



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Torrefação de Resíduos da Indústria de Papel e Celulose como Pré-tratamento para Produção de Bio-Óleo via Pirólise Rápida

Autor: André Figueiró Klafke

Orientadora: Luciane Ferreira Trierweiller

Porto Alegre, janeiro de 2018

Agradecimentos

Á minha família por todo apoio sem o qual não poderia ter realizado esse trabalho e o curso de Engenharia Química.

Á minha namorada por sempre estar ao meu lado, nas comemorações e nos momentos difíceis.

Á minha orientadora Luciane Ferreira Trierweiler, por todos os ensinamentos e orientações que me passou durante essa época complicada de elaboração de TCC e durante todo o curso.

Ás empresas Innova S.A e Celulose Riograndense pelo apoio com materiais e equipamentos.

Ás professoras Rosângela Assis Jacques e Claudia Alcaraz Zini e seus alunos do Instituto de Química da UFRGS pelo apoio com as análises.

Aos colegas Emilly da Rocha, Diego Moraes de Abreu, Vinicius Santos Leite, Lara Brum e Lucas Manique Raymundo por todo apoio na parte experimental e nas análises deste trabalho.

Á UFRGS, seu corpo docente, direção e administração por oportunizarem a realização do meu sonho de ser Engenheiro Químico.

Á todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Resumo

O setor florestal brasileiro gerou cerca de 47,8 milhões de toneladas de biomassa residual no ano de 2016, onde 9,3 milhões foram destinados à queima para produção de energia elétrica. Porém, existem outros destinos para esse resíduo, como a utilização em biorrefinarias. Essa é uma opção promissora, visto que permite converter essa biomassa em produtos sólidos, líquidos e gasosos de valor agregado. Dentre os processos de conversão, a pirólise rápida se destaca por gerar altos rendimentos de bio-óleo, um produto líquido muito atrativo comercialmente por ser mais fácil de transportar e mais denso do que a biomassa que o originou, além de conter inúmeros produtos químicos de valor agregado e poder ser utilizado como combustível. Porém, o bio-óleo apresenta propriedades físico-químicas que dificultam sua utilização, como instabilidade, pH ácido, alto teor de água e baixo poder calorífico. A utilização de biomassa torrada como matéria-prima é uma opção para melhorar as propriedades do bio-óleo gerado. O tratamento por torrefação remove compostos prejudiciais e água do bio-óleo, facilita a moagem da biomassa, aumenta a resistência da biomassa a ataques microbiológicos e reduz a higroscopicidade da biomassa. Nesse estudo, foi avaliada a influência da torrefação como pré-tratamento de biomassa residual do setor florestal para geração de bio-óleo via pirólise rápida. A biomassa utilizada foi o resíduo gerado durante o processo industrial de produção de celulose e papel (serragem e casca de *Eucalyptus grandis*). Esse material foi seco, torrado a três temperaturas (220 °C, 250 °C e 280 °C), triturado e pirolisado. Também foi pirolisada uma amostra sem tratamento por torrefação para fins de comparação, gerando ao todo 4 amostras de bio-óleo. Análises elementar e termogravimétrica foram realizadas na biomassa e indicaram que o processo de torrefação é capaz de reduzir teores de água, hemiceluloses e oxigênio na sua composição. Essas características permitem armazenar a biomassa torrada por mais tempo (menores teores de água reduzem a chance de ataque microbiológico), facilitam sua moagem (devido à destruição parcial da estrutura fibrosa) e reduzem teores de água, oxigênio e compostos prejudiciais do bio-óleo gerado por pirólise rápida. Por outro lado, o processo de torrefação reduz significativamente a massa das amostras: 4,56% e 5,05% a 220°C; 13,80% e 12,71% a 250°C; 26,12% e 22,79% a 280 °C para serragem e casca de eucalipto, respectivamente. Para o processo de pirólise rápida foi utilizada apenas a serragem, gerando rendimentos de produto líquido de 34,05% para a biomassa não torrada e 34,71%, 24,13% e 13,52% para as biomassas torradas a 220 °C, 250 °C e 280 °C, respectivamente. As análises por CG-MS e elementar dos bio-óleos indicaram que ao utilizar biomassa torrada se reduz teores de compostos ácidos leves, cetonas e oxigênio em suas composições. Essas alterações melhoram a estabilidade do bio-óleo (pois a presença de heteroátomos torna as cetonas altamente reativas), reduzem sua corrosividade (reduzindo sua acidez), reduzem sua polaridade (reduzindo o teor de oxigênio) e aumentam seu poder calorífico (ao reduzir a proporção O/C). Adicionalmente, foram identificados compostos de valor agregado em concentrações acima de 3%: siringol, isoeugenol, acetosiringona, siringaldeído, 3,4-dimetóxiacetofenona, 3,4,5-trimetoxitolueno e 2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)-fenol. Levando em consideração os efeitos da torrefação na biomassa, na pirólise rápida e no bio-óleo, conclui-se que 220 °C foi a temperatura de torrefação mais adequada, pois a biomassa torrada nessa temperatura apresentou menores teores de água e de hemiceluloses sem reduzir drasticamente sua massa e seu rendimento de bio-óleo, que apresentou melhores propriedades, tornando mais viável sua utilização como fonte de químicos de valor agregado e como combustível.

Lista de Figuras

Figura 1: Principais alcoóis precursores da estrutura da lignina.....	3
Figura 2: Principais monômeros da hemicelulose.....	4
Figura 3: Estrutura química da celulose.	5
Figura 4: Etapas típicas de aquecimento e resfriamento de um processo de torrefação. .	13
Figura 5: Produtos obtidos após a torrefação de biomassa lignocelulósica.	14
Figura 6: Amostras de serragem (esquerda) e casca (direita) de eucalipto secas em estufa.	15
Figura 7: Sistema de torrefação.	16
Figura 8: Tubos de alumínio contendo biomassa para torrefação.	16
Figura 9: Sistema de controle de temperatura do sistema de torrefação.....	17
Figura 10: Forrageira (esquerda) e sistema vibratório (direita).....	17
Figura 11: Fluxograma de processo do equipamento de pirólise rápida.....	18
Figura 12: Dosador (esquerda) e rosca alimentadora (direita).....	18
Figura 13: Ciclones utilizados no sistema de pirólise.	19
Figura 14: Sistema de condensação contendo dois condensadores e um precipitador eletrostático (à esquerda).	19
Figura 15: Sistema de aquecimento do reator de pirólise.	20
Figura 16: Tela de operação do <i>software</i> Elipse E3.....	20
Figura 17: Resultado do TGA da casca de eucalipto.....	25
Figura 18: Resultado do DTA da casca de eucalipto.....	25
Figura 19: Resultado do TGA da serragem de eucalipto.	26
Figura 20: Resultado do DTA da serragem de eucalipto.	27
Figura 21: Decomposição térmica dos componentes básicos de biomassa lignocelulósica.	27

Lista de Tabelas

Tabela 1: Diferentes tipos de pirólise (% em base seca).	8
Tabela 2: Comparação de bio-óleo de biomassa lignocelulósica com óleo de petróleo. ...	11
Tabela 3: Resultados de variação de massa no processo de Torrefação para serragem e casca de eucalipto, utilizando tempo de torrefação de 45 minutos.....	23
Tabela 4: Comparativo da perda de massa da biomassa com outros autores.	24
Tabela 5: Resultados da análise elementar da serragem de eucalipto.....	28
Tabela 6: Rendimentos do processo de pirólise rápida de serragem de <i>Eucalyptus grandis</i>	30
Tabela 7: Resultados da análise elementar dos bio-óleos.	30
Tabela 8: Compostos identificados nos bio-óleos por CG-MS.	31
Tabela 9: Porcentagem de compostos identificados nos bio-óleos e suas classes.....	33
Tabela 10: Estudos, aplicações e valores aproximados dos compostos majoritários presentes nos bio-óleos.	34
Tabela 11: Índices de retenção calculados para os compostos identificados nos bio-óleos.	42

Lista de Abreviaturas e Siglas

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

MDF – *MediumDensityFiberboard* (Placa de Fibra de Média Densidade)

CMPC – *CompañiaManufacturera de Papeles y Cartones*

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

DEQUI – Departamento de Engenharia Química

GIMSCOP – Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

TGA – *Thermogravimetric Analysis* (Análise Termogravimétrica)

CG-EM – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

DTA – *DifferentialThermal Analysis* (Análise Térmica Diferencial)

PCS – Poder Calorífico Superior

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	v
Lista de Abreviaturas e Siglas	vi
Sumário	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Biomassa	2
2.1.1 Composição de fontes lignocelulósicas	2
2.2 Disponibilidade de resíduos florestais no Brasil	5
2.3 Rotas tecnológicas de processamento de Biomassa	6
2.3.1 Processamento termoquímico	6
2.4 Pirólise Rápida	8
2.4.1 Produtos da Pirólise Rápida	10
2.5 Torrefação	12
3 Materiais e Métodos	15
3.1 Preparação da biomassa	15
3.1.1 Secagem	15
3.1.2 Torrefação	16
3.1.3 Moagem e definição da Granulometria	17
3.2 Pirólise rápida	18
3.3 Análises	21
3.3.1 Caracterização da Biomassa	21
3.3.2 Processo de Pirólise Rápida	22
3.3.3 Caracterização do Bio-óleo	22
4 Resultados	23
4.1 Processo de Torrefação	23
4.2 Caracterização da Biomassa antes e após a Torrefação	24
4.2.1 TGA	24
4.2.2 Análise Elementar	27
4.3 Processo de Pirólise Rápida	28
4.4 Caracterização do Bio-óleo	30
4.4.1 Análise Elementar	30
4.4.2 CG-EM	31
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	35
6 Referências	36
7 Anexos	42

1 Introdução

Segundo o Relatório Iba de 2017 o setor florestal corresponde a 1,1% de toda riqueza gerada no país e 6,2% do PIB industrial nacional, sendo representado principalmente pelas indústrias de celulose e papel, carvão vegetal e processamento mecânico de madeira. Esse setor gerou 47,8 milhões de toneladas de resíduos sólidos no ano de 2016, 70,5% desse valor proveniente das atividades florestais e 29,5% das industriais.

A destinação inadequada desses resíduos gera graves problemas ambientais, como assoreamento e poluição de rios, poluição do ar proveniente da eliminação do material por combustão e contaminação do solo (Brand et al., 2005). De acordo com a Resolução nº 237/1997 do CONAMA, a atividade poluidora deverá promover o tratamento e disposição final de seus resíduos. Conforme o Relatório Iba de 2017 o setor florestal queimou 9,3 milhões de toneladas de resíduos para geração de energia em 2016 como método de disposição, mas existem outras opções de destinação, como as biorrefinarias.

Biorrefinarias são plantas industriais que visam converter biomassa em produtos e intermediários químicos de valor agregado, combustíveis e energia. Os resíduos do setor florestal, principalmente da indústria de celulose e papel, são uma opção promissora para utilização como biomassa nas biorrefinarias. As rotas tecnológicas geralmente utilizadas são bioquímicas, químicas e termoquímicas (Borges, 2010).

Dentre os processos termoquímicos a pirólise rápida se destaca por gerar altos rendimentos de bio-óleo, um produto líquido muito atrativo comercialmente por ser mais fácil de transportar e mais denso do que a biomassa que o originou, além de conter inúmeros produtos químicos de valor agregado e poder ser utilizado como combustível (Bridgwater, 1999). Porém, o bio-óleo apresenta propriedades físico-químicas que dificultam sua utilização, como instabilidade, pH ácido, alto teor de água e alto teor de oxigênio (que reduz seu poder calorífico) (Bridgwater, 2012; Lu et al., 2009; Venderbosch e Prins, 2010). A utilização de biomassa torrada como matéria-prima é uma opção para melhorar as propriedades do bio-óleo gerado, também facilitando a utilização da biomassa.

A torrefação corresponde a um processo termoquímico que utiliza temperaturas entre 200 °C e 300 °C gerando um material intermediário entre madeira e carvão e é recomendada como pré-tratamento de biomassa, antes da sua utilização em processos termoquímicos como a pirólise rápida. O tratamento por torrefação remove compostos prejudiciais e água do bio-óleo, facilita a moagem da biomassa, aumenta a resistência da biomassa a ataques microbiológicos e reduz a higroscopicidade da biomassa (Almeida et al., 2009; Bergman et al., 2005; Prins et al., 2006a).

Nesse cenário, o objetivo do presente trabalho é analisar a torrefação como pré-tratamento de biomassa, estudando seu efeito na biomassa em si, no processo de pirólise rápida e nos produtos obtidos. A biomassa utilizada foi o resíduo gerado durante o processo industrial de produção de celulose e papel (serragem e casca de eucalipto).

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Biomassa

A biomassa foi a principal fonte de energia do planeta durante milhares de anos, sob a forma de carvão e lenha. Mas devido à descoberta do petróleo, ao fato deste ser um produto líquido e à sua elevada produção a biomassa teve seu uso restringido. Contudo, após a crise do petróleo de 1970, o interesse por materiais de origem renovável teve um novo impulso (Torri, 2013), abrindo espaço para a utilização de biomassa lignocelulósica.

A utilização de biomassa é muito vantajosa, devido à grande disponibilidade de matérias primas que podem ser utilizadas, à facilidade de obtenção desses materiais, ao baixo custo e à possibilidade de utilizar matérias não aproveitadas (resíduos) (Torri, 2013). A Política Nacional de Resíduos Sólidos(2010), instituída pela Lei nº 12.305/10, prevê a reutilização dos resíduos sólidos, instituindo responsabilidade compartilhada dos geradores desses resíduos e se tornando importante fator na busca por alternativas de utilização de biomassa residual.

Uma das grandes vantagens da utilização de biomassa é seu potencial de gerar, além de energia e combustível, produtos químicos de interesse industrial (fenóis, álcoois, aldeídos, cetonas, aromáticos, entre outros), sendo a única fonte de energia renovável, atualmente, com essa capacidade. Esse potencial de utilização de biomassa abre portas para o conceito das biorrefinarias, que busca o processamento sustentável de biomassa em uma planta industrial com o intuito de produzir produtos químicos de valor agregado, combustíveis e energia (Borges, 2010).

O desafio é tornar esses bioprodutos competitivos, já que só podem competir com os produtos provenientes de rotas petroquímicas tradicionais quando os recursos da biomassa são processados de maneira eficiente e otimizada nas biorrefinarias (Kamm et al., 2005). Uma opção estudada é a utilização de biorrefinarias com estruturas descentralizadas, uma alternativa à utilização de grandes plantas industriais e à monocultura, utilizando a biomassa disponível regionalmente e integrando sistemas de produção (Borges, 2010).

A utilização desta fonte energética torna-se ainda mais favorável no Brasil, visto que o país apresenta amplo território e condições propícias, tais como: intensa radiação solar, diversidade climática, chuvas bem distribuídas e possibilidade de crescer diversas culturas ao longo do ano. De acordo com a Resenha Energética Brasileira (2017), a oferta de energia proveniente de biomassa representou 29,9% da matriz energética do país em 2016.

Os materiais lignocelulósicos representam uma opção interessante dentre as biomassas, principalmente se forem considerados os descartes dos materiais provenientes da indústria de celulose e papel, agroindustriais, alimentícias, etc. Estes materiais estão disponíveis em abundância, com baixo custo e não necessitam de área de plantio (no caso da utilização dos resíduos descartados) (Klass, 1998).

2.1.1 Composição de fontes lignocelulósicas

A biomassa lignocelulósica é composta, basicamente, por lignina, hemiceluloses e celulose, além de compostos orgânicos extraíveis e minerais inorgânicos (cinzas). A

proporção desses compostos pode variar de acordo com a origem da biomassa (Carvalho et al., 2009; Mohan et al., 2006).

Lignina

A lignina apresenta estrutura polimérica amorfa tridimensional com ligações cruzadas de substâncias polifenólicas conectada via unidades “hidroxi” e “metóxi” substituídas de fenil-propano. Ao contrário da maioria dos polímeros, a lignina possui uma grande quantidade de ligações diferentes entre seus monômeros, acarretando em grande variação na sua estrutura. Os três precursores monoméricos típicos da lignina estão representados na Figura 1 e diferem entre si pelo número de grupos metóxi ligados ao anel fenólico (Mohan et al., 2006). A composição de lignina nas diversas biomassas lignocelulósicas pode variar de 16% a 33%.

A decomposição térmica da lignina ocorre entre 280 °C e 500 °C, produzindo majoritariamente fenóis via quebra de ligações éter e carbono-carbono. Durante o processo de pirólise a lignina produz mais *biochar* (produto sólido rico em carbono) do que a celulose e desidrata mais facilmente do que a celulose e as hemiceluloses. O produto líquido dessa decomposição é chamado de ácido pirolenhoso, composto por aproximadamente 20% de componentes aquosos (metanol, ácido acético, acetona e água) e 15% de alcatrão (compostos fenólicos). O produto gasoso representa cerca de 10% da massa inicial de lignina, composto por metano, etano e monóxido de carbono (Mohan et al., 2006).

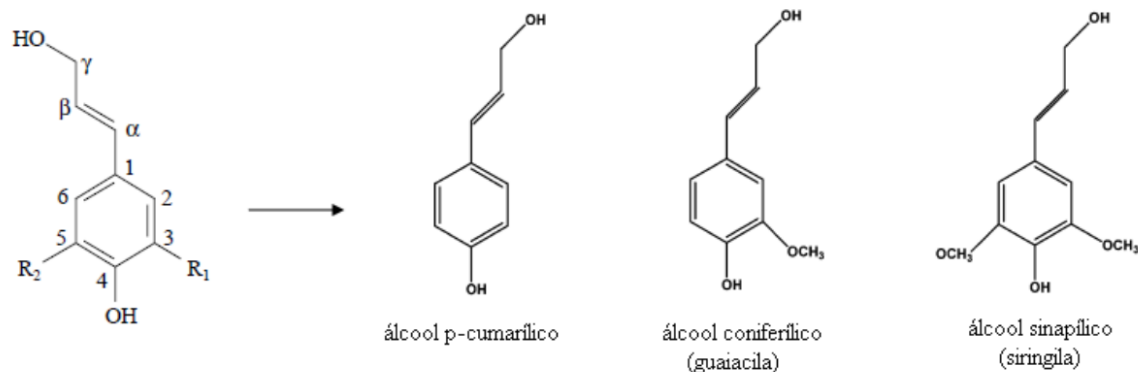


Figura 1: Principais alcoóis precursores da estrutura da lignina.

Fonte: Torri (2013).

Hemiceluloses

A segunda estrutura mais comum na biomassa lignocelulósica são as hemiceluloses, variando sua concentração de 28% a 35%. São uma mistura de monossacarídeos como pentoses, hexoses, ácidos urônicos e grupos acetila. Grande parte do ácido acético liberado durante o processo de pirólise de biomassa lignocelulósica está ligado à desacetilação das hemiceluloses. Os principais componentes das hemiceluloses estão representados na Figura 2 (Mohan et al., 2006).

As hemiceluloses se decompõem a temperaturas entre 200 °C e 260 °C, dando origem a maior quantidade de voláteis, menos alcatrão e menos *biochar* que a celulose. Esta decomposição térmica das hemiceluloses é responsável por grande parte do ácido acético liberado da biomassa durante a pirólise, atribuída a desacetilação das hemiceluloses. Em menores quantidades, são produzidos levoglucosano e furfural (Mohan et al., 2006).

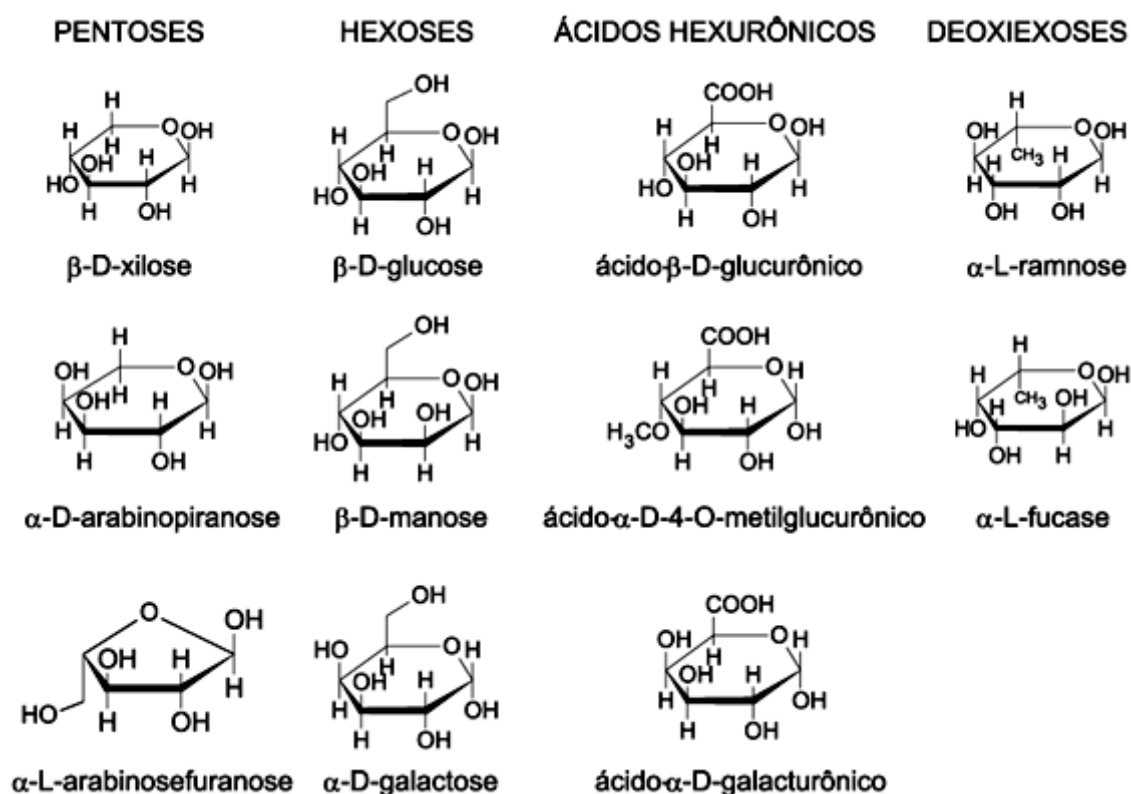


Figura 2: Principais monômeros da hemicelulose.
Fonte: Morais et al. (2005).

Celulose

O principal constituinte da biomassa lignocelulósica é a celulose, correspondendo a 40% - 50% da massa total. Sua estrutura se apresenta na forma de biopolímero linear de alto peso molecular, formado exclusivamente por moléculas de glucopirranose conectadas por ligações nas posições β1 e 4 (representada na Figura 3). Estas cadeias glicosídicas formam ligações de hidrogênio entre si, resultando num polímero insolúvel em água e altamente cristalino (Carvalho et al., 2009; Mohan et al., 2006).

A degradação térmica da celulose ocorre entre 240 °C e 350 °C, formando anidrocélulose e levoglucosano, além de *biochar*, gases não condensáveis e alcatrão. O processo de degradação térmica inicia-se com a ruptura das ligações glicosídicas entre as anidroglicoses, a despolimerização continua, formando celobiose e enfim glicose, que por sua vez perde uma molécula de água intramolecular, formando o levoglucosano (Mohan et al., 2006).

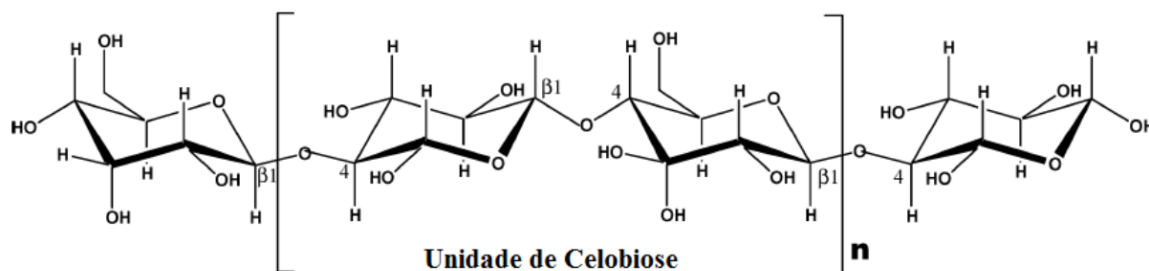


Figura 3: Estrutura química da celulose.

Fonte: Torri (2013).

2.2 Disponibilidade de resíduos florestais no Brasil

Resíduos florestais são considerados uma das fontes de biomassa com maior potencial para a produção de produtos químicos de valor agregado, combustíveis e energia. Esses resíduos incluem subprodutos da trituração de madeira como serragem, cascas e aparas, que normalmente são queimados para geração de energia (Carrasco et al., 2017) ou vendidos para outros fins (produção de placas de MDF, por exemplo).

A utilização desse tipo de biomassa (denominada de biomassa lignocelulósica) traz vários benefícios para o setor de produtos florestais, mediante desenvolvimento do mercado de combustíveis para os mercados de energia e aquecimento (Pinho et al., 2017).

No Brasil, o consumo de madeira de reflorestamento chegou a 200 milhões de m³ no ano de 2016, cerca de 150 milhões de m³ somente de eucalipto. A madeira é utilizada principalmente para produção de celulose e papel, carvão vegetal, painéis e artefatos de madeira (Foelkel, 2016).

Na indústria de papel e celulose, de 2% a 15% da madeira consumida vira resíduo na forma de casca, dependendo do processo produtivo utilizado (Foelkel, 2016). No caso da árvore ser descascada no horto florestal, as cascas são deixadas sobre o solo para proteção e adubação. Os resíduos produzidos na indústria serão apenas aquelas cascas que ficaram aderidas à tora e são retiradas durante o processo de lavagem, antes da alimentação das toras ao picador, chamada de casca suja.

Já a serragem produzida durante o processo produtivo de papel e celulose, representa entre 0,5% e 2% em peso seco da madeira consumida (Foelkel, 2016). Por ser um material de excelente qualidade, normalmente, é vendida para fábricas de aglomerados de madeira (MDF) ou como biomassa para geração de energia por queima direta. No entanto, aproximadamente, 0,62 Mt/ano ainda são descartadas a céu aberto, causando

danos ao meio ambiente (principalmente aos cursos d'água e mananciais) (Martins et al., 2007).

Existem ainda resíduos gerados durante o processo de produção de papel e celulose que retornam ao processo (cavacos sobredimensionados e lascas) ou são utilizados como adubo (rejeito de cozimento e depuração e lodos das estações de tratamento) (Foelkel, 2016). Estes resíduos não são indicados para utilização como biomassa, pois apresentam contaminação por reagentes e detritos (pedras, areia, metais etc) e são reciclados no processo.

Deste modo, os resíduos florestais mais indicados para utilização como biomassa são a casca suja e a serragem de eucalipto. Não somente pela abundância e disponibilidade, mas também por seu potencial energético, serragem e casca suja apresentam PCI (Poder Calorífico Inferior) de 4350 Mcal/t.a.s (milhões de calorias por tonelada de madeira seca ao ar) e 3900 Mcal/t.a.s, respectivamente (Foelkel, 2016). Mediante processos termoquímicos podemos aumentar a densidade de energia ao gerar óleos combustíveis, tornando-os produtos de alto valor agregado.

A casca suja residual da indústria de papel e celulose apresenta altíssimos teores de umidade (aproximadamente 50%) e cinzas (aproximadamente 10%), além de conter contaminantes como pedras e areia, segundo Foelkel (2016). Problemas que são menores na serragem, visto que essa é produzida após a lavagem, picagem e peneiramento da madeira.

Assim, no presente trabalho, manteve-se o foco sobre a serragem, por ter maior poder calorífico e apresentar menores problemas de contaminação, que acarretam em maior necessidade de preparação da amostra para ser utilizada como biomassa. Apesar de a serragem ser comercializada e gerar lucro, dependendo da rota tecnológica de utilização de biomassa selecionada e da qualidade do produto gerado, pode-se atingir um produto com valor agregado muito maior.

2.3 Rotas tecnológicas de processamento de Biomassa

Biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima comum para o processamento de biomassa a diversas formas de combustível. Geralmente realizado por meios bioquímicos, físico-químicos ou termoquímicos (Chen et al., 2016).

Processos bioquímicos incluem a digestão anaeróbica, a fermentação seguida de destilação e hidrólise ácida ou enzimática. Em processos físico-químicos utilizam-se técnicas que disponibilizam os lipídeos através da compressão e do esmagamento do material e extração dos óleos vegetais, que posteriormente sofrerão transesterificação, esterificação e craqueamento para formar o biodiesel. Na conversão termoquímica tem-se a combustão direta, a gaseificação e a pirólise como processos que convertem a energia quimicamente armazenada na biomassa em calor, energia e/ou combustíveis.

2.3.1 Processamento termoquímico

Dentre os processos termoquímicos, as três principais tecnologias utilizadas são a combustão direta, a gaseificação e a pirólise. De acordo com o teor de oxigênio no processo, a carbonização apresenta total oxidação da biomassa; na gaseificação há

oxidação parcial; e a pirólise apresenta-se como degradação puramente térmica, na quase ausência de oxigênio(Yin et al., 2010).

No processo termoquímico, os hidrocarbonetos presentes na madeira, principalmente sob a forma de celulose, hemicelulose e lignina, sofrem reações de decomposição térmica, gerando gases não-condensáveis e condensáveis (como água e compostos orgânicos), além de carvão (também conhecido como *biochar*). Isto acontece devido às transformações físico-químicas que a madeira sofre na presença de calor, de forma que, em temperaturas elevadas, o material sofre despolimerização, combustão e carbonização (Figueiroa e Moraes, 2017).

Combustão direta

A combustão direta é o processo tradicional de queima de biomassa para criar luz e calor. Este é o método mais antigo para a utilização de energia armazenada para suprir necessidades humanas. Os princípios básicos da combustão são utilizados em todos os outros processos termoquímicos. A combustão direta e completa é a reação de oxidação da biomassa a dióxido de carbono e água em temperaturas elevadas, havendo liberação de toda energia na forma de luz e calor.

Gaseificação

A gaseificação é um processo já conhecido e é precursor da pirólise. Consiste em converter biomassa sólida em uma corrente gasosa de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Para isso, utiliza temperaturas superiores as da pirólise, mas inferiores as da combustão direta.

O processo de gaseificação inicia com a injeção de oxigênio gasoso no reator (puro, misturado em vapor ou no ar atmosférico), permitindo que ocorra combustão parcial, utilizada para aumentar a temperatura interna acima dos 800 °C. Nesta temperatura atinge-se o equilíbrio químico, onde a biomassa sólida é transformada continuamente em um produto, principalmente, gasoso (Kasparbauer, 2009).

A corrente de produto gasoso é chamada de *syngas*(ou gás de síntese) se for purificada, apresentando altas concentrações de hidrogênio e monóxido de carbono. Caso esteja diluída em um gás inerte (como nitrogênio), é chamada de *producer gas*. A saída gasosa ainda contém, em pequenas concentrações, hidrocarbonetos de alto peso molecular (*tar*), óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e impurezas contidas na matéria-prima. O processo também produz pequenas quantidades de carvão (*char*) (Kasparbauer, 2009).

Os maiores problemas de um sistema de gaseificação em larga escala são a grande quantidade de biomassa necessária, a dificuldade em alimentar essa quantidade de biomassa no reator de forma confiável e econômica (Kasparbauer, 2009) e a dificuldade em armazenar o produto gasoso (comparado a produtos líquidos).

Pirólise

A pirólise é caracterizada pela degradação térmica na ausência parcial ou total de oxigênio, dando origem a produtos líquidos, sólidos e gasosos, e é uma alternativa

interessante para a conversão de biomassa em produtos de valor agregado. A variação de alguns parâmetros de processo, como taxa de aquecimento e temperatura final de pirólise poderá resultar em diferentes produtos ao final do processo (Bridgwater, 2012; Mohan et al., 2006).

Processos de pirólise em que se utilizam baixas temperaturas e longos tempos de residência da biomassa no reator geram maiores proporções de carvão e são chamados de carbonização. Enquanto temperaturas altas e longos tempos de residência aumentam a conversão da biomassa a gás, processo denominado gaseificação. A pirólise rápida utiliza temperaturas moderadas em conjunto com tempos de residência inferiores a dois segundos, gerando maiores rendimentos do produto líquido, conhecido como bio-óleo. Ainda existe outro caso, descrito recentemente na literatura, onde temperaturas de, aproximadamente, 500 °C são empregadas com tempo de residência que varia de 10 a 30 segundos, chamada pirólise intermediária (Bridgwater, 2012).

Conforme descrito anteriormente, por se tratar de um precursor da pirólise, a gaseificação pode ser considerada um tipo de pirólise por alguns autores. Assim como a própria torrefação, que pode ser considerada uma pirólise moderada.

A Tabela 1 resume os diferentes tipos de pirólise, com suas condições e rendimentos máximos obtidos.

Tabela 1: Diferentes tipos de pirólise (% em base seca).
Fonte: Torri (2013).

Modo	Condição	Produto líquido (%)	Produto sólido (%)	Produto gasoso (%)
Rápida	~500°C, tempo de residência ~1 s	75	12	13
Intermediária	~500°C, tempo de residência ~10-30 s	50, duas fases	25	25
Carbonização (lenta)	~400°C, tempo de residência de horas/dias	30	35	35
Gaseificação (lenta)	~750 – 900°C	5	10	85
Torrefação (lenta)	~290°C, tempo de residência ~10-60 min	0-5	80	20

Além dos parâmetros de processo, o conteúdo de componentes macromoleculares da biomassa lignocelulósica também influenciará significativamente o produto resultante da reação de pirólise. Desta forma, é crucial conhecer a composição da biomassa utilizada, uma vez que podem ocorrer interações entre seus componentes e intermediários formados.

2.4 Pirólise Rápida

A pirólise rápida se destaca entre os processos termoquímicos por gerar maiores rendimentos do produto líquido (bio-óleo), como visto na Tabela 1. Este produto é muito atrativo por ser mais fácil de transportar e mais denso do que a biomassa que o originou

e por poder ser convertido a inúmeros produtos químicos de interesse industrial (Bridgwater, 1999).

Para que o processo de pirólise rápida produza o máximo de bio-óleo possível, alguns parâmetros devem ser seguidos (Bridgwater, 2003, 2012; Meier e Faix, 1999; Mohan et al., 2006):

- (i) A taxa de aquecimento deve ser elevada, implicando em transferência de calor muito rápida entre a fonte de calor e a biomassa.
- (ii) A temperatura deve ser controlada em valores próximos a 500°C, podendo variar de acordo com a origem da biomassa.
- (iii) O tempo de residência no reator deve ser curto, inferior a dois (2) segundos, evitando reações radicalares secundárias entre as moléculas mais reativas formadas.
- (iv) Rápida remoção das cinzas formadas, minimizando o craqueamento dos gases condensáveis, visto que as cinzas podem atuar como catalisador.
- (v) Resfriamento rápido dos gases condensáveis para gerar o bio-óleo.

O tipo de biomassa a pirolisar é outro ponto importante que pode gerar variações na quantidade e qualidade do bio-óleo. Na literatura encontram-se dezenas de estudos em que se utilizam vários tipos de biomassa: caroço de cereja, resíduos de uva, algas, caroço de pêsego, casca de arroz, casca de soja, casca de palma, resíduos do processamento de peixes e serragem de inúmeros tipos e espécies de árvores. Normalmente os resíduos agrícolas apresentam menores quantidades de lignina e maiores quantidades de hemicelulose, cinzas e metais alcalinos em comparação com a biomassa lenhosa (de madeira), resultando em um bio-óleo com menor poder calorífico (devido às maiores razões molares de oxigênio/carbono e maior formação de gás e água durante o processo pirolítico) (Butler et al., 2011; Oasmaa et al., 2010b).

Um importante parâmetro no processo de pirólise rápida é o teor de umidade presente na biomassa. A presença de água reduz a eficiência do bio-óleo como combustível, visto que reduz seu poder calorífico. O ideal é que o percentual de água presente originalmente na biomassa não ultrapasse 10%, minimizando o teor de água no bio-óleo resultante (Bridgwater, 2012).

O diâmetro das partículas é outro parâmetro fundamental, visto que os grânulos devem apresentar diâmetro pequeno o suficiente para que se tenha rápida troca térmica, mas sem causar entupimento nas tubulações do reator. Estudos descrevem que as partículas de biomassa devem apresentar diâmetro inferior a 3 mm quando utilizado reator de leito fluidizado (Bridgwater, 1999).

A reação de pirólise só será realmente rápida se houver troca de calor eficiente entre a fonte de aquecimento e a biomassa. Este parâmetro está intimamente ligado ao tipo de reator utilizado, considerado o “coração” dessa técnica de degradação térmica. Vários tipos de reatores têm sido estudados, mas os reatores de leito fluidizado são os mais utilizados, pois teoricamente atingem todas as características desejadas em um processo de pirólise rápida e são praticamente os únicos utilizados em escala comercial. Outros tipos, tais como cone rotatório, reator de leito fixo, entre outros, vêm sendo estudados

em escala de bancada ou piloto (Bridgwater, 2003, 1999, 2012; Butler et al., 2011; Meier e Faix, 1999).

O reator de leito fluidizado borbulhante é um dos mais utilizados industrialmente, pois é de fácil construção, opera em pressão atmosférica, consegue manter a temperatura razoavelmente estável e proporciona troca térmica de maneira muito eficiente, podendo gerar rendimentos de bio-óleo de até 75% para madeira em base seca (Bridgwater, 2003; Butler et al., 2011).

Baseado nas informações acima descritas percebe-se o enorme potencial da pirólise rápida para transformar resíduos lignocelulósicos em produtos e maior valor agregado. Atualmente algumas empresas e instituições educacionais possuem plantas de pirólise rápida funcionais: *Agritherm* (Canadá), *Biomass Engineering Ltd* (Reino Unido), *Dyna Motive* (Canadá), *Ensyn* (Canadá), *PyTec* (Alemanha) e *BTG* (Holanda). Além de grupos de pesquisa como o *Sustainable Biofuels and Co-products Reserch – Agricultural Reserch Service* (EUA), *Valtion Tekninen Tutkimuskeskus (VTT)* (Finlândia) e a *Aston University* (Reino Unido), que se destacam pelas pesquisas de desenvolvimento na área. No Brasil, apenas a *Bioware* produz bio-óleo e carvão a partir de pirólise rápida de biomassa (Bridgwater, 2012; Butler et al., 2011; Oasmaa et al., 2010b).

2.4.1 Produtos da Pirólise Rápida

Como visto anteriormente, o processamento de biomassa lignocelulósica por pirólise rápida gera produtos líquidos, sólidos e gasosos. Inicialmente são produzidos gases condensáveis e carvão, os gases condensáveis podem se fragmentar em moléculas mais simples, gerando gases não condensáveis (CO , CO_2 , H_2 e CH_4), ou ser condensados. Desse modo, utilizar altas temperaturas e tempos de residência longos favorece a fragmentação das moléculas dos gases condensáveis, gerando maiores rendimentos de gases não condensáveis. Temperaturas mais baixas e longos tempos de residência favorecem maiores rendimentos de carvão, visto que a temperatura não é suficiente para destruir a estrutura fibrosa da biomassa. E tempos de residência curtos combinados com temperatura moderada favorecem a produção de produto líquido, pois a temperatura é alta o suficiente para gaseificar consideravelmente a biomassa, mas o tempo de residência não é suficiente para quebrar as moléculas dos gases condensáveis em moléculas menores (Calonaci et al., 2010; Tsekos, 2016).

Gases não condensáveis

Como mencionado anteriormente, a decomposição primária produz gases condensáveis que podem ser fragmentados a moléculas menores, gerando gases não condensáveis. Mas reações secundárias podem ocorrer na fase gasosa homogênea ou na fase heterogênea sólido-gás, aumentando a quantidade de gases não condensáveis. As principais reações secundárias são a clivagem, a reforma e a reação de mudança água-gas. Esses gases podem ser utilizados para aquecer o reator de pirólise rápida ou purificados para produção de gás de síntese, mas apresentam alto teor de água na forma de vapor, o que dificulta sua utilização (Kasparbauer, 2009; Ranzi et al., 2008; Tsekos, 2016).

Biochar

Após a biomassa ter sido devolatilizada, as partículas sólidas restantes são chamadas de carvão ou *biochar*, formado até 85% em massa de carbono, podendo conter alguns componentes inorgânicos, orgânicos não convertidos e resíduos da degradação térmica de orgânicos. Esse material tem baixa densidade e pode facilmente ser arrastado por uma corrente gasosa, podendo ser incorporado ao produto líquido, isso é facilmente evitado utilizando ciclones. O *biochar* pode ser queimado logo após a formação para aquecer o reator ou gerar energia para outros fins (contendo muito menos matéria inorgânica em comparação com os combustíveis fósseis), mas também pode servir de reposição para solos com baixo nível de carbono, fato causado por longo tempo de produção agrícola (Basu, 2010; Marris, 2006; McHenry, 2009; Yaman, 2004).

Bio-óleo

O bio-óleo é uma microemulsão composta por uma mistura complexa de muitos compostos orgânicos, basicamente hidrocarbonetos altamente oxigenados e água. Caracterizado pela coloração marrom escuro, odor característico de fumaça, alta viscosidade e imiscibilidade em combustíveis fósseis. É formado a partir da despolimerização e fragmentação dos principais constituintes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina (Bridgwater, 2012; Peacocke et al., 1994a, 1994b).

Durante esse processo de despolimerização e fragmentação são formados fenóis, cetonas, ácidos carboxílicos, furanos, açúcares, carboidratos, álcoois, aldeídos, ésteres e alguns polímeros (Bridgwater, 2012; Venderbosch e Prins, 2010), sendo que mais de 300 compostos já foram identificados (Lu et al., 2009).

Devido a esta composição complexa, rica em diversos compostos, o bio-óleo apresenta inúmeras aplicações, mas também representa grande dificuldade devido as suas propriedades físico-químicas (Bridgwater, 2012; Venderbosch e Prins, 2010). A Tabela 2 resume essas propriedades físico-químicas peculiares do bio-óleo.

Tabela 2: Comparação de bio-óleo de biomassa lignocelulósica com óleo de petróleo.
Fonte: Torri (2013).

Propriedade física	Bio-óleo	Óleo pesado
Umidade	25%	0,1%
pH	2,5	-
Peso específico	1,20	0,94
C	56%	85%
H	6%	11%
O	38%	1,0%
N	0-01%	0,3%
Cinzas	0 - 0,2%	0,1%
Poder calorífico superior	17 MJ.kg ⁻¹	40 MJ.kg ⁻¹
Viscosidade (40°C e 25% de água)	40-100 mPa.s ⁻¹	180 mPa.s ⁻¹
Sólidos	0,1%	1%
Resíduo de destilação a vácuo	Maior do que 50%	1%

C: carbono; H: hidrogênio, O: oxigênio; N: nitrogênio; Peso específico é adimensional pois é a razão entre a densidade da substância e a densidade de um padrão.

Dentre as várias aplicações do bio-óleo, o uso como combustível é bastante estudado, sendo a substituição dos combustíveis fósseis a maior motivação para estudos nessa área, já que os motores a combustão dificilmente serão substituídos a curto prazo. Desse modo, encontrar uma alternativa ao combustível fóssil é a melhor opção. Porém, devido à grande quantidade de água e oxigênio no bio-óleo, seu poder calorífico é aproximadamente metade do valor do óleo pesado de petróleo, além de apresentar propriedades físico-químicas que dificultam sua utilização direta como combustível (Venderbosch e Prins, 2010).

O pH do bio-óleo pode variar de 2 a 4, resultando em alta corrosividade em materiais a base de níquel, alumínio e aço médio carbono. Isso se deve à presença de ácidos carboxílicos em sua composição, podendo variar de 7% a 12% do óleo (Lu et al., 2009; Zhang et al., 2007).

Uma vez que o bio-óleo apresenta-se fora do seu estado de equilíbrio termodinâmico, algumas reações acontecem durante seu armazenamento, levando à instabilidade do mesmo. As reações mais comuns são entre ácidos e alcoóis formando ésteres e água, de oxidação formando ácidos e peróxidos (favorecida pela alta concentração de oxigênio na sua composição), de polimerização de olefinas e reações envolvendo aldeídos altamente instáveis (Lu et al., 2009).

Certamente o poder calorífico do bio-óleo é a propriedade mais importante ao se considerar sua utilização como combustível. A quantidade de oxigênio no bio-óleo é responsável por uma redução de densidade de energia que pode chegar a 50% em comparação ao óleo de petróleo, podendo variar de 35% a 40% em sua composição. A presença de água é responsável pela redução do poder calorífico e da temperatura de chama do bio-óleo, sua umidade pode variar de 15% a 30% (Zhang et al., 2007).

Deste modo, considerando o grande potencial do bio-óleo de biomassa lignocelulósica como insumo para diversos produtos químicos e combustíveis, podem ser utilizados processos de melhoramento para que seja viável sua utilização de maneira eficiente. Estes processos dependerão do emprego dado ao bio-óleo, poderão ser utilizados métodos físicos, químicos ou catalíticos e sob a forma de pré-tratamento (da biomassa) ou de pós-tratamento (do bio-óleo) (Bridgwater, 2012).

2.5 Torrefação

Originalmente a torrefação foi estudada como um meio de reduzir os custos no transporte da biomassa para utilizá-la como combustível, já que a biomassa torrada apresenta maior densidade de energia e maior facilidade de moagem em comparação à biomassa não tratada (Bergman e Kiel, 2005).

A torrefação é recomendada como pré-tratamento de biomassa, antes da sua utilização em processos termoquímicos como pirólise ou gaseificação, pois facilitaria o armazenamento devido à natureza hidrofóbica adquirida, facilitaria a moagem devido à destruição parcial da sua estrutura fibrosa e traria vantagens na logística e transporte devido à maior densidade energética do material torrado (Bergman et al., 2005).

De maneira geral, a torrefação corresponde a um processo ou tratamento termoquímico que utiliza temperaturas entre 200 °C e 300 °C gerando um material

intermediário entre madeira e carvão. Esse material apresenta vantagens quando comparado com o material original, como aumento da densidade energética, diminuição da higroscopicidade, maior estabilização dimensional, maior resistência à degradação biológica, etc (Almeida et al., 2009; Kamdem et al., 2002).

Os principais parâmetros de controle da torrefação são a temperatura de operação e o tempo de residência. Normalmente a temperatura utilizada é superior a 200 °C e é mantida tempo suficiente para que toda a biomassa chegue a temperatura desejada. A torrefação remove toda a água da biomassa, aumentando seu poder calorífico e sua densidade de energia. Com relação às reações, as hemiceluloses reagem primeiro e rapidamente a temperaturas superiores a 225 °C (Prins et al., 2006a). Os estágios típicos de uma torrefação estão apresentados na Figura 4 de acordo com os principais parâmetros, temperatura e tempo.

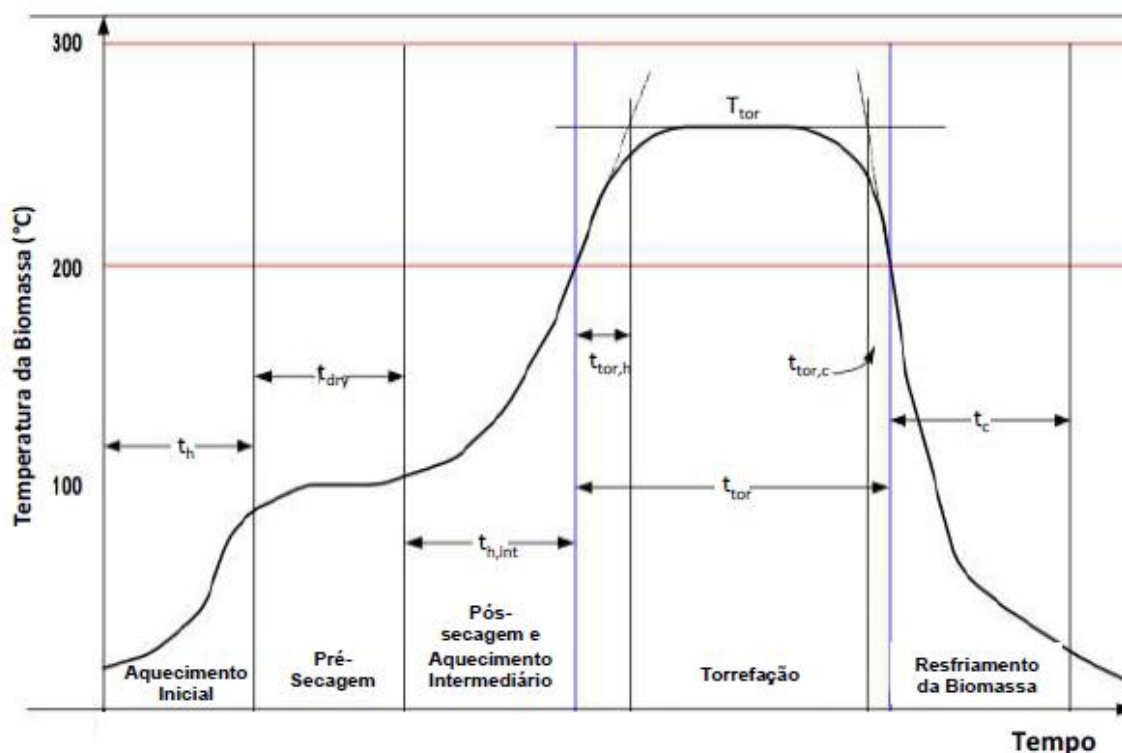


Figura 4: Etapas típicas de aquecimento e resfriamento de um processo de torrefação.
Fonte: Carneiro Junior (2015).

O tempo de residência ótimo para a torrefação está na faixa de 30 a 90 minutos, numa atmosfera inerte, devido ao risco de ignição e explosão do material (Bergman et al., 2005).

A torrefação gera três produtos primários: sólido de coloração escura, gases condensáveis (contendo, principalmente, água, ácido acético, compostos ácidos leves e outros compostos oxigenados) e gases não condensáveis (CO, CO₂ e pequenas quantidades de metano). Os gases podem ser representados por compostos voláteis, desse modo, a biomassa lignocelulósica perde a maior parte da sua umidade e outros voláteis com baixo valor calorífico (Shankar Tumuluru et al., 2011).

O produto sólido da torrefação é constituído por uma estrutura caótica com estruturas de celulose cristalina original e produtos da reação. A fase gasosa permanente (não condensável) pode conter compostos aromáticos, como benzeno e tolueno. Enquanto os condensáveis podem ser divididos em água, fase orgânica e lipídeos. A fase orgânica é produzida durante a devolatilização, formada basicamente por ácidos leves. E os lipídeos são um grupo de compostos que estão presentes na biomassa original, apenas se desprendem da mesma, sob a forma de terpenos, fenóis, ceras e ácidos graxos (Bergman et al., 2005; Prins et al., 2006b). Estes produtos obtidos após a torrefação estão resumidos na Figura 5.

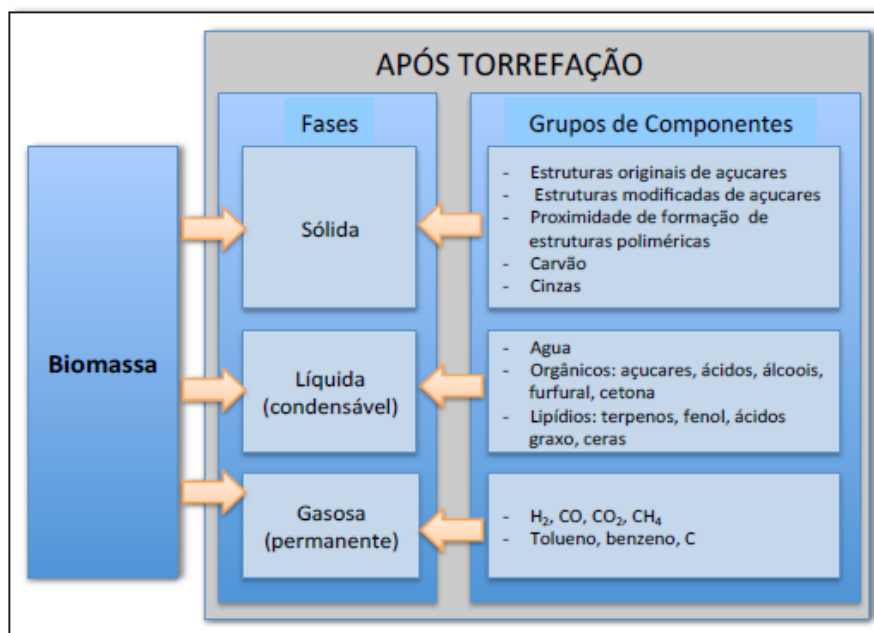


Figura 5: Produtos obtidos após a torrefação de biomassa lignocelulósica.

Fonte: Carneiro Junior (2015).

Ao utilizar temperaturas mais elevadas de torrefação (300°C) perde-se mais massa de material lignocelulósico, diminuindo o rendimento do processo e formando carvão secundário, porém, reduzindo a razão O/C da biomassa torrada, favorecendo o aumento do seu poder calorífico (Couhert et al., 2009; Prins et al., 2006b).

Deste modo, a torrefação é vista como um pré-tratamento promissor para utilização de biomassa lignocelulósica no processo de pirólise rápida. Processo esse que gera como produto principal o bio-óleo, potencial combustível de origem renovável e fonte de inúmeros químicos de interesse. O tratamento por torrefação traz inúmeros benefícios ao processo de pirólise: facilita a moagem da biomassa, aumenta a resistência da biomassa a ataques microbiológicos, reduz a higroscopicidade da biomassa, reduz o conteúdo de água no bio-óleo, reduz a acidez do bio-óleo, melhora a estabilidade do bio-óleo, reduz a viscosidade do bio-óleo, aumenta seu poder calorífico e sua densidade de energia.

3 Materiais e Métodos

Para testar a torrefação como pré-tratamento de biomassa lignocelulósica, estudando seus efeitos na biomassa, no processo de pirólise rápida e no bio-óleo obtido, seguiu-se uma série de procedimentos.

Essas etapas do estudo dividem-se em: preparação da biomassa (secagem, torrefação, moagem e seleção granulométrica), pirólise rápida e análises (análise da biomassa torrada, análise do processo de pirólise rápida e análise do bio-óleo).

Nesse estudo foram utilizados dois tipos de biomassa lignocelulósica: serragem de *Eucalyptus grandis* proveniente dos picadores da empresa Celulose Riograndense (pertencente ao grupo chileno CMPC) e casca de *Eucalyptus grandis* proveniente da área de lavagem de toras da empresa Celulose Riograndense. Ambas as biomassas passaram pelo processo de torrefação e foram analisadas, mas apenas a serragem foi utilizada no processo de pirólise rápida e teve seu bio-óleo analisado, pois apresentou-se como a opção mais promissora. Por apresentar menores problemas de contaminação, que acarretam em maior necessidade de preparação da amostra para ser utilizada como biomassa.

3.1 Preparação da biomassa

3.1.1 Secagem

Primeiramente as biomassas de serragem e casca de eucalipto passaram pelo processo de secagem. As amostras foram pesadas, espalhadas em formas de alumínio (conforme a Figura 6) e colocadas em estufa de secagem do DEQUI (Departamento de Engenharia Química), UFRGS.



Figura 6: Amostras de serragem (esquerda) e casca (direita) de eucalipto secas em estufa.

A temperatura utilizada foi de 100 °C e o tempo de residência foi o necessário para que o peso das amostras mantivesse-se constante, indicando que não havia mais perda de água. Após a primeira secagem foi verificado que 24 h seriam suficientes para que toda água livre das amostras fosse retirada. Desse modo, os parâmetros de secagem foram fixados em 100 °C e 24 h para a estufa de secagem utilizada.

3.1.2 Torrefação

Após a secagem das amostras, estas foram torradas em um devolatilizador originalmente desenvolvido para retirar solvente e monômero residual de massas poliméricas, que a partir desse ponto será tratado como sistema de torrefação. Equipamento cedido para utilização neste trabalho pela empresa Videolar-Innova S/A.

Este sistema de torrefação consta de um cilindro metálico encamisado, com aberturas cilíndricas onde as amostras foram colocadas; sistema de aquecimento por óleo; sistema de controle de temperatura; sistema de injeção de nitrogênio gasoso (para evitar a combustão da biomassa) e tampa com a devida vedação; entrada de nitrogênio; e saída de gases.

Na Figura 7, à esquerda, consta o corpo do sistema de torrefação. À direita podemos verificar os detalhes do sistema de torrefação. O cabo metálico superior é a saída do termopar que manda o sinal para o controlador de temperatura (ilustrado na Figura 9), que por sua vez a controla por meio de óleo circulante que passa através das tubulações pretas. O nitrogênio gasoso é injetado pela tubulação branca e os gases saem pelo bico que se localiza na parte superior frontal da tampa. Desse modo, as amostras de biomassa foram colocadas em cilindros de alumínio conforme a Figura 8 e inseridas nas aberturas do corpo do sistema de torrefação.



Figura 7: Sistema de torrefação.



Figura 8: Tubos de alumínio contendo biomassa para torrefação.



Figura 9: Sistema de controle de temperatura do sistema de torrefação.

Os principais parâmetros da torrefação foram escolhidos de acordo com a literatura. A temperatura típica de torrefação fica na faixa de 200 °C a 300 °C, e verificou-se que a temperatura ótima normalmente é tomada como 250 °C. Desse modo, as temperaturas escolhidas para os experimentos foram 220 °C, 250 °C e 280 °C, permitindo a análise da influência da temperatura no processo. O tempo de torrefação utilizado foi de 45 min após atingir a temperatura alvo, escolhido com base nas faixas de tempo normalmente utilizadas, que variaram de 10 min a 60 min, e em um pré-teste realizado a 250 °C e 45 min de tempo de torrefação (Araújo et al., 2016; Arteaga-Pérez et al., 2015; Chen et al., 2014; Doddapaneni et al., 2016; Pinto et al., 2017; Rodrigues e Rousset, 2009; Wang et al., 2017).

3.1.3 Moagem e definição da Granulometria

Para moer a serragem torrada utilizou-se a forrageira (representada na Figura 10 à esquerda) do DEQUI, UFRGS, com intuito de reduzir o tamanho de partícula, melhorando a transferência de calor da pirólise rápida.

Para selecionar o tamanho de partícula da serragem moída foi utilizado um sistema vibratório (representado na Figura 10 à direita) do DEQUI, UFRGS. Foram utilizadas quatro peneiras padronizadas da série Tyler mesh 32, 42, 80 e cega (também chamada de panela), onde foram descartadas as frações de grossos (retidas na peneira de 32 mesh) e de finos (que passaram pela peneira de 80 mesh e ficaram retidas na peneira cega). Nesse processo foram selecionadas partículas de aproximadamente 338,5 μm , coerente com os estudos de Bridgwater (2012).



Figura 10: Forrageira (esquerda) e sistema vibratório (direita).

3.2 Pirólise rápida

O processo de pirólise rápida de serragem de *Eucalyptus grandis* foi realizado na unidade de bancada do GIMSCOP (Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos) do DEQUI, UFRGS. O sistema de pirólise rápida está representado na Figura 11 e sua construção está descrita na dissertação de mestrado de Raymundo (2016).

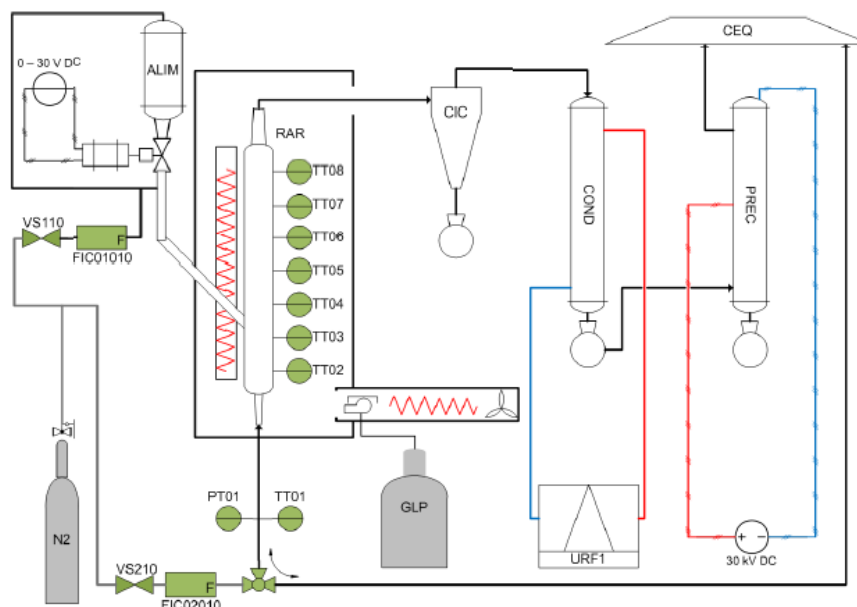


Figura 11: Fluxograma de processo do equipamento de pirólise rápida.
Fonte: Raymundo(2016).

O sistema compreende as seguintes etapas: alimentação da biomassa (ALIM), reação (RAR), separação do carvão (CIC) e condensação dos líquidos (COND e PREC). Adicionalmente necessita-se de uma capela de exaustão química (CEQ) para evitar o vazamento de gases tóxicos ou poluentes para a atmosfera e de uma unidade de refrigeração (URF) utilizada na etapa de condensação (Raymundo, 2016).

A alimentação inicia com a deposição da biomassa em um silo com capacidade para 2 litros, seu controle é feito por um dosador em forma de roda dentada ligada a um tubo vertical de descarga, que está conectada a entrada lateral do reator através de uma rosca alimentadora conforme a Figura 12.



Figura 12: Dosador (esquerda) e rosca alimentadora (direita).

O reator opera com leito constituído de aproximadamente 30 g de carbeto de silício (SiC), com Nitrogênio como gás de fluidização (gás inerte que mantém a atmosfera do reator isenta de oxigênio). A temperatura utilizada foi de aproximadamente 550°C, ideal para a formação de bio-óleo (Bridgwater, 2012; Butler et al., 2011; Mohan et al., 2006), sendo controlada por uma série de termopares dispostas ao longo do reator.

A separação do carvão (*biochar*) é feita através de dois ciclones *Lapple* em série, representados na Figura 13. Onde o carvão é coletado em frascos *erlenmeyer* e os gases e vapores são conduzidos para os condensadores.



Figura 13: Ciclones utilizados no sistema de pirólise.
Adaptado de Raymundo(2016).

A condensação dos voláteis e da água é feita através de dois condensadores de bolas e um precipitador eletrostático (para aerossóis, que não condensam facilmente com simples resfriamento como os vapores) em série. Os condensadores operam com um fluido de refrigeração a base de etilenoglicol e água, possibilitando a operação até -15 °C. O bio-óleo formado é coletado em balões conectados nos condensadores. Este complexo sistema de condensação é necessário devido à grande velocidade que a reação deve ocorrer, a fim de evitar reações secundárias, e está representado na Figura 14.



Figura 14: Sistema de condensação contendo dois condensadores e um precipitador eletrostático (à esquerda).

O aquecimento do reator é feito por três equipamentos: um soprador térmico, um queimador de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) e uma resistência elétrica. O queimador de GLP foi acoplado à ponta do soprador térmico para aumentar a temperatura dos gases, esse sistema localiza-se na base do reator, permitindo que os gases passem em volta do reator através de uma canaleta, aquecendo-o rapidamente. A resistência elétrica está amarrada em torno da parte superior no reator, permitindo um aquecimento mais homogêneo. O sistema de aquecimento está representado na Figura 15.

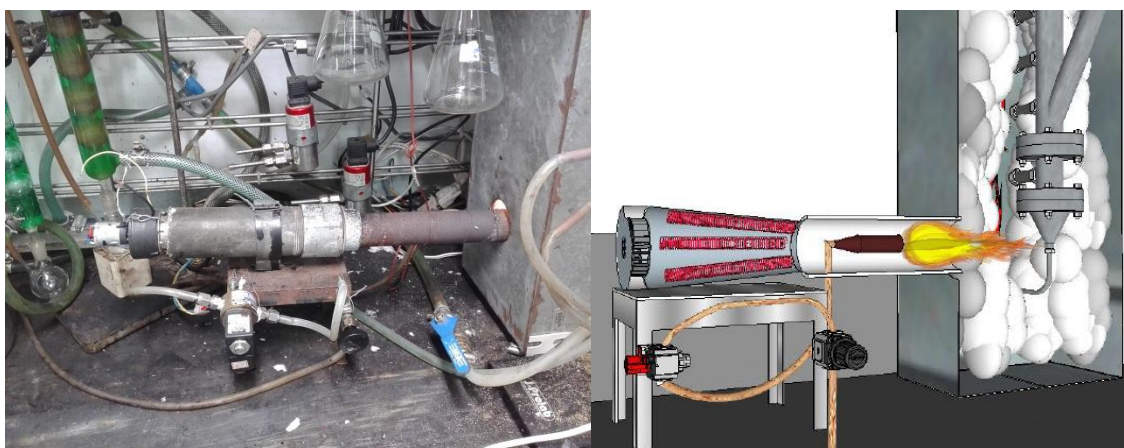


Figura 15: Sistema de aquecimento do reator de pirólise.
Adaptado de Raymundo(2016).

O controle e medição dos parâmetros de processo foram realizados mediante um sistema automatizado, composto por um CLP (Controlador Lógico Programável), um computador para executar o *software* Elipse E3, e por diversos instrumentos de medição e atuação conectados ao CLP (Raymundo, 2016).

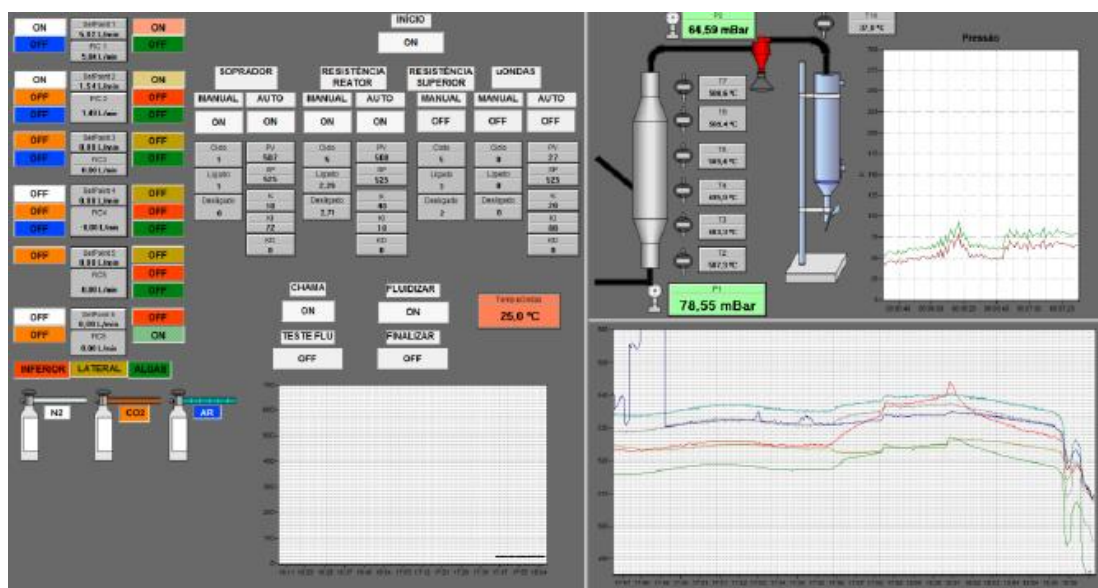


Figura 16: Tela de operação do *software* Elipse E3.
Fonte: Raymundo(2016).

3.3 Análises

Dentre as várias análises que podem ser utilizadas para estudar o processo de torrefação, caracterizando a biomassa torrada, o processo de pirólise rápida e o bio-óleo produzido, foram realizadas as análises termogravimétrica (TGA), elementar e por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Além de análises qualitativas, interpretando de acordo com observações, descrições e compreensão do processo.

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que emprega a pirólise lenta para caracterizar um material. A amostra é aquecida em termobalança até a temperatura alvo, utilizando-se um fluxo de gás inerte, geralmente nitrogênio, e mantida nessa temperatura por alguns minutos. A partir da perda de massa, pesada durante o processo, são obtidos os dados de umidade, voláteis e massa sólida residual (Raymundo, 2016).

A análise elementar é utilizada para determinar a composição de uma amostra. É realizada a partir da combustão de uma amostra, previamente pesada, em oxigênio e medindo os produtos a partir da mudança de condutividade térmica da corrente gasosa gerada. No caso de compostos orgânicos, o carbono é convertido em dióxido de carbono, o hidrogênio em água e o nitrogênio em gás nitrogênio, o teor de oxigênio é geralmente obtido por diferença (Central Analítica do IQ-USP, 2008).

A cromatografia gasosa é uma técnica utilizada na análise de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e arrastada por fluxo gasoso, que passa por uma coluna de separação, onde os componentes da amostra separam-se devido à diferença de velocidade com que passam pela coluna. Isso se deve ao grau de interação de cada componente com a fase estacionária (UNIPROTE-MS, 2016).

Quando se utiliza o acoplamento à espectrometria de massas, a cromatografia gasosa se apresenta como uma poderosa ferramenta de separação. A espectrometria de massas mede a relação massa/carga de íons das moléculas presentes na amostra, possibilitando identificação, quantificação e obtenção da estrutura molecular dos compostos (UNIPROTE-MS, 2016).

3.3.1 Caracterização da Biomassa

Para estudar os efeitos da torrefação na biomassa foram realizadas duas análises para caracterizá-la: análise termogravimétrica e análise elementar. Em conjunto, essas análises ajudam a entender a influencia da torrefação e sua temperatura na estrutura macro e elementar da biomassa.

A análise termogravimétrica (TGA – *Thermogravimetric Analysis*) foi realizada em uma termobalança Q50 (TA Instruments), cedida para uso pela empresa Videolar-Innova S/A. Foram utilizadas amostras de aproximadamente 15 mg e rampas de aquecimento de 30 °C/min até 110 °C, mantida nessa temperatura por 10 minutos, e de 20 °C/min até 600 °C, mantida nessa temperatura por 10 minutos. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio a vazão de aproximadamente 40 L/min.

A análise elementar foi realizada em um analisador Thermo EA112 CHNS/O, onde o conteúdo de oxigênio foi calculado por diferença.

3.3.2 *Processo de Pirólise Rápida*

A análise do processo de pirólise rápida foi realizada qualitativamente através de observações feitas pelos operadores do sistema e quantitativamente através dos rendimentos obtidos no processo. Dessa maneira, possibilitando a análise da influência da torrefação e sua temperatura no processo de pirólise rápida.

A análise qualitativa engloba fatores como dificuldades de alimentação, aumento da pressão no sistema, variações na temperatura, entupimento do sistema, coleta de bio-óleo, coleta de *biochar* e características gerais do processo.

A análise quantitativa foi realizada mediante pesagem de todas as peças posteriores ao reator, antes e após a reação, permitindo, assim, a quantificação do bio-óleo, do *biochar* e dos gases não condensáveis (este último calculado por diferença).

3.3.3 *Caracterização do Bio-óleo*

Para estudar os efeitos da torrefação e sua temperatura na composição do bio-óleo obtido foram realizadas duas análises: análise elementar e CG-EM (Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas).

A análise elementar do bio-óleo foi realizada no mesmo equipamento que a biomassa, conforme a seção 3.3.1.

As análises por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química, UFRGS. Para tanto, foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu QP-5050A.

Para realizar as análises acima citadas foi necessária uma etapa de pré-tratamento das amostras de bio-óleo. Uma extração líquido-líquido foi feita com o solvente diclorometano, extraindo-se os compostos orgânicos e esgotando a fase aquosa. A fase orgânica passou por um leite de sulfato de sódio anidro para garantir a retirada de toda água do bio-óleo e deixada em capela para evaporação do solvente, enquanto a fase aquosa passou por processo de lavagem em funil de separação até que o solvente estivesse clarificado.

4 Resultados

4.1 Processo de Torrefação

A Tabela 3 apresenta um resumo do processo de torrefação, utilizando 45 minutos como tempo de torrefação, juntamente com os rendimentos obtidos. Conforme esperado, houve aumento da perda de massa com a temperatura. Utilizando temperaturas mais altas (250 °C e 280 °C) percebe-se que a serragem perde mais massa que a casca, indicando que apresenta maiores quantidades de hemiceluloses em sua composição, o que não ocorre utilizando a temperatura de 220 °C, indicando que a perda de massa deve-se majoritariamente à retirada de água da biomassa nessa temperatura.

Tabela 3: Resultados de variação de massa no processo de Torrefação para serragem e casca de eucalipto, utilizando tempo de torrefação de 45 minutos.

Temperatura de Torrefação	Torrefação					
	220 °C		250 °C		280 °C	
Biomassa	Serragem	Casca	Serragem	Casca	Serragem	Casca
Taxa de Aquecimento (°C/min)	5,53	5,53	5,43	5,43	5,37	5,37
Massa Antes (g)	114,31	66,88	86,45	62,95	119,43	91,49
Massa Após (g)	109,10	63,50	74,52	54,95	88,24	70,64
Perda de Massa	4,56%	5,05%	13,80%	12,71%	26,12%	22,79%

A Tabela 4 apresenta um comparativo do presente estudo com outros encontrados na literatura. Rodrigues e Rousset (2009) torraram lascas de *Eucalyptus grandis* por 60 minutos. Kasparbauer(2009) torrou lascas de *Pinus taeda* por 45 minutos. Santos (2012) utilizou ponteiros, galhos e cascas de *Eucalyptus grandispicados*, torrando-os por 30 minutos. Doddapaneni et al. (2016) torraram serragem de *Eucalyptus urocam*, um clone derivado do cruzamento de *Eucalyptus urophylla* com *Eucalyptus camaldulensis*, por 60 minutos. A partir da Tabela 4 pode-se perceber que, mesmo variando o tipo de resíduo, a espécie e o tempo de torrefação, o rendimento do processo é muito parecido para a mesma temperatura utilizada. As variações nas perdas de massa devem-se às diferentes composições macromoleculares da biomassa utilizada, seu conteúdo de água, aos diferentes tempos de torrefação e ao sistema de torrefação utilizado. A semelhança nos rendimentos resultantes do processo de torrefação indica que o sistema utilizado nesse trabalho é eficiente e seus produtos podem ser comparados aos de outros estudos.

Tabela 4: Comparativo da perda de massa da biomassa com outros autores.

Temperatura aproximada	Perda de massa (%)					
	Presente trabalho		Rodrigues e Rousset (2009)	Kasparbauer (2009)	Santos (2012)	Doddapaneni et al. (2016)
180 °C	-	-	-	3,80	-	-
220 °C	4,56	5,05	3,61	6,30	-	-
250 °C	13,80	12,71	11,73	15,40	16,30	14,43
280 °C	26,12	22,79	19,85	-	27,80	24,65
300 °C	-	-	-	-	-	55,64

4.2 Caracterização da Biomassa antes e após a Torrefação

4.2.1 TGA

Mediante a análise termogravimétrica tem-se a informação da perda de massa em função da temperatura (TGA) e da derivada primeira dessa curva (DTA). As legendas indicam as biomassas analisadas e a temperatura em que foram torradas. As amostras que não foram torradas indicam que passaram apenas pelo processo de secagem.

Na Figura 17 pode-se observar que, com o aumento da temperatura de torrefação, houve uma redução na quantidade de água contida na casca de eucalipto, na região de 50 °C a 125 °C. A casca seca apresentou conteúdo de água de aproximadamente 10%, enquanto as cascas torradas a 250 °C e 280 °C apresentaram aproximadamente 5%, indicando que a torrefação reduz o conteúdo de água na biomassa eficientemente. Na mesma figura também se observa que o sólido residual aumenta com o aumento da temperatura de torrefação, indicando que a torrefação causa uma redução na quantidade de compostos voláteis da casca de eucalipto.

Na Figura 18 pode-se observar que, com o aumento da temperatura de torrefação, a perda de massa reduz-se na região de 225 °C a 350 °C, indicando que a torrefação foi capaz de retirar compostos da casca de eucalipto que se decompõem a temperaturas mais baixas, em sua maioria compostos ácidos leves (Prins et al., 2006b). Comparando com a Figura 21 pode-se observar que esta região corresponde à decomposição das hemiceluloses, segundo Di Blasi (2008) a natureza amorfa das hemiceluloses é a responsável por esse comportamento menos estável termicamente. A casca torrada a 220 °C não apresentou diferença significativa nessa região em comparação com a casca apenas seca.

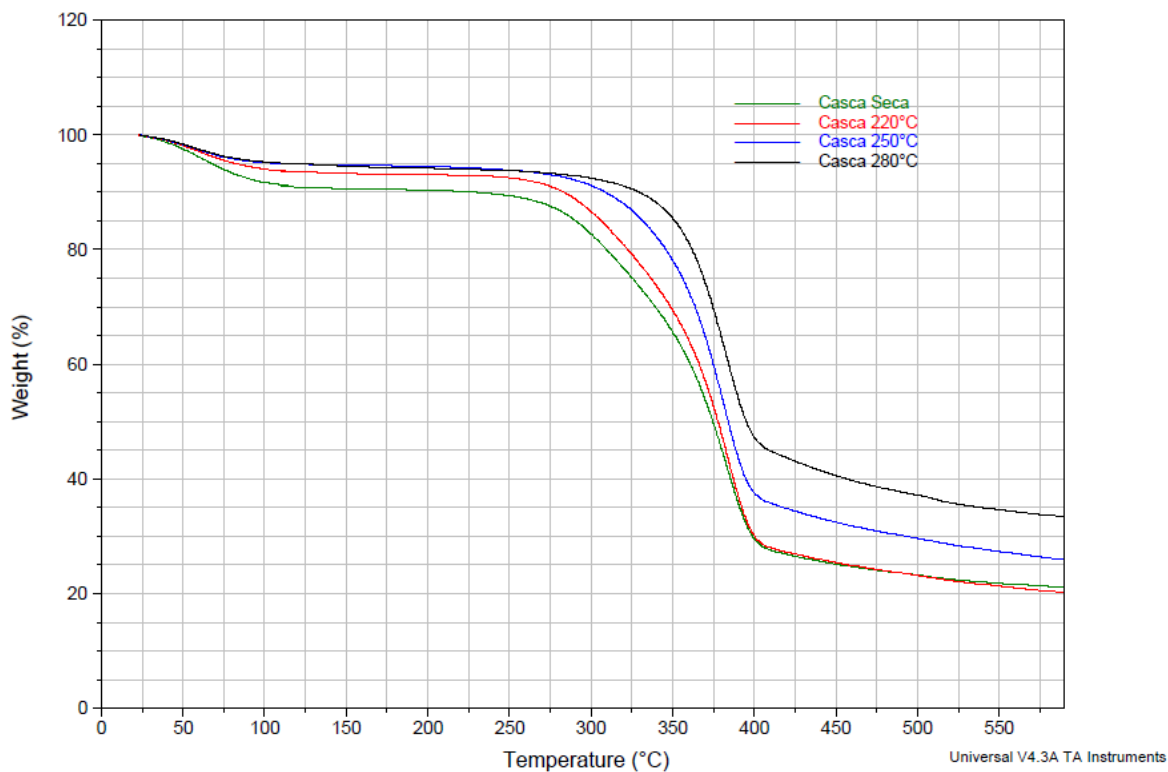


Figura 17: Resultado do TGA da casca de eucalipto.

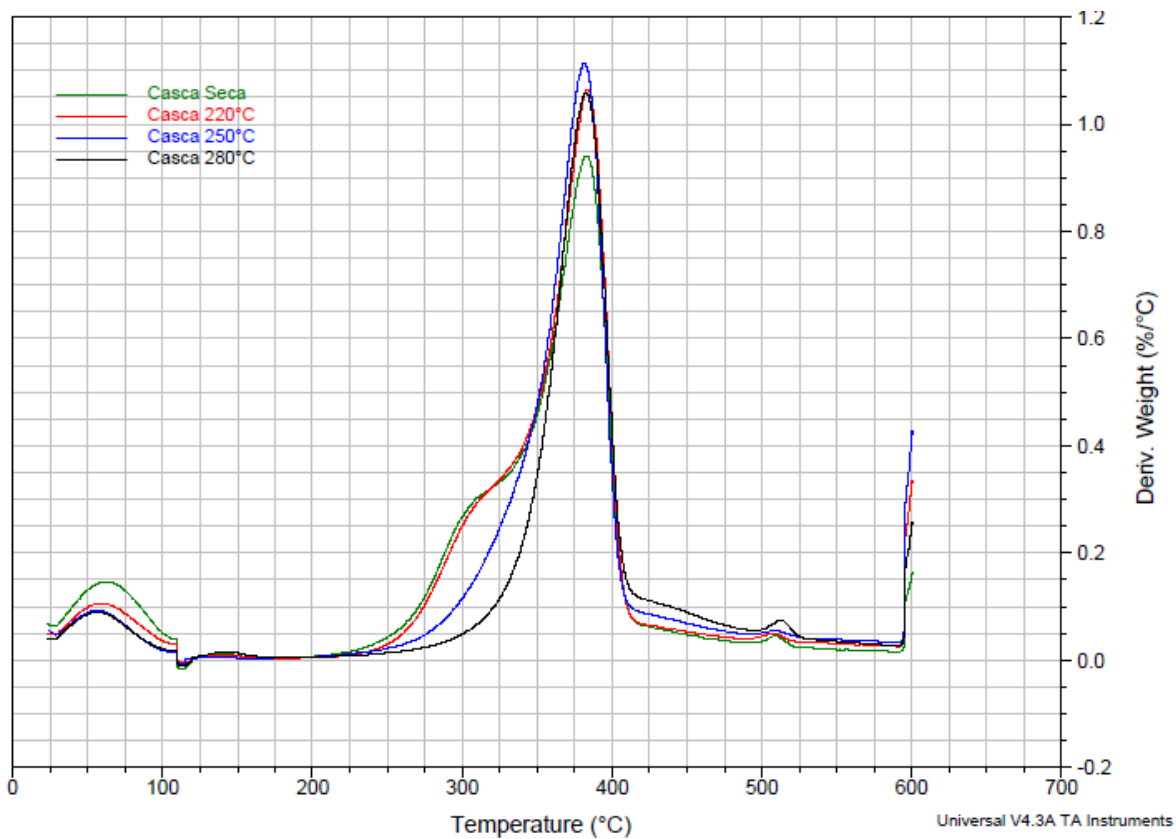


Figura 18: Resultado do DTA da casca de eucalipto.

Já na Figura 19 pode-se observar que o aumento da temperatura de torrefação causou uma redução na quantidade de água contida na serragem de eucalipto, na região de 50 °C a 110 °C. A serragem seca apresentou conteúdo de água de aproximadamente 7%, enquanto as serragens torradas a 250 °C e 280 °C apresentaram aproximadamente 3%, indicando que a torrefação reduz o conteúdo de água na biomassa. Comparando com a Figura 17 percebe-se que a serragem apresenta menor teor de água do que a casca. Da mesma forma que ocorre com a casca, se observa que o teor de sólido residual da serragem aumenta com o aumento da temperatura de torrefação.

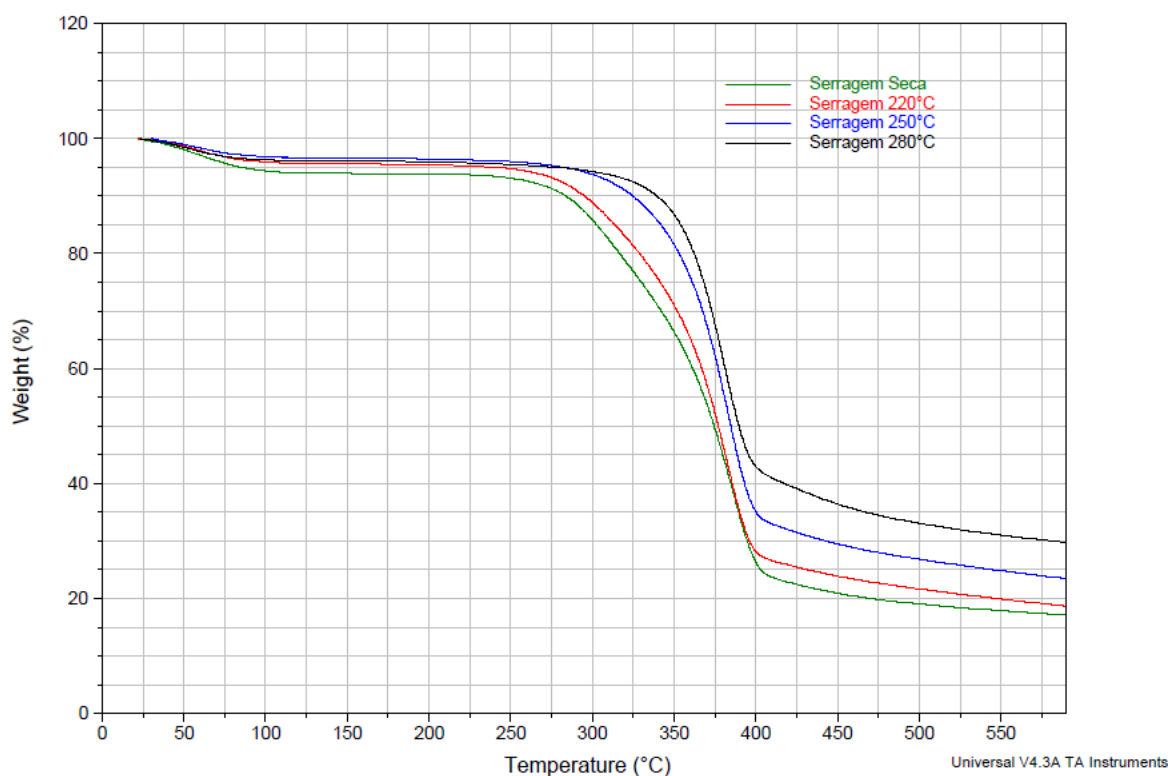


Figura 19: Resultado do TGA da serragem de eucalipto.

Na Figura 20 pode-se observar que o aumento da temperatura de torrefação causa uma redução na perda de massa na região de 225 °C a 350 °C, indicando que a torrefação foi capaz de retirar compostos da serragem de eucalipto que se decompõem a temperaturas mais baixas, em sua maioria compostos ácidos leves (Prins et al., 2006b). Da mesma maneira que feito com a casca, fazendo uma comparação com a Figura 21 pode-se observar que esta região corresponde à decomposição das hemiceluloses. Mas diferente da casca de eucalipto, a serragem torrada a 220 °C apresenta uma redução significativa na perda de massa em comparação com a serragem apenas seca, nessa região do gráfico, indicando que a serragem apresenta teores maiores de hemiceluloses do que a casca.

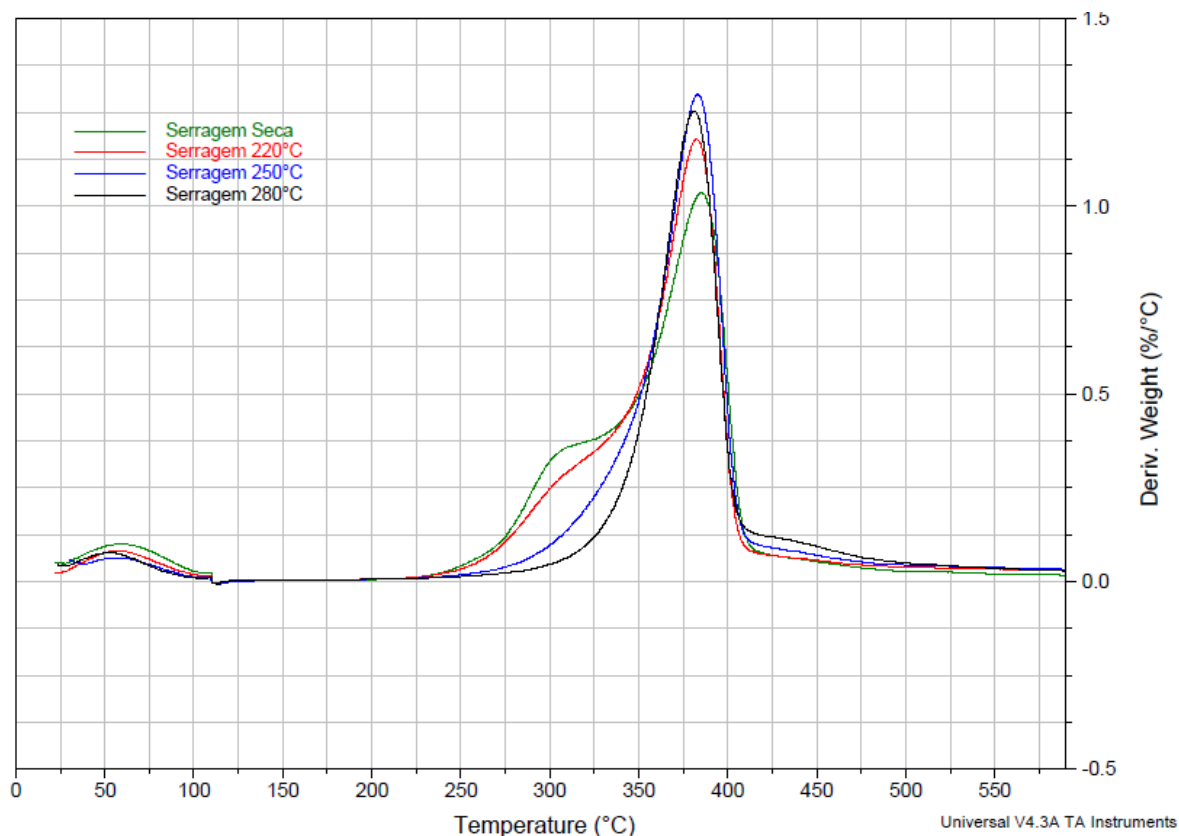


Figura 20: Resultado do DTA da serragem de eucalipto.

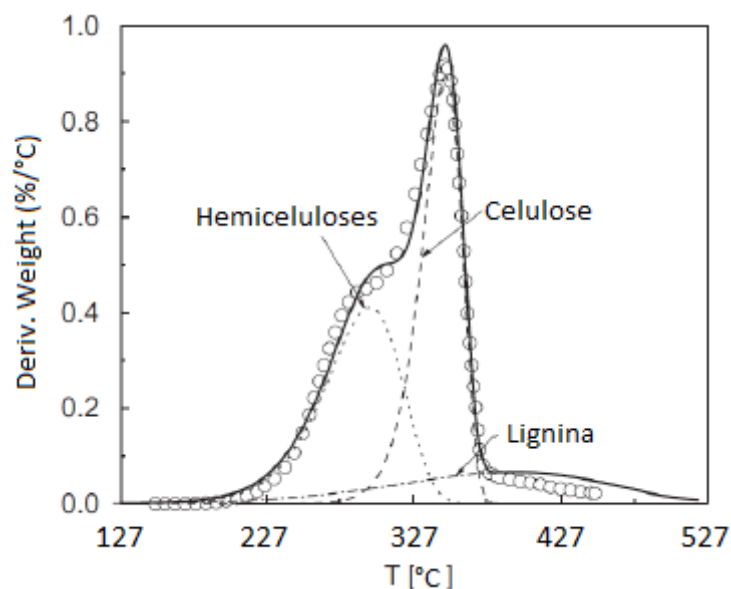


Figura 21: Decomposição térmica dos componentes básicos de biomassa lignocelulósica.
Fonte: Di Blasi(2008).

4.2.2 Análise Elementar

A Tabela 5 apresenta a média dos resultados da análise elementar realizada na serragem de eucalipto, onde foram realizadas de 3 a 4 análises por amostra. Pode-se notar que a razão O/C diminui com o aumento da temperatura de torrefação, indicando que o processo de torrefação foi eficiente em retirar compostos oxigenados da biomassa.

Segundo Lu et al. (2009), a maior parte do oxigênio contido na biomassa estará no seu bio-óleo gerado pelo processo de pirólise rápida. Como visto anteriormente, a presença de oxigênio no bio-óleo é responsável por seu baixo poder calorífico, sua corrosividade, sua instabilidade e sua polaridade (propriedade que impede a mistura do bio-óleo com combustíveis de petróleo apolares) (Lu et al., 2009; Oasmaa et al., 2010a; Xiu e Shahbazi, 2012).

Tabela 5: Resultados da análise elementar da serragem de eucalipto.

Temperatura de Torrefação	Sem Torrefação	220 °C	250 °C	280 °C
Carbono (%)	49,52	51,78	53,18	58,92
Hidrogênio (%)	5,86	5,69	5,90	5,24
Nitrogênio (%)	0,38	0,10	0,72	1,75
Oxigênio (%)	44,24	42,44	40,19	34,09
O/C	0,89	0,82	0,76	0,58
PCS (MJ/kg)	18,06	18,89	19,92	21,69

Na Tabela 5 também está indicado o poder calorífico da serragem de eucalipto, torrada e não torrada. A equação utilizada para o cálculo do poder calorífico superior (PCS) está indicada abaixo e foi desenvolvida por Demirbaş (1997), baseado nos valores de oxirredução dos componentes, onde C,H,O e N são os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, respectivamente. Em seu trabalho a equação apresenta diferenças inferiores a 2% entre o valor teórico e o experimental.

$$PCS \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 33,5 \times C + 142,3 \times H - 15,4 \times O - 14,5 \times N$$

Como esperado, ao reduzir a razão O/C da serragem aumenta-se seu poder calorífico superior, tornando-o mais atrativo para utilização direta (reduzindo gastos com transporte, por apresentar menos massa com maior poder calorífico) ou no processo de pirólise rápida (melhorando as propriedades do bio-óleo gerado).

4.3 Processo de Pirólise Rápida

Durante o processo de pirólise rápida foram encontradas diversas dificuldades. Dentre elas destacam-se:

- (i) Alimentação da biomassa.
- (ii) Entupimento dos ciclones e mangueiras posteriores.
- (iii) Aumento da pressão do sistema.
- (iv) Controle da temperatura do reator.

A dificuldade na alimentação deveu-se à presença de inorgânicos na biomassa e ao aumento da densidade causada pela torrefação. Porém, a serragem torrada apresentou menor dificuldade ao ser alimentada do que a biomassa não torrada, podendo ser causada pela redução no teor de água somada às poucas mudanças na composição e na densidade da serragem.

O entupimento dos ciclones e acessórios posteriores deveu-se à presença de inorgânicos na biomassa e, principalmente, ao fato do sistema não ter sido dimensionado para utilização desse tipo de biomassa. Originalmente o sistema de pirólise rápida foi criado para processar microalgas, biomassa com características diferentes das biomassas lignocelulósicas.

O aumento da pressão do sistema deveu-se à geração de gases durante o início da pirólise e, principalmente, aos entupimentos citados no parágrafo anterior. Esses picos de pressão causaram interrupções no processo, dessa forma, para cada temperatura de torrefação foram feitos dois experimentos, separados por uma limpeza no sistema, exceto para a serragem não torrada.

A dificuldade no controle da temperatura do reator se deve à ação manual necessária para regular a vazão de gás no queimador e ao distúrbio causado pelo início da pirólise, apesar de se aguardar a estabilização da temperatura antes de iniciar a reação.

As variações na alimentação do sistema e na temperatura do reator podem ter ocasionado variações na composição dos produtos e na composição do bio-óleo gerado.

A Tabela 6 apresenta os rendimentos obtidos do processo de pirólise rápida de serragem de eucalipto. Os rendimentos de *biochar* aumentaram com o aumento da temperatura de torrefação. O contrário ocorreu com o rendimento da fração líquida, exceto para a temperatura de 220°C, em que o rendimento de bio-óleo não teve diferença significativa quando comparado com a serragem não torrada. Os rendimentos de gases somados às perdas diminuíram com o aumento da temperatura de torrefação, havendo uma redução acentuada para a temperatura de torrefação de 280°C.

Ao analisar a Tabela 6 percebe-se que a torrefação alterou consideravelmente os rendimentos do processo de pirólise rápida. A diminuição do rendimento de bio-óleo com o aumento da temperatura de torrefação indica que a torrefação foi efetiva em retirar compostos ácidos leves do bio-óleo. Segundo Oasmaa et al. (2010a), esses compostos provêm, principalmente, da degradação das hemiceluloses, responsáveis por cerca de 70% da acidez do bio-óleo. O resto é devido a componentes ácidos, como os fenóis. A alta acidez faz com que o bio-óleo se torne corrosivo, dificultando sua utilização direta, principalmente como combustível (Lu et al., 2009; Xiu e Shahbazi, 2012).

Tabela 6: Rendimentos do processo de pirólise rápida de serragem de *Eucalyptus grandis*.

Temperatura de Torrefação da Biomassa Pirolisada (°C)	Pirólise Rápida			
	Sem Torrefação	220	250	280
Biomassa Pirolisada (g)	28,11	29,73	29,47	35,35
<i>Biochar</i> (g)	5,01	6,44	9,92	20,96
Gás + Perdas (g)	13,53	12,97	12,44	9,61
Bio-óleo (g)	9,57	10,32	7,11	4,78
<i>Biochar</i> (%)	17,82%	21,66%	33,66%	59,29%
Gás + Perdas (%)	48,13%	43,63%	42,21%	27,19%
Bio-óleo (%)	34,05%	34,71%	24,13%	13,52%

4.4 Caracterização do Bio-óleo

4.4.1 Análise Elementar

A Tabela 7 apresenta a média dos resultados da análise elementar realizada nos bio-óleos, onde foram realizadas de 3 a 4 análises por amostra. Pode-se notar que a razão O/C diminui com o aumento da temperatura de torrefação, indicando que o processo de torrefação foi eficiente em retirar compostos oxigenados do bio-óleo, o que já era esperado, visto que teve o mesmo efeito sobre a biomassa. Como já descrito, a presença de oxigênio no bio-óleo é responsável por inúmeras propriedades físico-químicas que prejudicam sua utilização. A amostra de bio-óleo proveniente de serragem torrada a 250 °C não foi analisada por motivo de extravio.

Tabela 7: Resultados da análise elementar dos bio-óleos.

Temperatura de Torrefação	Sem Torrefação	220 °C	250 °C	280 °C
Carbono (%)	63,94	70,60	-	72,72
Hidrogênio (%)	6,29	6,31	-	6,81
Nitrogênio (%)	0,37	0,69	-	1,08
Oxigênio (%)	29,40	22,41	-	19,39
O/C	0,46	0,32	-	0,27
PCS (MJ/kg)	25,78	29,08	-	30,91

Na Tabela 7 também se encontra o poder calorífico superior dos bio-óleos, calculado conforme indicado na seção 4.2.2. Pode-se notar que a torrefação causou um acréscimo considerável no poder calorífico dos bio-óleos; devido, principalmente, à redução da

razão O/C na serragem utilizada no processo de pirólise rápida. Todos os valores de PCS estão acima dos encontrados na literatura: aproximadamente 17 MJ/kg (Bridgwater, 2012; Mohan et al., 2006; Oasmaa et al., 2010b); 22,4 MJ/kg (Torri, 2013); 14–18 MJ/kg (Lu et al., 2009) e 19,4 MJ/kg (Ribeiro, 2016).

4.4.2 CG-EM

Para a identificação dos compostos presentes nos bio-óleos gerados foi realizada uma análise por CG-EM. Os índices de retenção dos compostos foram calculados pela metodologia de *Van der Doole Kratz* mediante comparação com padrões de hidrocarbonetos saturados lineares, esses índices foram comparados com os índices da biblioteca online do NIST para identificação dos compostos presentes. A concentração dos compostos é aproximada pela área dos picos no Cromatograma.

Na Tabela 8 estão os compostos identificados em cada amostra de bio-óleo, o número CAS correspondente e a área dos picos no cromatograma. Os bio-óleo estão identificados de acordo com a temperatura na qual a biomassa foi torrada antes da pirólise rápida e os índices de retenção de todos os compostos estão indicados na Tabela 11, seção Anexos.

Ao analisar a Tabela 8 verifica-se a grande quantidade de compostos identificados apenas no bio-óleo de biomassa que não foi torrada, indicando que o processo de torrefação foi eficiente em retirar esses compostos dos bio-óleos.

Os compostos majoritários identificados nos quatro bio-óleos analisados foram siringol, isoeugenol, acetosiringona, siringaldeído, 3,4-dimetóxiacetofenona, 3,4,5-trimetoxitolueno e 2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)-fenol. Com área relativa superior a 3%.

Tabela 8: Compostos identificados nos bio-óleos por CG-MS.

Temperatura de Torrefação		Sem Torrefação	220 °C	250 °C	280 °C
Compostos	CAS	Área no Cromatograma (%)			
1-Metilimidazol	616-47-7	0,38	-	-	-
2(5H)-Furanona	497-23-4	0,45	-	-	-
2-Hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	10493-98-8	2,74	-	-	-
3-Metil-2-ciclopenten-1-ona	2758-18-1	0,31	-	-	-
Fenol	108-95-2	0,38	-	-	-
3-Metil-2,4-Imidazolidinediona	6843-45-4	1,56	0,15	-	-
2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	80-71-7	1,64	0,31	-	0,24
2-Metilfenol (o-Cresol)	95-48-7	0,33	-	-	-
γ-Caprolactona	695-06-7	0,40	-	-	-
4-Metilfenol (p-Cresol)	106-44-5	0,69	-	-	-
2-Metóxi-fenol (Guaiacol)	90-05-1	2,08	0,19	-	-
3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	21835-01-8	0,41	-	-	-

1,3-Dimetóxi-benzeno	151-10-0	0,25	-	-	-
3,4-Dimetilfenol	95-65-8	0,31	-	-	-
4,8-Dimetil-1-nonanol	33933-80-1	0,24	-	-	-
2-Metóxi-4-metilfenol	93-51-6	1,40	0,39	-	0,75
4-N-Propilfenol	645-56-7	0,22	-	-	-
3-Metóxi-1,2-benzenodiol	934-00-9	1,06	0,92	-	-
p-Etilguaiacol	2785-89-9	1,43	0,71	-	0,83
Vinilguaiacol	7786-61-0	2,96	1,53	0,77	1,72
2,6-Dimetóxi-fenol (Siringol)	91-10-1	8,52	9,61	12,72	9,56
Eugenol	97-53-0	1,55	0,74	-	-
2-Metóxi-4-propil-fenol	2785-87-7	0,81	0,47	1,46	0,69
2-Metóxi-4-formilfenol (Vanilina)	121-33-5	1,15	1,50	-	-
Isoeugenol	5932-68-3	10,77	11,01	18,96	11,09
Isoeugenilmetileter	6380-24-1	0,55	-	-	-
Etilvanilina	121-32-4	1,13	0,91	-	-
Acetovanillona	498-02-2	1,05	0,78	-	-
3,4,5-Trimetoxitolueno	6443-69-2	2,12	2,36	3,81	3,33
1-(4-Hidroxi-3-metóxi-fenil)-2- propanona	2503-46-0	0,45	1,01	-	0,73
3,4-Dimetóxiacetofenona	1131-62-0	8,31	5,78	6,48	5,14
2,6-Dimetóxi-4-(2-propenil)- fenol	6627-88-9	3,24	3,56	2,58	0,82
Siringaldeído	134-96-3	4,37	6,74	3,21	3,12
Acetosiringona	2478-38-8	8,67	11,47	8,62	6,62
Ácido benzenoacético	103-82-2	-	3,44	3,94	4,12
2,5-Dimetóxiacetofenona	1201-38-3	-	0,27	-	-
Metil Vanilato	3943-74-6	-	0,16	-	-
4-Hidroxi-3- metoxipropiofenona	1835-14-9	-	0,34	-	-
Isobutilftalato	84-69-5	-	0,17	-	-
Butilftalato	84-74-2	-	0,15	-	-
Neofitadieno	504-96-1	-	-	2,27	-
Esqualeno	7683-64-9	-	-	2,74	-

A Tabela 9 apresenta as quantidades de compostos identificados em cada bio-óleo e a quantidade de compostos por classe química. Foram identificados 42 compostos

diferentes de um total de 89 compostos detectados. Cetonas e fenóis foram os compostos majoritários em todos os bio-óleos.

Foi observado que a concentração de cetonas diminui com o aumento da temperatura de torrefação, como as cetonas são formadas a partir da decomposição das hemiceluloses e da celulose pode-se confirmar que a torrefação foi eficiente em decompor as hemiceluloses (pois as temperaturas de torrefação utilizadas não foram altas suficientemente para decompor a celulose). A redução na concentração de cetonas beneficia a estabilidade dos bio-óleos, pois a presença de heteroátomos torna as cetonas altamente reativas (Amutio et al., 2015; Chang et al., 2013).

Já os fenóis são formados a partir da decomposição da lignina, apresentando uma redução considerável em sua concentração para as temperaturas de torrefação de 220 °C e 280 °C, isso pode ter ocorrido devido a quebras na estrutura da lignina causadas pelo processo de torrefação ou é apenas uma consequência da grande quantidade de compostos não identificados. Levando em consideração o caráter ácido dos fenóis, os bio-óleos com teores menores de fenóis devem apresentar menor acidez, porém são compostos de alto valor agregado (Amutio et al., 2015; Torri, 2013).

Tabela 9: Porcentagem de compostos identificados nos bio-óleos e suas classes.

Temperatura de Torrefação		Sem Torrefação	220 °C	250 °C	280 °C
Área do Cromatograma Identificada	(%)	71,93	64,68	67,56	48,76
Compostos Identificados		34	26	12	14
Compostos não Identificados		22	13	8	21
Compostos Identificados	(%)	60,71	66,67	60,00	40,00
Classe de Compostos		Área do Cromatograma (%)			
Ácidos Carboxílicos		-	3,44	3,94	4,12
Álcoois		0,24	-	-	-
Aldeídos		5,50	7,65	3,21	3,12
Aromáticos		2,75	2,36	3,81	3,33
Cetonas		25,99	20,12	15,1	12,73
Ésteres		-	0,48	-	-
Éteres		0,55	-	-	-
Fenóis		36,90	30,64	36,49	25,46
Hidrocarbonetos Lineares		-	-	5,01	-

É importante ressaltar que alguns compostos não podem ser detectados com a metodologia utilizada, pois são retidos no corte de solvente ou por permanecerem dissolvidos na fase aquosa durante o processo de extração (Raymundo, 2016).

Quanto às aplicações dos bio-óleos pode-se referir o emprego dos compostos majoritários em estudos e algumas aplicações já consolidadas. A Tabela 10 traz alguns estudos em que esses compostos são utilizados. Algumas das aplicações desses compostos são como flavorizantes, agroquímicos, remédios, intermediários em síntese química, agentes antimicrobianos e no setor biotecnológico.

Tabela 10: Estudos, aplicações e valores aproximados dos compostos majoritários presentes nos bio-óleos.

Composto	Estudos/Aplicações	Referências	Valor*
Siringol	Produção de benzeno, tolueno, cicloalcanos e cetonas via hidroxidação catalítica.	(Shu et al., 2017)	R\$130,50/ 100mg
Isoeugenol	Agente antimicrobiano.	(Nielsen et al., 2017)	R\$ 50,80 /1mL
Acetosiringona	Indutor de genes de virulência de microrganismos.	(Baker et al., 2005; Negrel et al., 2014)	R\$ 41,40 /1g
Siringaldeído	Modulador de resistência a antibióticos.	(Brito-Filho et al., 2017)	R\$ 33,10 /5g
3,4-Dimetóxiacetofenona	Produção de alcoóis via hidrogenação racêmica e enantioseletiva.	(Vetere et al., 2005)	R\$ 29,60 /25g
3,4,5-Trimetoxitolueno	Composto modelo de subestrutura na reação de Trimetoprim (antibacteriano mais detectado em águas residuais municipais) com cloro livre.	(Dodd e Huang, 2007)	R\$ 89,40 /10g
2,6-Dimetóxi-4-(2-propenil)-fenol	Antioxidante.	(Bortolomeazzi et al., 2007)	R\$ 366,00 /25g

*Fonte: Sigma-Aldrich(2018).

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Tendo em vista que os objetivos do presente estudo são avaliar os efeitos da torrefação na biomassa lignocelulósica, no processo de pirólise rápida e no bio-óleo gerado, os resultados indicaram que o pré-tratamento por torrefação pode trazer vários benefícios, mas também prejudicar em outros pontos.

A biomassa torrada apresentou teores menores de água em comparação com a não torrada (reduzindo a quantidade de fase aquosa no bio-óleo gerado) e menores razões O/C (reduzindo o teor de oxigênio no bio-óleo gerado no processo de pirólise rápida). A biomassa torrada também apresentou teores menores de hemiceluloses, reduzindo alguns compostos no bio-óleo gerado e facilitando sua moagem devido à destruição parcial da estrutura fibrosa. Adicionalmente, a biomassa torrada pode ser armazenada por mais tempo, pois a redução no teor de água diminui a chance de ataques microbiológicos e a redução de hidroxilas disponíveis provenientes das hemiceluloses reduz sua higroscopicidade. Por outro lado, o processo de torrefação reduz significativamente a massa das amostras quando utilizadas altas temperaturas (26,12% e 22,79% para serragem e casca torradas a 280 °C, respectivamente), a 220 °C e 250 °C a perda de massa pode ser considerada aceitável (4,56% e 5,05% para serragem e casca torradas a 220 °C, respectivamente; e 13,80% e 12,71% para serragem e casca torradas a 250 °C, respectivamente).

No processo de pirólise rápida, ao utilizar biomassa torrada a 220 °C não houve mudança significativa no rendimento de bio-óleo (34,05% para a biomassa não torrada e 34,71% para a biomassa torrada a 220°C), mas a 250 °C e 280 °C houve drástica redução (24,13% e 13,52%, respectivamente). Quanto às dificuldades encontradas durante o processo, nenhuma das biomassas se destacou positivamente ou negativamente.

Quanto aos bio-óleos gerados, o processo de torrefação foi eficiente em reduzir inúmeros compostos ácidos leves e cetonas provenientes da decomposição das hemiceluloses. A redução do teor de cetonas aumentou com o acréscimo da temperatura de torrefação, reforçando que as hemiceluloses foram decompostas durante o processo de torrefação. Houve também uma redução na razão O/C dos bio-óleos de biomassa torrada (0,46; 0,32 e 0,27 para a biomassa não torrada e torradas a 220 °C e 280 °C, respectivamente), melhorando a estabilidade, reduzindo a acidez e a corrosividade e aumentando o poder calorífico superior (25,78 MJ/kg, 29,08 MJ/kg e 30,91 MJ/kg para a biomassa não torrada e torradas a 220 °C e 280 °C, respectivamente). Adicionalmente, os compostos majoritários identificados nos bio-óleos possuem valor agregado e grande potencial de utilização em inúmeras áreas, como química, bioquímica, saúde, agronomia e, até mesmo, na gastronomia.

Os resultados obtidos são positivos e incentivam a continuidade dos estudos nessa área promissora, pois ainda existe muito espaço para melhorias. Para trabalhos futuros são sugeridas otimizações nos sistemas de torrefação e pirólise rápida, como utilização de catalisador no reator de pirólise rápida e de micro-ondas como meio de aquecimento nos processos de torrefação e de pirólise, utilização de outras biomassas residuais e maiores estudos sobre aplicações dos inúmeros compostos encontrados nos bio-óleos.

6 Referências

- ALMEIDA, G.; OTÁVIO BRITO, J.; PERRE, P. **Changes in wood-water relationship due to heat treatment assessed on micro-samples of three Eucalyptus species.** v. 63
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ALVAREZ, J.; et al. Fast pyrolysis of eucalyptus waste in a conical spouted bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 194, n. Supplement C, p. 225–232, 2015.
- ARAÚJO, S.; BOAS, M. A. V.; NEIVA, D. M.; et al. Effect of a mild torrefaction for production of eucalypt wood briquettes under different compression pressures. **Biomass and Bioenergy**, v. 90, p. 181–186, 1 jul. 2016.
- ARTEAGA-PÉREZ, L. E.; SEGURA, C.; ESPINOZA, D.; et al. Torrefaction of *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus*: A combined experimental and modeling approach to process synthesis. **Energy for Sustainable Development**, v. 29, p. 13–23, 1 dez. 2015.
- BAKER, C. J.; MOCK, N. M.; WHITAKER, B. D.; et al. Involvement of acetosyringone in plant-pathogen recognition. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 328, n. 1, p. 130–136, 4 mar. 2005.
- BASU, P. Pyrolysis and Torrefaction. In: **Biomass Gasification Design Handbook.** p. 65–96.
- BERGMAN, P. C. A.; BOERSMA, A. R.; KIEL, J. H. A.; et al. **Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass. Report: ECN-C--05-067. Petten, The Netherlands: ECN, 2005, 2005.**
- BERGMAN, P. C. A.; KIEL, J. **Torrefaction for biomass upgrading.**
- BORGES, F. C. **Proposta de Um Modelo Conceitual de Biorrefinaria Com Estrutura Descentralizada.** UFRGS, 2010.
- BORTOLOMEAZZI, R.; SEBASTIANUTTO, N.; TONIOLO, R.; et al. Comparative evaluation of the antioxidant capacity of smoke flavouring phenols by crocin bleaching inhibition, DPPH radical scavenging and oxidation potential. **Food Chemistry**, v. 100, n. 4, p. 1481–1489, 1 jan. 2007.
- BRAND, M.; MUNIZ, G.; SILVA, D.; et al. **CARACTERIZAÇÃO DO RENDIMENTO E QUANTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS EM SERRARIA ATRAVÉS DO BALANÇO DE MATERIAIS.** v. 32
- BRIDGWATER, A. . Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2–3, p. 87–102, 15 mar. 2003.
- BRIDGWATER, A. V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, n. 1, p. 3–22, 1999.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, n. Supplement C, p. 68–94, 2012.

BRITO-FILHO, S. G. DE; MACIEL, J. K. DA S.; TELES, Y. C. F.; et al. Phytochemical study of pilosocereus pachycladus and antibiotic-resistance modifying activity of syringaldehyde. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 27, n. 4, p. 453–458, 1 jul. 2017.

BUTLER, E.; DEVLIN, G.; MEIER, D.; et al. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4171–4186, 1 out. 2011.

CALONACI, M.; GRANA, R.; BARKER HEMINGS, E.; et al. Comprehensive Kinetic Modeling Study of Bio-oil Formation from Fast Pyrolysis of Biomass. **Energy & Fuels**, v. 24, 24 set. 2010.

CARNEIRO JUNIOR, J. A. DE M. **Desenvolvimento experimental de um reator em batelada para torrefação de biomassa.**

CARRASCO, J. L.; GUNUKULA, S.; BOATENG, A. A.; et al. Pyrolysis of forest residues: An approach to techno-economics for bio-fuel production. **Fuel**, v. 193, p. 477–484, 1 abr. 2017.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; et al. **Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira** *Química Nova*. scielo, , 2009.

CENTRAL ANALÍTICA DO IQ-USP. **Análise Elementar Qualitativa**. Disponível em: <<https://www.portaleducacao.com.br/conteudo/artigos/farmacia/analise-elementar-qualitativa/37267#!1>>. Acesso em: 19 dez. 2017.

CHANG, S.; ZHAO, Z.; ZHENG, A.; et al. Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 138, n. Supplement C, p. 321–328, 2013.

CHEN, W. H.; KUO, P. C.; LIU, S. H.; et al. Thermal characterization of oil palm fiber and eucalyptus in torrefaction. **Energy**, v. 71, p. 40–48, 15 jul. 2014.

CHEN, Y.; CAO, W.; ATREYA, A. An experimental study to investigate the effect of torrefaction temperature and time on pyrolysis of centimeter-scale pine wood particles. **Fuel Processing Technology**, v. 153, n. Supplement C, p. 74–80, 2016.

COUHERT, C.; SALVADOR, S.. Impact of torrefaction on syngas production from wood. **Fuel**, v. 88, n. 11, p. 2286–2290, 1 nov. 2009.

DEMIRBAŞ, A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. **Fuel**, v. 76, n. 5, p. 431–434, 1997.

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 1, p. 47–90, 2008.

DODD, M. C.; HUANG, C. H. Aqueous chlorination of the antibacterial agent trimethoprim: Reaction kinetics and pathways. **Water Research**, v. 41, n. 3, p. 647–655, 1 fev. 2007.

DODDAPANENI, T. R. K. C.; KONTTINEN, J.; HUKKA, T. I.; et al. Influence of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of Eucalyptus clone: A study on kinetics, reaction mechanism and heat flow. **Industrial Crops and Products**, v. 92, p. 244–254, 15 dez. 2016.

FIGUEIROA, M. J. M.; MORAES, P. D. **Comportamento da madeira a temperaturas elevadas**.

FOELKEL, C. Parte 3: Redíduos Florestais Energéticos. In: **Utilização de Biomassa do Eucalipto para Produção de Calor, Vapor e Eletricidade**. p. 235.

KAMDEM, D. P.; PIZZI, A.; JERMANNAUD, A. Durability of heat-treated wood. **Holz als Roh - und Werkstoff**, v. 60, n. 1, p. 1–6, 2002.

KAMM, B.; KAMM, M.; GRUBER, P. R.; et al. Biorefinery Systems – An Overview. In: **Biorefineries-Industrial Processes and Products**. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005. p. 1–40.

KASPARBAUER, R. D. **The effects of biomass pretreatments on the products of fast pyrolysis**. Iowa State University, 2009.

KLASS, D. L. Chapter 2 - Biomass as an Energy Resource: Concept and Markets BT - Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. In: San Diego: Academic Press, 1998. p. 29–50.

LU, Q.; LI, W.-Z.; ZHU, X.-F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 5, p. 1376–1383, 1 maio 2009.

MARRIS, E. Black is the new green. **Nature**, v. 442, p. 624–626, 9 ago. 2006.

MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; et al. **Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto** *Química Nova* scielo , , 2007.

MCHENRY, M. P. **Agricultural bio-char production, renewable energy generation and farm carbon sequestration in Western Australia: Certainty, uncertainty and risk** *Agriculture, Ecosystems and Environment* Elsevier, , 1 jan. 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167880908002375>>. Acesso em: 6 jan. 2018

MEIER, D.; FAIX, O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials — a review. **Bioresource Technology**, v. 68, n. 1, p. 71–77, 1 abr. 1999.

MOHAN, D.; PITTMAN CHARLES U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 1 maio 2006.

MORAIS, S. A. L. DE; NASCIMENTO, E. A. DO; MELO, D. C. DE. **Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis** *Revista Árvore* scielo , , 2005.

NEGREL, J.; JAVELLE, F.; WIPF, D. Detection of an O-methyltransferase synthesising acetosyringone in methyl jasmonate-treated tobacco cell-suspensions cultures. **Phytochemistry**, v. 99, p. 52–60, 1 mar. 2014.

NIELSEN, C. K.; KJEMS, J.; MYGIND, T.; et al. Antimicrobial effect of emulsion-encapsulated isoeugenol against biofilms of food pathogens and spoilage bacteria. **International Journal of Food Microbiology**, v. 242, n. Supplement C, p. 7–12, 2017.

OASMAA, A.; ELLIOTT, D. C.; KORHONEN, J. Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 12, p. 6548–6554, 16 dez. 2010a.

OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; ARPIAINEN, V.; et al. Fast Pyrolysis Bio-Oils from Wood and Agricultural Residues. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 2, p. 1380–1388, 18 fev. 2010b.

PEACOCKE, G. V. C.; MADRALI, E. S.; LI, C.-Z.; et al. Effect of reactor configuration on the yields and structures of pine-wood derived pyrolysis liquids: A comparison between ablative and wire-mesh pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 7, n. 1–6, p. 155–167, 1 jan. 1994a.

PEACOCKE, G. V. C.; RUSSELL, P. A.; JENKINS, J. D.; et al. Physical properties of flash pyrolysis liquids. **Biomass and Bioenergy**, v. 7, n. 1–6, p. 169–177, 1 jan. 1994b.

PINHO, A. DE R.; DE ALMEIDA, M. B. B.; MENDES, F. L.; et al. Fast pyrolysis oil from pinewood chips co-processing with vacuum gas oil in an FCC unit for second generation fuel production. **Fuel**, v. 188, p. 462–473, 15 jan. 2017.

PINTO, F.; GOMINHO, J.; ANDRÉ, R. N.; et al. Improvement of gasification performance of Eucalyptus globulus stumps with torrefaction and densification pre-treatments. **Fuel**, v. 206, p. 289–299, 15 out. 2017.

Política Nacional de Resíduos Sólidos. , 2010. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/politica-de-residuos-solidos>>. Acesso em: 21 dez. 2017

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 28–34, 1 ago. 2006a.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 35–40, 1 ago. 2006b.

RANZI, E.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; et al. Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 6, p. 4292–4300, 19 nov. 2008.

RAYMUNDO, L. M. **DESENVOLVIMENTO DE UMA PLANTA LABORATORIAL DE PIRÓLISE RÁPIDA EM LEITO FLUDIZADO APLICADO À CASCA DE ARROZ**. Porto Alegre.

Relatório Iba. Disponível em:

<http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf>. Acesso em: 6 jan. 2018.

Resenha Energética Brasileira. Disponível em:

<<http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/02+-+Resenha+Energética+Brasileira+2017+-+ano+ref.+2016+%28PDF%29/13d8d958-de50-4691-96e3-3ccf53f8e1e4?version=1.0>>.

Resolução nº 237/1997 do CONAMA.

RIBEIRO, K. L. DE S. **Caracterização do bio-óleo da pirólise de Eucalyptus sp. por micro-ondas em diferentes condições operacionais e seu potencial para uso energético**. Universidade Federal de Ouro Preto, 2016.

RODRIGUES, T. O.; ROUSSET, P. L. A. EFFECTS OF TORREFACTION ON ENERGY PROPERTIES OF Eucalyptus grandis WOOD. **CERNE; Vol 15 No 4 (2009)**, 19 maio 2009.

SANTOS, J. R. S. DOS. **Estudo da biomassa torrada de resíduos florestais de eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar para fins energéticos**. USP, 2012.

SHANKAR TUMULURU, J.; T WRIGHT, C.; D BOARDMAN, R.; et al. **Review on Biomass Torrefaction Process and Product properties and Design of Moving Bed Torrefaction System Model Development**: ASABE Paper No. 1110459. St. Joseph, MIASABE, , 2011. Disponível em: <<http://elibrary.asabe.org/abstract.asp?aid=37192&t=5>>

SHU, R.; XU, Y.; MA, L.; et al. Synergistic effects of highly active Ni and acid site on the hydrodeoxygenation of syringol. **Catalysis Communications**, v. 91, n. Supplement C, p. 1–5, 2017.

Sigma-Aldrich. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em: 7 jan. 2018.

TORRI, I. D. V. **Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise da serragem de Eucalyptus sp. (hardwood) e Picea abies (softwood) utilizando técnicas de cromatografia gasosa acoplada e espectrometria de massas**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

TSEKOS, C. **Fast Pyrolysis of Woody Biomass in a Pyroprobe Reactor: Effect of Torrefaction on the Pyrolysis Products**. Delft University of Technology, 2016.

UNIPROTE-MS. **Unidade de Química de Proteínas e Espectrometria de Massas**. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/uniprote-ms/>>. Acesso em: 19 dez. 2017.

VENDERBOSCH, R.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 178–208, mar. 2010.

VETERE, V.; FARAONI, M. B.; SANTORI, G. F.; et al. **Study of the racemic and enantioselective hydrogenation of acetophenone and 3,4-dimethoxyacetophenone using platinum-based organotin catalysts**. *Catalysis Today*. **Anais...Elsevier**, 30 out. 2005 Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586105003664>>. Acesso em: 4 jan. 2018

WANG, L.; BARTA-RAJNAI, E.; SKREIBERG, O.; et al. **Impact of Torrefaction on Woody Biomass Properties**. *Energy Procedia*. **Anais...Elsevier**, 1 maio 2017 Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610217305271>>. Acesso em: 12 dez. 2017

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4406–4414, 2012.

YAMAN, S. **Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks** *Energy Conversion and Management* Pergamon, , 1 mar. 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890403001778>>. Acesso em: 6 jan. 2018

YIN, C.; KÆR, S. K.; ROSENDAHL, L.; et al. Co-firing straw with coal in a swirl-stabilized dual-feed burner: Modelling and experimental validation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4169–4178, 2010.

ZHANG, Q.; CHANG, J.; WANG, T.; et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 1, p. 87–92, 1 jan. 2007.

7 Anexos

Tabela 11: Índices de retenção calculados para os compostos identificados nos bio-óleos.

Temperatura de Torrefação		Sem Torrefação	220 °C	250 °C	280 °C
Compostos	CAS	Índice Calculado			
1-Metilimidazol	616-47-7	883	-	-	-
2(5H)-Furanona	497-23-4	948	-	-	-
2-Hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	10493-98-8	953	-	-	-
3-Metil-2-ciclopenten-1-ona	2758-18-1	996	-	-	-
Fenol	108-95-2	1014	-	-	-
3-Metil-2,4-Imidazolidinediona	6843-45-4	1023	1026	-	-
2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	80-71-7	1053	1056	-	1057
2-Metilfenol (o-Cresol)	95-48-7	1085	-	-	-
γ -Caprolactona	695-06-7	1097	-	-	-
4-Metilfenol (p-Cresol)	106-44-5	1108	-	-	-
2-Metóxi-4-metilfenol (Guaiacol)	90-05-1	1114	1117	-	-
3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	21835-01-8	1147	-	-	-
1,3-Dimetóxi-benzeno	151-10-0	1194	-	-	-
3,4-Dimetilfenol	95-65-8	1202	-	-	-
4,8-Dimetil-1-nonanol	33933-80-1	1213	-	-	-
2-Metóxi-4-metilfenol	93-51-6	1219	1220	-	1220
4-N-Propilfenol	645-56-7	1289	-	-	-
3-Metóxi-1,2-benzenodiol	934-00-9	1292	1291	-	-
p-Etilguaiacol	2785-89-9	1304	1304	-	1304
Vinilguaiacol	7786-61-0	1338	1338	1340	1338

2,6-Dimetóxi-fenol (Siringol)	91-10-1	1373	1373	1374	1373
Eugenol	97-53-0	1378	1378	-	-
2-Metóxi-4-propil-fenol	2785-87-7	1387	1387	1387	1387
2-Metóxi-4-formilfenol (Vanilina)	121-33-5	1421	1420	-	-
Isoeugenol	5932-68-3	1425	1424	1459	1459
Isoeugenilmetileter	6380-24-1	1428	-	-	-
Etilvanilina	121-32-4	1473	1474	-	-
Acetovanillona	498-02-2	1498	1497	-	-
3,4,5-Trimetoxitolueno	6443-69-2	1541	1541	1542	1540
1-(4-Hidroxi-3-metóxi-fenil)-2- propanona	2503-46-0	1551	1551	-	1550
3,4-Dimetóxiacetofenona	1131-62-0	1590	1590	1592	1590
2,6-Dimetóxi-4-(2-propenil)- fenol	6627-88-9	1636	1636	1637	1636
Siringaldeído	134-96-3	1706	1706	1709	1706
Acetosiringona	2478-38-8	1763	1762	1764	1762
Ácido benzenoacético	103-82-2	-	1790	1791	1789
2,5-Dimetóxiacetofenona	1201-38-3	-	1509	-	-
Metil Vanilato	3943-74-6	-	1534	-	-
4-Hidroxi-3- metoxipropiofenona	1835-14-9	-	1617	-	-
Isobutilftalato	84-69-5	-	1883	-	-
Butilftalato	84-74-2	-	1987	-	-
Neofitadieno	504-96-1	-	-	1849	-
Esqualeno	7683-64-9	-	-	2930	-