão facilitados os processos de transporte e de estocagem do combustível sólido [53].

5.4.2.5 Pelletização

Como mencionado anteriormente, a biomassa torrificada apresenta um produto sólido poroso de baixa densidade. Possui fragilidade, o que o torna relativamente fácil para moer. No entanto, a diminuição da força mecânica e aumento da formação de pó, além da baixa densidade volumétrica, fazem a compactação ainda mais desejável, pois é importante quando se quer utilizá-lo para transporte e por longa distância [58, 67].

A pelletização é um processo de compactação no qual se obtém pequenas unidades de biomassa densificada por torrefação [56]. A lignina é considerada como o agente que facilita a pelletização e, em geral, quanto maior o teor de lignina, mas fácil a pelletização [67].

Assim após a torrefação, a pelletização aumenta ainda mais a densidade energética do combustível sólido. O processo TOP – *Combined Torrefaction and Pelletisation* - consiste na combinação da torrefação e da compactação da biomassa, produzindo o combustível de alto poder calorífico na forma de "*pellets*" [50].

5.5 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA BIOMASSA TORRIFICADA

5.5.1 **Balanço de massa e energia da torrefação (integridade energética da biomassa)**

Durante a torrefação, uma grande quantidade de produtos diferentes é formada dependendo diretamente das condições da torrefação, tais como temperatura de reação, tempo de residência e propriedades da biomassa original.

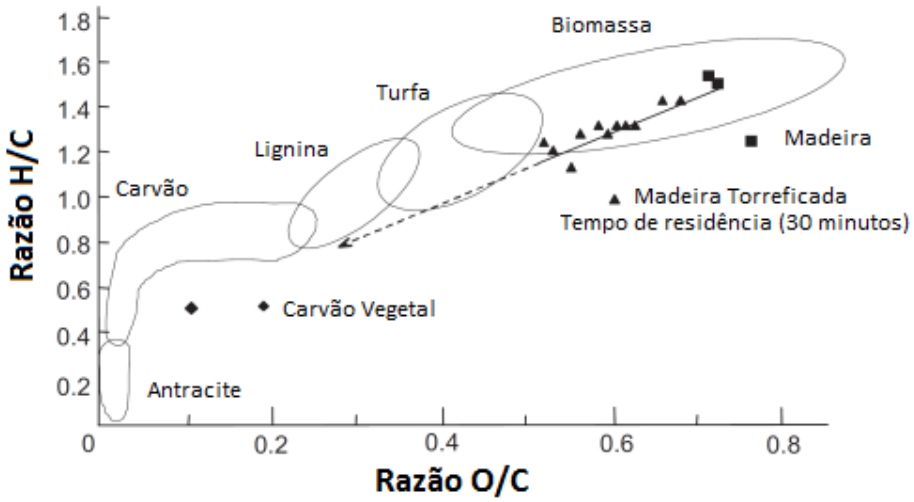


Figura 13 Diagrama de van Krevelen

A Figura 13 mostra o diagrama de van Krevelen [68] que relaciona as diferenças na composição elementar (C-H-O) de diferentes combustíveis sólidos . Neste diagrama a composição típica de combustíveis tais como carvão, derivado de lignina e biomassa de turfa, é apresentada, demonstrando claramente que a biomassa comparada com o carvão contém muito mais oxigênio. A torrefação tem uma grande influência nas propriedades dos produtos sólidos, principalmente pela remoção de oxigênio da biomassa original.

Outro fator que influencia no rendimento energético é a temperatura. Com isso, o rendimento energético para biomassa pode ser definido de acordo o poder calorífico superior da biomassa *in natura* e depois de torrificada, definida de acordo a Equação 1:

$$\eta\ Energ\acute{e}tico\ (\%) = \frac{PCS\ biomassa\ torrificada\ X\ massa\ da\ biomassa}{PCS\ biomassa\ in\ natura\ X\ massa\ da\ biomassa\ in\ natura} x100 \qquad \text{Equação 1}$$

Lu *et al* [69] realizaram testes de torrefação e observaram que quanto maior a temperatura de torrefação, menor o rendimento energético da biomassa. Em temperatura de 350°C o rendimento energético diminui em ordem de 15%. Isto reflete o fato que grande parte do teor energético foi volatilizado devido à decomposição de parte da celulose e lignina.

5.6 USO DA FRAÇÃO LÍQUIDA OBTIDA NA TORREFAÇÃO DE BIOMASSA

Durante a torrefação de biomassa ocorre a liberação de gases condensáveis, que podem ser utilizados como matéria prima ou intermediários na indústria química, tais como metanol, ácido acético, ácido fórmico, furfural, fenol, acetol e ácido láctico. O rendimento destes produtos químicos depende dos parâmetros de torrefação, incluindo temperatura, tipo de biomassa e tempo de residência. Em estudo realizado por Prins [22] *et al*, o ácido acético foi um dos produtos majoritários (em torno de 50% do rendimento total), produzindo também ácido fórmico e furfural, com rendimentos em torno de 4%.

O ácido acético é utilizado principalmente para se obter compostos mais especializados, visando obtenção de monómero de VAM, resina acetato de vinila (monômero), que é usado na produção de tintas, adesivos, revestimentos de papel e acabamentos têxteis. O VAM, etileno –álcool vinílico, também é usado na produção de EVOH, polímeros, que são usados em filmes de embalagem de alimentos, garrafas de plástico, e tanques de gasolina dos automóveis [70].

Outro derivado é o acetato de etila, utilizado como solvente em óleo à base de esmaltes, incluindo revestimentos de poliuretano e em tintas de impressão e adesivos.

O ácido fórmico é um intermediário químico para a produção de vários produtos químicos e outros produtos farmacêuticos, tais como a cafeína, enzimas, antibióticos, adoçantes artificiais, agentes de protecção de plantas, de PVC, policloreto de vinila, plastificantes e antioxidantes de borracha [71].

O furfural e seus derivados podem ser utilizados como uma alternativa para o petróleo bruto, óleo à base de produtos orgânicos utilizados na indústria, tais como compostos aromáticos, resinas a base de furano. O THF, álcool tetra-hidrofurfurílico, também são utilizados para obtenção de produtos da indústria de química fina [72].

5.9 ANÁLISE ECONÔMICA DA TORREFAÇÃO DE BIOMASSA

As vantagens da torrefação são particularmente pronunciadas para duas aplicações: gaseificação e unidades de co-combustão [56]. Porém para ser aplicado é necessário que sejam observados os custos relativos aos diversos processos térmicos, tais como torrefação, TOP (Torrefaction and Pelletisation) e pirólise [57, 73]. Uslu *et al*. [58] analisaram o balanço energético, de massa e os custos relativos para cada processo: torrefação, TOP e pirólise e qual apresenta maior vantagem em termos energéticos e de capital investido. A torrefação como um todo, apresenta vantagem, mas sua eficiência aumenta, quando se utiliza os compostos voláteis para combustão e a partir disto, gerar calor para o processo de torrefação, correspondendo a uma eficiência de 96%.

Foi observado neste trabalho [58], que quando a biomassa passa por um processo de torrefação em que, os vapores condensáveis são utilizados no processo como combustível, o PCS do biocombustível torrificado é de 19 MJ kg^{-1}, do TOP 22 MJ kg^{-1} e para o bio-óleo de pirólise17 MJ kg^{-1}. Outro fator importante citado no trabalho é a eficiência térmica que para o TOP foi de 97%, sendo o custo de investimento (7.8 contra 15 M€) e de produção menor (€/ton) do que o processo de pirólise para bio-óleo.

Com estes estudos verifica-se que o processo de torrefação, além de garantir um combustivel com maior PCS, tem maior eficiência energética quando associado ao processo de pelletização, pois todas as características da biomassa torrificada se tornam mais promissoras.

6.0 CINÉTICA E MECANISMO PARA PROCESSO TÉRMICO DE BIOMASSA

A pirólise de biomassa é um processo complexo, principalmente do ponto de vista cinético, no qual influem tanto as condições de reação como a natureza do

substrato [10]. Essa complexidade está condicionada pela complexidade estrutural e composição dos principais macrocomponentes (hemicelulose, celulose e lignina), posto que cada uma destas moléculas se degrada de maneira complexa; ocorrem diversas reações paralelas, consecutivas e competitivas e os produtos reagem entre si, o que é conhecido como reações secundárias.

O estudo da cinética da degradação térmica de biomassas, incluindo emissão de voláteis é necessário para o entendimento da dinâmica do processo, visando explicar os fenômenos envolvidos durante a degradação da biomassa lignocelulósica. Estas informações podem ser obtidas através das curvas de perda de massa [74, 115].

Processos térmicos para biomassa são bastante complexos, devido às diferenças na sua composição e variar a biomassa utilizada. Curvas de perda de massa frequentemente contêm regiões de perda parcialmente sobrepostas e alguns modelos matemáticos são normalmente utilizados para sua deconvolução [75]. Inúmeros trabalhos têm aplicado à técnica de análise térmica para obter dados de cinética da decomposição de materiais lignocelulósicos .

As curvas de termogravimétricas aplicadas a materiais lignocelulósicos muitas vezes exibem três picos, situação que levou alguns estudiosos a entender que o mecanismo cinético da pirólise destes materiais é uma superposição dos mecanismos envolvidos na decomposição térmica de seus componentes [76, 77,]. O processo de volatilização inclui a formação de voláteis pela degradação térmica dos componentes da biomassa, a celulose e a hemicelulose, sendo que a lignina é o componente termicamente mais estável.

O uso de qualquer biomassa para fins energéticos necessita do entendimento e do conhecimento das suas propriedades físico-químicas, sendo importante para o cálculo de projeto das mais diferentes instalações de conversão termoquímica. Existem inúmeros trabalhos que caracterizaram diversos tipos de biomassas através da análise termogravimétrica, demonstrando sua potencialidade como fonte de energia.

A termogravimetria de amostras de biomassa tem sido aplicada extensivamente, com o intuito de determinar às características da sua volatilização, bem como os parâmetros cinéticos envolvidos, como a energia de ativação e o fator pré-exponencial. O conhecimento dos parâmetros cinéticos a partir da Equação de Arrhenius (E_a, fator de frequência e ordem de reação), permite a modelagem

matemática dos processos de emissão de voláteis, bem como a combustão da biomassa, permitindo dentre outros fatores, determinar o tempo requerido para a degradação completa da biomassa bem como a combustão do *biochar*. Tanto a pirólise quanto a combustão do biochar conduziu a um aproveitamento energético da biomassa como um todo, levando a um aproveitamento energético mais eficiente [78].

Desta forma, parâmetros cinéticos podem ser estudados através dos dados de análise térmica. A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma dada amostra devido à mudança física (decomposição) em função do tempo e/ou temperatura [79].

O estudo dos mecanismos e da cinética envolvida na degradação térmica de biomassa é de suma importância para o entendimento da dinâmica do processo, bem como para explicar os fenômenos envolvidos durante a degradação térmica. Desta maneira, podem-se entender melhor tais mecanismos e cinética através das curvas de perda de massa [80].

Tomando como base o estudo da decomposição da celulose, Agarwal [81] verificou que as reações de formação de carvão e gás são dominantes abaixo de 280°C e a reação de formação de alcatrão torna-se dominante acima desta temperatura. Pode-se assumir que a pirólise da celulose ocorre em 3 etapas consecutivas (Figura 14).

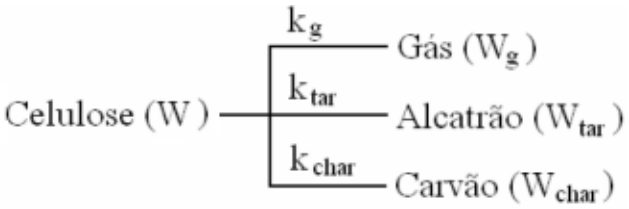


Figura 14 Mecanismo de decomposição térmica de celulose (adaptado de Agarwal [81])

O modelo representado na Figura 14 é baseado na suposição de que, quando a celulose é aquecida num meio não reativo, ela se decompõe homogeneamente por um processo de primeira ordem para vários produtos da pirólise. Dependendo de sua volatilidade, estes produtos podem ser convenientemente agrupados em três classes: carvão, alcatrão e gases [80].

Em trabalho aplicando a técnica de análise termogravimétrica, Orfão *et al* [82], constataram que a biomassa se decompõe através de três reações independentes de seus três componentes denominadas de pseudocomponentes. A celulose e a hemicelulose iniciam a decomposição em temperaturas próximas a 160°C e a lignina

em temperaturas menores, aproximadamente 110°C, se estendendo até 900°C, em taxas relativamente baixas quando comparadas às taxas da celulose e da hemicelulose.

Teng e Wei [83] estimaram os parâmetros cinéticos, energia de ativação e o fator pré-exponential para caracterizar a pirólise de casca de arroz, a partir da curva de perda de massa diferencial (DTG), utilizando diversas taxas de aquecimento (3, 10, 30 e 60°C min^{-1}). Estes autores assumiram que cada polímero decompõe-se de acordo com uma reação de primeira ordem irreversível de etapa única e que as energias obtidas foram 154, 199 e 34 kJ mol^{-1}, para hemicelulose, celulose e lignina respectivamente.

Karampinis *et al* [138], determinaram parâmetros cinéticos, baseados nas curvas TGA/DTG, em que o número de reações foi determinada pelo número de picos na curva DTG. Para combustíveis de biomassas são aplicadas tipicamente três reações paralelas, as quais correspondem à decomposição dos principais macrocomponentes, hemicelulose, celulose e lignina.

A conversão da biomassa conduz a gases e voláteis, sendo a conversão por desvolatilização, definida como (Equação 2) [84]:

$$\propto = \frac{m_{0-}}{m_0}\frac{m}{m_f} \qquad \text{Equação 2}$$

Onde a taxa correspondente à decomposição térmica do sólido (d(**α**)/dt) pode ser descrita em termos do produto entre duas funções, uma dependente da temperatura [84, 85], K (T), e, outra dependente da conversão, f (α), Equação 3

$$\frac{d\,\alpha}{dt} = K\left(T\right)f\,(\alpha) \qquad \text{Equação 3}$$

Onde T é a temperatura; α é a conversão e d α/dt é a velocidade da reação.

De acordo Equação de Arrhenhius [86], o termo dependente da temperatura é representado pela Equação 4:

$$k(T) = K_0\, e^{-Ea/_{RT}} \qquad \text{Equação 4}$$

Substituindo a Equação 4 na Equação 3, obtêm:

$$\frac{d\propto}{dt} = K_0 e^{-Ea/RT} f(\propto)$$ Equação 5

Introduzindo a taxa de aquecimento, definida como β = dT/dt na Equação 5, é obtida a equação de variação de conversão de um sólido em função da temperatura (Equação 6), em que a temperatura é dependente da taxa β [84].

$$\frac{d\propto}{f(\propto)} = \frac{K_0}{\beta} e^{-Ea/RT}\, dT$$ Equação 6

Onde f(α) depende da quantidade de sólido e da temperatura. Integrando a equação 6 a partir da temperatura inicial T_0, correspondente à conversão α_0, até a temperatura de inflexão, T_{max}, sendo α = $\alpha_{máx}$, resulta na Equação 7 [84]:

$$\int_{\propto_0}^{\propto_{máximo}} \frac{d\propto}{f(\propto)} = \frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_{máximo}} e^{-Ea/RT}\, dT$$ Equação 7

Em função da complexidade da reação de pirólise, a forma da função f(α) pode ser definida como:

$$f(\propto) = (1-\propto)^n$$ Equação 8

Órfão e Figueiredo simplificaram a Equação 7, assumindo a reação de pirólise como de uma reação que obedece a uma cinética de 1ª ordem, definida como na Equação 8.

O método de Flynn–Wall–Ozawa (FWO) [87, 88] utilizou uma aproximação empírica da Equação de $f(\propto)$, resultando na equação 9.

$$\log\beta = -0.4567\, \frac{Ea}{RT} + \left(\log {K_0 Ea}/{R} - \log g(\alpha) - 2.315\right)$$ Equação 9

Considerando uma mesma conversão, relacionando um gráfico em que log (β) em função de 1/T, resulta em uma linha reta, cuja inclinação será -0.4567 E_a/T, em que uma série de retas paralelas é obtida, para diversas taxas de aquecimento, em que a E_a não depende da conversão α [84]. O método de FWO é extensivamente utilizado na literatura para diversos tipos de biomassas, porém seu uso necessita de mais de uma taxa de aquecimento, β.

Outro método bastante utilizado é o de Coats-Redfern, não isotérmico e que se torna atrativo devido à capacidade de fornecer parâmetros cinéticos como E_a e fator pré-exponencial com apenas uma taxa de aquecimento. Este modelo será discutido e suas equações são descritas na metodologia experimental.

7.0 ***BIOCHAR***

O termo *biochar*, é usado para materiais lignocelulósicos carbonizados por meio da pirólise. É o produto da decomposição térmica a temperaturas, em geral, menores que 700°C, em ambientes com pouco ou nenhum suprimento de oxigênio (O_2) e são produzidos para melhorar as suas propriedades químicas, físicas e biológicas. Isto distingue *biochar* de carvão, que é utilizado como combustível, para aquecimento, bem como redutor em siderúrgicas [89].

O *biochar* possui uso como corretivo do solo, pois o *biochar* cria uma reserva de carbono, servindo como um agente que sequestra CO_2 da atmosfera e armazena no solo sob a forma de carbono recalcitrante. A capacidade de retenção de nutrientes não só reduz a necessidade total de fertilizante como também o impacto no clima e ambiente das terras cultiváveis.

Umas das propriedades físicas características do *biochar* é a sua elevada porosidade (podendo se igualar a de um carvão ativado), apresenta usualmente alcalinidade e grande área de superfície específica. Durante o estágio de pirólise, observa-se que cerca de 50% do carbono contido na biomassa original pode ser retido no *biochar*. Possui uma forte estrutura aromática, sendo desta forma bioquimicamente mais recalcitrante (difícil degradação) que muitas outras formas de matéria orgânica no solo [90]. A sua oxidação no solo ocorre de forma lenta, o que leva à produção de grupos funcionais negativos na sua superfície, como o grupo carboxílico e fenólico. No entanto, a sua natureza recalcitrante não implica que este permaneça igual, sem mudanças, depois de aplicado ao solo.

7.1 TEOR DE CINZAS, ÍNDICE DE ESCÓRIA E INCRUSTAÇÕES

A grande utilização de biomassa para energia de geração e de calor, enfrenta alguns gargalos tecnológicos, não apenas pela disponibilidade e acessibilidade das fontes de biomassa, mas principalmente a deposição de cinzas, o qual se torna um grande desafio, causando problemas de corrosão em caldeiras [90].

Nas últimas décadas, estudos extensivos têm sido realizados sobre a influência das características dos combustíveis derivados de biomassa na deposição de cinzas e os desafios relacionados com o depósito dessas em caldeiras. Desta forma, se torna necessário desenvolvimento de tecnologia para monitoramento de cinzas, sua deposição, análise, a compreensão dos mecanismos físico-químicos envolvidos, bem como o desenvolvimento de tecnologia para a redução da deposição de cinzas e corrosão em processos de combustão de biomassa em caldeiras ou em gaseificadores, depende de como será aplicada [91,92, 93, 94]. Um aspecto fundamental sobre as cinzas para sua utilização é: Aumentar e melhorar o conhecimento básico na composição e propriedades físicas e químicas; [91], pois ainda encontra-se pouco difundido o que as cinzas podem causar, principalmente no meio industrial.

A composição das cinzas depende de vários fatores, diretamente relacionados com a biomassa utilizada como matéria prima, pois os componentes originais são precursores para os componentes formados nas cinzas. A composição da biomassa e das cinzas define as propriedades referentes à qualidade dos resíduos e suas aplicações, bem como seus problemas tecnológicos e ambientais ou as vantagens relacionadas com o combustível e seus produtos [92].

A composição das cinzas, pode ser de origem primária e secundária. A primária ocorre de forma natural durante o crescimento da biomassa. A secundária por fontes antropogênicas (processos térmicos) onde novos compostos são formados devido algumas reações tais como carbonatação, carbonização, cristalização, descarbonatação, decomposição, desidratação, desidroxilação, evaporação, fragmentação, hidroxilação, nucleação, oxidação, recristalização, reação de estado sólido, volatilização, conversões combinadas dentre outros [92].

Além disso, as cinzas são conhecidas por serem altamente reativas, devido ao seu elevado teor em metais alcalinos, que podem ser facilmente convertidos em novos compostos, durante a combustão ou gaseificação, podendo interagir, devido a diversas reações secundárias que podem ocorrer, principalmente com gases combustíveis (tal como CO, CO_2 e O_2) e com o carvão [95].

Incrustações, escórias e corrosão de superfícies de equipamentos são problemas relacionados com as cinzas, que devem ser examinados, principalmente quando misturas de combustíveis são usados, uma vez que pode levar à redução da capacidade, eficiência e disponibilidade dos equipamentos, aumentando assim o consumo de energia [96].

Além disso, metais pesados voláteis contidos nos resíduos de cinzas podem representar um risco significativo para o meio ambiente, se inadequadamente descartados. Tal fato se deve à sua possível lixiviação, em locais próximos a águas subterrâneas, superfície onde seu destino é relevante para a saúde das plantas, animais e potabilidade [97].

Com o intuito de estudar a influência dos componentes presentes nas cinzas, aguns índices são utilizados na literatura [98], que indicam quais cinzas podem vir a causar problemas de incrustação e corrosão das tubulações da caldeira. O índice alcalino (AI), o qual expressa a quantidade de óxidos alcalinos, em um combustível, por unidade de energia (Equação 10). O teores de cada óxido pode ser determinado por diversas técnicas, como pode ser relatado na literatura, dentre as técnicas tem-se FRX, EDX e FAAS [99].

Para determinar a tendência de um determinado combustível tem de formar escória e incrustações, a indústria de carvão desenvolveu e classificou diferentes tipos de carvões e este cálculo envolve a massa de óxido (K_2O e Na_2O) por unidade de calor do combustível, considerando o PCS [100] (Equação 10). O potássio volatiliza em temperatura acima de 800°C e com isso combina-se com SO_2 e CO_2 presente no gás e em uma reação em fase gasosa forma K_2SO_4 e ou K_2CO_3, os quais são extremamente estáveis e a sua formação altamente exotérmica e favorável termodinamicamente [101]. O mesmo ocorre para o sódio .

$$AI = \frac{Kg(K_2O+Na_2O)}{GJ}$$ Equação 10

Onde é determinada a quantidade em massa de óxidos de potássio e sódio presentes nas cinzas por unidade de energia (giga joule).

Quando os valores para o índice alcalino estão na faixa de 0,17-0,34 kg GJ^{-1}, incrustações ou escória são muito prováveis de ocorrer, enquanto que, quando estes valores são maiores do que 0,34, escória e inscrustação são certas a ocorrer. Outro índice, razão ácido-base é bastante utilizado, seguindo a Equação 11 [102].

$$\frac{B}{A} = \frac{Fe_2O_3+CaO+MgO+K_2O+Na_2O}{SiO_3+TiO_2+Al_2O_3} \qquad \text{Equação 11}$$

Onde uma porcentagem elevada de óxidos básicos diminui a temperatura de fusão das cinzas [99].

Quando B/A <0,5, a tendência de deposição é baixa, quando 0,5 <B/A <1, a tendência é a deposição média, e quando B/A> 1, a tendência de deposição é elevada. Para razões base-ácido maiores do que 2, a dependência do índice de escória é bastante elevado, necessitando de temperaturas elevadas para poder ocorrer a fusão das cinzas no interior do reator, o que não é desejável [99].

8.0 PARTE EXPERIMENTAL

8.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO

A biomassa estudada (resíduo de eucalipto) foi proveniente da área de reflorestamento, mantida por uma indústria de papel e celulose, localizada no extremo Sul da Bahia, sendo a principal espécie cultivada *o Eucalyptus grandis*. Durante a coleta da madeira, a operação é realizada por uma máquina denominada *Harvester*, que efetua o corte, a derrubada, descascam e coletam os eucaliptos [120]. Apenas as toras entre 1,3 m e 6 m de altura e diâmetro entre 19 cm e 4 cm na ponta mais fina são aproveitadas, sendo que as toras são cortadas entre 10 e 15 cm acima do nível do solo [103] . Materiais que não atendem a estas especificações são deixados no local da coleta, posto que este eucalipto não é adequado para a produção de papel e celulose

Com base nas informações anteriores e no princípio da sustentabilidade, os resíduos deixados na área de reflorestamento foram usados como material de partida neste trabalho, o que consiste em toras com diâmetro inferior a 4 cm, que foram descascadas, ou seja, todo o miolo foi aproveitado.

Galhos com diâmetros inferior a 4 cm foram desfolhados e pré-condicionados de acordo com o trabalho realizado por Almeida [104]. Os galhos foram coletados no período de janeiro de 2007, na forma de galhos que não são reaproveitados pela indústria e deixados no local**.**

Depois de separados da casca, o miolo foi triturado em frações, sendo que maiores que 80 mesh denominadas de MEG e os menores que 80 mesh de MEF. Neste trabalho, apenas a fração MEG foi utilizada e será designada como “resíduo de eucalipto” usado como material de partida para os diversos experimentos deste trabalho.

Para avaliar a potencialidade de um dado combustível, deve-se inicialmente conhecer suas características químicas e térmicas fundamentais, a composição química e o potencial calorífico. Todas as amostras foram inicialmente secas a 105°C por 24 horas, conforme norma ASTM E 871-82 (*Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels*) [105]. As amostras secas foram tomadas como referência para todos os testes. Exceto quando explicitamente indicado, todos

os experimentos que serão descritos foram realizados no Laboratório de Catálise e Materiais, localizado no Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

8.1.1 **Análise elementar**

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizados utilizando um equipamento LECO, modelo TRUSPEC CHN, localizado no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, aplicando o método ASTM D 5291, sendo qual é empregado para carvões, por não existir um método específico para essa análise em biomassa (ASTM - Standard Test Methods for Instrumental *Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants*) [106]. A quantidade de oxigênio foi obtida por balanço de massa.

8.1.2 **Análise imediata da biomassa**

A análise imediata de um combustível qualquer fornece as frações mássicas de umidade, de voláteis, de cinzas e de carbono fixo da amostra. Sua importância está relacionada com a classificação da biomassa e caracterização do combustível para aplicação industrial, bem como para efeito comparativo entre alternativas energéticas. Seguem abaixo as metodologias adotadas para análise imediata do resíduo de eucalipto

8.1.2.1 *Análise do teor de materiais voláteis.*

O procedimento utilizado foi estabelecido pela ASTM E 872-82 (*Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels*) [107].

Três cadinhos de porcelana com tampa foram pesados em balança analítica e a cada um foi adicionado cerca de 1g da amostra de eucalipto homogeneizada. Os cadinhos tampados foram conduzidos para uma mufla regulada a 950°C e ali mantidos por 7 minutos. Os cadinhos foram então retirados da mufla, conduzidos para um dessecador para resfriar e novamente pesados. O teor de voláteis foi então calculado pela diferença entre a massa final e inicial.

8.1.2.2 *Determinação do teor de cinzas e carbono fixo*

A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com a norma ASTM D1102 – 84 (*Standard Test Method for Ash in Wood)* [108]*.* Foi pesado cerca de 1 g de resíduo de eucalipto em um cadinho de porcelana previamente tarado. Este foi conduzido para uma mufla pré-aquecida à 750°C, onde permaneceu por um período de 6 horas. Quando retirado da mufla, foi colocado em um dessecador com sílica até o resfriamento da amostra até a temperatura ambiente e então, foi novamente pesado em uma balança analítica. A análise foi feita em triplicata.

O teor de carbono fixo pode ser entendido como a fração mássica da biomassa que é de fato queimada, formando CO_2 e H_2O. Ou seja, desconsidera o teor de voláteis e o resíduo que sobra após a queima. Portanto o teor de carbono fixo é determinado de acordo Equação 12.

Carbono Fixo = 100 – (Teor de voláteis + Teor de cinzas) Equação 12

8.2 ANÁLISE DE TEOR DE UMIDADE

A análise do teor de umidade foi realizada seguindo a norma ASTM E 871-82 (*Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels*). Em três cadinhos de porcelana, previamente secos e tarados, foi colocado cerca de 1 g do resíduo de eucalipto e conduzidos a uma estufa a uma temperatura de 110°C por 24 horas. Após esse tempo, pesou-se novamente e repetiu-se este procedimento até não observar nenhuma variação das massas obtidas após a secagem na estufa [105].

8.3 ANÁLISE DE HIDROFOBICIDADE

A hidrofobicidade da biomassa é a tendência dos materiais a serem removidos a partir da fase aquosa para uma fase não aquosa. Esta propriedade foi determinada testando a partição do resíduo de eucalipto seco e torrificados, no sistema água-hexano. Foi pesado aproximadamente 1,0 g de biomassa que foi adicionada em um balão de separação contendo 20 mL de água destilada e o mesmo volume de hexano, sob agitação.

A mistura foi colocada em repouso durante 5 minutos, tempo necessário para a separação das fases. As fases foram coletadas e a quantidade de material na fase não aquosa foi determinada após filtração, secagem (esfufa 105°C, por 24 horas) e pesagem. Os resultados são expressos em termos da proporção de material transferido para a fase orgânica, em relação a massa inicial. Estes valores são estimativas do grau de hidrofobicidade (ou oleofilicidade) dos resíduos de eucalipto seco e dos torrificados [109].

8.4 DETERMINAÇÃO DE EXTRATIVOS

A quantificação dos extrativos foi realizada segundo a ASTM E1690-08 (*Standard Test Method for Determination of Ethanol Extractives in Biomass*) [110]. A metodologia consistiu de uma extração em soxhlet utilizando etanol absoluto como solvente. A extração do solvente aconteceu durante 24 horas com uma média de 100 a 120 ciclos de recirculação do solvente. Ao final do procedimento o material foi filtrado em filtração a vácuo a fim de remover o solvente residual e seco em estufa A 105°C. O etanol utilizado na extração foi removido dos extrativos em um rotaevaporador utilizando um banho de água numa temperatura de 45°C. O material sólido foi então separado e seco em estufa a 105°C.

O teor de extrativos foi calculado segundo a Equação 13:

$$\% \text{ extrativos} = [(Wef - Wf) / Ws] \times 100\% \qquad \text{Equação 13}$$

8.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA

A extração de lignina foi realizada seguindo a metodologia ASTM E1721-01 (*Standard Test Method for Determination of Acid-Insoluble Residue in Biomass*) [111].

O procedimento consistiu inicialmente da pesagem de 0,2 g da biomassa obtida após extração dos extrativos em etanol e seca a 105°C. Este material foi então submetido a uma reação de hidrólise, adicionando 2 mL de uma solução de ácido sulfúrico 72% à amostra, sob agitação durante um minuto para mistura completa e, então colocado num banho de água a 30°C por uma hora, com agitação constante a cada 15 minutos.

O material hidrolisado foi diluído até uma concentração final de ácido de 4% com água deionizada. A suspensão assim obtida foi então selada numa autoclave de aço inox com copo interno de teflon e capacidade de 100 mL e aquecida a 121°C em estufa durante uma hora. A solução hidrolisada foi filtrada a vácuo e o filtrado seco a 105°C por 24 horas. Resfriou-se em dessecador e pesou-se, sendo determinada a porcentagem de lignina insolúvel determinada pela Equação 14:

Teor de lignina (%) = M_1/M_2 X100 Equação 14

8.6 PODER CALORÍFICO

O poder calorífico de um combustível é definido como a quantidade de calor liberado pela unidade de massa (ou volume para combustíveis gasosos) de um dado combustível, quando queimado completamente, em uma dada temperatura. Dentro do conceito de poder calorífico existem duas definições: i) Poder calorífico superior (PCS) que inclui o calor liberado pela condensação de água presente nos produtos da combustão; e ii) Poder calorífico inferior (PCI) que é obtido deduzindo do poder calorífico superior o calor latente liberado pela condensação e resfriamento de toda água presente nos produtos da combustão, incluindo água previamente presente no combustível com umidade [112].

A determinação do poder calorífico superior foi realizada utilizando uma bomba calorimétrica de acordo norma ASTM D-2015 (*Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter*) [113]. Um Calorímetro da IKA Works 2000 foi utilizado, usando pastilhas de 0.5 g de amostra.

8.7 DETERMINAÇÃO DE HEMICELULOSE, CELULOSE E LIGNINA POR TERMOGRAVIMETRIA

Os macrocomponentes presentes no resíduo de eucalipto foram quantificados por análise térmica em um equipamento de análise térmica Shimadzu Modelo H60. O padrão de celulose utilizado foi da marca J.T.Baker e a lignina (extraída de acordo procedimento 8.5) foram identificadas no gráfico de TG/DTG por comparação por padrões, tanto para os resíduos de eucalipto seco quanto para todos os resíduos

torrificados nas temperaturas de 200 e 250°C, variando o tempo de residência 15, 30, 60 e 90 minutos e 300°C. De posse destes resultados, as perdas de massa foram quantificadas.

8.8 ANÁLISE DOS GASES DESPRENDIDOS DURANTE OS TRATAMENTOS TÉRMICOS (TG/MS)

As curvas termogravimétricas e de termogravimetria derivativa, foram coletadas em um equipamento TA (Thermo Analysis) SDT- Q600 simultâneo, acoplado a um espectrômetro de massa Dycor Dymaxion Mass Spectrometer (Ametek), instalado no CIENAM (Centro Interdisciplinar de Energia e Meio Ambiente), localizado na Universidade Federal da Bahia. O fluxo empregado foi de 100 mL min^{-1} de He, sendo pesado aproximadamente em um cadinho de platina cerca de 20 mg de resíduo de eucalipto, com uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} até uma temperatura de 1000°C. O efluente gasoso oriundos da pirólise de eucalipto foi analisado simultaneamente através de um espectrômetro de massas, monitorando os gases CH_4, CO, CO_2 e H_2.

8.9 ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO SECO E DO *BIOCHAR* EM ATMOSFERA DE N_2, AR SINTÉTICO E CO_2

As amostras de biomassa foram submetidas à pirólise em atmosfera de nitrogênio e logo depois à combustão do *biochar* em um equipamento de análise térmica Shimadzu Modelo H60, da temperatura ambiente até 850°C.

Antes do procedimento, o sistema de análise térmica foi purgado com nitrogênio e logo depois a amostra foi pré-tratada com aquecimento até 110°C por 30 minutos.

Os experimentos foram conduzidos inicialmente em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50mL min^{-1} e taxa de aquecimento de 10°C min^{-1}. Logo após a temperatura ter alcançado 850°C, o forno contendo o resíduo foi resfriado com fluxo de nitrogênio até temperatura ambiente. Nessa condição, trocou-se o gás de arraste por ar sintético e deu-se continuidade a análise com taxa e fluxo semelhante à etapa anterior. O mesmo procedimento foi realizado com o uso de CO_2.

De posse destes resultados, foram determinados os parâmetros cinéticos associados às etapas de pirólise em atmosfera de N_2. O *biochar* proveniente da etapa de pirólise foi gaseificado com ar sintético sendo o mesmo procedimento repetido com CO_2. Os parâmetros cinéticos foram determinados, tanto para o resíduo de eucalipto seco, quanto para os resíduos torrificados, a 200, 250 e 300°C, seguindo metodologia adotada por Wilson *et al* [114], onde foram utilizadas biomassa tropicais. A decomposição térmica da biomassa é descrita de acordo a Equação 15:

$$\frac{d(\propto)}{dt} = kf(\propto) \qquad \text{Equação 15}$$

Em que $\propto$ representa a fração de perda de massa, obtida pela curva TG/DTG.

Relacionando a Equação 15 com a equação de Arrhenius (16), temos as Equações 16 e 17:

$$k = A\ exp\ (-{}^{E}/_{RT}) \qquad \text{Equação 16}$$

$$\frac{d\propto}{dT} = \frac{A}{\beta}\exp\left({}^{-E}/_{RT}\right)f(\propto) \qquad \text{Equação 17}$$

Onde α é a taxa de aquecimento e f(α) representa o modelo hipotético do mecanismo de reação, o qual pode ser representado como de ordem “n” de reação, conforme a Equação 18:

$$f(\alpha) = (1-\propto)^n \qquad \text{Equação 18}$$

Seguindo a aproximação do modelo cinético de Coats e Redfern [114, 115], a integral da Equação 17 é:

$$\ln\left[{}^{g(\propto)}/_{T^2}\right] = \ln\frac{AR}{\beta E}\left[1 - {}^{2RT}/_{E}\right] - \frac{R}{RT} \qquad \text{Equação 19}$$

Onde

$g(\propto) = \{-\ln(1-\propto)$ Equação 20

Este método é adotado para um modelo geral simples de primeira ordem, como a conversão dos pseudo-componentes, a partir do qual são derivados os parâmetros cinéticos, através da perda de massa obtida por TG/DTG. Para o tratamento dos dados obtidos foi necessário criar uma algoritmo matemático em MATLAB®, sendo que esta rotina foi adotada e desenvolvida em trabalho realizado por Cunha [116] em estudo de pirólise de biomassa visando obtenção de levoglucosan.

Neste trabalho, o modelo cinético derivado a partir dos dados obtidos com a taxa de 10°C min^{-1}. De acordo trabalho realizado por Prins *et al* [68], em altas taxas de aquecimento ocorre o deslocamento da curva DTG para altas temperaturas, causando uma inércia térmica, o que pode ocasionar em pequenos aumentos nos parâmetros cinéticos. Desta forma, o uso da taxa de 10°C min^{-1} foi escolhida com o intuito de minimizar estes efeitos.

9.0 TORREFAÇÃO DA BIOMASSA

Os experimentos de torrefação de resíduo de eucalipto foram realizados em um reator tubular com 45 cm comprimento, 3,5 cm diâmetro interno e o suporte (porta amostra) de 15 cm com capacidade de 5 g de amostra. O reator era conduzido para um forno horizontal, modelo EDG10P-S (Figura 15), em que era alimentado com gás de arraste, inerte hélio.

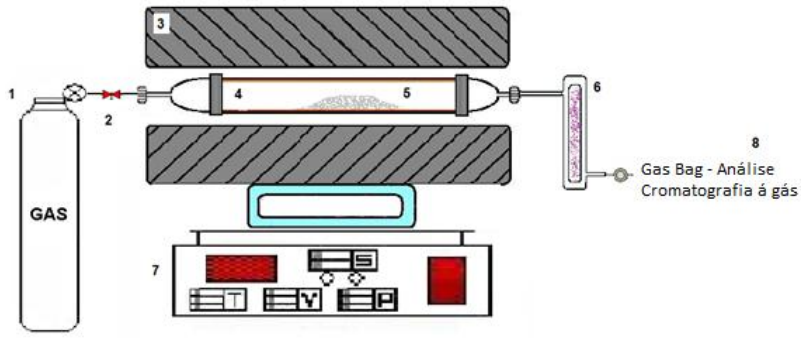


Figura 15 Aparato experimental para os testes de pirólise de biomassa: 1) Gás de arraste (He); 2) Válvula; 3) Forno horizontal; 4) Reator tubular; 5) Porta amostra (barco); 6) Condensador para coleta da fração condensável; 7) Controlador forno; 8) Análise cromatográfica.

Todos os experimentos de torrefação foram realizados a 200, 250 e 300°C, usando a unidade esquematizada na Figura 15. Tipicamente 3 g do resíduo de eucalipto seco e peneirado (diâmetro de partícula entre 80 e 100 mesh) eram aquecidos a 10°C min^{-1} até a temperatura de torrefação e mantida por tempo programado.

Os experimentos iniciais foram realizados com tempo de residência de 60 minutos a 200, 250 e 300°C, com o intuito de avaliar o efeito da temperatura. A partir destes resultados, uma série de experimentos foi realizada a 250°C, por intervalos de 15, 30, 60 e 90 minutos.

Toda a vidraria usada foi pesada antes e depois dos experimentos para o cálculo de balanço de massa dos produtos sólidos, líquidos e gasosos.

9.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS E DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE *SLAGGING*

O índice de *slagging* (Índice de escória e incrustação) foi determinado a partir da composição mineralógica das cinzas obtidas conforme o descrito no item 8.1.2.2. Para tanto, utilizou-se a técnica de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, EDX, uma técnica não destrutiva que permite a análise simultânea de elementos, de Na a U. O equipamento utilizado foi um espectrômetro dispersivo de raios-X Shimadzu EDX-720, com câmara de vácuo.

As cinzas, bem como a biomassa torrificada, foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), utilizando um equipamento Shimadzu modelo XRD6000, que opera com uma radiação CuK_{α} a uma tensão de 30 kV, corrente de 20 mA e um monocromador de grafite, operando numa faixa de 5 a 80° (2θ) com uma velocidade de varredura de 2°C cm^{-1}.

9.2 ANÁLISE DOS PRODUTOS CONDENSÁVEIS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

O efluente líquido foi coletado em um condensador mergulhado em banho de gelo e o líquido coletado foi devidamente armazenado em geladeira, em frascos de

vidro tampados. Tal procedimento teve o intuito evitar reações de polimerização. A análise do condensado formado na torrefação foi realizada em um cromatógrafo a gás Perkin Elmer, modelo Clarus 500, operando com uma coluna DB-Wax (polietilenoglicol, 30 m x 0,25 µm) e detector de ionização de chama.

As condições para a análise foram: temperatura do injetor = 230°C; temperatura do detector = 250°C; programação de aquecimento do forno = 30°C por 15 min., seguido de aquecimento com taxa de 5°C min^{-1} até 240°C, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos. A quantidade de amostra injetada foi de 1 µL.

9.3 ANÁLISE DOS PRODUTOS NÃO CONDENSÁVEIS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

O efluente gasoso foi coletado em um *gas bag* e posteriormente analisado em um cromatográfo a gás Perkin Elmer, modelo Clarus 500, utilizando uma coluna Carboxen Plot 1010, de 30m e 0,25µm de diâmetro interno de filme, sendo o efluente foi injetado com o auxílio de uma seringa para gases.

9.4 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA TORRIFICADA - ANÁLISE ELEMENTAR, IMEDIATA, HIDROFOBICIDADE E PODER CALORÍFICO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO

O resíduo de eucalipto torrificado foi caracterizado de acordo procedimento descrito anteriormente nos itens 8.1.1 (Análise elementar), seguindo a norma ASTM D 529. Análise imediata seguindo o item 8.1.2 (voláteis, cinzas, carbono fixo e umidade). Todos estes resultados foram comparados com o resíduo de eucalipto seco.

9.5 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS E DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE *SLAGGING* PARA OS RESÍDUOS DE BIOMASSA TORRIFICADOS

O índice de escória e incrustações dos resíduos de eucalipto e para as amostras torrificadas, foram determinados segundo o método adotado no item 8.1.2, utilizando as cinzas do item 8.1.2.2.

9.6 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO TORRIFICADA A 250° COM DIVERSOS TEMPOS DE RESIDÊNCIA POR TG/DTG

A influência do tempo de torrefação a 250°C foi investigado por TG/DTG, seguindo o procedimento descrito no item 8.9.

9.7 CINÉTICA ISOTÉRMICA PARA TORREFAÇÃO

A torrefação é tipicamente executada a temperatura constante [117, 56]. Assim, a cinética de torrefação foi determinada a partir de curvas isotérmicas na faixa de 200-300^{0}C, obtidas por TG/DTG. Para tanto, o resíduo de eucalipto foi aquecido sob fluxo de 50 mL min^{-1} de nitrogênio e à taxa de 10°C min^{-1} até a temperatura desejada e mantida isotérmica por 180 minutos, em um equipamento de análise térmica Shimadzu Modelo H60. Para a análise cinética, foram coletadas curvas de perda de massa a 200, 230, 250, 260, 270, 280 e 300°C. Toda metodologia foi adotada de acordo trabalho realizado por Prins *et al* [117], Blasi e Lanzenta [118], Branca e Blasi [119].

9.8 PROCEDIMENTO PARA PELLETIZAÇÃO DA BIOMASSA

A pelletização foi feita utilizando um prensa hidráulica Riken Power com um molde cilíndrico de 13 mm de diâmetro. Cerca de 500 mg de amostra foi comprimida até uma força máxima de 200 Kgf cm^{-2} permanecendo por 5 minutos. A massa do pellet foi medida em balança analítica e a altura determinada por meio de um paquímetro e então calculada a densidade através da equação:

$$d = m / v$$

Onde,

m = massa do pellet

v = volume, $v = (\pi.d^2.h) / 4$, onde d é o diâmetro (13 mm) e h a altura medida.

9.9 ENSAIOS MECÂNICOS DO RESÍDUO DE EUCALIPTO PELETIZADO

Os pellets foram comprimidos a uma velocidade de 100 mm min^{-1} em uma prensa de ensaio de tensão da Emic. A força necessária para deformação foi coletada em Newtons por unidade de área da superfície e transformada em MPa.

As medidas foram feitas em, no mínimo, triplicatas e o resultado médio foi considerado.

10.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos através das diversas análises realizadas com os resíduos de eucalipto seco e torrificados permitem avaliar os efeitos da torrefação sobre as principais propriedades da madeira de *Eucalyptus grandis* e estabelecer as melhores condições para a produção de combustível sólido de maior poder calorífico e qualidade. A seguir são apresentados os resultados de acordo com a sequência de realização das análises.

10.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA (RESÍDUO DE EUCALIPTO)

A análise elementar revelou que o resíduo de *Eucalyptus grandis* tomado como referência para este estudo apresenta uma composição percentual média: 46,18% de C; 6,63% de H; 42,23% de O e 4,95% de N [131], o que corresponde a uma fórmula mínima de $CH_{1,72}O_{0,68}$. $0,35H_2O$. Para se determinar o poder calorífico do eucalipto, fez-se uma série de 3 ensaios calorimétricos e obteve-se o valor médio e desvio padrão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de poder calorífico superior da amostra de resíduo de eucalipto.

PODER CALORÍFICO SUPERIOR DO RESÍDUO DE EUCALÍPTO (MJ/kg)

Análise	PCS (MJ kg^{-1})
1	16,1730
2	16,4480
3	16,1010
Média	**16,2407**
Desvio	**0,1831**

Na Figura 16 são apresentadas as curvas TG/DTG para a amostra de biomassa e a análise correspondente por espectrometria de massas dos efluentes gasosos.

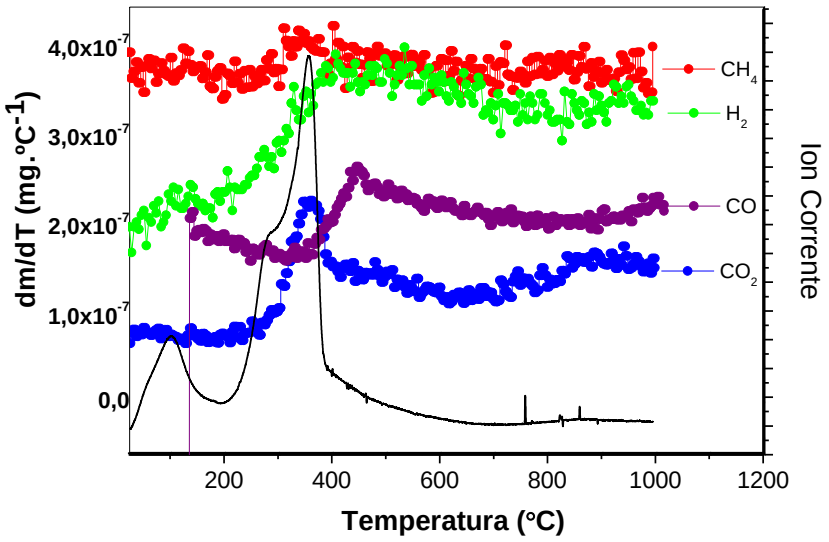


Figura 16 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivativa acoplada a um espectrômetro de massas em atmosfera de He, fluxo de 100mL min^{-1}.

Este experimento permite a identificação dos principais gases formados durante a pirólise da amostra do resíduo de *Eucalyptus grandis*.

Observam-se eventos de perda de massa em três etapas, correspondendo à degradação da celulose e parte da lignina (380 - 400ºC), hemicelulose (180 e 300ºC) [19,120]. À temperatura de 500°C observa-se um evento de perda de massa que se refere à decomposição da lignina [120]. Verifica-se, portanto que os principais eventos ocorrem com os três principais macrocomponentes da biomassa lignocelulósica e que os gases majoritários são CO_2, CO, H_2 e CH_4.

Verifica-se que, embora estes gases sejam produzidos em toda faixa de temperatura, o desprendimento de CO e CO_2 está mais associado aos eventos térmicos envolvendo a degradação da hemicelulose e celulose.

10.2 ANÁLISE IMEDIATA, COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E PODER CALORÍFICO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO (BASE SECA)

Na Tabela 7 são apresentadas as principais características do resíduo de eucalipto, no que se refere à análise imediata, composição elementar e PCS.

Tabela 7 Análise aproximada, elementar e PCS do resíduo de eucalipto.

	Análise aproximada (% base seca)				**PCS (MJ Kg^{-1})**
	Teor de Voláteis	Umidade	Teor de Cinzas	Carbono Fixo	
Eucalipto	83,12	9,74	0,32	16,56	16,24
	Composição elementar (% base seca)				
	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio	
	46,18	6,63	4,95	42,24	

Os valores acima encontram- se concordantes com dados observados na literatura [121]. Com base neste comparativo, podemos inferir que é uma matéria prima adequada para geração de energia.

10.3 TORREFAÇÃO DA BIOMASSA – RESÍDUO DE EUCALIPTO

A distribuição dos produtos obtidos pela torrefação do resíduo de eucalipto nas temperaturas de 200, 250 e 300°C é apresentada na Figura 17.

A influência da temperatura de torrefação foi investigada em experimentos isotérmicos, por um tempo de residência de 60 minutos. Evidências experimentais relatadas por outros pesquisadores [121,122,123], indicam que a transferência de calor pode ser um fator importante nos processos térmicos. Assim para assegurar que a torrefação ocorresse de forma uniforme em toda a massa de amostras, optou-se inicialmente por um tempo de torrefação médio em relação aos tempos relatados em vários trabalhos [124,125, 126].

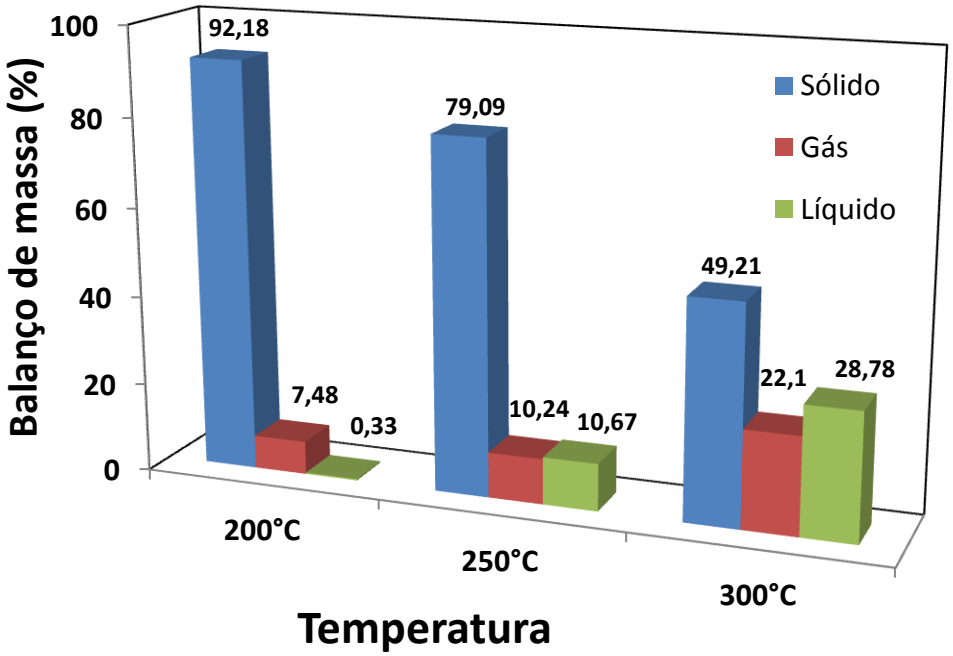


Figura 17 Rendimento dos produtos obtido da torrefação do resíduo de eucalipto tendo como gás de arraste He (vazão 30 mL min^{-1}), mantido isotérmico por 60 minutos.

O maior rendimento em sólido torrificado foi obtido à temperatura de 200°C, correspondendo a 92%. Em contraste, apenas 49,2% de sólido torrificado foi obtido a 300°C, conforme o esperado.

A redução da fração mássica da biomassa torrificada é determinado pela temperatura. No intervalo de 100 e 250°C, a redução de massa se deve majoritariamente às reações de desidratação, envolvendo grande parte da água presente na parede celular. Tal reação de desidratação ocorre principalmente devido à ação de transferência de calor e de massa, que ocorre durante o processo de torrefação. Em temperatura na faixa de 250 e 300°C, ocorre parte da degradação da hemicelulose [64, 126].

A diminuição da fração de sólidos foi muito maior entre 250 e 300 ° C do que entre 200 e 250 ° C. Este fato foi atribuído à maior reatividade ou desvolatilização mais extensa e à descarbonização de hemicelulose. No entanto**,** como proposto em outros trabalhos [21], as reações iniciais de decomposição da celulose também podem ocorrer nesta faixa de temperatura, Assim, pode-se concluir que as principais reações que ocorrem durante o processo de torrefação envolvem a desvolatilização da hemicelulose, com despolimerização de uma pequena fração de celulose e lignina [127].

O aspecto característico da biomassa torrificada pode ser observado na Figura 18, onde se verifica o escurecimento gradual do resíduo de eucalipto com o aumento da temperatura.

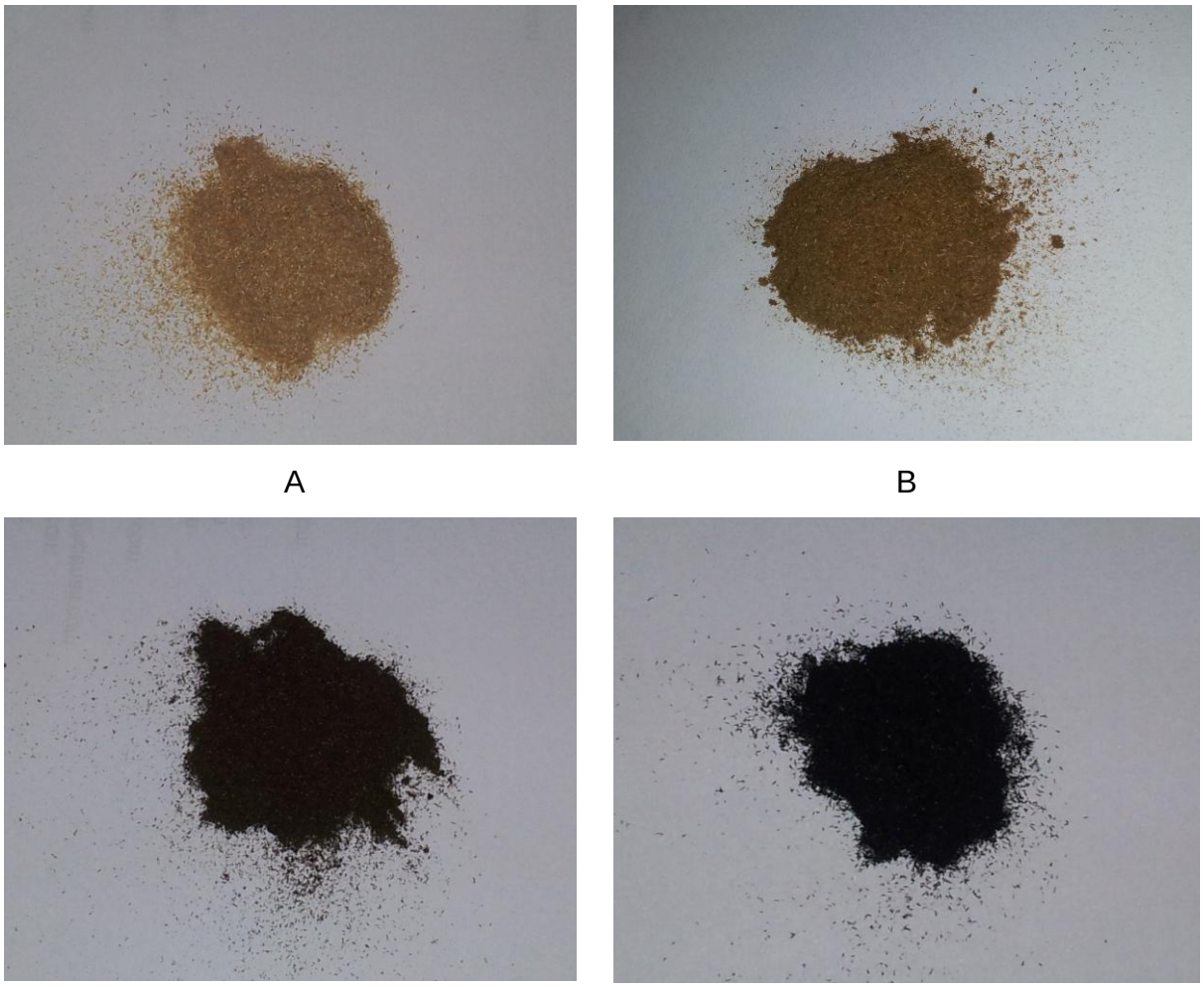


Figura 18 Biomassa Torrificada nas seguintes temperaturas: A) Base seca; B) 200°C; C) 250°C; D) 300°C

10.4 ANÁLISE DOS GASES OBTIDOS DURANTE A TORREFAÇÃO

Conforme previamente relatado na literatura [128], os efluentes gasosos da torrefação consistem principalmente de CO e CO_2, o que também está de acordo com os experimentos com TG-MS, descritos no item 10.1. Outros gases como metano, hidrogênio e NO_x não foram detectados.

O rendimento dos principais gases obtidos durante a torrefação é apresentado na Figura 19.

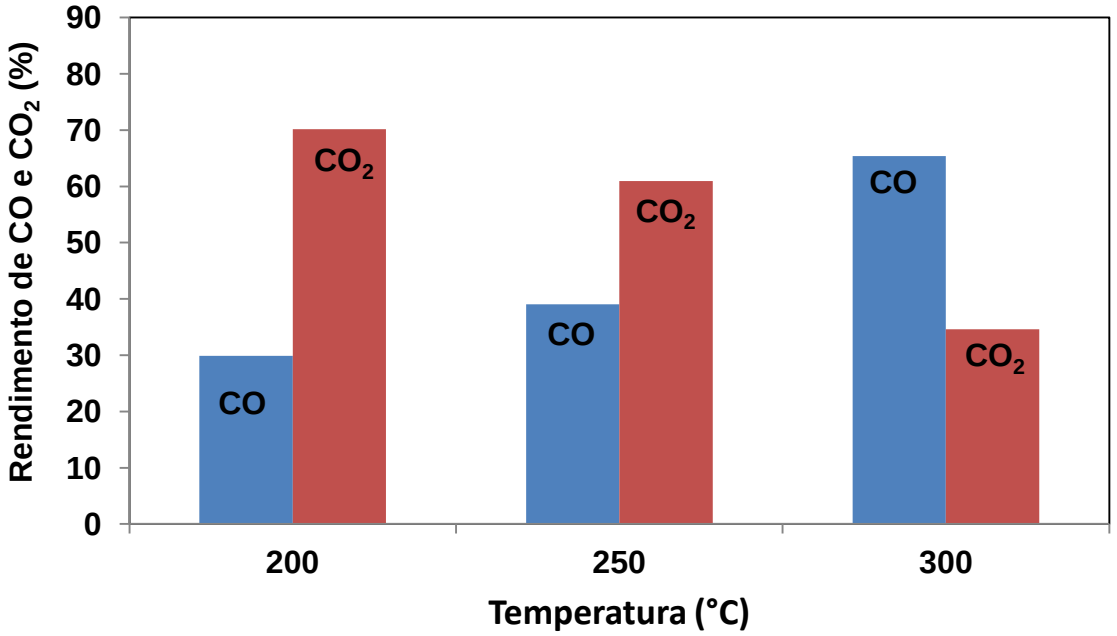


Figura 19 Mudança na composição do efluente gasoso com o aumento da temperatura de torrefação

Como pode ser visto na Figura 19, a produção de CO aumenta enquanto a de CO_2 diminui com o aumento da temperatura de torrefação. Aparentemente, este comportamento independe do teor de água na amostra, previamente seca.

A produção de dióxido de carbono durante o processo pode ser explicado pela descarboxilação de grupos ácidos ligados à hemicelulose, enquanto que o monóxido de carbono pode ser produzido na reação de dióxido de carbono e de vapor de água com *biochar* a temperaturas mais altas [21, 128, 129]. O aumento na quantidade de monóxido de carbono é consistente com a formação de *biochar* a partir da degradação parcial da celulose e da lignina a 300°C.

10.5 ANÁLISE DOS LÍQUIDOS DO RESÍDUO DE EUCALIPTO TORRIFICADO

A fração líquida proveniente da torrefação da biomassa foi quantificada e os principais componentes da degradação, encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 Rendimento dos voláteis condensáveis para temperatura de torrefação de 250 e 300°C

Substância (%)	Temperatura Torrefação 250°C	Temperatura Torrefação 300°C
Ácido Acético	52,22	78,59
Ácido Fórmico	0,00	0,00
Ácido Lático	17,42	1,49
Acetol	0,69	0,67
Furfural	27,65	19,08
Fenol	2,01	0,18

Os produtos obtidos são oriundos da degradação da hemicelulose e de parte da celulose e da lignina. Podemos observar a formação de ácido acético e furfural, como produtos majoritários, e de quantidades menores de acetol e fenol. O ácido acético é resultante da degradação de grupos acetóxidos e metóxidos presentes na cadeia lateral das unidades de xilose presentes na hemicelulose. Apenas na temperatura de torrefação de 250°C, verifica-se um maior rendimento para ácido lático, não sendo observada a presença de ácido fórmico [22, 70]. O cromatograma encontra-se na Figura 46 (APÊNDICE 1).

10.6 ANÁLISE DOS COMPONENTES INORGÂNICOS

Nas Figuras 20 a 22 são apresentados os teores, expressos em óxidos, dos componentes inorgânicos presentes na amostra do resíduo de eucalipto seco e nas amostras torrificadas. Podemos observar uma predominância de óxidos de Ca, K, Mg, Fe, Si, O e Al.

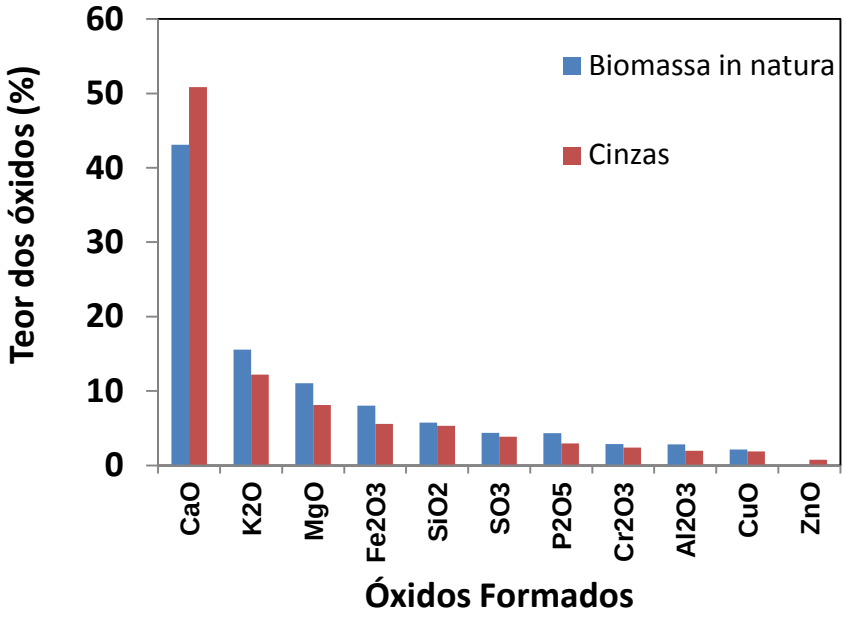


Figura 20 Concentração dos óxidos presentes no resíduo de eucalipto seco e nas suas cinzas

Os teores dos componentes inorgânicos em uma biomassa são bastante diversificados e dependem do tipo de biomassa estudada, bem como do solo e colheita. Vassilev *et al* [92] observaram que estes teores apresentam valores mínimos e máximos, CaO 43% e 80%, K_2O 0.6 e 13%, MgO de1.1 a 14%, Fe_2O_3 de 0.3 a 9.54, respectivamente. Os valores apresentados na Figura 20 encontram-se na faixa apresentada por este trabalho, bem como os valores apresentados nas Figuras 21 e 22, para resíduos de eucalipto torrificados e suas respectivas cinzas.

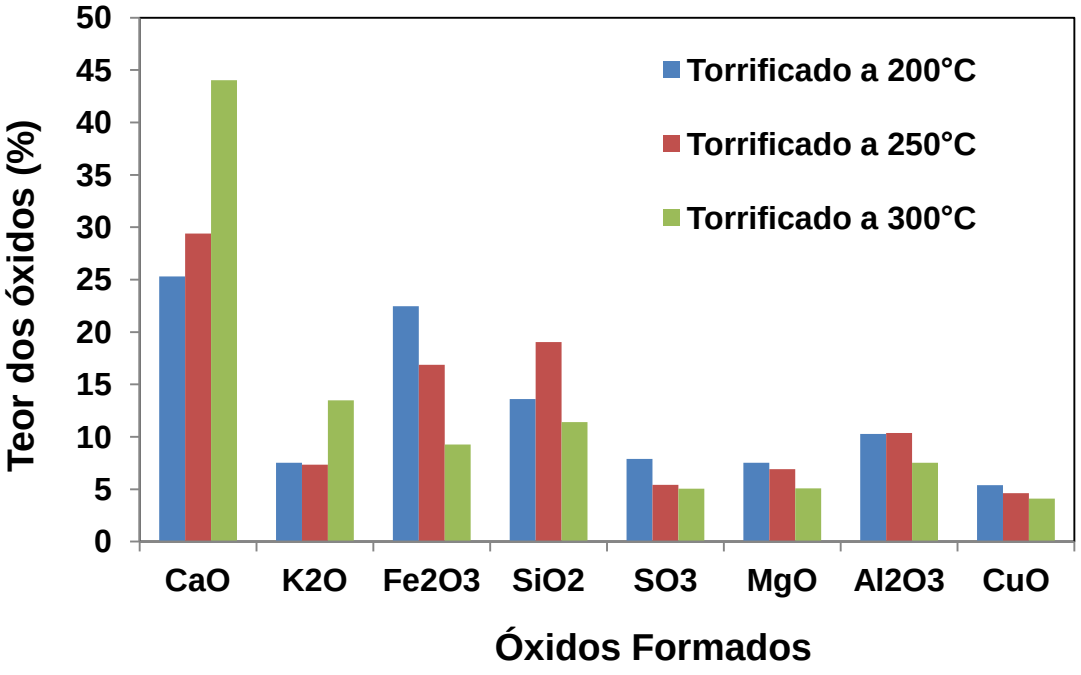


Figura 21 Componentes inorgânicos (em óxidos) no resíduo de eucalipto torrificado: ■ Torrificado a 200°C; ■ Torrificado a 250°C e ■ Torrificado a 300°C..

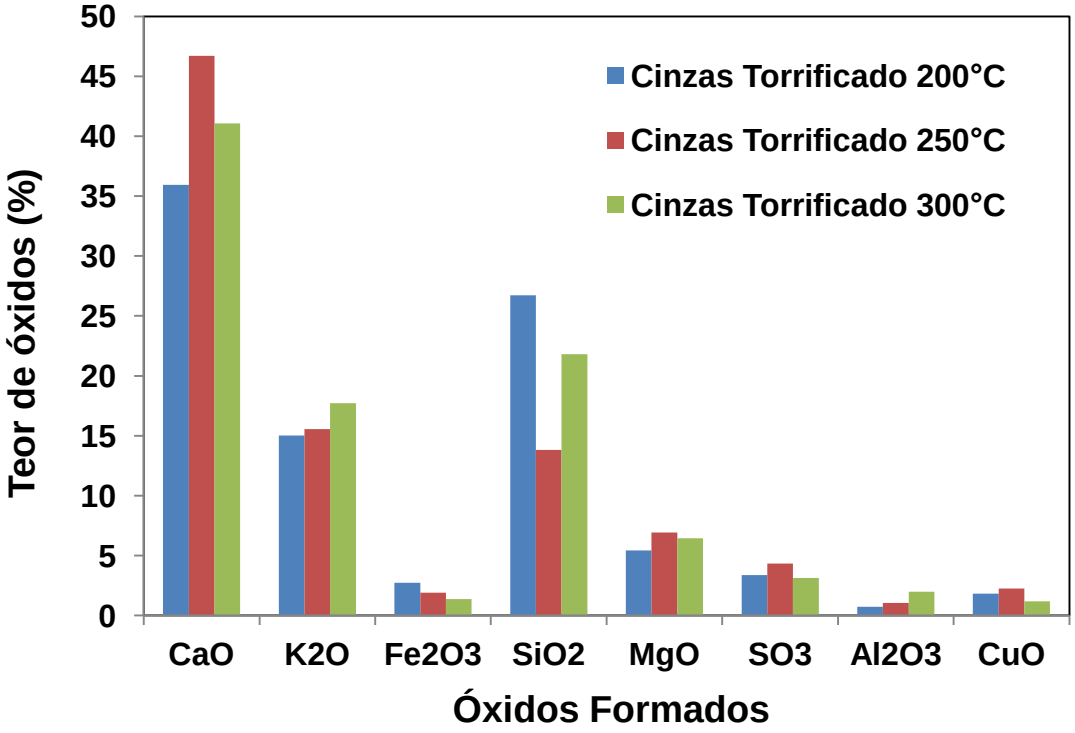


Figura 22 Componentes inorgânicos (em óxidos) presentes nas cinzas do resíduo de eucalipto torrificadas: ■ Torrificado a 200°C; ■ Torrificado a 250°C e ■ Torrificado a 300°C.

Na Tabela 9 são apresentados os valores referentes aos AI e a razão B/A tanto para o resíduo de eucalipto seco e as torrificadas.

Tabela 9 Razão B/A e índice de alcalino para o resíduo de eucalipto seco e torrificado

	Biomassa *In natura*	Torrificada 200°C	Torrificada 250°C	Torrificada 300°C
B/A	2,62	2,95	2,24	4,06
AI	0,026	0,38	0,35	0,57

Na Tabela 8 são apresentados os resultados de B/A e AI para as cinzas obtidas do resíduo de eucalipto torrificado. Estas cinzas são provenientes da análise realizada no item 8.1.2.2.

Tabela 10 Razão B/A e índice de alcalino para as cinzas do resíduo de eucalipto seco e torrificado

	Cinzas da Biomassa *in natura*	Torrificada 200°C	Torrificada 250°C	Torrificada 300°C
B/A	7,15	13,66	10,33	10,11
AI	0,006	0,77	0,74	0,74

Karampini *et al* [138], Vamvuka e Kakaras [130] reportaram que valores maiores do que 2 apresentam uma grande tendência em formação de escória, necessitando de elevadas temperaturas para sua decomposição. Para uma razão B/A<0.5, a tendência à deposição é baixa; média, para razão 0.5<B/A<1 e alta, para razão B/A>1.

A influência dos álcalis, presentes principalmente nas cinzas de biomassa, na tendência a formação de escória e incrustações é crítica, pois promove um abaixamento da temperatura de fusão. O índice alcalino (AI), que expressa a quantidade de óxidos alcalinos em um combustível, por unidade de energia, é considerado outro critério para a avaliação da tendência para a formação de escória e incrustações de uma dada biomassa ou das suas cinzas.

Valores de índice alcalino (AI) entre 0,17-0,34Kg GJ^{-1} indicam uma tendência elevada em causar escória e incrustações [99]. Podemos observar nas Tabelas 9 e 10 que os valores de IA para o resíduo seco e suas cinzas encontram-se bem abaixo

desses valores entre os valores indicados na literatura, indicando que o *Eucalpto grandis* possui uma baixa a média tendência de formação de escória e incrustações. Em oposição, os valores da razão B/A indicam uma alta tendência, principalmente das cinzas. Trabalhos como de Karampinis *et al* [138], apontam que o índice alcalino permite uma avaliação mais precisa da tendência das cinzas em formar escória e incrustações. Para as cinzas da biomassa torrificada, verifica-se um aumento do índice alcalino, bem como a razão B/A. Este fato pode ser explicado pelo fato de que toda a matéria orgânica foi decomposta, restando por tanto apenas material inorgânico.

Para as cinzas do resíduo de eucalipto torrificados (Tabela 10), verifica-se um aumento geral de AI e de B/A, sugerindo que os componentes inorgânicos são estabilizados pelas reações e interações entre a matriz orgânica e inorgânica que ocorrem durante o processo de torrefação [130].

Em comparação com o resíduo de eucalipto seco os AI e B/A das amostras torrificadas são evidentemente mais altos, posto que parte da matéria orgânica é decomposta durante a torrefação, facilitando a volatilização/sublimação ou fixação de alguns componentes inorgânicos.

Na Figura 23 são apresentados os difratogramas de raios-X da amostra de resíduo de eucalipto seco e torrificado a 200, 250 e 300°C.

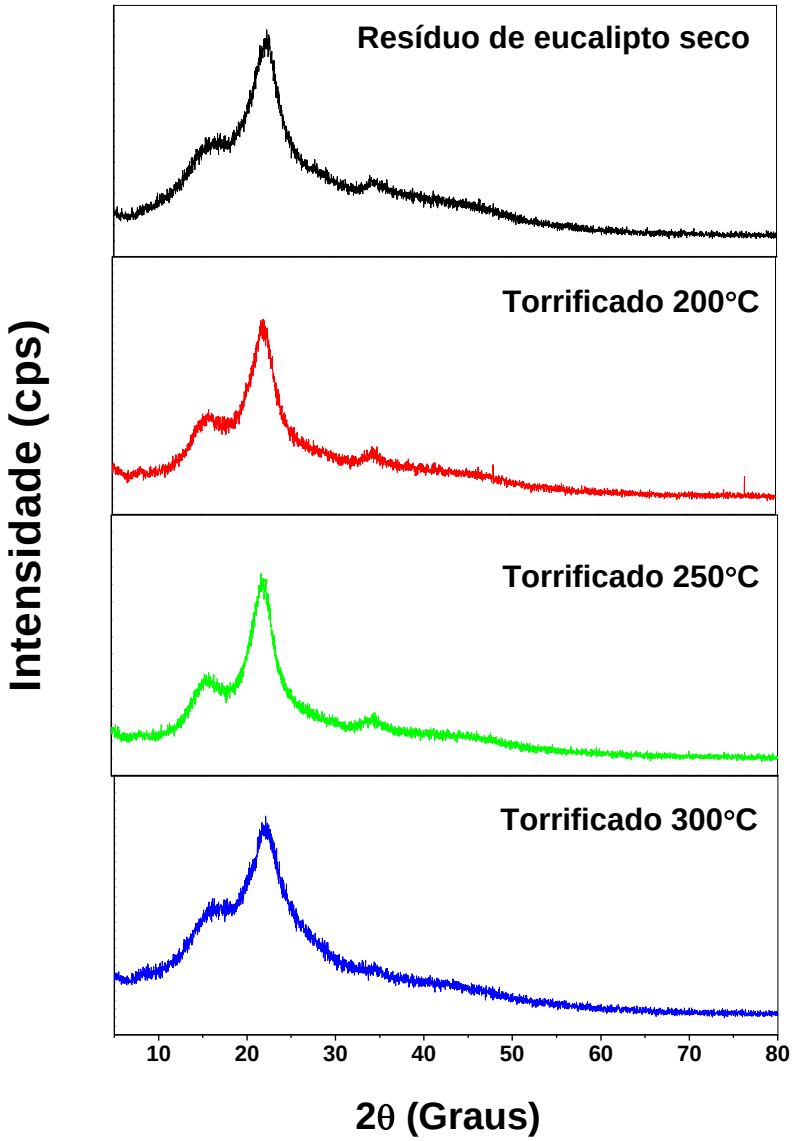


Figura 23 Difratometria de raios-X: Resíduo de eucalipto seco e torrificado a 200, 250 e 300°C

Observam-se na Figura 23 dois picos característicos de um halo amorfo (15 e 22 °), para a biomassa torrificada a 200, 250 e 300°C, podendo inferir que ocorrem interferências intermoleculares, devido ao grau de empacotamento das moléculas na fase amorfa. Na literatura é bastante conhecido que padrões de DRX de biomassa são caracterizados por halo amorfo intenso com valores máximos entre 20 e 23° graus e em ângulos menores entre 13 e 17°, indicando principalmente a presença de celulose e que o grau de cristalização é devido a duas estruturas polimórficas (triclínica e monoclínica), bem como a natureza complexa de ligação entre os três macrocomponentes presentes na biomassa [131,132].

A distância intermolecular que ocorre mais frequentemente com o menor ângulo, para o halo amorfo, indica uma maior distância intermolecular e uma menor densidade de fases amorfas [92].

As observações indicam que o máximo do halo amorfo em 15° é mais complexo e, provavelmente, também relacionada com uma ocorrência de lignina, em vez de somente a presença de celulose. Além disso, os dois halos amorfos, também coexistem com os grandes picos de difração de oxalatos de Ca (em cerca de 15°) e sais minerais, como sílica e mais alguns como cristobalita (ocorrência em baixa temperatura), tridimita e quartzo (em cerca de 22°) [92].

Em resumo, os dados apresentados indicam que a matéria orgânica em biomassa tem:

1) Características não cristalinas, sendo que a cristalinidade ocorre em estruturas com distância interplanar na faixa de 0.3 e 0.9 nm;

2) Distância interplanar em cerca de 0.5 nm (ângulo de 15°) relacionado com a ocorrência do complexo Lig-Hem-Cel-oxalato;

3) Distância intermolecular entre 0.4 nm (22°) devido a conectividade com o complexo lignocelulósico Cel-Hem.

Todos os difratogramas de raios-X na Figura 23 apresentam estas características e estão de acordo com o estabelecido no trabalho de Vassillev *et al* [92].

Na Figura 24 são apresentados os DRX das cinzas provenientes das biomassas torrificadas nas temperaturas de 200, 250 e 300°C. Estas cinzas são provenientes da análise realizada no item 8.1.2.2 seguindo norma ASTM D1102 – 84 (*Standard Test Method for Ash in Wood*).

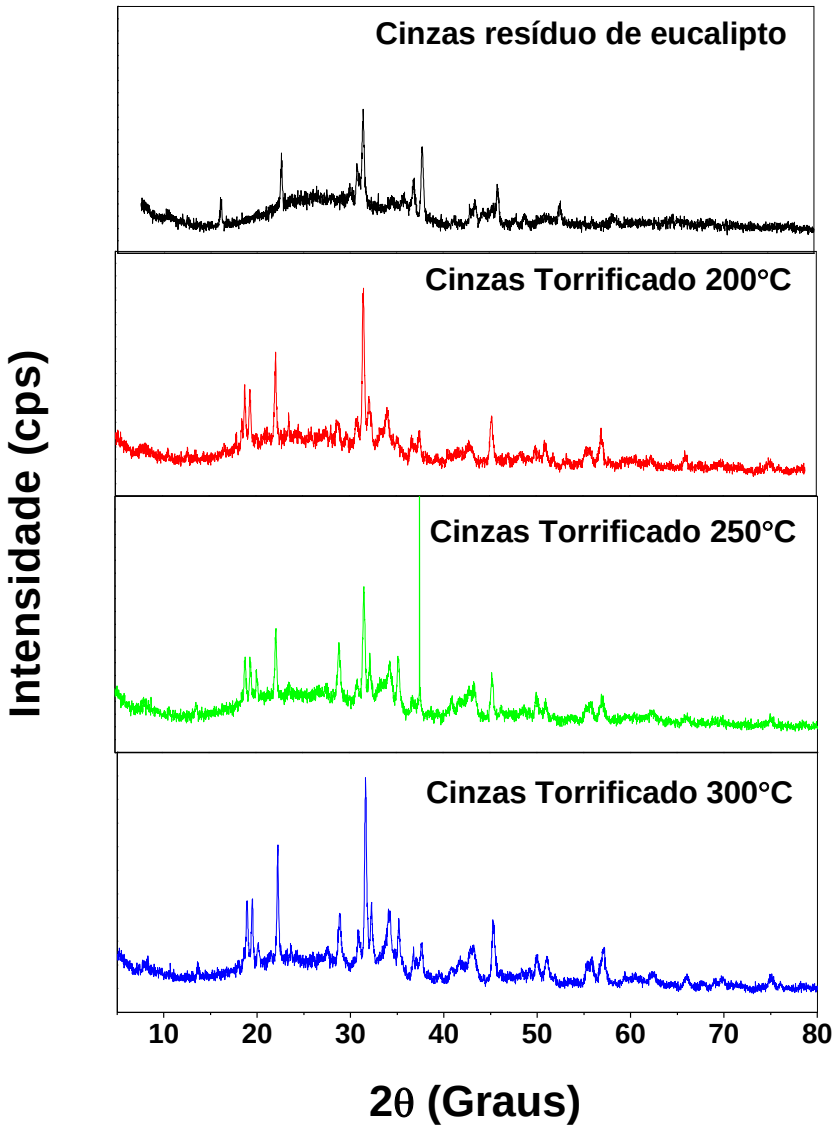


Figura 24 Difratometria de raios-X para as cinzas do resíduo de eucalipto seco bem como das amostras torrificadas nas temperaturas de 200, 250 e 300°C.

As cinzas provenientes da biomassa torrificada foram comparadas com uma base de dados através do uso de padrão cristalográfico obtido pelo ICSD (*Inorganic Crystal Structure database*). Pode-se observar na Figura 24 a presença de $CaMg_3(CO_3)_4$ (carbonato não estequiométrico), com picos característicos e mais intenso em 31°.

Também foram identificadas outras fases, como $Ca(OH)_2$, com picos entre 28, 34 e 50° (PDF # 01-072-01564-733) e $Ca_3(PO_4)_2$, com picos em 28.64, 34.14 e 45.14° (PDF # 01-086-1585-32-176). A presença deste fosfato se deve à presença

de conteúdo de fósforo que, com o efeito da temperatura, forma o $Ca_3(PO_4)_2$ em reações de estado sólido. Com base na análise elementar, apresentada na Figura 24, CaO é um componente majoritário, o que justifica a identificação de compostos contendo cálcio em sua estrutura.

10.7 CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ESTUDOS CINÉTICOS

Na Figura 25, são apresentadas as frações referentes à decomposição dos macrocomponentes da biomassa, assim denominados de reação 1 (hemicelulose), reação 2 (celulose) e reação 3 (lignina) [133]. Esses dados foram obtidos através da deconvolução das curvas obtidas por TG/DTG.

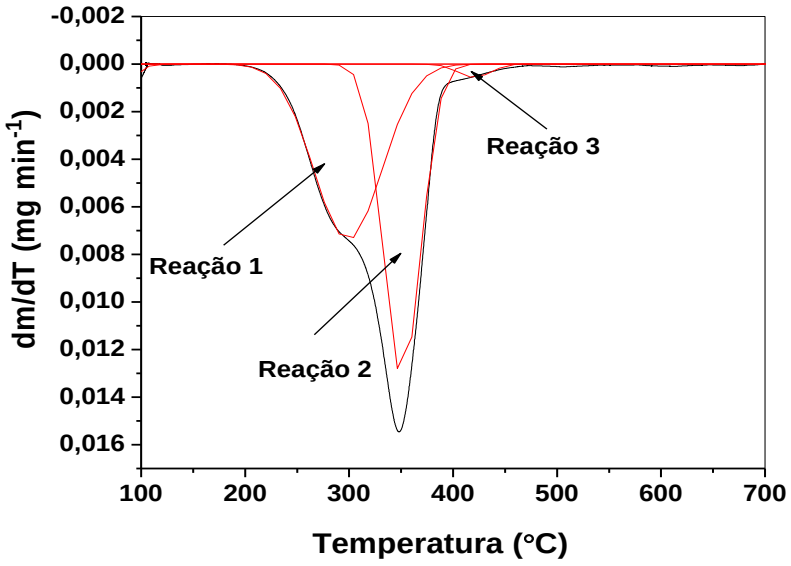


Figura 25 Perfil das curvas TGA /DTG em N_2 e avaliação da decomposição dos macrocomponentes presentes no resíduo de eucalipto

Como pode ser visto na Figura 25, pela análise de termogravimetria em atmosfera inerte, a decomposição térmica do resíduo de eucalipto inicia-se em cerca de 190°C, seguida de uma elevada perda de massa em uma zona entre 200 e 400°C e uma zona plana com cauda de até cerca de 550°C, logo após o que a desvolatilização está essencialmente completa. A zona de grande perda de massa tem a forma de uma curva de ombro e de pico, com o ombro correspondendo à decomposição da hemicelulose (reação 1) e o pico para a celulose (reação 2), com uma pequena área correspondente a lignina (reação 3).

A sobreposição do pico de perda de massa da celulose ao da lignina pode ser confirmada pela análise das curvas térmicas obtidas para os padrões dos macrocomponentes, nas mesmas condições, conforme mostrado na Figura 26.

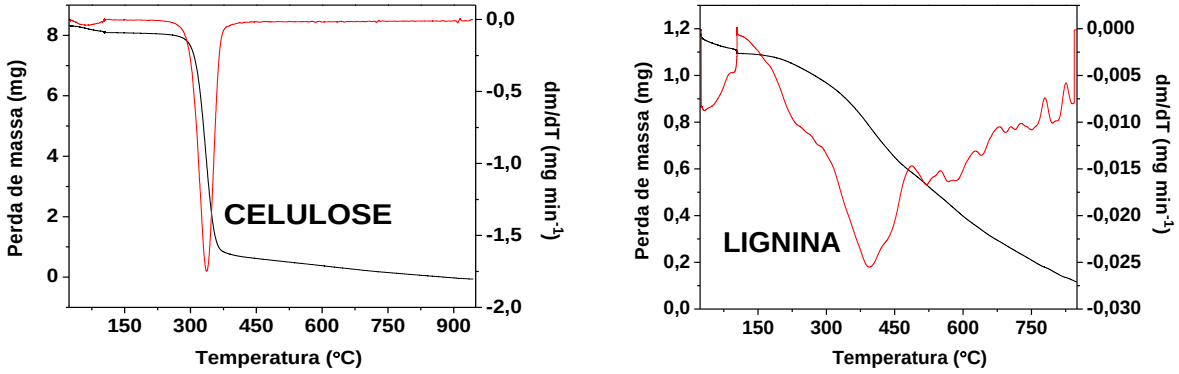


Figura 26 Análise de TG/DTG da celulose e lignina

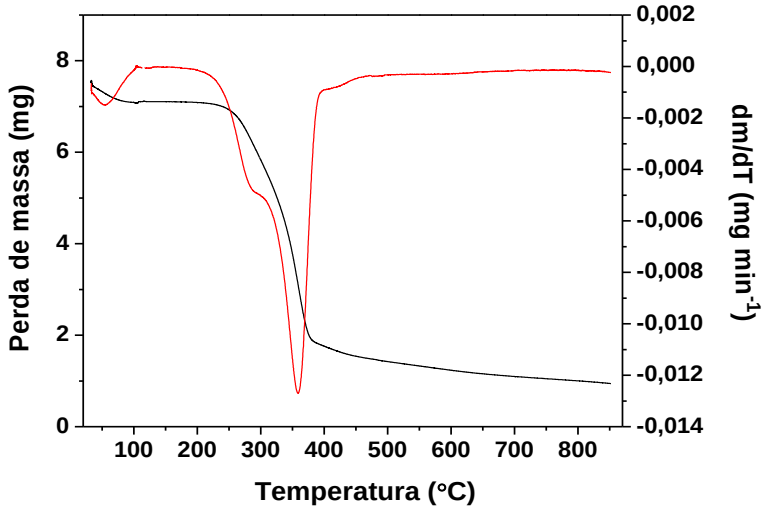
Analisando as curvas TG/DTG dos dois macrocomponentes, individualmente, verifica-se que a decomposição da celulose ocorre na faixa entre 240- 400°C e a da lignina em uma ampla faixa, 150- 600°C. Com base nestas informações, as curvas TG e DTG obtidas em condição de pirólise e de gaseificação do *biochar*, são analisadas a seguir.

10.7.1 **Estudo da pirólise e da gaseificação do resíduo de eucalipto seco e torrificado por TG/DTG**

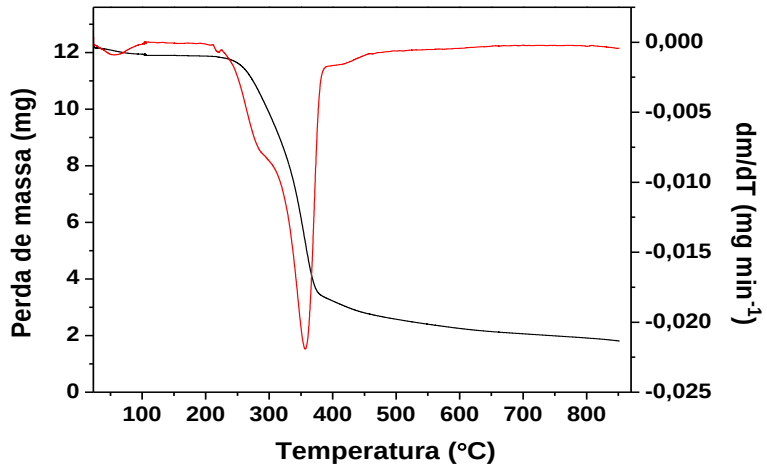
Visando simular a pirólise do resíduo de eucalipto seco e torrificado, foram obtidas as curvas TG/DTG sob fluxo de N_2 que são apresentadas nas Figuras 27 A, B, C e D.

Podemos observar na Figura 27 A-D, uma região de perda de massa a baixa temperatura (T<100°C), atribuída à presença de água fracamente ligada ou a gases ocluídos nos poros da biomassa. O ombro associado ao pico principal, atribuído à degradação da hemicelulose, que pode ser claramente observado nas Figuras 27 A e B, correspondentes às curvas térmicas do resíduo de eucalipto seco e torrificado a 200°C, não aparecem nas curvas das Figuras 27 C e D, correspondentes à amostra torrificada a 250 e 300°C, respectivamente. Estas observações indicam que a hemicelulose pode ser completamente degradada na torrefação a 250°C, por 1h.

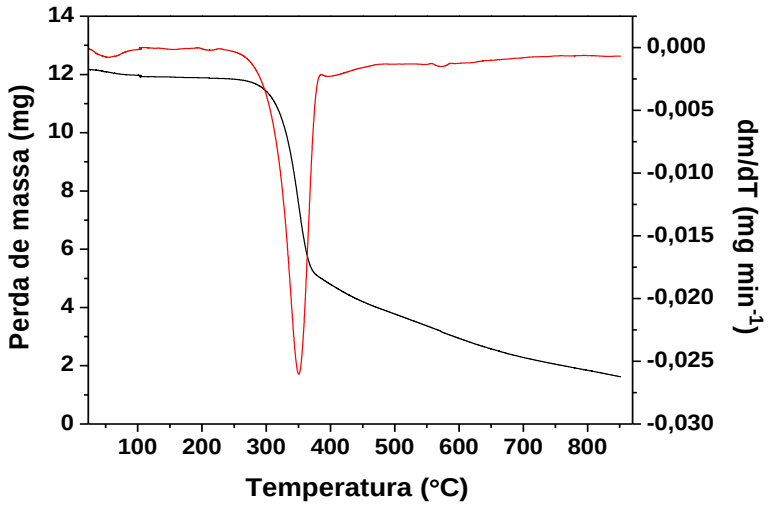
Adicionalmente, observa-se que a perda de massa na faixa de 400-450°C, correspondente à degradação da lignina, aumenta progressivamente com a temperatura de torrefação. Esta última observação sugere que o material torrificado a 300°C, por 1h, é mais facilmente pirolisado.



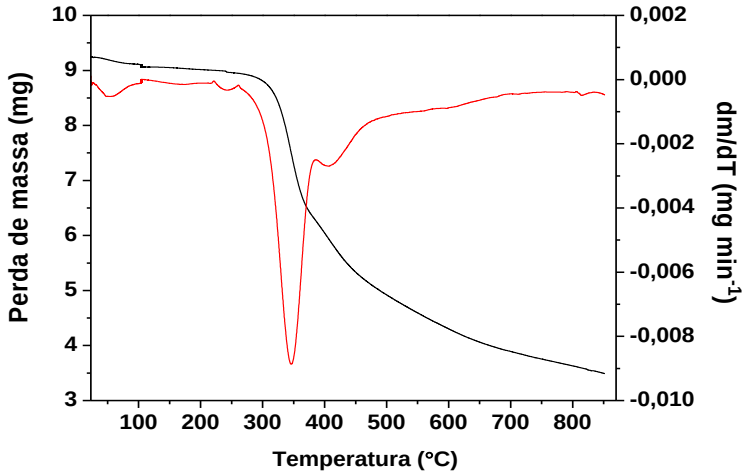
A



B



C

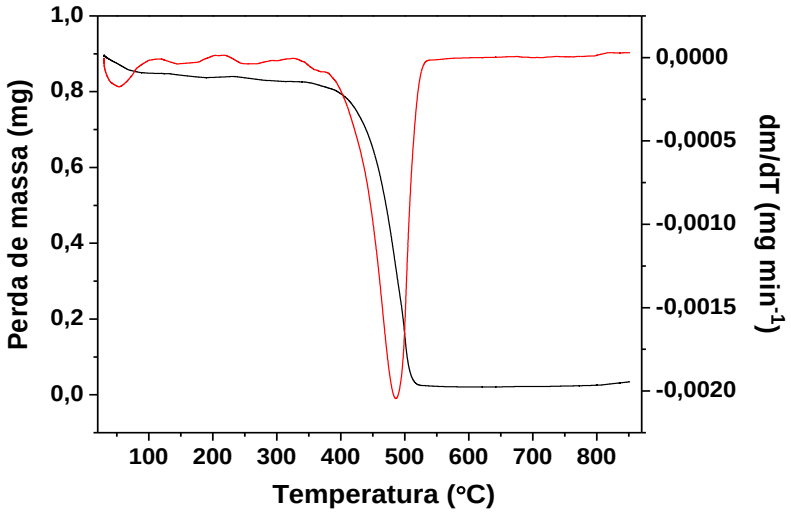


D

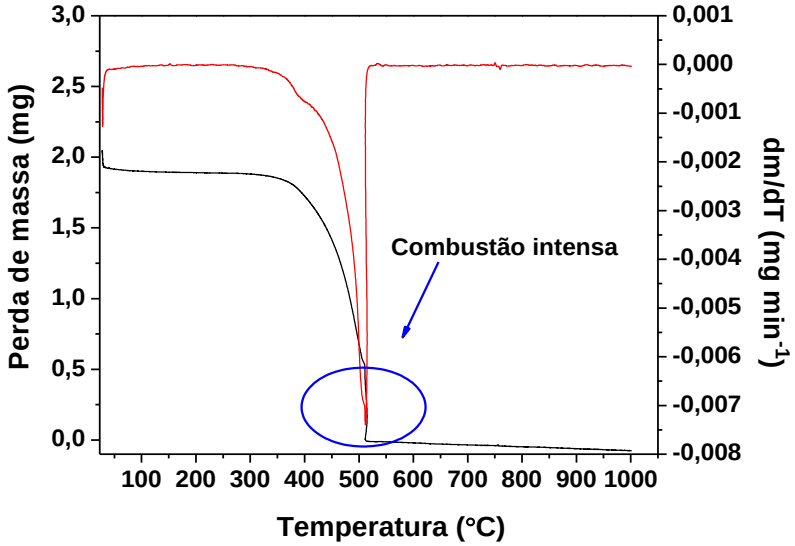
Figura 27 Termogravimetria e termogravimetria derivativa do resíduo de eucalipto (A) e torrificado a 200 (B), 250 (C) e 300°C (D), sob fluxo de N_2

Visando simular a gaseificação do *biochar* resultante da pirólise do resíduo de eucalipto seco e torrificado, conforme mostrado na Figura 27, foram obtidas as curvas TG/DTG sob fluxo de ar que são apresentadas nas Figuras 28 A, B, C e D.

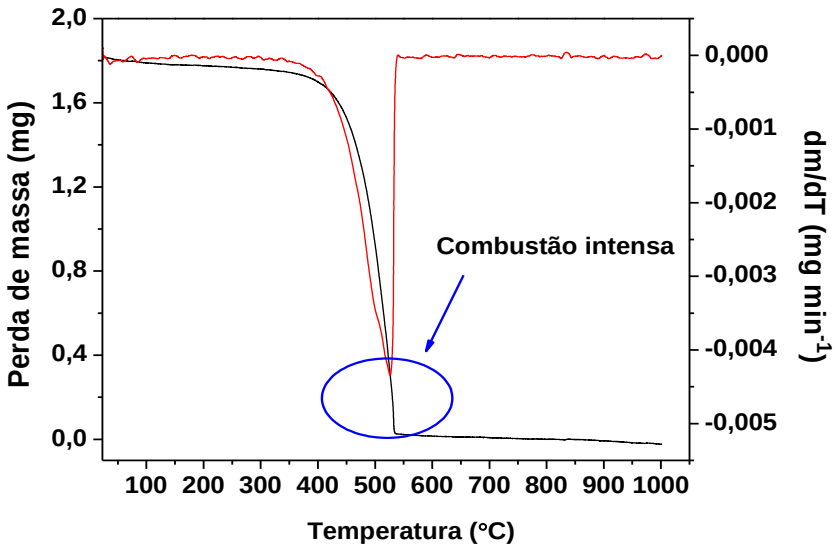
As curvas de gaseificação apresentadas na Figura 28 são caracterizadas por um pico principal em torno de 500°C, correspondente à queima do carbono fixo resultante da pirólise e mostram que a gaseificação do *biochar* é essencialmente completa a 550°C. No entanto, dois aspectos merecem destaque:


Perda de massa (mg)
dm/dT (mg min-1)
Temperatura (°C)
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0,0000
-0,0005
-0,0010
-0,0015
-0,0020
100 200 300 400 500 600 700 800

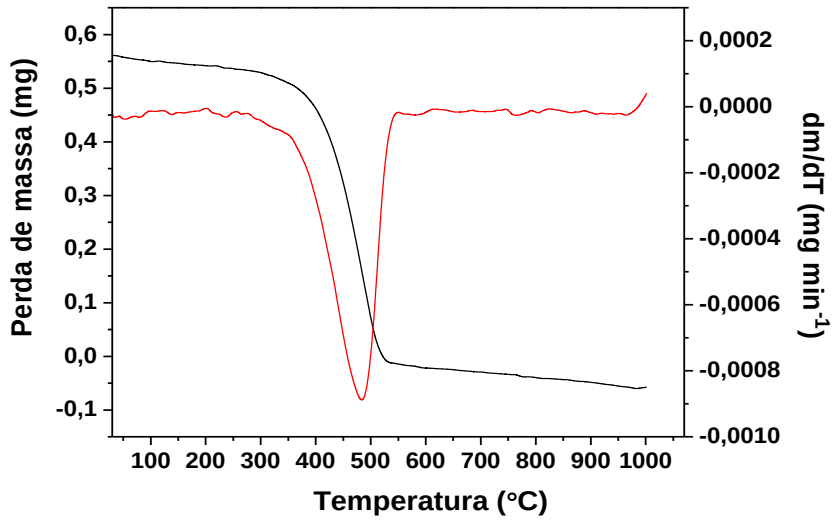
A


Perda de massa (mg)
dm/dT (mg min-1)
Temperatura (°C)
Combustão intensa
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
0,001
0,000
-0,001
-0,002
-0,003
-0,004
-0,005
-0,006
-0,007
-0,008
100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000

B



C



D

Figura 28. Termogravimetria e termogravimetria derivativa do biochar resultante da pirólise do resíduo de eucalipto (A) e torrificado a 200 (B), 250 (C) e 300°C (D), sob fluxo de ar

1) Pequenas perdas de massa na faixa de 100-400°C sugerem a presença de resíduos de hemicelulose e celulose no *biochar* obtido da pirólise do resíduo de eucalipto e torrificado a 200°C, que não são claramente observados no *biochar* resultante da pirólise do material torrificado a 250 e 300°C.

2) As curvas termogravimétricas obtidas na gaseificação do *biochar* resultante da pirólise do resíduo de eucalipto torrificado a 200 e 250°C, por 60

minutos, apresentam um comportamento característico de fenômeno fortemente exotérmico [134, 135, 136] como a combustão (Figura 28 B e C), não observado para o material torrificado a 300°C.

Esta última hipótese foi confirmada por análise térmica diferencial (DTA) do biochar, sob fluxo de ar, conforme mostrado na Figura 29. A gaseificação do biochar é um processo exotérmico, mas o pico fortemente exotérmico observado é característico de reações de combustão.

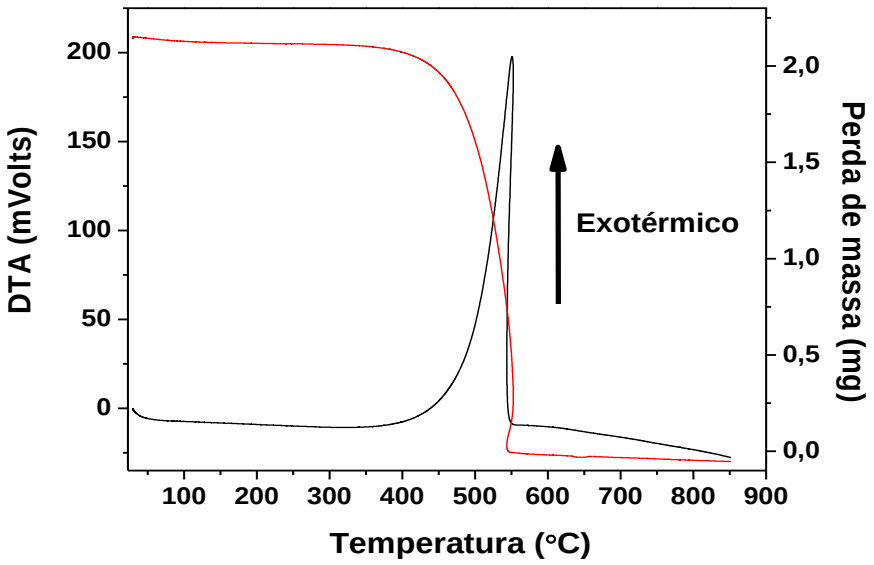


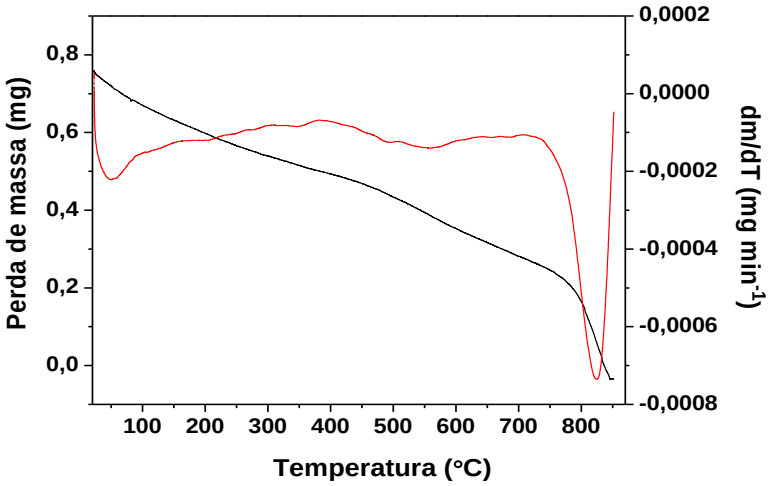
Figura 29 Análise térmica diferencial em atmosfera de ar sintético do biochar resultante da pirólise do resíduo de eucalipto torrificado a 200°C

A gaseificação do *biochar* resultante da pirólise do resíduo de eucalipto seco e torrificado foi ainda investigada usando dióxido de carbono, CO_2, conforme mostrado na Figura 30 A-D.

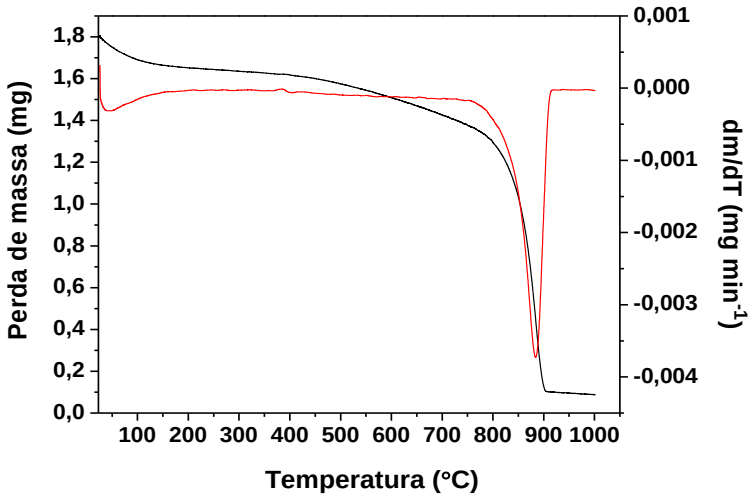
Conforme o esperado, a gaseificação do *biochar* com o CO_2 ocorre em temperaturas bem mais elevadas do que a gaseificação com ar, ou seja, a perda de massa mais importante ocorre entre 750 e 950°C. Eventos menos significativos centrados em aproximadamente 80 e 50°C são atribuídos à perda de água e/ou voláteis retidos nos poros, resultante da pirólise e da combustão parcial do *biochar*, respectivamente.

Estes resultados sugerem que a combustão do *biochar* com CO_2 é um processo que tem uma barreira de energia de ativação maior do que com o ar sintético.

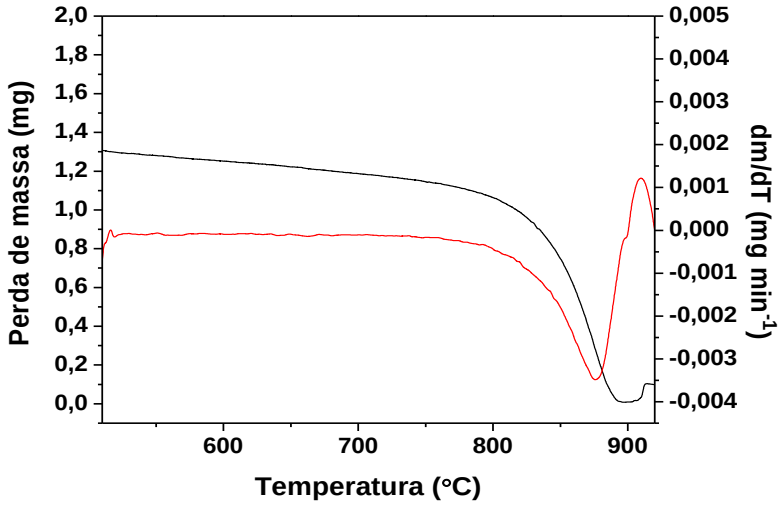
Mitsuoka *et al* [137] realizaram experimentos de gaseificação utilizando a técnica de análise termogravimétrica e CO_2 com agente de gaseificação de amostras de *biochar* impregnados com K e Ca. Verificou-se que a presença destes metais conduz à combustão do *biochar* em temperaturas em torno de 850 a 950°C, faixa de temperatura uma pouco mais elevada do que a observada na Figura 28 C . Este fato foi atribuído a interação do Ca com CO_2, levando a formação de $CaCO_3$, que é termicamente estável, e portanto, se decompõe em temperaturas elevadas.



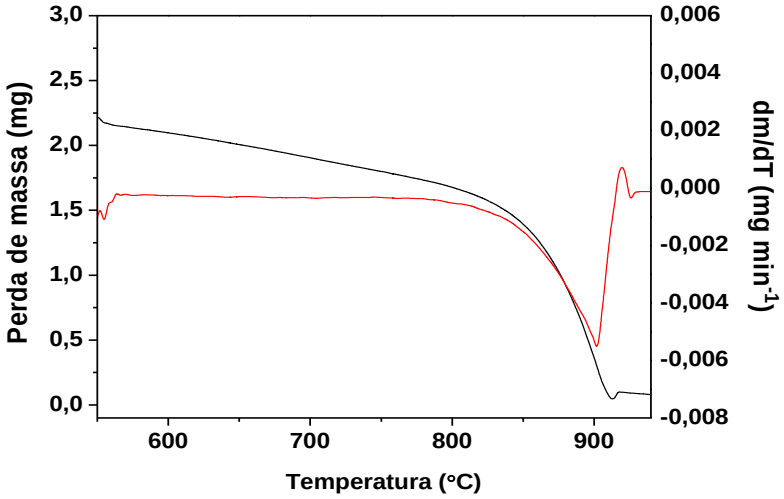
A



B



C



D

Figura 30 Termogravimetria e termogravimetria derivativa do biochar resultante da pirólise do resíduo de eucalipto in natura (A) e torrificado a 200 (B), 250 (C) e 300°C (D), sob fluxo de CO_2

10.7.1 **Cinética da pirólise e da gaseificação do resíduo de eucalipto seco e torrificado**

Com base na análise das curvas termogravimétricas derivativas apresentadas nas Figuras 27, 28 e 30, foi derivada a cinética dos processos de pirólise e de gaseificação do biochar resultante com ar e com CO_2. O modelo cinético utilizado foi o Coats-Redfern, previamente discutido no item 8.9, considerando as Equações 15-20. Como mencionado, o modelo considera três reações independentes,

consideradas de primeira ordem, correspondentes à degradação dos três macrocomponentes da biomassa.

Os parâmetros cinéticos dos processos de pirólise e de gaseificação (energia de ativação, fator pré-exponencial e a perda de massa durante o processo) estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 Parâmetros cinéticos para pirólise e gaseificação de resíduo de eucalipto (base seca)

Produtos de desvolatilização					
Reação (zonas)	**Parâmetros Cinéticos**	**Biomassa Seca**	**Torrificada 200°C**	**Torrificada 250°C**	**Torrificada 300°C**
1 (Hemicelulose)	E_a ($kJmol^{-1}$)	106	116	-	-
	A (min^{-1})	$8,68X10^6$	$5,95X10^7$	-	-
	C (%)	24,62	12,1	-	-
2 (Celulose)	E_a ($kJmol^{-1}$)	169	157	172	155
	A (min^{-1})	$1,11X10^{12}$	$1,73X10^{11}$	$1,18X10^{12}$	$2,58X10^{10}$
	C (%)	46,0	56,9	55,4	27,5
3 (Lignina)	E_a ($kJmol^{-1}$)	32	19	22,1	17,1
	A (min^{-1})	0,036	0,0017	0,007	0,002
	C (%)	30,6	30,8	44,6	13,7
Gaseificação do *biochar*					
Reação (zonas)	**Parâmetros Cinéticos**	**Biomassa Seca**	**Torrificada 200°C**	**Torrificada 250°C**	**Torrificada 300°C**
1 (*Biochar)* Gaseificação com O_2	E_a ($kJmol^{-1}$)	184	117,6	140	142,6
	A (min^{-1})	$2,8X10^{10}$	$5,31X10^5$	$1,4X10^5$	$1,16X10^5$
	C (%)	100	100	100	100
1 (*Biochar)* Gaseificação com CO_2	E_a ($kJmol^{-1}$)	381	353,3	378,5	402
	A (min^{-1})	$1,5X10^2$	$3,53X10^5$	$1,45X10^{15}$	$8,60\ X10^{15}$
	C (%)	100	100	100	100

Conforme previamente discutido, a decomposição térmica do resíduo de eucalipto (base seca) inicia-se em torno de 200°C, seguindo por uma maior perda de massa em uma zona entre 210 a 480°C, que se estende até 550°C devido à lignina residual e com isso se completa o ciclo de desvolatilização da biomassa, sendo que a maior contribuição de perda de massa corresponde à hemicelulose e celulose respectivamente.

As energias de ativação e o fator pré-exponencial determinados neste trabalho estão dentro de uma faixa de valores significativos quimicamente e estão em boa

concordância com os relatados na literatura [138,139]. A faixa de energia de ativação para a hemicelulose fica entre 119 a 150 kJ mol^{-1}; para a celulose 136 a 216 kJ mol^{-1} e para a lignina entre 17 e 30 kJ mol^{-1}.

Observa-se que a maior contribuição para o processo de desvolatilização vem da celulose [140]. A diferença entre as energias de ativação de desvolatilização da celulose e da hemicelulose não é tão elevada, indicando que ocorre uma sobreposição parcial das duas reações. A baixa energia de ativação para a lignina indica que a sua decomposição começa a temperaturas baixas, embora os valores baixos do fator pré-exponencial assegurem que a faixa de temperaturas para a sua pirólise é a maior [115].

Confirmando as observações feitas na análise das curvas termogravimétricas (Figuras 26), os valores apresentados na Tabela 11 indicam que, quando a biomassa não é torrificada, grande parte da energia necessária para decomposição da biomassa é proveniente da degradação da hemicelulose e celulose, com pequena contribuição da lignina. A energia de ativação ficou na ordem de 106 e 169 kJ mol^{-1}.

De acordo com a Tabela 11, houve uma influência bastante significativa nos parâmetros cinéticos da biomassa torrificada, quando comparado a biomassa sem tratamento térmico. Para a amostra torrificada a 200°C observa-se um pequeno aumento da energia de ativação, que é a requerida para a degradação da hemicelulose, e que para a celulose e lignina ocorreu uma diminuição, o que pode ser inferido que parte da energia foi necessária apenas para degradação da hemicelulose.

Quando a temperatura de torrefação aumentou para 250°C, verificou-se um aumento da energia de ativação, tanto para degradação da celulose, quanto para lignina. Com estas infomações pode-se sugerir que nesta temperatura, grande parte do conteúdo energético da biomassa é mantida, tendo em vista que mais energia é exigida para decomposição térmica dos dois componentes.

Porém, quando a temperatura de torrefação é de 300°C, os valores de energia de ativação diminuem tanto para celulose quanto para a lignina, indicando que a temperatura de torrefação aplicada degrada parte dos componentes que mantém a integridade energética da biomassa.

Pode-se notar, contudo, uma pequena diferença entre os valores obtidos e alguns valores reportados na literatura para materiais lignocelulósicos [138, 141.] Estas

diferenças podem ser atribuídas à diferença entre os métodos experimentais utilizados, condições operacionais e composição química de cada matéria-prima usada.

Os parâmetros cinéticos para o processo de gaseificação do *biochar* encontram-se na Tabela 11. Como pode ser observado através das curvas TG/DTG (Figuras 28 e 30), a gaseificação pode ser modelada como uma única reação.

As energias de ativação determinadas nesse estudo variaram de 117 a 184 kJ mol^{-1} e estão compatíveis com os valores encontrados na literatura [141, 142]. Para a combustão do *biochar* proveniente do resíduo de eucalipto seco foi necessário uma energia de ativação mais alta, quando comparada as outras energias quando o resíduo de eucalipto é torrificada. Podemos inferir que o biochar da biomassa seca possui resíduo dos macrocomponentes, o que demanda mais energia para poder degradar toda a matéria orgânica e inorgânica.

10.7.2 **Cinética da torrefação do resíduo de eucalipto**

Assim como no item anterior, a cinética da torrefação do resíduo de eucalipto foi investigada com base na perda de massa, neste caso, durante o tratamento isotérmico (β=0), na faixa de 200 a 300°C. A metodologia adotada foi descrita por Prins *et al* [128] e Branca e di Blasi [143]. Nestes trabalhos, observou-se que a desvolatilização ocorre em um tempo curto sucessivo e com um aumento da quantidade de voláteis envolvidos com o aumento da temperatura. Em todos os casos, o primeiro estágio é dinâmico, até que alcance a temperatura isotérmica.

O tempo necessário para alcançar condição isotérmica (ts) é correspondente à fração mássica de sólido Y* e exposto como função da temperatura final. De acordo trabalho de Blasi e Lanzeta [144], bem como de Branca e Blasi [143] o objetivo da aplicação deste método cinético foi verificar se a desvolatilização ocorre isotermicamente, de acordo com a zona de reação, a qual é bem definida, se é proveniente da estabilidade térmica dos diferentes componentes (hemicelulose e parte a celulose, a depender da temperatura aplicada durante os ensaios). Para este efeito, o logaritmo da fração de massa ($Y-Y_{C\infty}$) versus tempo, sendo $Y_{C\infty}$ é a fração de massa final do *biochar*, é representada na Figura 31 nas temperaturas que variam de 200 até 300°C.

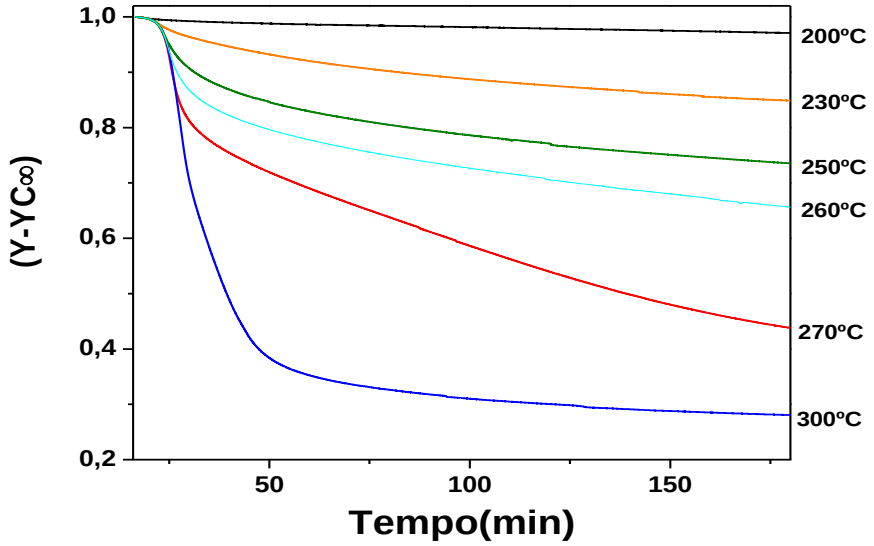
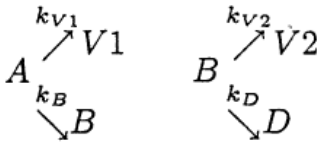


Figura 31 Curva de perda de massa experimental para a decomposição de eucalipto em várias temperaturas de torrefação.

A velocidade de reação são assumidas para representar a dependência da temperatura com a equação de Arrhenius e ser linearmente dependente da massa dos reagentes A, B e D, conforme o mecanismo proposto esquematizado na Figura 32 [143], onde A é a biomassa, B e D intermediários, produtos da reação em fase sólida. V_1 e V_2 voláteis gerados e C o resíduo sólido final.



$$k_1 = k_{V1} + k_B, \quad k_2 = k_{V2} + k_D$$

Figura 32 Mecanismo de reação semi-global para biomassa [143]

Com o logaritmo da massa da amostra em função do tempo, pode ser obtido um gráfico que possui duas linhas retas com inclinações diferentes (Figura 33), de modo a simplificar o tratamento matemático, considera-se que as zonas de reação diferentes e separadas.

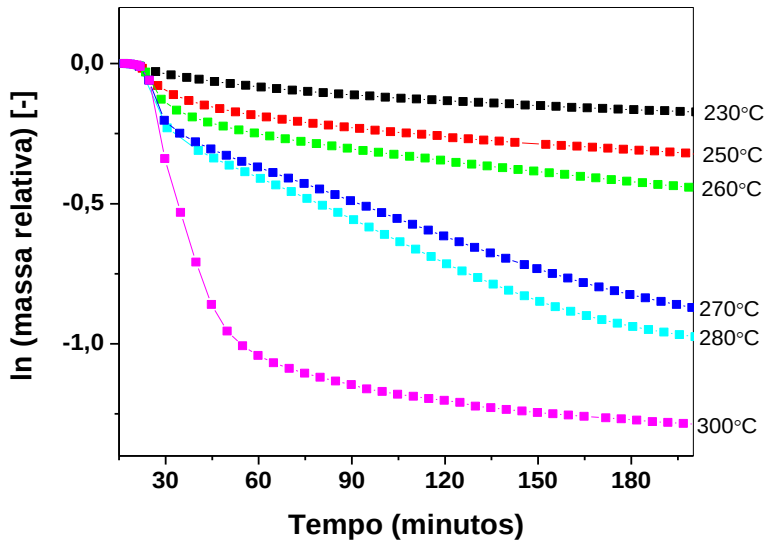


Figura 33 Logaritmo da perda de massa relativa para o resíduo de eucalipto em função do tempo e da temperatura isotérmica.

A integração das equações de conservação das reações propostas, usando a mesma metodologia adotada por Blasi e Lanzeta [144], leva as expressões para se obter a fração mássica não dimensional.

$$P1 = \frac{Y}{Y_{s1}} - \frac{Y_{f1}}{Y_{f1}} = e^{-K1(t-t*1)}$$ Equação 21

$$P2 = \frac{Y}{Y_{s2}} - \frac{Y_{f2}}{Y_{f2}} = e^{-K2(t-t*2)}$$ Equação 22

Onde Y_{s1} e Y_{f1} indica a fração mássica inicial e final, ao longo do intervalo de tempo, respectivamente, e t*1 os tempos correspondentes à fração mássica Y_{s1}. Para um primeiro estágio de mecanismo global ser válido, o *plot* de ln(P) deve dar linhas retas cuja inclinação é o negativo da constante da taxa global de degradação (K_1). De posse da constante, plotando ln(K) em função do 1/T (em cada etapa) obtém-se a energia de ativação.

Na Tabela 12 encontra-se os valores obtidos para energia de ativação referente à 1ª e 2ª etapa.

Tabela 12. Valores de Energia de ativação para duas etapas de degradação do resíduo de eucalipto.

Evento	$E_{ativação}$ (kJ mol^{-1})	R^2
1ª Etapa	63,11	0,9943
2ª Etapa	176, 65	0,9646

Através dos dados obtidos, calculou-se a energia de ativação como sendo de 63,11 kJ mol^{-1}, para a primeira etapa de degradação e de 176,65 kJ mol^{-1}, para a segunda etapa de degradação. Valores na faixa de 40 a 90 kJ mol^{-1} para a primeira etapa e entre 150 a 200 kJ mol^{-1} para a segunda etapa são reportados na literatura [128]. Desta forma, podemos verificar que o modelo utilizado encontra-se concordante com a literatura, indicando a energia necessária para decomposição da hemicelulose, na primeira etapa, e que, com o aumento da temperatura, ocorre o início de degradação da celulose, o que requer uma maior quantidade de energia. As curvas cinéticas para a 1ª e 2ª etapa encontram-se no APÊNDICE 2.

10.7.3 **Composição dos resíduos de eucalipto analisados por TG/DTG**

Com base nos estudos de pirólise realizados por TG/DTG apresentados nas Figuras de 27, 28 e 30 para o resíduo de eucalipto seco e torrificada a 200, 250 e 300°C por 60 minutos, a composição das amostras foi determinada e está resumida na Tabela13.

Tabela 13 Caracterização do resíduo de de eucalipto por TG/DTG

	Desvolatilização			
Amostra	**Max. taxa de decomposição (10^2 min^{-1})**	**Temperatura max. Decomposição (°C)**	**Teor de Voláteis (%base seca)**	**Teor de resíduo (*biochar*+cinzas) (% base seca)**
Seca	1,6	340	73,83	26,83
Torrificada 200°C	2,1	356	77,04	22,96
Torrificada 250°C	2,6	359	69,83	30,17
Torrificada 300°C	1,0	334	48,85	51,15

Pode- se observar na Tabela 13 que à medida que a temperatura de torrefação passa de 200 para 300°C, há uma diminuição de cerca de 66% (torrificada a200°C) do teor de voláteis, com um aumento significativo de *biochar* e cinzas (52%). Tal efeito ilustra a tendência que ocorre quando a biomassa é torrificada a temperaturas maiores que 300°C, que é a degradação parcial do seu teor energético que consiste em manter parte da celulose e lignina.

As reações que ocorrem nas temperaturas entre 200-300°C são majoritariamente: desvolatilização e carbonização da hemicelulose; despolimerização e desvolatilização de uma pequena parte da lignina; despolimerização e desvolatilização de parte da celulose, tendo como resultado um rendimento de 70% de massa, correspondente aos teores de voláteis, o que garante uma integridade energética a biomassa [49]. Desta forma, quando o resíduo de eucalipto é torrificado nas temperaturas de 200 e 250°C o teor de voláteis inicialmente aumenta e depois mantém em torno de 70%, o que garante a densidade energética do combustível.

10.8 CONDICIONAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO COMO COMBUSTÍVEL

Os resultados apresentados a seguir foram coletados visando à avaliação do condicionamento dos resíduos de eucalipto para uso como biocombustível sólido, com destaque para o potencial energético dos materiais torrificados e pelletizados.

10.8.1 **Análise elementar, imediata, hidrofobicidade e poder calorífico do resíduo de eucalipto seco e torrificado.**

Na Tabela 14 são apresentados os valores de análise elementar, imediata, teor de umidade e poder calorífico do resíduo de eucalipto seco e torrificado.

Tabela 14. Influência da torrefação na análise elementar e no poder calorífico

Análise elementar	Biomassa Seca	Torrificada a 200°C	Torrificada a 250°C	Torrificada a 300°C
C(%)	46,18	48,61	52,61	61,00
H(%)	6,63	6,44	6,12	5,47
N(%)	4,95	5,41	5,27	5,35
O(%)	42,24	39,54	36,00	28,17
Umidade	9,98	3,77	1,89	1,65
Razão H/C	0,14	0,13	0,11	0,08
Razão O/C	0,91	0,81	0,68	0,46
PCI (MJ Kg^{-1})	17,47	18,52	19,97	22,97
PCS (MJ Kg^{-1}) [145]	18,55	19,40	20,80	23,75

Podemos observar na Tabela 14 uma diminuição do teor de oxigênio bem como de hidrogênio nas amostras com o aumento da temperatura de torrefação, acompanhado de um aumento do teor de carbono. O teor de umidade também diminui com o aumento da temperatura, bem como o poder calorífico aumenta com a diminuição da umidade, conforme mostrado na Figura 34.

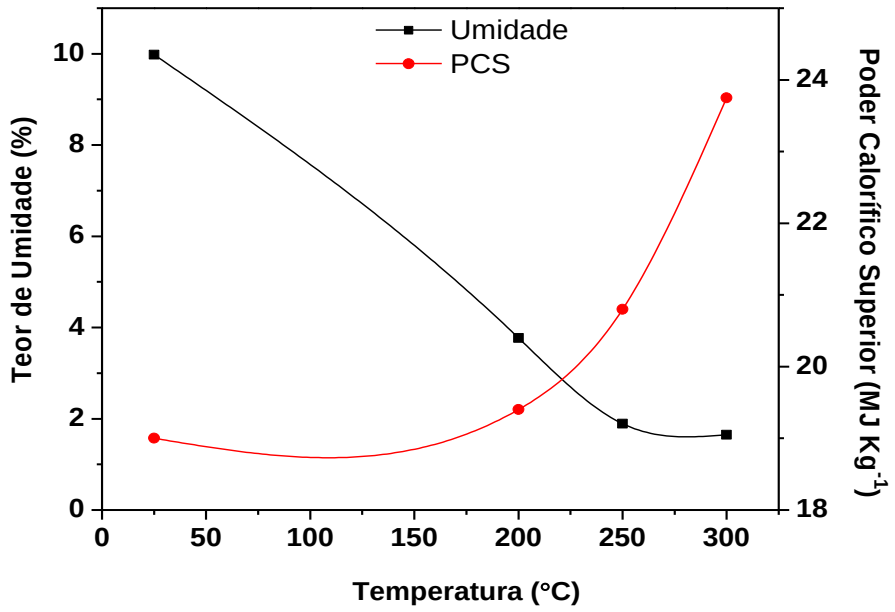


Figura 34 Influência da umidade e da temperatura no poder calorífico superior

Podemos observar que ocorre uma tendência em aumentar o poder calorífico devido a um menor teor de água na biomassa torrificada, pois a presença de água contribui para uma inserção de energia para vaporizá-la para depois iniciar-se a decomposição da biomassa.

Todos estes fatos estão de acordo com a literatura [67, 69, 123, 125,129],indicando que grande parte do fenômeno é devido à degradação do componente menos estável termicamente presente em biomassas, a hemicelulose.

Na Figura 35 podemos observar uma relação linear entre o teor de hidrogênio e oxigênio com a quantidade de carbono. Verificamos que um aumento da temperatura diminui a relação tanto de H/C como O/C (basicamente reação de desoxigenação). Isto indica que, em uma menor temperatura, ocorre um aumento do teor de carbono que, por sua vez, leva a um maior valor de PCS e PCI, pois o mesmo queima mais lentamente [146]. O valor do poder calorífico (PCS e PCI) é a propriedade mais importante para a biomassa ser aproveitada como combustível e está diretamente relacionada com a análise aproximada [147].

Portanto, o PCS apresenta um aumento quando ocorre uma maior temperatura de torrefação [148]. Assim, observamos que à temperatura superior a 250°C, o resíduo de eucalipto apresentou um aumento do poder calorífico (PCI e PCS), podendo inferir que ocorre emissão de voláteis de baixo poder calorífico, e, portanto retém uma alta porcentagem da energia contida na biomassa inicial, sendo tal resultado condizente com trabalho realizado por Felfti [53].

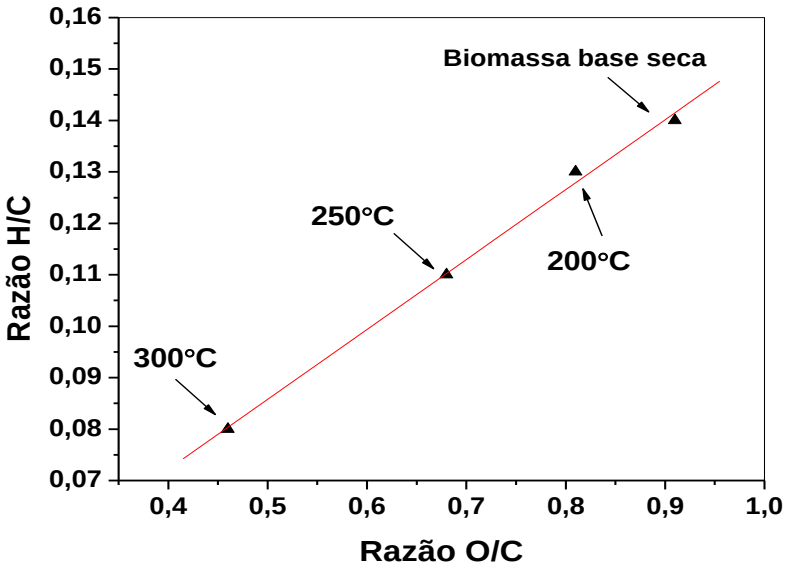


Figura 35 Relação entre H/C versus O/C com diferentes temperaturas de Torrefação.

Este fato pode ser diretamente verificado na Figura 36, em que se relaciona o rendimento energético da biomassa torrificada e a razão H/C com a temperatura de torrefação, como a relação entre H/C e O/C é linear, ambos poderiam ser utilizados nesta figura.

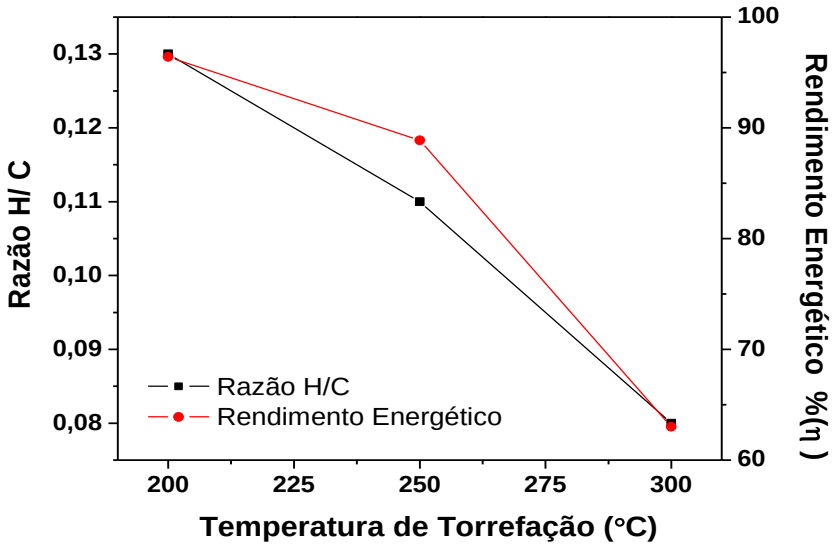


Figura 36 Relação entre a razão H/C, temperatura e o rendimento energético da biomassa torrificada nas temperaturas de 200, 250 e 300°C.

Na Figura 37 podemos verificar a influência da temperatura no rendimento energético e mássico durante a torrefação do resíduo de eucalipto. Estes valores variam com o aumento da temperatura, tal que quanto mais elevada, menor o rendimento mássico e energético.

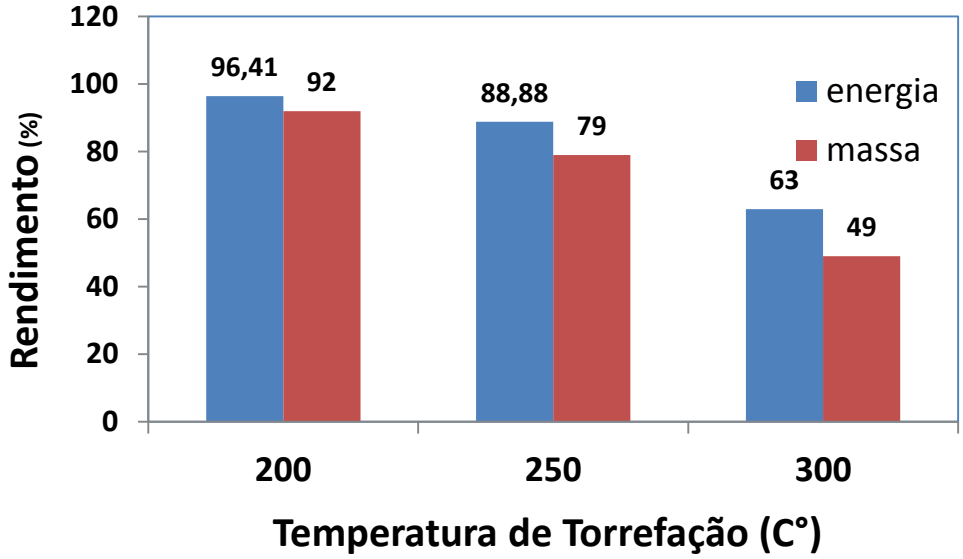


Figura 37 Influência da temperatura de torrefação da biomassa no rendimento energético e mássico

Sabe-se que a torrefação de biomassa inicia-se numa faixa de temperatura entre 160 e 200°C para hemicelulose e 240 a 400°C para a celulose e a partir destes ocorre liberação de produtos de decomposição como CO, CO_2 e H_2O, indicando em grande parte que a presença da hemicelulose e água na biomassa diminui o poder calorífico [149].

A relação entre os rendimentos mássico e energético é definido como densidade energética, η (%) e facilita o entendimento da influência da temperatura de torrefação na produção do biocombustível, conforme mostrado na Figura 38.

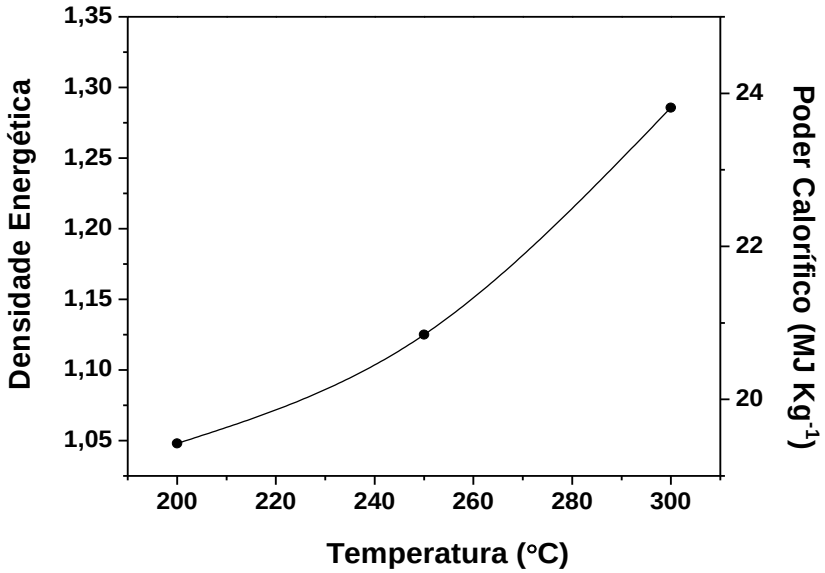


Figura 38 Influência da temperatura de torrefação nas características energéticas da biomassa
Densidade energética = η energético/ η mássico

Desta maneira, pode-se inferir que a densidade energética da biomassa está relacionada à sua composição química (quantidade de C, H, O), bem como a temperatura de torrefação.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados referentes à análise imediata, hidrofobicidade, análise de extrativos e teores de lignina, celulose e hemicelulose.

Tabela 15 Análise imediata, testes de hidrofobicidade e teor extrativos, hemicelulose, celulose e lignina

Análise Imediata	**Resíduo de Eucalipto Seco**	**Torrificada 200°C**	**Torrificada 250°C**	**Torrificada 300°C**
Umidade (%)	9,9	3,7	1,89	1,6
Teor Voláteis (%)	83,2	83,1	77,4	51,3
Carbono Fixo (%)	16,5	16,4	22,2	47,9
Cinzas (%)	0,2	0,4	0,2	0,6
Hidrofobicidade (%)	90	94	97	95
Teor de extrativos (%)	4,4	-	-	-
Teor lignina (%)	30,6	30,8	44,6	13,7
Teor celulose (%)	46,0	56,9	55,4	27,5
Teor hemicelulose (%)	23,6	12,1	0	0

Os testes realizados de hidrofobicidade do resíduo de eucalipto seco e as torrificadas são apresentados na Tabela 15. No geral, podemos observar uma tendência para a redução do teor de umidade absorvida com a temperatura de torrefação. A partir destas constatações, verificamos que a torrefação, apresenta uma característica peculiar, que é melhorar a propriedade física de uma biomassa, aumentando a sua hidrofobicidade.

Estes resultados encontram-se de acordo com os dados reportados na literatura, como o de Pinchuai *et al* [150], que constatou uma diminuição na umidade absorvida com o aumento da temperatura a torrefação (4.0, 2.6 e 2.3%, respectivamente), quando comparado com as cascas de arroz *in natura* (36,9%).

A partir dos resultados da Tabela 15, é evidente que as condições mais severas de torrefação (>200°C) levam à produção de um sólido torrificado com um teor muito baixo de umidade, garantido assim a sua hidrofobicidade. Isto se deve principalmente à degradação da hemicelulose, pois este macrocomponente apresenta grupos hidróxilas, o que favorece forte interação com moléculas de água, devido ao favorecimento de ligação de hidrogênio.

Embora ambas as propriedades sejam desejáveis em um combustível (hidrofobicidade e baixo teor de umidade), as condições do processo necessário para atingir essas mudanças favoráveis, podem também ter um efeito prejudicial sobre o rendimento energético. Assim, torna-se necessário verificar, qual a condição de torrefação é ideal para que a temperatura não prejudique o teor energético presente na biomassa.

Porém, podemos notar uma leve diminuição da hidrofobicidade na amostra torrificada a 300°C. Este fato pode ser relacionado às reações químicas de degradação da biomassa mais intensas, que criam pressões internas na matriz sólida, provocando um incremento da porosidade média. O fênomeno acima descrito pode ser a causa pela qual a umidade de equilíbrio do resíduo da biomassa torrificada aumenta, com a temperatura de 300°C, já que com o aumento da porosidade, a quantidade de umidade depositada no interior do sólido é maior. O fato de a biomassa torrificada apresentar baixo teor de umidade favorece em grande parte seu transporte e o custo de transporte se torna menor, porque a quantidade de energia potencial por volume transportado é muito maior. Outro fato importante é que este caráter hidrofóbico permite a armazenagem da biomassa torrificada

durante longos períodos de tempo, sem que absorvam umidade, o que pode ser conveniente quando se quer manter, por exemplo, briquetes ou pellets [53].

A relação entre a hidrofobicidade, teor de carbono fixo e de voláteis com o rendimento energético com o poder calorífico superior está representada na Figura 39 e estão coerentes com trabalhos reportados na literatura [151].

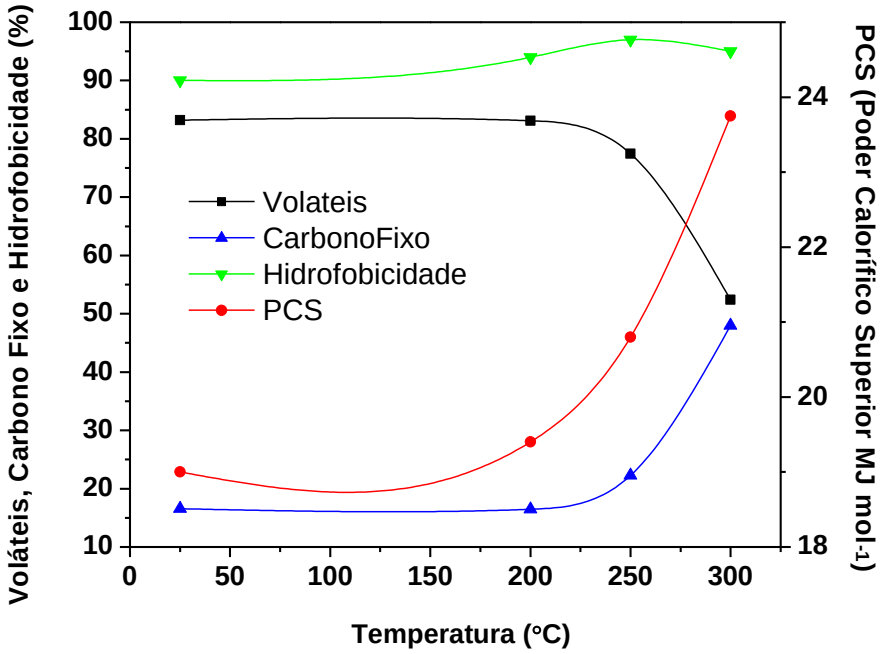


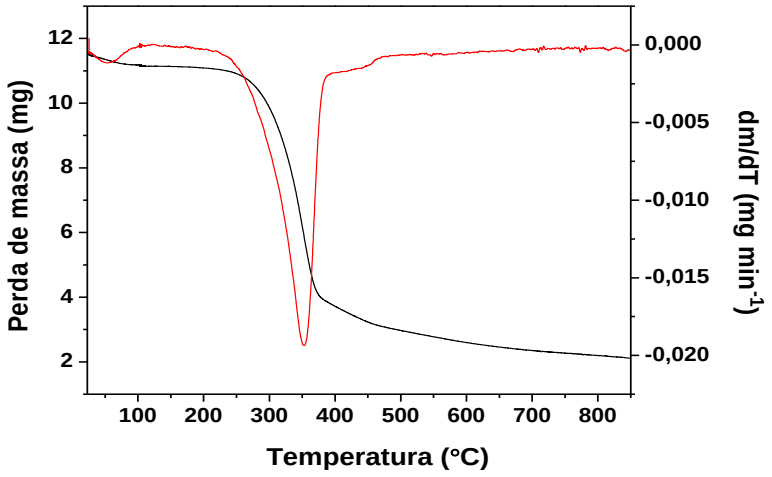
Figura 39 Influência da temperatura na obtenção do teor de voláteis, carbono fixo, hidrofobicidade e no PCS para o resíduo de eucalipto e amostras de resíduo de eucalipto torrificadas à 200, 250 e 300°C

A análise da Figura 39 indica que o teor de carbono fixo está relacionado à diminuição do teor de voláteis e que também se relaciona com o caráter hidrofóbico da biomassa. Os valores de carbono fixo e de hidrofobicidade contribuem fortemente para um incremento do PCS, o que garante uma densidade energética para a biomassa torrificada.

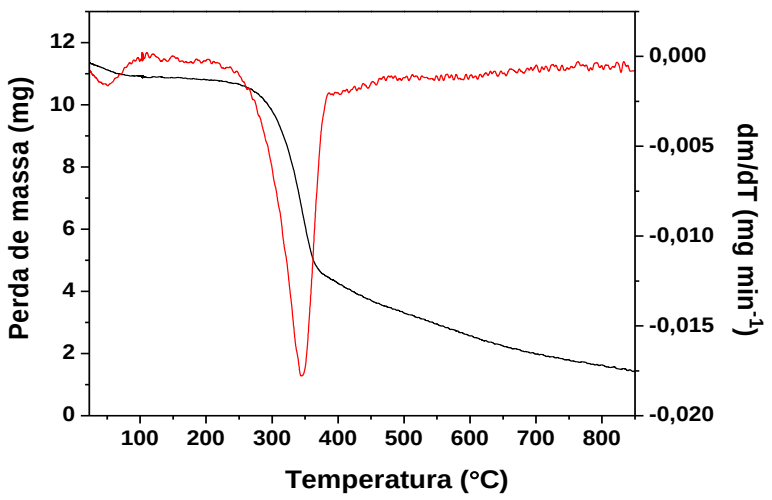
10.8.2 **Estudo do tempo de torrefação do resíduo de eucalipto torrificado a 250°C e análise por TG/DTG**

A influência da temperatura de torrefação sobre as propriedades físico-químicas, térmicas e energéticas do resíduo de eucalipto torrificado foi analisada nos capítulos anteriores. A influência do tempo de torrefação do resíduo de eucalipto, a temperatura constante, é analisada a seguir.

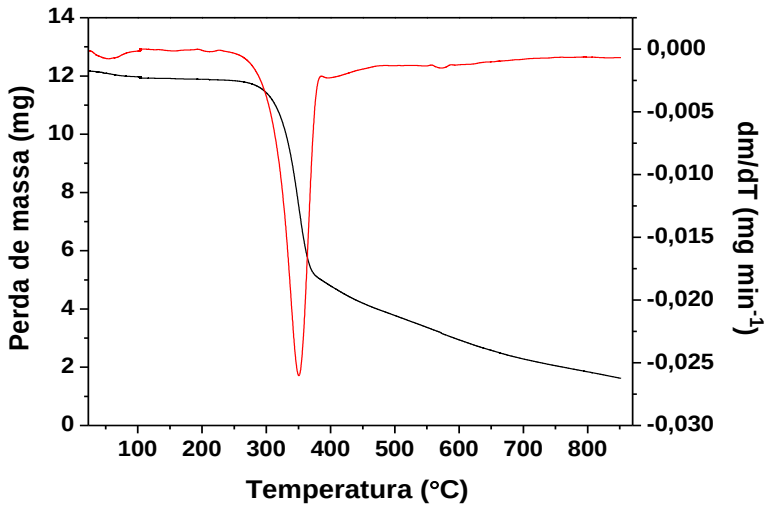
Nas Figuras 40 A, B, C e D são apresentadas as análises de TG/DTG do resíduo de eucalipto torrificados a 250°C, variando o tempo de residência de 15, 30, 60 e 90 min.



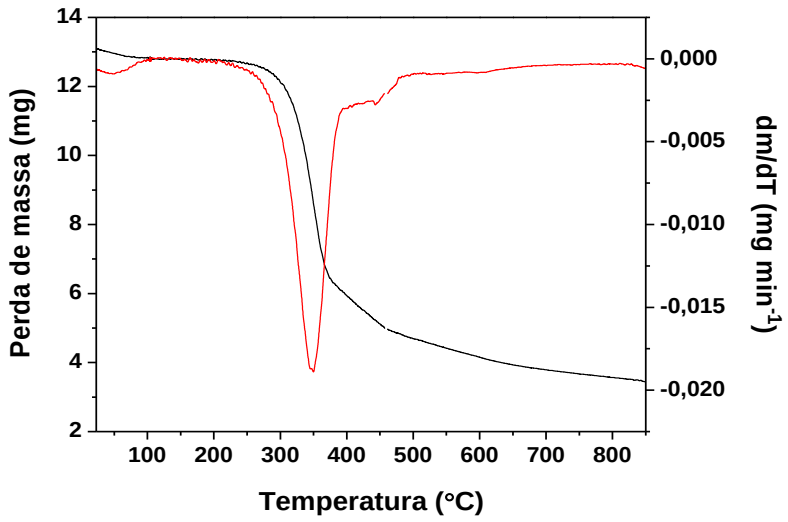
A


Perda de massa (mg)
dm/dT (mg min-1)
Temperatura (°C)
0
2
4
6
8
10
12
0,000
-0,005
-0,010
-0,015
-0,020
100
200
300
400
500
600
700
800

B


Perda de massa (mg)
dm/dT (mg min-1)
Temperatura (°C)
0
2
4
6
8
10
12
14
0,000
-0,005
-0,010
-0,015
-0,020
-0,025
-0,030
100
200
300
400
500
600
700
800

C



D

Figura 40 Estudo termogravimétrico do resíduo de eucalipto torrificado a 250°C variando tempo de residência. A) 15 minutos; B) 30 minutos; C) 60 minutos e D) 90 minutos.

A perda de massa na torrefação a 250°C variou com tempo, de 30% após 15 minutos a 45,5%, após 90 minutos de torrefação. Estes dados, juntamente com os apresentados na Figura 40, são importantes, pois fornecem a informação necessária obtenção de um tempo adequado de tratamento térmico. Podemos verificar que independente do tempo de residência, a fração correspondente à hemicelulose foi degradada na torrefação a 250°C. A degradação da hemicelulose é importante, pois garante a hidrofobicidade e contribui para um maior PCS do combustível sólido.

Desta maneira, podemos inferir que um menor tempo de residência, ou até mesmo um tempo intermediário, seria adequado para a torrefação, pois garante a maior presença de voláteis aumentando a densidade energética.

11.0 PELLETIZAÇÃO DO RESÍDUO DE EUCALIPTO TORRIFICADO

De forma simples, pode-se descrever a pelletização como a aplicação de uma pressão a uma massa de material, neste caso o resíduo de eucalipto. Inicialmente realizou-se a pelletização do resíduo de eucalipto seco, 200, 250 e 300°C. Foram produzidos de 5 a 10 *pellets* de cada amostra e os resultados

apresentados correspondem a valores médios. A Figura 41 mostra uma foto dos pellets produzidos, com dimensões médias 13 mm diâmetro e altura de 3 mm.

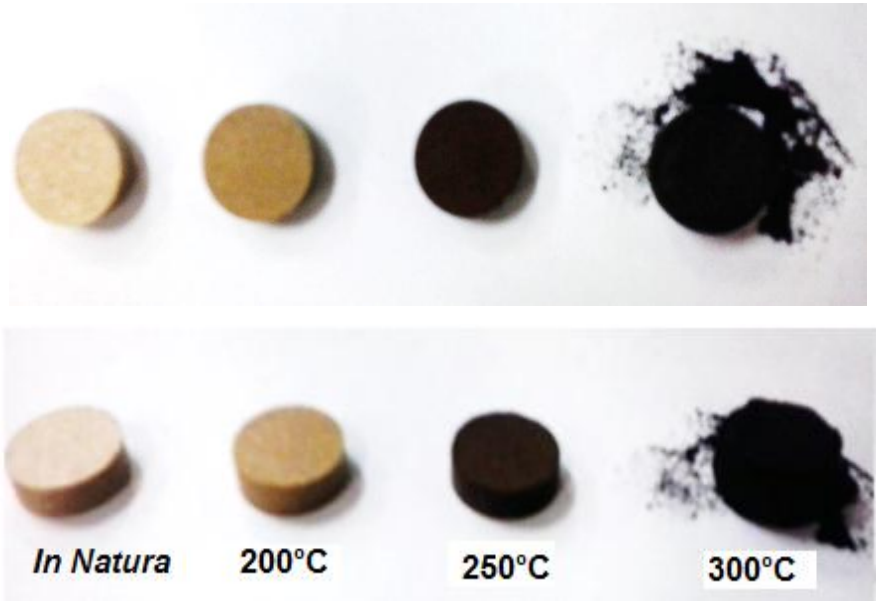


Figura 41 Pellets do resíduo de eucalipto in natura e torrificados a 200, 250 e 300°C

As propriedades físico-químicas, térmicas e energéticas previamente discutidas apontavam para a torrificação a temperatura superior a 250^{0}C, mas conforme evidenciado visualmente na Figura 41, a pelletização do resíduo de eucalipto torrificado a 300^{0}C levou à produção de *pellets* pouco resistentes. Em geral, como pode ser observados em outros trabalhos [67,125], verifica-se que a resistência à compressão do *pellet* tende a diminuir com o aumento da temperatura de torrefação. Esta diminuição pronunciada para o *pellet* da amostra torrificada a 300°C pode ser atribuído a fraca ligação inter-partícula, dos constituintes da biomassa, como resultado de um fenômeno conhecido como "*spring back effect* ", ou seja, significa uma fraca adesão entre as partículas, principalmente devido a degradação de hemicelulose, parte da celulose e lignina que servem como ligantes e mantém o pellets com mais resistência mecânica [67, 152].

No entando, quando a biomassa é torrificada a 250°C, variando o tempo de resídência, não foi visualmente observada falta de resistência mecânica, como pode ser verificado na Figura 42. Estes materiais também apresentaram uma vantagem de possuirem um baixo teor de umidade e densidade comparável com dados da literatura [67].

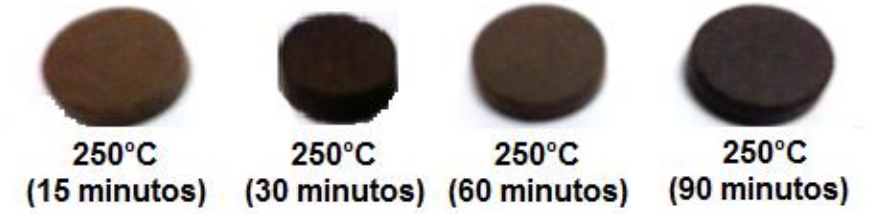


Figura 42 Pelletização do resíduo de eucalipto em uma temperatura de torrefação de 250°C variando o tempo de residência

Uma das vantagens mais importantes de uma biomassa torrificada é o aumento da qualidade e uniformidade dos produtos. Durante o processo de torrefação podemos observar que a densidade diminui com o aumento da temperatura e este fato se deve a uma diminuição do processo de eliminação da hemicelulose, macrocomponente responsável por absorver água. Isto confere a ao *pellet* do resíduo de eucalipto torrificado uma natureza hidrofóbica, o que pode vir a garantir um maior poder calorífico [153].

Na Tabela 16 é apresentada a quantidade de umidade presente nos resíduos de biomassa torrificados e pelletizados. Verifica-se que a ocorre uma diminuição no teor de umidade presente na biomassa com o aumento da temperatura. Por outro lado, o teor alto de umidade presente nos *pellets* não é desejado, pois diminui a densidade energética e aumenta à tendência a degradação biológica, ou seja, o tratamento térmico elimina os elementos nutritivos essenciais aos microrganismos, inibindo sua instalação e desenvolvimento [65].

Tabela 16 Teor de umidade dos resíduos de eucalipto pelletizados

Amostra	Tempo de residência (minutos)	Umidade (%)
In natura	-	9,68
Torrificado 200°C	60	6,79
Torrificado 250°C	15	5,35
Torrificado 250°C	30	4,83
Torrificado 250°C	60	5,97
Torrificado 250°C	90	3,99
Torrificado 300°C	60	2,54

Na Tabela 17 podemos notar algumas características físicas do *pellet* do resíduo de eucalipto torrificado em diversas condições experimentais.

Tabela 17 Características físicas do resíduo de eucalipto pelletizados em diversas condições de torrefação.

Amostra	Tempo residência (minutos)	Massa (mg) média	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Densidade (g cm^{-3}) média
In natura	-	497,26	13	3	1,25
Torrificado 200°C	60	498,9	13	3	1,15
Torrificado 250°C	15	496,45	13	3	1,10
Torrificado 250°C	30	494,45	13	3	1,14
Torrificado 250°C	60	499,96	13	3	1,07
Torrificado 250°C	90	502,25	13	3	1,06
Torrificado 300°C	60	491,95	13	3	0,74

Podemos observar na Tabela 17 que quanto maior for a temperatura de torrefação, menor é a densidade. Porém ao variarmos o tempo de residência para a amostra torrificada a 250°C, observamos que quanto maior o tempo de exposição da biomassa ao tratamento térmico, menor sua densidade, que tem relação direta com a presença de ligantes durante a pelletização. Neste caso, teores maiores de celulose e lignina, quando comparada à amostra torrificada a 300°C e para a amostra torrificada a 250°C com tempo de residência de 90 minutos, com menores densidades.

Na Tabela 18 são apresentados os dados relativos aos PCS dos *pellets.*

Tabela 18 PCS para a amostra de resíduo de eucalipto seco e das torrificadas e pelletizadas

Amostra	**Tempo de Residência (minutos)**	**PCS (MJ Kg^{-1})**
Seco	-	19,996
Seco	-	20,000
Torrificado 200°C	60	19,806
Torrificado 250°C	15	20,513
Torrificado 250°C	30	21,161
Torrificado 250°C	60	21,924
Torrificado 250°C	90	22,268
Torrificado 300°C	60	26,260

Quanto maior o tempo de residência, maior o PCS, porém a variação não é tão acentuada, quando comparada com o PCS e a influência da temperatura de torrefação. Porém o maior PCS associado com o tempo de residência de 90 minutos, encontra-se relacionado com a questão de um menor teor de umidade e maior quantidade de carbono fixo presente.

A degradação e volatilização dos principais constituintes do resíduo de eucalipto resultam em uma crescente densidade energética, e como tal, um aumento do poder calorífico. Na Figura 43 podemos observar a relação entre PCS, densidade do *pellet* e a temperatura de torrefação.

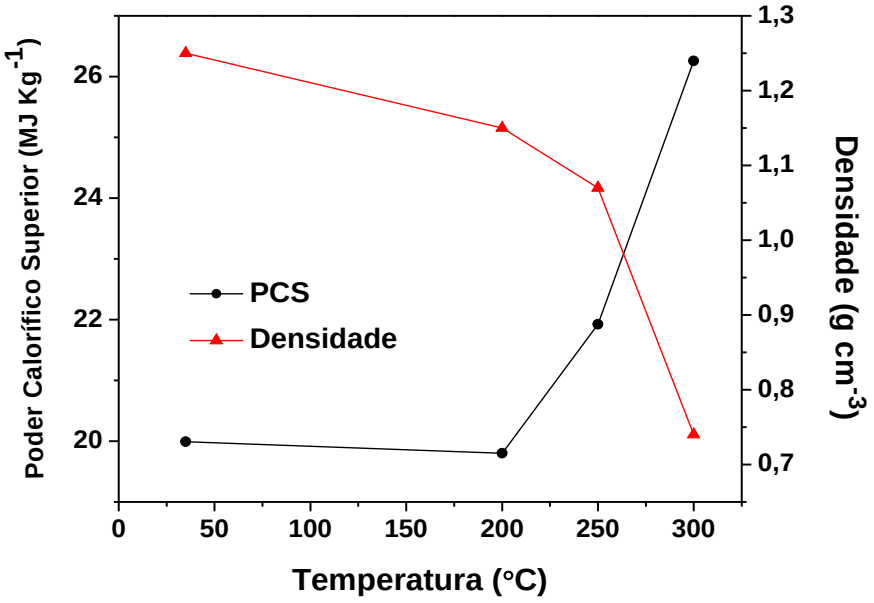


Figura 43 Relação entre PCS, densidade e temperatura de torrefação.

Ocorre também uma contribuição do teor de carbono fixo, pois o aumento de temperatura conduz a maiores teores de carbono fixo e com isso maior poder calorífico. Porém, no caso para 300°C, o *pellet* não possui resistência e se desmanchar, devido a uma menor quantidade de celulose e lignina, como pode ser verificado na Tabela 13. O teor de carbono fixo encontra-se ligado à diminuição do teor de voláteis e que também se relaciona com o caráter hidrofóbico da biomassa. Os valores de carbono fixo e de hidrofobicidade contribuem fortemente para um incremento do PCS, o que garante uma densidade energética para a biomassa torrificada (Figura 43).

Pode-se verificar que o PCS para o *pellet* do resíduo de eucalipto torrificado a 300°C é maior 26 MJ Kg^{-1}, quando comparado às temperaturas mais baixas. No entanto é observada uma baixa resistência a compressão. Com os resíduos de eucalipto torrificado a 250°C, o maior PCS foi verificado para o tempo de residência de 90 minutos, porém levando em consideração o tempo para torrefação e PCS, o material torrificado por 60 minutos, apresenta maior vantagem, com baixo teor de umidade, densidade e PCS de 21, 9 MJ Kg^{-1}. Outra observação interessante é que na temperatura de 250°C e tempo de residência de 60 minutos, toda a hemicelulose foi removida, como pode ser verificado no item 10.7.1, na análise por TG/DTG, conferindo um menor teor de umidade e garantindo a hidrofobicidade do pellet produzido. Em elevado tempo de residência (90 minutos) e temperatura de 300°C ocorre a degradação de celulose e lignina, conduzindo a um material de baixa resistência na formação do pellet.

Desta maneira, verificamos uma sinergia entre um tempo intermediário para a torrefação, maior presença de voláteis e densidade energética.

11.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PELLETS

Os dados apresentados na Tabela 19 e Figura 44 mostram os valores de tensão obtidos na ruptura dos corpos de prova analisados, nota-se que a tensão de ruptura no resíduo de eucalipto ocorreu com deformação de 77%, nas amostras tratadas termicamente a 250°C, na comparação com a amostra de referência houve aumento da deformação de ruptura nas amostras de 30, 60 e 90 minutos de residência nos valores de 11%, 5% e 1% respectivamente, esse resultado indica a diminuição da deformação de ruptura com o aumento do tempo de residência. Na comparação com a amostra tratada termicamente a 300°C, nota-se que em relação à amostra de referência houve redução da deformação em 11%.

Tabela 19. Ensaios de resistência mecânica para os resíduos de eucalipto seco e torrificados variando a deformação

Amostra	Deformação (%)	Força (N)	tensão (N/m^2)	tensão (MPa)
In natura	77	63807	120186475	120,2
250°C_30	88	61542	115920135	115,9
250°C_60	82	49329	92915803	92,9
250°C_90	78	45777	86225277	86,2
300°C_60	66	44610	84027123	84,0

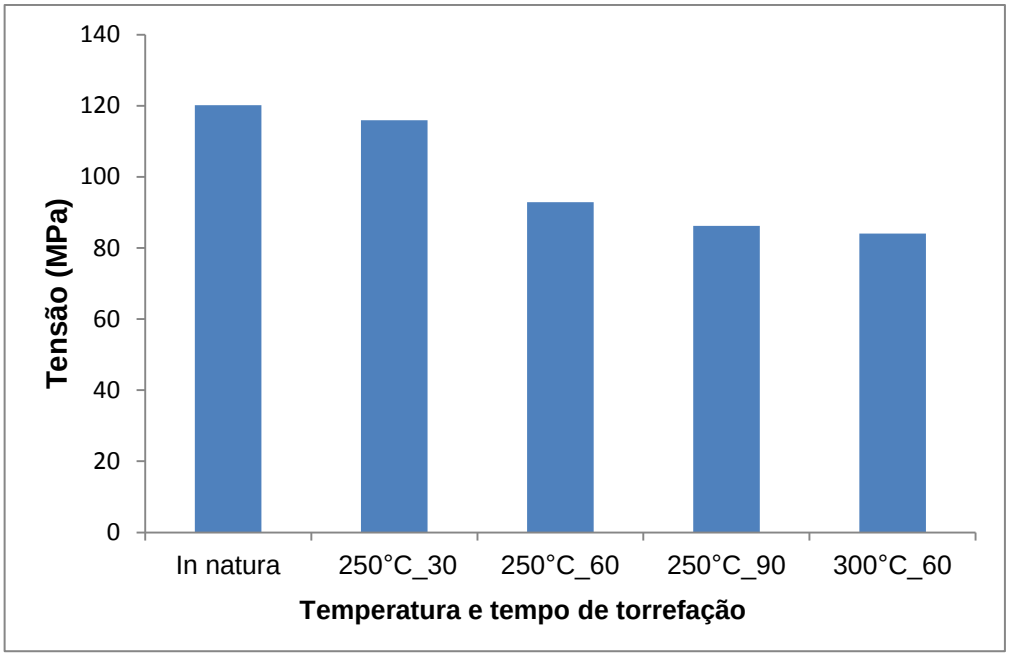


Figura 44**.** Tensão em MPa para deformação de pellets de biomassa.

Quando se analisa a tensão de ruptura a amostra de referência obteve tensão de 120 MPa, quando comparada às outras amostras ensaiadas, houve decréscimo de resistência para a série de 250°C com 30, 60 e 90 minutos na ordem de 4.3 MPa, 27.3 MPa e 34 MPa, que correspondem percentualmente em relação à amostra de referência a 96.42%, 77.28% e 71.71% respectivamente.

Comparando com a amostra tratada termicamente a 300°C com 60 minutos, houve queda de resistência na ordem de 36.2 MPa, o que corresponde a 69.88% da resistência obtida na amostra de referência. Esses resultados indicam que a resistência à compressão axial decresce em função da temperatura de tratamento térmico e do tempo de tratamento, a amostra que obteve desempenho mecânico mais próximo da referência foi a 250°C em 30 minutos e o pior desempenho foi a 300°C 60 minutos.

Os dados apresentados na Tabela 20 e Figura 45 mostram os valores de tensão obtidos na ruptura dos corpos de prova analisados com a deformação de 50%. A tensão da amostra de referência obteve valor de tensão de 61.9 MPa, quando comparada às outras amostras ensaiadas, houve decréscimo de resistência para a série de 250°C com 30, 60 e 90 minutos na ordem de 18.4 MPa, 31.7 MPa e 33.6 MPa, que correspondem percentualmente em relação à amostra de referência a 70.27%, 48.78% e 45.71% respectivamente.

Comparando com a amostra tratada termicamente a 300°C com 60 minutos, houve queda de resistência na ordem de 45.4 MPa, o que corresponde a 26.65% da resistência obtida na amostra de referência. Esses resultados indicam que a resistência à compressão axial na deformação de 50% decresce em função da temperatura de tratamento térmico e do tempo de tratamento, a amostra que obteve desempenho mecânico mais próximo da referência foi a 250°C em 30 minutos e o pior desempenho foi a 300°C 60 minutos.

Tabela 20 Ensaios de resistência mecânica para os resíduos de eucalipto seco e torrificados com deformação constante

Amostra	**Deformação (%)**	**Força (N)**	**tensão (N/m^2)**	**tensão (MPa)**
In natura	50	32886	61943868	61,9
250°C_30	50	23088	43488415	43,5
250°C_60	50	16014	30163872	30,2
250°C_90	50	15016	28284045	28,3
300°C_60	50	8780	16537954	16,5

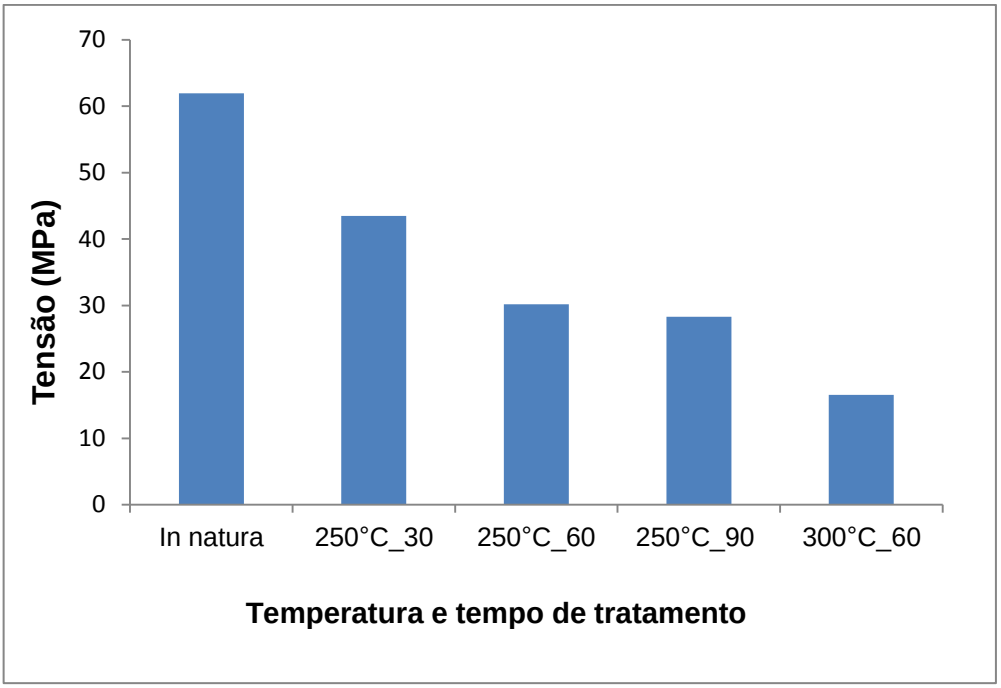


Figura 45. Tensão em MPa para 50% de deformação dos pellets.

12.0 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados e discutidos neste trabalho indicam que o aproveitamento dos resíduos de *Eucalyptus grandis* provenientes da indústria de papel e celulose para fins energéticos é viável, conforme pontuado a seguir:

- A torrefação do resíduo de eucalipto na faixa de 200 e 300°C, leva ao aumento do poder calorífico superior e inferior, aumentando a hidrofobicidade e diminuindo o teor de umidade e densidade;
- As características acima destacadas estão relacionadas à degradação da hemicelulose e de parte da celulose e da lignina, levando à diminuição das razões H/C e O/C nos materiais torrificados;
- Embora a densidade energética aumente, a resistência mecânica dos *pellets* desses combustíveis diminui com o aumento da temperatura de torrefação;
- O conjunto das propriedades físico-químicas, térmicas, cinéticas, energéticas e mecânicas apontam para a produção de um biocombustível de qualidade a T=250°C e tempo = 30-60 minutos;
- No entanto, a análise do índice alcalino (AI) e razão bases/ácidos (B/A), indicam que as cinzas de eucalipto seco e torrificados apresentam média tendência à formação de escória e incrustações.
- Para a pelletização, a condição adequada foi da biomassa torrificada a 250°C com tempo de 60 minutos, pois garante um maior teor de ligantes (celulose e lignina) conferindo ao pellet uma maior estabilidade mecânica.
- Destaca-se desta forma que os resíduos de *Eucalyptus grandis* podem ser utilizados para geração de biocombustíveis sólidos de qualidade, quando associados com a torrefação e posterior pelletização.

13.0 **REFERÊNCIAS**

[1]. COUTO, L.; MULLER, M. D. **Biomassa para energia**: Florestas energéticas no Brasil. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. São Paulo.: Editora da Unicamp, 2008. P94.

[2] Balanço Energético Nacional (BEM), SEM/MME – Secretaria de Energia do Ministério das Minas e Energia. Balanço Energético Nacional 2011, Brasília, 2011.

[3] ABRACELPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Relatório Estatístico 2010/2011.** São Paulo, 2012, 49 p. Disponível em: <www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/estatistica/brooklet.pdf> Acesso em: 20 jan, 2013.

[4] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **IBGE**. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura. Rio de Janeiro, 2011.

[5] ABRACELPA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Dados do setor Fevereiro 2013.** São Paulo, 2012, 49 p. Disponível em: <www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/estatistica/brooklet.pdf> Acesso em: 20 jan, 2013.

[6] ABRAF – Associação Brasileira de Florestas Plantadas. Disponível em: <http://www.abraflor.org.br/documentos/folder_Abraf.pdf> Acesso em:25 jan, 2013.

[7] PINCELLI, A. L. P. S. M. Características dos resíduos da colheita de madeira de eucalipto e pinus, submetidos ao tratamento térmico, com foco na aplicação energética. Universidade de São Paulo. Tese (Doutorado). 2011.

[8] Disponível em < http://www.mmlcaldeiras.com.br/contato>. Acessado em: 18 nov. 2012

[9] KAMM, B.; GRUBER, P. R.;KAMM, M. **Biorefineries – Industrial Process and Products: Status Quo and Future Directions.** Weinheim: Wiley-VCH, Verlang GmbH & Co. KGaA, Vol 1. 2006.

[10] GÓMEZ, E. O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fludizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. 2002. 412p. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP, 2002.

[11] PENEDO, M. **Separación y caracterización de fracciones de bio-aceite por pirólisis al vacio**. 2003. Dissertação (Mestrado). Universidade de Oriente-UO, Santiago de Cuba, Cuba, 2003.

[12] KLOCK, U.; MUÑIZ, G.I.B.; HERNADEZ, J.A.; ANDRADE, A.S. Química da Madeira. 3ª Ed. Revisada, Universidade Federal do Paraná, 2005.

[13] MOHAN, D.; PITTMAN, C.; STEELE, P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy & Fuel*. 20 (2006) 848.

[14] BRIDGWATER, A.V. Thermal biomass conversion and utilization – Biomass information system. Luxembourg: Office for Official publications of the European Commmunities, 1996.

[15] PÉREZ, J.M.M. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização**. 2004. 189p. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia). Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2004

[16] AMEN-CHE, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. Production of monomeric phenol by thermochemical conversion of biomass: a review. *Bioresource Technology*. 79 (2001) 277.

[17] BRASILEIRO, L.B.; COLODETTE, J.L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. *Quimica nova*. 24 (2001) 819.

[18] MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource technology*. 83 (2002) 47.

[19] KLASS, D.L. Biomass for Renewable energy, fuels and chemicals; Academics Press: San Diego, 1998.

[20] HUBER, G.W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*. 106 (2006) 4044.

[21] MEDIC, D.; DARR, M.; SHAH, A.; POTTER, B.; ZIMMERMAN. Effect of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. *Fuel*. 91 (2012) 147.

[22] PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F.J. J. G. Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products. *J. Anal. App. Pyrolysis*. 77 (2006) 35.

[23] PUTUN, E.; ATES, F.; PUTUN, A.E. Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres. *Fuel*. 87 (2008) 815.

[24] KIRUBAKARAN, V.; SIVARAMAKRISHNAN,V.; NALINI, R.; SEKAR, T. A review on gaseification of biomass. *Renewable and sustainable energy reviews*. 13 (2009) 179.

[25] OLIVARES, G.E. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. 2002. 412 p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.

[26] BRIDGWATER, A.V. Catalysis in themal biomass conversion. *Journal Applied Catalysis A: General*. 116 (1994) 5.

[27] BRIDGWATER, A.V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. *Catalysis Today*. 29 (1996) 285.

[28] IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A.; ANTONAKOU, E.V.; PAPAZISI, K.M.; LAPPAS, A.A.; ATHANASSIOU,C. Investigating the potencial for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by no-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configuration. *Renewable and suitainable energy review*. 13 (2009) 750.

[29] LLIOPOULOU, E.F.; ANTONAKOU, E.V.; KARAKOULIA, S.A.; VASALOS, I.A.; LAPPAS, A.A.; TRIANTAFLYLLIDS,K.S. Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts. *Chemical engineering Journal*. 134 (2007) 51.

[30] HONG-YU, L.; YONG-JIE.; ZHENG-WEI. Online upgranding of organic vapors from the fast pyrolysis of biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 36 (2008) 666.

[31] SANCHEZ, C.G. **Estudo da volatilização e da gaseificação de biomassa em leito fluidizado.** 1994. 124p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 1994.

[32] KLASS, L.D. Biomass for renewable energy, fuels and chemicals. Academic Press, San Diego, 1998, p. 271.

[33] MUKUNDA, H.S.; DASAPPA, S.; SHRINIVASA, U. Open-top Wood gasifier.in: JOHANSSON, T.B *et al*., Renewable energy- Sources for fuels and electricity. London: Earthscan, 1993.p. 699-727.

---

[34] ÂNGULO, M.B.B. **Experimentos de gaseificação de casca de arroz em leito fluidizado.** 2002. 68p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia mecânica, São Paulo, 2002.

[35] FERNANDES, M.C**. Investigação experimental de gaseificação de biomassa em leito fluidizado**. 2004. 130 p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

[36] BUI, T.; LOOF, R.; BHATTACHARYA, S.C. Multi-stage reactor for thermal gasification of wood. *Energy.* 19 (1994) 397.

[37] LI, C.; SUZUKI, K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification – An review. *Renewable and sustainable energy reviews*. 13 (2009) 594.

[38] ELLIOTT, D.C. Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils. ACS Symposium, 376, Ed. SOLTES, E.J.; MILNE, T.A. Denver, 1987.

[39] DEVI, L.; PTASINSKI, K.J.; JANSSEN, F.J.J.G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gaseification process. *Biomass and Bioenergy*. 24 (2003) 125.

[40] LORA, E.E.S. Geração distribuída: Pequenas termelétricas a biomassa. Seminário Estadual – O futuro da energia. Universidade Estadual de Itajubá, 2009.

[42] MILNE, T.A.; EVANS, R.J.; ABATZOGLOU, N. Biomass gasifier “tars”: Their nature, formation, and conversion. NREL/TP-570-25357, National Renewal Energy Laboratory, 1998.

[43] FURUSAWA,T.; TSUTSUMI, A. Comparison of Co/MgO and Ni/MgO catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gaseification. *Journal Applied Cataysis A*. 278 (2005) 207.

[44] SUTTON, D.; KELLEHER, B.; ROSS, J.R.H. review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Process. Technol*. 73 (2001) 155.

[45] ZHANG, H.; XIAO, R.; HUANG, H.; XIAO, G. Comparison of non-catalystic and catalytic fast pyrolysis of corn in a fluidized bed reactor. *Bioresource technology*. 100 (2009) 1428.

[46] WILLIAMS, P.T.; NUGRANAD, N. Comparision of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy*. 25 (2000) 493.

[47] WILLIAMS, P.T.; HORNE, P.A. The influence of catalyst type on the composition of upgrade biomass pyrolysis oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 31 (1991) 39.

[48] BORGES, A. C. P. **Torrefação de biomassa de eucalipto.** 2011. 85 p. Monografia (Conclusão de Curso) – Universidade Salvador, Salvador, 2011.

[49] Doat J. CTFT Research into wood pyrolysis. In: Symposium Forest Products Research International Achievements and the Future; 1985. p. 12-24.

[50] RODRIGUES, T. O. **Efeito da torrefação do condicionamento de biomassa para fins energéticos.** 2009.82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, 2009

[51] BOURGOIS, J.; GUYONNET, R. Characterization and analysis of torrefied wood. Wood Sci. Technology 22 (1998) 143- 155.

[52] Jaya Shankar Tumuluru; Shahab Sokhansanj; Christopher T. Wright; J. Richard Hess; Richard D. Boardman. A review of torrefaction for bioenergy feedstock production. Biofuels Bioprod Biorefin 2011;5(3):317–29. http://dx.doi.org/ 10.1002/bbb.275. ISSN 1932-1031.

[53] FELFLI, F. E. F. **Torrefação de biomassa, viabilidade técnica e potencial de mercado**. 2003. 180f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Mecânica – Área de Concentração em Planejamento de Sistemas Energéticos). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

[54] BERGMAN, P.C.A.; KIEL, J.H.A. Torrefaction for biomass co-firing in existing coa-fired power stations. ECN-C—05-013

[55] Bergman, P.C.A. ; A.R. Boersma; J.H.A. Kiel; M.J. Prins; K.J. Ptasinski; F.J.J.G. Janssen. Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass. Petten, Netherlands: ECN, 2005. Netherlands.

[56] Selt, M.J.C. van.; Gerhause, H.; Kiel, J. H. A.; Ptasinski, K. J. Biomass upgranding by torrefaction for the production of biofuels: A Review. Biomass and Bioenergy 35 (2011) 3748 – 3762.

[57] Bergman, P. C. A. Combined torrefaction and pelletisation (2005). Report ECN-C--05-073.

[58] Uslu, A. Pre-Treatment technologies and their effects on the international bioenergy suplly chain logistics - Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation. Dissertação de mestrado (2005), 114 p.

[59] Bergman PCA, AR Boersma, JHA Kiel, MJ Prins, KJ Ptasinski, FJJG Janssen (2005) Torrefied Biomass for Entrained-flow Gasification of Biomass, Report ECN-C--05-026.

[60] Oliveria Rodrigues T and PLA Rousset (2009) “Effects of Torrefaction on Energy Properties of *Eucalyptus grandis* Wood,” *Cerne*, 15:4, pp. 446–452.

[61] BRIDGEMAN, T.G.; JONES, J.M.; WILLIAMS, A.; WALDRON, D. J. An investigation of the grindability of two torrefied energy crops*. Fuel* 010;89(12):3911-3918.

[62] BERGMAN, P. C. A.; KIEL, J. H. A. European Biomass Conference & Exhibition *Published at 14th, Paris, France, October 17–21, 2005*. **Torrefaction for Biomass Upgrading**. Disponível em:<http://www.ecn.nl/docs/library/report/2005/rx05180.pdf>

[63] PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. More efficient biomass gasification via torrefaction. Energy 31 (2006), 3458 – 3470.

[64] Lipinsky, E.S. J.R. Arcate, T.B. Reed. Enhaced wood fuels via Torrefaction. Fuel Chem. Div. Preprints 47 (2002). 408–410.

[65] LEHTIKANGAS, P. **Quality properties of fuel pellets form forest biomass – From research to commercialisation.** Advances in Th. Ch. Biomass conversion, vol 2, Bridgwater. 1993**.**

[66] ROWELL, R. M. Physical and mechanical properties of chemically modified wood. In: HON, D. N. S.; SHIRAISHI, N. (Ed). **Chemical modification of lignocelullosic materials**. New York. Dekker, 1996.

[67] STELTE, W.; NIELSEN, N. P. K.; HANSEN, H. O.; DAHL, J.; SANG, L.; SANADI, A. Pelletizing properties of torrefied wheat straw. Biomass and Bioenergy 49 (2013) 214- 221.

[68] Prins MJ. Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction. PhD Thesis 2005. Technische Universiteit Eindhoven;The Netherlands.

[69] LU, K.; LEE, W.; CHEN, W.; LIU, S.; LIN, T. Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology* , 123 (2012) 98–105

[70] GC Analysis of Volatiles and Other Products from Biomass Torrefaction Process. Acessado em 19 março 2013.Disponível em: < http://www.intechopen.com/books/advanced-gas-chromatography-progress-in-agricultural-biomedical-and-industrial-applications/gc-analysis-of-volatiles-and-other-products-from-biomass-torrefaction-process>

[71] BASF: The Chemical Company, Formic Acid (webpage). Acessado em 20 jan 2013. Disponível em: <http://www2.basf.us/specialtyintermediates/formic_acid.html>

[72] Win, D.T. (2005). Furfural-Gold from Garbage, *AU Journal of Technology*, Vol.8, No.4, (Apr. 2005), pp. 185-190

[73] PIRRAGLIA, A.; GONZALES, R.; SALONI, D.; DENIG, J. Technical and economic assessment for production of torrefied ligno-cellulosic biomass pellets in the US. *Energy Conversion and Management*. 66 (2013) 153- 164.

[74] SINGH, S.; WU, C.; WILLIAMS, P. T. Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterization techniques. Journal of Analytical and Pyrolysis. 94 (2012), 99-107.

[75] DMARTZIS, T.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; ZABANIOTOU, A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (Cynara cardunculus) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology* 102 (2011) 6230–6238

[76] PRAKASH, N.; KARUNANITHI, T. Kinetic modeling in biomass pyrolysis – A review. *Journal of Applied Sciences Research*. 12 (2008) 1627-1636.

[77] ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials: Three independent reactions model. *Fuel* 1999, 78, 349−358.

[78] LAKSHMANAN, C. C.; WHITE, N. A new distributed Activation Energy Model Using Weibull Distribution for Representation of Complex Kinetics. *Energy and Fuels.* O (1994) 1158-1167.

[79] MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise Térmica de Materiais. iEditora, 2002.

[80] CAMARGO, F. L. **Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante**. 2006. 293p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, 2006.

[81] AGARWAL, R. K. Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose – I. the three reaction model. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 66, p. 403 – 412, 1988.

[82] ORFÃO, J.J.M.; ANTUNES, F.J.A.; FIGUEIREDO, J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reaction model. *Fuel*, v.78, n.3, p.349-358, 1999.

[83] TENG, H.; WEI, Y.-C. Thermogravimetric Studies on the Kinetics of Rice Hull Pyrolysis and the Influence of Water Treatment. *Ind. Eng. Chem. Res*. 1998, *37*, 3806

[84] MIRANDA, M. R. da S. **Bagaço de sorgo: Estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise**. 2011. 105 p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG. 2011.

[85] SEO, D. K.; PARK, S. S.; HWANG, J.; YU, T. Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetry analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 89 (2010) 66-73

[86] ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Oxford University and University of Northern Colorado, 354 p. Bookman, Porto Alegre, 2001.

[87] Flynn. J.H. The ‘temperature integral’—its use and abuse, *Thermochimica Acta* 300 (1997) 83–92.

[88] Ozawa, T. A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 38 (1965) 1881–1886.

[89] LEHMANN, J. & JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management, p. 1-5. 2009.

[90] NÓBREGA, I. P. C. **Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: Sequestro de carbono no solo**. 2011. 46 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011.

[91] ZHANG, L.; XU, C.; CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. *Energy. Convers. Manage*. (2010) 51, 969-82.

[92] VASSILEV, C. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1: Phase mineral and chemical composition and classification. *Fuel* (2012), 1-33.

[93] FRYDA, L.; SOBRINO, C.; CIEPLIK, C.; VAN DE KAMP, W.L. Study on ash deposition under oxyfuel combustion of coal/biomass blends. *Fuel.* 2010, *89*, 1889–1902.

[94] HANSEN, L.A.; NIELSEN, H.P.; FRANDSEN, F.J.; DAM-JOHANSEN, K.; HØRLYCK, S.; KARLSSON, A. Influence of deposit formation on corrosion at a straw-fired boiler. *Fuel Process. Technol.* 2000, *64*, 189–209.

[95] D. VAMVUKA, V. TOPOUZI, S. SFAKIOTAKIS, Evaluation of production yield and thermal processing of switchgrass as a bio-energy crop for the Mediterranean region, Fuel Processing Technology 91 (2010) 988–996.

[96] D. Vamvuka, M. Pitharoulis, G. Alevizos, E. Repouskou, D. Pentari, Ash effects during combustion of lignite/biomass blends in fluidized bed, Renewable Energy 34 (2009) 2662.

[97] W. Wang, Y. Qin, J. Wang, J. Li, D.J. Weiss, A preliminary method for determining acceptable trace element levels in coal, Energy 35 (2010) 70.

[98] D.C. Dayton, B.M. Jenkins, S.Q. Turn, R.R. Bakker, R.B. Williams, D. Belleoudry, *et al*., Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion, *Energy and Fuels*. 13 (1999) 860–870.

[99] VAMVUKA, D.; KAKARAS, E. Ash properties and environment impact of various biomass and coal fuels and their blends. *Fuel Processing Technology* (2011) 92. 570 – 581.

[100] BAXTER, L. L.; BRYERS, R. W.; JENKINS, B. M.; OLDEN, L.; MILLES, T.R (Org). **Alkali Deposits:** Found in biomass power plants. A preliminary investigation of their extend and nature. Sumary Report. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 1995.

[101] SHAO, Y.; WANG, J.; PRETO, F.; ZHU, J.; XU, C. C. Ash deposition in biomass combustion or Co-firing for power/heat generation. *Energies* 5 (2012) 5171 – 5189.

[102] HANSEN, L.A.; NIELSEN, H.P.; FRANDSEN, F.J.; DAM-JOHANSEN, K.; HØRLYCK, S.; KARLSSON, A. Influence of deposit formation on corrosion at a straw-fired boiler. *Fuel Process. Technol.* **2000**, *64*, 189–209.

[103] BERNARDINO, J. A**. Descrição básica do processo da Veracel.** 2013. 106 p**.**

[104] ALMEIDA, E. N**. Tecnologia para uso de biomassa na geração de energia**. 2011. Tese (Doutorado). UFBA, Salvador, 2011.

[105] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 871-82**: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels. United States, 1998.

[106] ____. **ASTM D 5291:** Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. United States, 2010.

[108] ____. **ASTM D1102 – 84:** Standard Test Method for Ash in Wood, United States, 1995.

[109] RIBEIRO, T. H; RUBIO, J; SMITH, R. W. A. A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil/water emulsions. Spill Science & Technology Bulletin, 2003, 108, 483-489.

[110] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1690-08** Standard Test Method for Determination of Ethanol Extractives in Biomass. United State, 2008.

[111] _____. **ASTM E1721-01**. Standard Test Method for Determination of Acid-Insoluble Residue in Biomass. United States, 2009.

[112] PELLEGRINO, R. **Gaseificação de carvão mineral com adição de vapor e remoção de H_2S, em leito fluidizado**. 2006. 146p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. 2006

[113] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-2015**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter. United State, 2000.

[114] WILSON, L.; YANG, W.; BLASIAK, W.; JONH, G. R.; MHILU, C. F. Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 191- 198.

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

[116] CUNHA, F. S. **Avaliação de parâmetros na produção de levogglucosan a partir de pirólise em leito fixo.** 2010. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia. 2010.

[117] PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JASSEN, J. J. G. Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics. J. Anal. Appl 77 (2006) 28-34.

[118] BLASI, C. D; LANZENTA, M. Intrisic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. *Journal analytical and Applied Pyrolysis*. (1997) 40-41, 287- 303

[119] BRANCA, C.; BLASI, C. D. Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528 – 708K. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 67 (2003) 207- 219.

[120] L. A. B. Cortez, E.E.S. Lora, E. O. Gómez. "Biomassa para energia", Ed. Unicamp, São Paulo-Campinas, 2008, p. 380.

[121] ALMEIDA, G.; BRITO, J.O.; PERRÉ, P. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potencial of mass loss as a synthetic indicator. *Bioresource Technology* 101 (2010) 9778 – 9784.

[122] IBRAHIM, R. H. H.; DARVELL, L. I.; JONES, J. M.; WILLIAMS, A. Physicochemical characterization of torrefied biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2012) http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.004

[123] SHANG, L.; NIELSEN, N. P. K.; DHL, J.; STELTE, W.; AHRENFELDT, J.; HOLM, J. K.; THOMSEN, T. HENRIKSEN, U. B. Quality effects caused by torrefaction of pellets made from Scots pine. *Fuel Processing Technology* 101 (2012) 23- 28.

[124] ARIAS, B.; PEVIDA, C.; FERMOSO, J.; PLAZA, M. G.; RUBIERA, F.; PIS, J.J. Infuence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 169 – 175.

[125] LI, HUI.; LIU, X.; LEGROS, R.; BI, X. T.; LIM, C. J.; SOKHANSANJ, S. Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets. *Applied Energy* 93 (2012) 680- 685.

[126] OHLIGER, A.; FORSTER, M.; KNEER, R. Torrefaction of beechwood: A parametric study including heat of reaction and grindability. *Fuel* (2013) 607- 613.

[127] TUMULURU, J. S.; SOKHANSANJ, S.; WRIGHT, C. T.; BOARDMAN, R. D. Biomass Torrefaction Process Review and Moving Bed Torrefaction System Model Development. Report: Departament of Energy National Laboratory, INL/EXT – 10-19569, 2010.

[128] PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood. Part 2. Anaysis of products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 77 (2006) 35 – 40.

[129] MEDIC, D.; DARR, M.; SHAH, A.; POTTER, B.; ZIMMERMAN, J. Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. *Fuel* (2012) 147 – 154.

[130] VAMVUKA, D.; KAKARAS, E. Ash properties and environment impact of various biomass and coal fuels and their blends. *Fuel Processing Technology* (2011) 92. 570 – 581.

[131] FOCHER, B.; PALMA, M. T.; CANETTI, M.; TORRI, G.; COSENTINO, C.; GASTALDI, G. Structural differences between non-wood plant celluloses: evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry. *Ind Crop Prod*. 2001;13:193–208.

[132] WADA, M.; SUGIYAMA, J.; OKANO, T. Native celluloses on the basis of two crystalline phase (Ia/Ib) system. *J Appl Polym Sci* 1993;49: 1491–6.

[133] GÓMEZ, E. O.; ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M.; PÉREZ, E. B. **Biomassa para energia**: Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para obtenção de bioóleo. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. São Paulo.: Editora da Unicamp, 2008. P 353.

[134] VÁRHEGYI, G.; MESZAROS, E.; ANTAL, J. M.; BOURKE, J.;JAKAB, E. Combustion kinetics of corncob charcoal and partially demineralized corncob charcoal in the kinetic regime. *Ind. Eng. Chem. Res*. 45 (2006) 4962–4970.

[135] BRANCA, C.;DI BLASI, C. Parallel- and series-reaction mechanisms of wood and char combustion, *Therm. Sci*. 8 (2004) 51–63.

[136] VÁRHEGYI, G.; SEBESTYEN, Z.; CZEGENY, Z.; LEZSOVITS, F.; KONCZOL, S. Combustion kinetics of biomass material in the kinetic regime. *Energy Fuels* 26 (2012) 1323–1335.

[137] MITSUOKA, K.; HAYASHI, S.; AMANO, H.; KAYAHARA, K. Gasification of woody biomass char with CO_2: The catalytic effects of K e Ca species on char gasification reactivity. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 26 – 31.

[138] KARAMPINIS, E.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; GRAMMELIS, P. Comparative study of combustion properties of five energy crops and Greek lignite. *Energy & Fuel*. 26 (2012) 869 – 878.

[139] GRØNLI, M. G.; VÁRHEGYI, G.; DI BLASI, C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2002, 41, 4201−4208

[140] GOMINHO, J.; LOURENÇO, A.; MIRANDA, I.; PEREIRA, H. Chemical and fuel properties of stumps biomass from *Eucalyptus globuus* plantations. *Industrial Crops and Products*. 39 (2011) 12- 16.

[141] Vamvuka, D.; Pasadakis, N.; Kastanaki, E.; Grammelis, P.; Kakaras, E. Kinetic modeling of coal/agricultural by-product blends. Energy Fuels 2003, 17, 549−558.

[142] Di Blasi, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. Prog. Energy Combust. Sci. 2009, 35, 121−140.

[143] BRANCA, C.; BLASI, C. D. Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528 – 708K. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 67 (2003) 207- 219.

[144] BLASI, C. D; LANZENTA, M. Intrisic kinects of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. Journal analytical and Applied Pyrolysis. (1997) 40-41, 287- 303.

[145] NHUCHHEN, D. R.; SALAM, P. A. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. *Fuel* 99 (2012) 55 – 63.

[146] GOMINHO, J.; LOURENÇO, A.; MIRANDA, I.; PEREIRA, H. Chemical and fuel properties of stumps biomass from *Eucalyptus globuus* plantations. Industrial Crops and Products. 39 (2011) 12- 16.

[147] PARIKH, J., CHANNIWALA, S.A., GHOSAL, G.H., 2005. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. Fuel 84, 487–494.

[148] PARK, S.; JANG, C.; BAEK, K.; YANG, J. Torrefaction and low-temperature carbonization of woody biomass: Evaluation of fuel characteristics of the products. Energy 45 (2012) 676 – 685.

[149] PARK, S.; JANG, C.; BAEK, K.; YANG, J. Torrefaction and low-temperature carbonization of woody biomass: Evaluation of fuel characteristics of the products. *Energy.* 45 (2012) 676 – 685.

[150] PIMCHUAI, A.; DUTTA, A.; BASU, P. Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties. *Energy and Fuels*. 24 (2010) 4638–4645.

[152] STELTE, W.; CLEMONS, C.; HOLM, J. K.; SANADI, A. R.; AHRENFELDT, J.; SHANG, L.; HENRIKSEN, U. B. Pelletizing properties of torrefied spruce. Biomass and Bioenergy 35 (2011) 4690- 4698.

[153] THEERARATTANANOON, K.; WILSON, F. X.; BALLARD, R.; MCKINNEY, L.; STAGGENBORG, S.; VADLANI, P.; PEI, Z. J.; WANG, D. Physical properties of pellets made from sorghum stalk, corn stover, wheat straw and big bluestem. *Industrial Crops and Products*. 33 (2011) 325- 332.

APÊNDICE 1 – CROMATOGRAMA DOS LÍQUIDOS PROVENIENTES DA TORREFAÇÃO

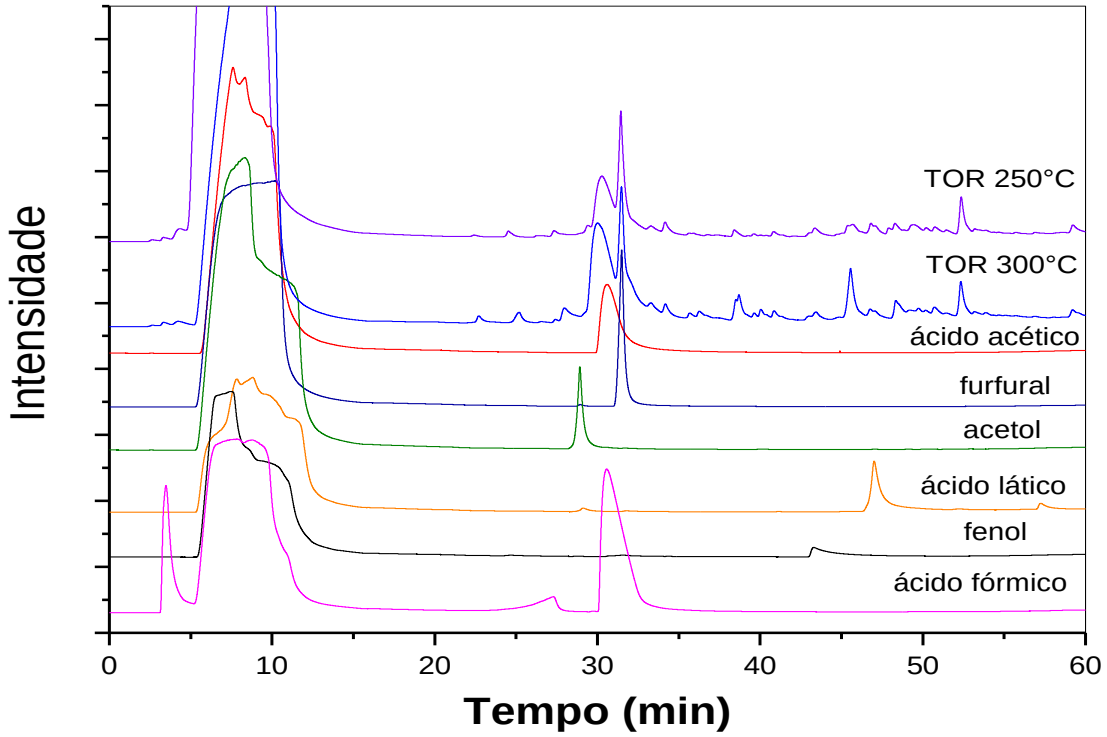


Figura 46. Cromatograma para as amostras de líquidos condensáveis da torrefação

APÊNDICE 2 – CURVA CINÉTICA PARA ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS DE TORREFAÇÃO

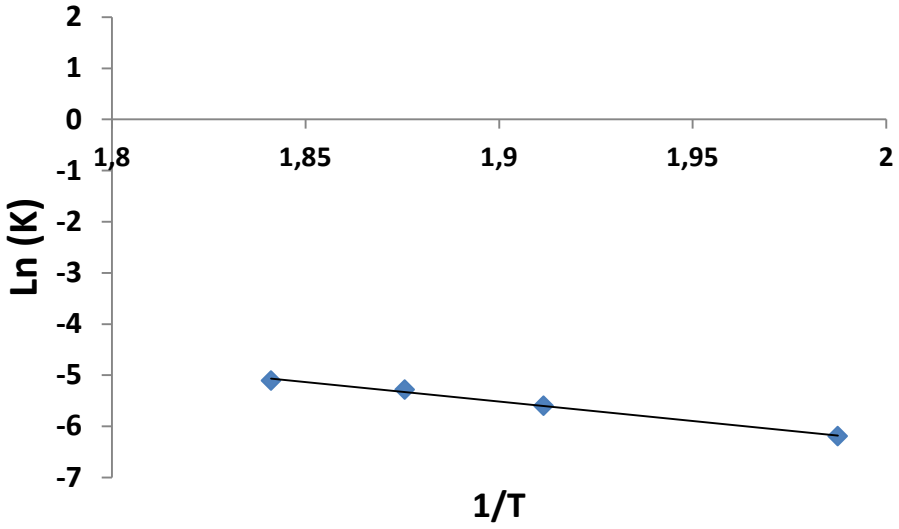


Figura 47. Curva cinética para determinação da Ea da 1ª Etapa durante a torrefação

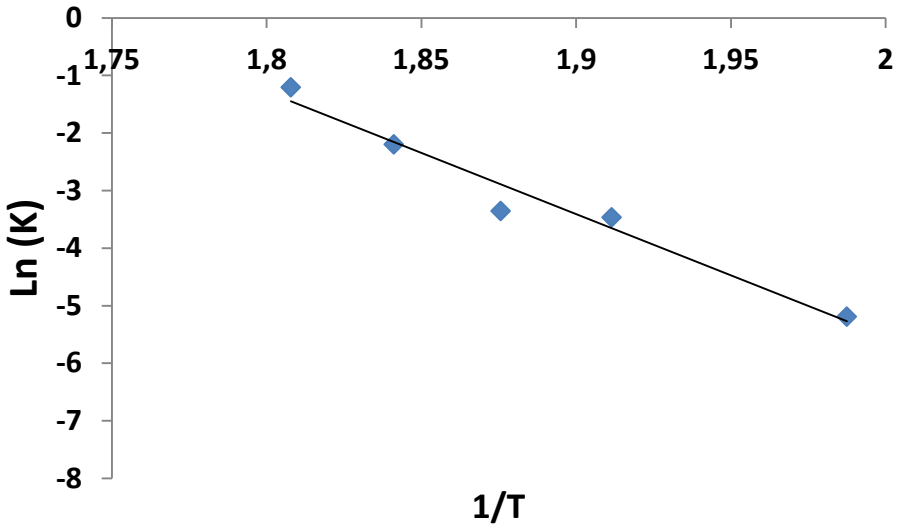


Figura 48. Curva cinética para determinação da Ea da 2ª Etapa durante a torrefação

APÊNDICE 3 – LISTA DE NORMAS ASTM USADAS

ASTM E 5291- Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants, 2010.

ASTM E1721-01 (Standard Test Method for Determination of Acid-Insoluble Residue in Biomass, 2009.

ASTM E1690-08 (Standard Test Method for Determination of Ethanol Extractives in Biomass. 2008.

ASTM D-2015 (Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter, 2000.

ASTM E 871-82 (Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels), 1998.

ASTM D1102 – 84 (Standard Test Method for Ash in Wood), 1995.

APÊNDICE 4 – FICHA DE IDENTIFICAÇÃO DE ESPÉCIES FLORESTAIS

Divisão: *Angiospermae*

Classe: *Dicotiledoneae*

Subclasse: *Archichlamydeae*

Ordem: *Myrtiflorae (Myrtales)*

Família: *Myrtaceae*

Gênero: *Eucalyptus*

Subgênero: *Symphyomyrtus*

Secção: Transversaria

Série: *Salignae*

Subsérie: *Saligninae*

Espécie: *E. grandis*

Tipo de casca: *Gum, Flooded gum* (lisa de baixada)

Código Pryor e Johnson: SECAB

Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Chave de Identificação de Espécies Florestais (CIEF). São Paulo Acessado em 09 abril 2013. Disponível em: <http://www.ipef.br/identificacao/cief/especies/grandis.asp>