



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Caracterização e fracionamento do extrato pirolenhoso de eucalipto

Relatório de Estágio

Maria João Gonçalves de Almeida

Mestrado em Tecnologia Química

Tomar/11/2019



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Maria João Gonçalves de Almeida

Caracterização e fracionamento do extrato pirolenhoso de eucalipto

Relatório de Estágio

Orientado por: Doutora Cecília Baptista

Relatório de Estágio apresentado ao
Instituto Politécnico de Tomar
para cumprimento dos requisitos necessários
à obtenção do grau de Mestre
em Tecnologia Química

RESUMO

Este trabalho centrou-se no Extrato Pirolenhoso (EPL) produzido pela empresa onde decorreu o estágio, durante o processo de carbonização da madeira de eucalipto para obtenção de carvão vegetal. Pretendeu-se estudar o EPL de modo a conhecer a sua composição química e estabelecer um método de isolamento da fração orgânica rica em compostos com valor comercial e aplicação em diversas indústrias. Foram realizadas extrações líquido-líquido e pretendeu-se definir a metodologia que permitisse obter a maior quantidade de extrato orgânico possível, com o objetivo deste poder vir a ser comercializado diretamente ou após fracionamento. Outro dos objetivos foi também a análise do efluente aquoso da extração a que se submeteu o EPL e a tentativa de diminuição da sua carga poluente.

Pelo trabalho experimental desenvolvido concluiu-se que a composição do EPL é similar às definidas na literatura e que a melhor taxa de extração deste foi obtida com a utilização do acetato de etilo, procedendo-se a uma extração múltipla, com solvente a uma temperatura entre 5 e 10°C. Verificou-se que não deveria haver alteração do pH inicial do EPL, sob pena de não ser possível efetivar o processo extrativo. Determinou-se a melhor relação mássica solvente/EPL que se verificou ser de 100 g de solvente para 80 g de EPL. Com estas análises foi possível definir as condições mais favoráveis à realização da extração líquido-líquido do EPL.

No decorrer do trabalho verificou-se através da determinação do CQO que ainda existe uma elevada quantidade de matéria orgânica na fase aquosa (FA) resultante da extração líquido-líquido do EPL, sendo estes valores dependentes do elevado teor inicial de matéria orgânica do EPL. Foi definida uma metodologia que diminuísse esta carga orgânica da FA que consistiu em realizar uma destilação e uma etapa de oxidação com peróxido de hidrogénio, tendo sido testados dois tratamentos diferentes, invertendo-se num deles a ordem das operações de oxidação e destilação. Verificou-se ser mais vantajoso realizar primeiro a oxidação da matéria orgânica, mas a redução da carga orgânica conseguida não se considerou suficiente para combater eficazmente a carga poluente deste “efluente” aquoso, que necessitará sempre de tratamento posterior antes de ser descartado para o ambiente.

Palavras-chave: Carvão vegetal, Compostos extratáveis, Eucalipto, Extrato pirolenhoso, Extração líquido-líquido.

Abstract

This work focused on the wood vinegar (EPL) produced by the company where the internship took place, during the process of carbonization of eucalyptus wood to obtain charcoal. It was intended to study the EPL in order to know its chemical composition and to establish a method of isolation of the organic fraction rich in compounds with commercial value and application in various industries. Liquid-liquid extractions were performed and it was intended to define the methodology that would allow obtaining the largest amount of organic extract possible, with the objective of being able to be marketed directly or after fractionation. Another objective was also the analysis of the aqueous effluent from the extraction to which the EPL was submitted and the attempt to reduce its pollutant load.

From the experimental work it was concluded that the composition of the EPL is similar to those defined in the literature and that the best extraction rate of this was obtained with the use of ethyl acetate, proceeding to a multiple extraction, with solvent at a temperature between 5 and 10 ° C. It was found that there should be no change in the initial pH of the EPL, otherwise the extractive process could not be carried out. The best solvent / EPL mass ratio which was found to be from 100 g solvent to 80 g EPL was determined. With these analyzes it was possible to define the most favorable conditions for the PLC liquid-liquid extraction.

In the course of the work it was verified by the determination of the COD that there is still a high amount of organic matter in the aqueous phase (FA) resulting from the liquid-liquid extraction of the EPL, these values being dependent on the high initial organic matter content of the EPL. A methodology was devised to decrease this organic load of FA which consisted of performing a distillation and a hydrogen peroxide oxidation step, and two different treatments were tested, reversing in one order the oxidation and distillation operations. It has been found to be more advantageous to oxidize the organic matter first, but the reduction of the organic charge achieved has not been considered sufficient to effectively combat the polluting charge of this aqueous “effluent”, which will always require further treatment before being discharged into the environment. .

Keywords: Charcoal, Extractable Compounds, Eucalyptus, wood vinegar, Liquid-Liquid Extraction.

AGRADECIMENTOS

Não poderia concluir este relatório de estágio sem agradecer a todos aqueles que me ajudaram no decorrer deste trabalho.

Em primeiro lugar ao Instituto Politécnico de Tomar por possibilitar a realização deste estágio e por disponibilizar o material necessário e os laboratórios utilizados na realização de trabalhos práticos.

Em especial, agradecimento à minha orientadora Professora Doutora Cecília Baptista pela sua disponibilidade, pelo seu valioso apoio e sugestões dadas, incansável quer no processo de obtenção do estágio, quer no decorrer do mesmo.

Agradeço à empresa Mercancia, Lda por me proporcionar a realização deste estágio, por me acolherem tão bem e por facultarem as instalações e equipamentos necessários ao trabalho. Uma palavra especial de apreço ao Daniel Botas, Rita Almeida, Sérgio Silva, Ana Lourenço, Hugo Rodrigues, Rita Alves, Pedro Ferreirinha, pelo acolhimento, ajuda infindável, aprendizagem e companheirismo.

Um sincero agradecimento à Eng.^a Isabel Silva e ao Eng.^o Alcino Serras, por toda a ajuda disponibilizada na vertente experimental nos laboratórios do IPT.

Por último agradeço aos meus pais, este percurso académico não seria possível sem eles., família, amigos e namorado, que contribuíram para a minha formação durante este ciclo de estudos que agora termino.

Índice

Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas	xv
Lista de Abreviatura e Siglas	xvii
1 Introdução.....	1
1.1 A Empresa.....	1
1.2 Enquadramento do Trabalho e Objetivos	4
2 O processo produtivo do carvão vegetal	7
2.1 Introdução histórica – Evolução da carbonização	7
2.2 O processo de Pirólise/ Carbonização	10
2.3 Eficiência da carbonização	17
2.4 Matérias – Primas e produtos da carbonização.....	18
2.4.1 <i>Eucalypto globulus</i>	18
2.4.2 Carvão vegetal	20
2.4.3 Piche.....	22
2.4.4 Produtos condensáveis	22
2.4.5 Produtos gasosos	22
2.4.6 Alcatrão Vegetal ou Creosoto.....	23
2.5 Utilização	26
3 Extrato Pirolenhoso (EPL) ou vinagre de madeira (WV)	27
3.1 História.....	27

3.2	Definição	27
3.3	Composição química do EPL/WV	30
3.4	Utilização.....	33
4	Metodologia	35
4.1	Operações de separação.....	35
4.1.1	Extração Líquido - Líquido	35
4.1.2	Destilação simples	38
4.2	Métodos de análise	39
4.2.1	Quantificação da composição química do EPL.....	39
4.2.2	Quantificação de fenóis	40
4.2.3	Determinação do CQO	42
4.2.4	Determinação dos Sólidos Totais, Fixos e Voláteis	45
5	Resultados e discussão	49
5.1	Análise do EPL.....	49
5.2	Líquido – líquido	49
5.2.1	Efeito do solvente	49
5.2.2	Efeito da massa de solvente usada.....	51
5.2.3	Efeito do número de extrações	52
5.2.4	Efeito da temperatura.....	54
5.2.5	Efeito do pH.....	56
5.3	Carga Orgânica do Efluente	56

5.3.1	Determinação do CQO do EPL e FA.....	56
5.3.2	Determinação dos sólidos totais fixos e voláteis	60
6	Conclusão.....	63
7	Bibliografia.....	65

Índice de Figuras

Figura 1 - Localização das biorrefinarias Europeias, segundo Nova Institute for Ecology and Innovation.....	3
Figura 2 - Esquema do processo separativo à escala laboratorial. FA-Fase aquosa; FO-Fase Orgânica; FOPRS-Fase Orgânica pós-Recuperação de Solvente; FOaPs-água da Fase Orgânica pós- Secagem	5
Figura 3 - Representação dos formos de carvão primitivos: A- poço na terra; B- monte acima do solo. 1- entrada de ar; 2- conduta central; 3- madeira de tamanho grande; 4- madeira de tamanho médio; 5- Cobertura de pó; 6- conversão de lixo; 7- madeira pequena seca; 8- entrada de ar.....	8
Figura 4 - Formos de produção de carvão. A- produção artesanal; B- Forno de metal atualizado.....	10
Figura 5 - Produtos da conversão termoquímica da biomassa.....	11
Figura 6 - Eficiência da carbonização da madeira – RG dos componentes (kg/kg)..	14
Figura 7 - Composição da estrutura da madeira	15
Figura 8 - Esquema do processo da carbonização vegetal e os seus produtos.....	16
Figura 9 - Estrutura física do carvão.....	22
Figura 10 - Esquema do balanço de massa do fracionamento primário do alcatrão..	25
Figura 11 - Imagem ilustrativa do EPL.....	28
Figura 12 - Esquema do processo de obtenção do EPL.....	29
Figura 13 - Compostos orgânicos provenientes do EPL e suas respetivas concentrações	31
Figura 14 - Operação de extração líquido-líquido do EPL: A - primeira extração; B - segunda extração; C - terceira extração	37

Figura 15 - Operação de destilação simples para a recuperação do solvente de acetato de etilo e obtenção do extrato.....	39
Figura 16 - Esquema laboratorial do pré- tratamento com H ₂ O ₂ da amostra de FA.	43
Figura 17 - Esquema laboratorial do pré- tratamento com H ₂ O ₂ da amostra de FA.	44
Figura 18 - Imagem ilustrativa dos fenóis extraídos do EPL	49
Figura 19 - Fotografia da extração líquido-líquido com diferentes solventes. A- Extração líquido-líquido com EPL+ acetato de etilo; B- Extração líquido-líquido com EPL+ Ciclohexano.....	50
Figura 20 - Fotografia das dez lavagens efetuadas ao EPL com acetato de etilo.....	53
Figura 21 - Gráfico representativo da % de extrato em relação ao número de lavagens	54
Figura 22 - Gráfico representativo da % extrato obtido à temperatura ambiente e da temperatura a frio.	55
Figura 23 - Imagem das extrações a diferente pH do EPL: A - pH=3; B - pH =4 e C - pH=5.....	56
Figura 24 - Imagem ilustrativa do final titulação da amostra de CQO.....	58
Figura 25 - Imagem ilustrativa das amostras secas na estufa, a T=103-105°C.	60
Figura 26 - Imagens ilustrativas das amostras secas na mufla, a T=700°C.....	61
Figura 27 - Gráfico representativo da % da média dos sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis.....	62

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Características dos vários processos de pirólise.....	13
Tabela 2 - Algumas características importantes do género Eucalipto	20
Tabela 3 - Composição química média dos produtos gasosos da destilação seca da madeira	23
Tabela 4 - Rendimentos médios obtidos do alcatrão bruto	24
Tabela 5 - Componentes químicos encontrados no alcatrão vegetal em função do processo de carbonização	26
Tabela 6 - Propriedades físicas do EPL	29
Tabela 7 - Famílias e compostos determinados no extrato pirolenhoso	31
Tabela 8 - Apresentação dos métodos e os compostos analisados pelas empresas Aquimisa e LNEG	40
Tabela 9 - Tabela demonstrativa do solvente mais eficaz em relação à % de extrato.	50
Tabela 10 - Avaliação da taxa de extração em função da massa de solvente.....	51
Tabela 11 - Resultados das extrações múltiplas com acetato de etilo	53
Tabela 12 - % de extrato contabilizado à temperatura ambiente (18°C)	55
Tabela 13 - Resultados em duplicado da concentração do CQO no EPL, FA e respectivas diluições.....	57
Tabela 14 - Resultados das amostras destiladas e tratadas com H ₂ O ₂	59
Tabela 15 - Resultados em duplicado dos sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis	61

Lista de Abreviatura e Siglas

EPL	Extrato Pirolenhoso
ELL	Extração líquido – líquido
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
ID	Investigação de Desenvolvimento
WV	Wood vinager ou Vinagre de madeira
FO	Fase orgânica
FA	Fase aquosa
FOPRS	Faso Orgânica pós Recuperação de solvente
CQO	Carência Química de Oxigénio
STS	Sólidos Totais Secos
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
FAOx	Fase Aquosa Oxidada
DestBox	Destilado Oxidado

1 Introdução

1.1 A Empresa

A Mercancia - Representação de Produtos Alimentares Lda foi fundada em 2005 em Lisboa e encontra-se atualmente sediada em Leiria.

O foco inicial e atual da sua atividade é a exportação de bens e serviços, sobretudo produtos alimentares e produtos de higiene e limpeza. Nesta atividade a experiência empresarial dos sócios, a sua visão empreendedora e o seu know-how garantiram a existência de uma carteira de clientes e um volume de negócios maioritariamente internacional. No entanto, atualmente a empresa pretende diversificar as suas atividades e aposta na produção de carvão vegetal ancorada numa inovadora tecnologia, que permitirá utilizar a matéria-prima na sua totalidade, assim como aproveitar todos os resíduos que advêm do processo, bem como usufruir da energia gerada. Desta solução resulta o objeto diferenciador e fulcral da nova aposta da empresa: metodologia ecológica e zero desperdícios, cumprindo as premissas do conceito atual de biorrefinaria no aproveitamento integral da biomassa com produção de novos químicos, novos materiais, combustíveis e energia.

Os primeiros negócios levados a cabo pela Mercancia foram a compra de carvão vegetal na Argentina e a sua exportação para uma empresa em New Jersey (EB EXPRESS). No entanto, mais tarde, estas opções de negócio foram abandonadas, tendo permanecido o produto carvão vegetal na vida empresarial da empresa. Através do acompanhamento da compra e venda do carvão foi consolidado um relevante conhecimento ao nível de fabricantes, distribuidores, produtos e tecnologias deste setor industrial.

Ao longo dos últimos anos o empresário Sérgio Silva realizou várias viagens para visitar fábricas e proprietários de tecnologia aplicada à carbonização, adquirindo conhecimento de diferentes tecnologias deste domínio industrial. Deste modo surgiu a apetência para desenvolver um reator tecnologicamente superior, que conjugasse as mais-valias dos sistemas tecnológicos existentes para o fabrico de carvão vegetal. Em 2016 contratou um Engenheiro mecânico para iniciar um projeto piloto de reator de carbonização para produção de carvão vegetal, utilizando uma tecnologia própria. Este reator permitirá

criar uma oportunidade de mercado numa escala mais relevante. Trata-se, pois, do desenvolvimento de uma estratégia de Inovação do Processo Produtivo de Carbonização com implementação de uma nova unidade industrial para a produção carvão vegetal em larga escala com reaproveitamento integral da matéria-prima e consequentemente de todos os subprodutos processuais.

O método usado pela Mercancia é a pirólise lenta, também conhecida na indústria como carbonização. Consiste numa reação de decomposição química da biomassa vegetal que ocorre pela ação de altas temperaturas (entre 400 e 450°C) num ambiente com pouco ou nenhum oxigénio. Deste processo irão resultar vários biocombustíveis que a empresa comercializará com marcas próprias dentro de uma marca global que irá criar para o negócio associado a este processo industrial. Todos os produtos farão parte da gama Bio Green Woods, mas serão distintos em função da sua constituição química. Assim da decomposição da madeira resulta um produto sólido, constituído por carvão vegetal ecológico e briquetes que serão comercializados com a marca Bio Green Barbecue. Para além do produto sólido obtém-se da madeira uma mistura de gases, alguns deles condensáveis, que constituem o bio óleo (também designado por vinagre de madeira) e o fumo, a comercializar sob a marca Bio Green Extract. É de salientar que em todo este processo ocorre uma baixa libertação de dióxido de carbono para a atmosfera e que os alcatrões e os gases libertados, nomeadamente metano e hidrogénio, serão utilizados como combustível no reator pirólítico.

A Mercancia poderá vir a ser uma das empresas de biorrefinaria pioneiras em Portugal no total aproveitamento de materiais e energia, uma vez que na lista de empresas europeias deste tipo (Bio-based Industries Consortium) constam 224 empresas (Figura 1) e em Portugal apenas uma, a Companhia de Celulose do Caima, SA (Nova-Institute, 2017). A empresa pretende aproveitar na íntegra todos os gases resultantes no processo de carbonização, nomeadamente os gases condensáveis para a produção de alcatrão vegetal e extrato pirolenhoso e dos gases não condensáveis como energia, para garantir zero desperdícios.

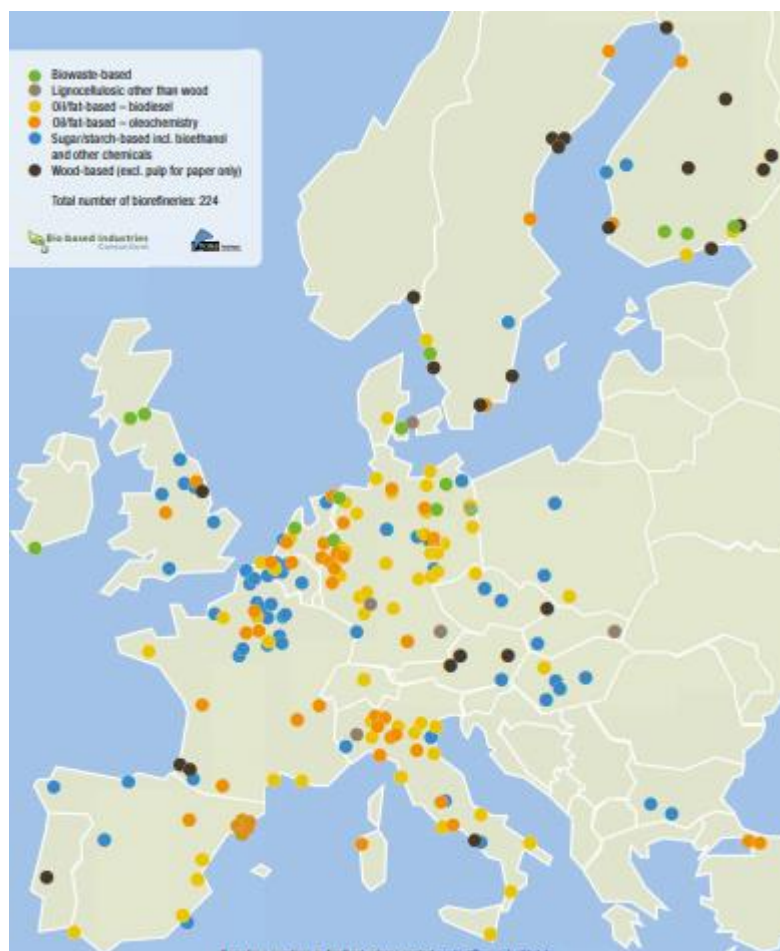


Figura 1 - Localização das biorrefinarias Europeias, segundo Nova Institute for Ecology and Innovation. FONTE: (Nova-Institute, 2017).

A empresa tem desenvolvido um sistema de produção próprio denominado de Sistema de Produção UPC DMAD – Unidade de Produção de Carvão através da Destilação da Madeira (“Bio green woods,” 2017). Esta técnica inovadora utilizando um reator de maior eficiência energética garante produtos mais homogêneos e de maior qualidade, de modo ambientalmente limpo. Estima-se que a nova unidade industrial tenha uma capacidade máxima de processamento de 30000 toneladas de madeira por ano (base húmida) e uma produção de 6000 toneladas por ano de carvão vegetal. Utilizará maioritariamente excedentes florestais cumprindo uma missão de produção sustentável contribuindo para evitar o desmatamento excessivo de florestas para a utilização da madeira (“Bio green woods,” 2017).

1.2 Enquadramento do Trabalho e Objetivos

O presente trabalho foi realizado sob orientação na empresa da dr^a. Ana Rita Almeida e, no IPT, da Dr^a. Cecília Baptista, na modalidade de estágio, e faz parte integrante do ciclo de estudos conducentes ao grau de Mestre em Tecnologia Química, atribuído pela Escola Superior de Tecnologia de Tomar, do Instituto Politécnico de Tomar.

O estágio decorreu entre fevereiro e julho de 2019, na empresa Mercancia-Representação de Produtos Alimentares Lda em Santarém, no laboratório de Investigação e Desenvolvimento (lab I&D).

O trabalho desenvolvido foi proposto pela empresa e focou-se no estudo do extrato pirolenhoso (EPL) do eucalipto também conhecido com as designações de vinagre de madeira ou Wood Vinager (WV), foi maioritariamente realizado no lab I&D, em colaboração com outras empresas, recorrendo a algumas análises externas realizadas em empresas colaboradoras como a Aquimisa e o Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG). Alguns ensaios foram realizados nos laboratórios de química do Instituto Politécnico de Tomar (lab IPT).

Este trabalho teve como objetivos gerais a compreensão do processo industrial da carbonização e a formação dos respetivos subprodutos, nomeadamente o EPL, a sua caracterização química (percentagens de água e dos diferentes compostos orgânicos presentes) e a investigação e desenvolvimento de métodos de separação dos constituintes do EPL do eucalipto.

Os objetivos específicos foram a realização de extrações líquido/líquido no efluente líquido do processo de carbonização de modo a remover o maior teor possível de componentes orgânicos do EPL, para valorização dos mesmos e obtenção de um efluente de baixa carga orgânica considerado limpo e sem qualquer perigo de contaminação das águas residuais. Foram realizados testes extrações em diferentes condições (solventes, nº extrações, pH, temperatura) para definir as melhores condições para separar os compostos orgânicos do EPL. Outro objetivo foi a realização de destilações simples e fracionadas das frações extraídas, realização da Carência química de oxigénio (CQO) e dos sólidos totais, fixos e voláteis da fase aquosa da extração do EPL, considerada como efluente deste

processo separativo. O plano de atividades desenvolvidas baseou-se no esquema da figura 2.

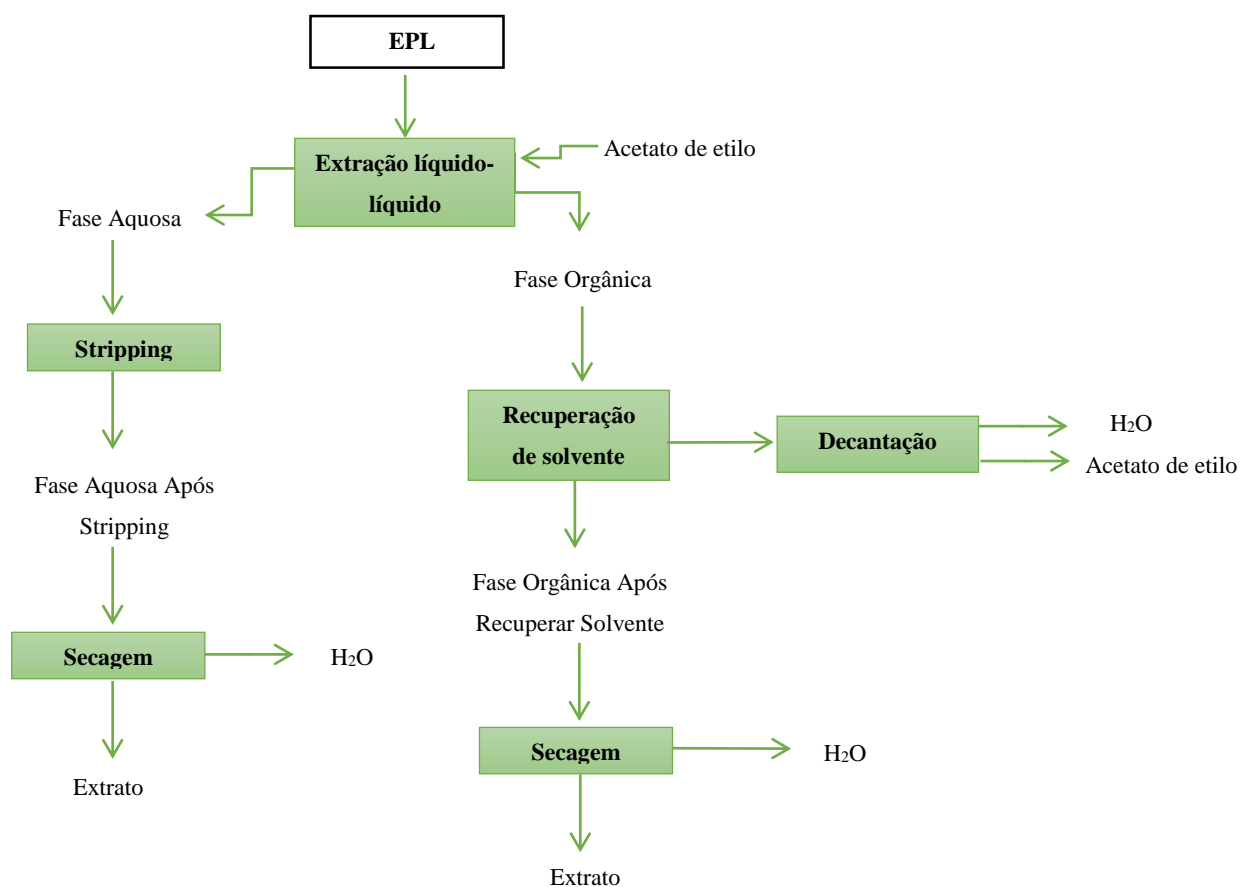


Figura 2 - Esquema do processo separativo à escala laboratorial. FA-Fase aquosa; FO-Fase Orgânica; FOPRS-Fase Orgânica pós-Recuperação de Solvente; FOaPs-água da Fase Orgânica pós- Secagem. (elaboração própria).

2 O processo produtivo do carvão vegetal

2.1 Introdução histórica – Evolução da carbonização

Na era primitiva o Homem utilizava pedaços de madeira em chamas tanto para iluminar as cavernas como para se aquecer. Ao repetir esta ação facilmente percebeu que ao utilizar a madeira queimada, com aspeto preto e friável, esta não produzia chama e libertava pouco fumo, produzindo calor de forma mais controlada do que aquele produzido pela queima direta da madeira. Esta perceção marcou a descoberta do carvão vegetal e do seu uso como combustível (Santos & Hatakeyama, 2012).

À medida que a evolução da humanidade acontecia, a utilização do carvão vegetal tornou-se mais intensa, embora tivesse sido substituído em alguns casos por combustíveis fósseis. Contudo em muitos lares de países subdesenvolvidos, tem-se mostrado como um combustível imprescindível, seja por motivos económicos ou financeiros (Santos & Hatakeyama, 2012).

A fabricação de carvão vegetal é, pois, uma prática conhecida de longa data na história da humanidade havendo referências da sua fabricação desde há vários séculos. Mas o grande desenvolvimento foi dado pela indústria do carvão vegetal que ocorreu durante o período da 2ª Guerra Mundial. Nesse período, diversos cientistas e técnicos europeus dedicaram uma parte das suas atividades ao estudo da obtenção do carvão vegetal, em que os seus objetivos eram múltiplos: fornecimento de matéria-prima para a indústria, produção de carvão para gasogénios, síntese de combustíveis, etc. Após 1945 esses estudos foram relativamente abandonados devido ao desenvolvimento da indústria petrolífera (Brito & Barrichelo, 1981).

Até ao início do séc. XX o carvão era produzido por métodos tradicionais (Stassen, 2002). Os primeiros fornos de carvão vegetal eram buracos ou poços escavados na terra onde a madeira era enterrada e o processo de produção de carvão vegetal consistia numa combustão lenta no solo (Figura 3A). Alternativamente existiam os fornos de monte que não são mais do que uma versão do forno de poço acima do solo, em que pilhas de madeira são cobertas por terra e ervas e a combustão é feita através de uma abertura na cobertura (Figura 3B). Esta técnica permite um melhor controlo sobre o processo de combustão e carbonização

relativamente ao método do poço (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1983).

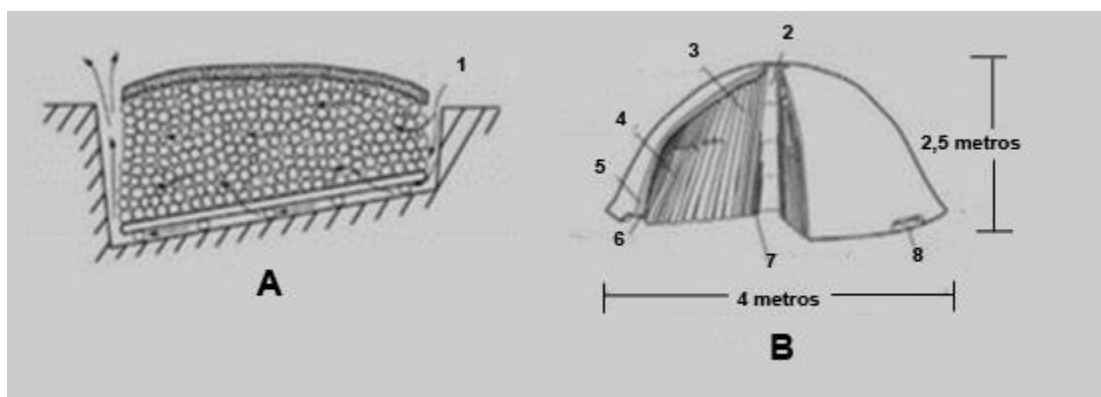


Figura 3 - Representação dos forms de carvão primitivos: A- poço na terra; B- monte acima do solo. 1- entrada de ar; 2- conduta central; 3- madeira de tamanho grande; 4- madeira de tamanho médio; 5- Cobertura de pó; 6- conversão de lixo; 7- madeira pequena seca; 8- entrada de ar. FONTE: (FAO, 1983).

Muitos países em desenvolvimento no continente asiático ainda fazem uso dos fornos de monte de terra, que são considerados primitivos, para produzir 60% do volume total de carvão vegetal no mundo e, o poço de terra, para produção dos outros 17% e utilizam estes métodos, pelo facto de apresentarem baixo custo (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2017). Contudo, estes métodos apresentam rendimentos muito reduzidos de produção (8 a 12 kg de madeira produzem 1kg de carvão), baixa qualidade do carvão e emitem uma grande quantidade de poluentes para a atmosfera (Stassen, 2002).

Nos últimos 30 anos do século passado, melhoraram-se os fornos de terra equipando-os com chaminés ou construindo-os com materiais mais sólidos (metal, tijolos ou betão) que permitiam obter resultados de combustão mais homogêneos e menos intensidade de trabalho de supervisão. O rendimento de carbonização foi muito melhorado sendo que se registaram rendimentos comuns de 1kg de carvão a partir de 6 a 8kg de madeira. Estes fornos eram contudo mais dispendiosos que os fornos de terra (Stassen, 2002).

Também no século XX a procura de carvão vegetal a nível industrial despertou a necessidade de adotar novas tecnologias (de maior dimensão) com o principal objetivo de melhorar a produtividade e a qualidade do produto. Foram concebidos vários fornos de tijolos e metal operados em modo *batch* ou outros fornos operados em modo contínuo, que

permitiram aumentar ainda mais a eficiência do processo, alcançando-se 1kg de carvão a partir de 5 a 7kg de madeira, e com uma maior qualidade. Algumas indústrias deste tipo mantiveram-se em operação na Europa e na América (Norte e Sul). Contudo, mantinha-se um grave problema, a poluição atmosférica, uma vez que estas carvoarias emitiam elevadas quantidades de fumo, fuligem e alcatrão (Stassen, 2002).

Atualmente, a tendência das indústrias é produzir carvão vegetal com o objetivo de melhorar o desempenho ambiental dos equipamentos, mantendo e/ou melhorando o rendimento de carvão vegetal e a qualidade do mesmo. Usam-se reatores de aço contendo madeira pré-seca que se colocam em fornos revestidos a tijolo e aquecidos a 900°C. Os gases e alcatrões produzidos pelo aquecimento da madeira são transferidos para uma outra câmara de combustão separada que funciona a temperaturas também muito elevadas. Os gases de combustão desta nova câmara são usados para aquecer o forno de carbonização e o calor remanescente deste forno é usado para a secagem prévia da madeira. Desta forma é possível obter 1kg de carvão a partir de 3 a 4kg de madeira e produzir um efluente gasoso compatível com os limites legais de emissão de monóxido de carbono, óxidos de nitrogénio e alcatrão (Stassen, 2002).

Estas fábricas necessitam de um investimento elevado mas geralmente os rendimentos obtidos compensam os investimentos efetuados sem acarretar gastos adicionais para melhoramento das emissões gasosas. Assim, esta tecnologia passou a ser usada no início do séc. XXI em países de intensa consciência ambiental como por exemplo França, Holanda, Estónia, e também noutros continentes e em alguns países em desenvolvimento (China, Gana e África do Sul) (Stassen, 2002).

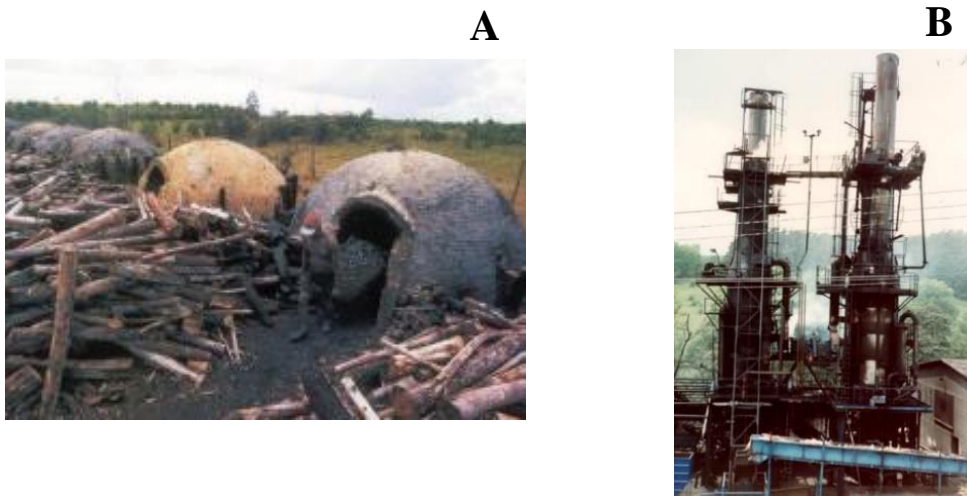


Figura 4 - Formos de produção de carvão. A- produção artesanal; B- Forno de metal atualizado.
FONTE: (Napolí, 2009).

2.2 O processo de Pirólise/ Carbonização

A biomassa vegetal pode ser convertida em formas de energia mais valorizadas através de processos biológicos e de processos térmicos, com resultados bastante diferentes em termos de seletividade e de variedade de produtos finais obtidos. Os processos térmicos são menos seletivos, mais rápidos e produzem um número mais elevado de produtos complexos que englobam a combustão, a pirólise e a gasificação. A pirólise origina bons rendimentos de produção de combustíveis sólidos e líquidos, tal como se pode observar na figura 5.

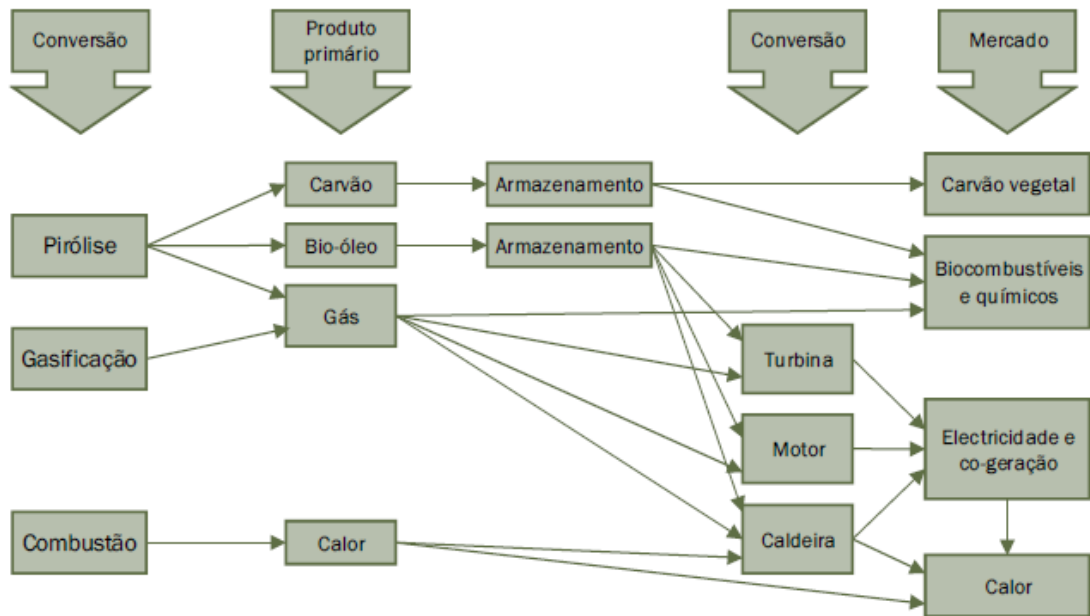
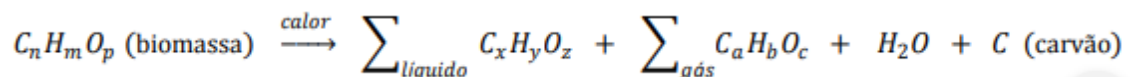


Figura 5 - Produtos da conversão termoquímica da biomassa. FONTE: (Bridgwater, 2012).

A carbonização é uma forma particular do processo termoquímico de pirólise (do grego: pyrós = fogo; lysis = soltar) (Paradela, 2007), do qual resulta a decomposição da biomassa, ou qualquer produto orgânico (à base de carbono) numa vasta série de produtos puros ou misturas (“Pyrolysis,” 2019), na ausência de oxigénio e agentes oxidantes, ou quando o oxigénio está presente numa quantidade significativamente menor do que a necessária para a executar uma combustão completa (Reis, 2014). Durante a pirólise, as moléculas complexas da biomassa são desagrupadas em moléculas relativamente menores e mais simples de líquidos, sólidos e gases. A pirólise da biomassa é tipicamente levada a cabo num intervalo de temperaturas relativamente baixas entre 300 a 650°C. A equação I mostra sucintamente a reação genérica da pirólise da biomassa (Basu, 2010b).

Equação I - Reação genérica de pirólise. FONTE: (Basu, 2010b)



Existem vários modos de realizar a pirólise, que podem assentar fundamentalmente em dois tipos principais, a pirólise lenta, que se pode designar por carbonização e a pirólise rápida. Esta diferenciação faz-se com base na taxa de aquecimento, a qual pode ser definida pela relação entre a temperatura pirolítica e o tempo necessário para que a biomassa atinja

essa mesma temperatura, expressando-se em °C/s. Na pirólise lenta o tempo de residência dos vapores na zona de pirólise é da ordem dos minutos ou horas, sendo este processo de carbonização usado para a produção de carvão sólido. O processo usado para a produção de líquido pirolítico e gás é a pirólise rápida, cujo tempo de residência é da ordem dos segundos ou milissegundos, (Reis, 2014). Assim, temperaturas de processo mais baixas e tempos de residência mais longos favorecem a produção de carvão vegetal, ao passo que temperaturas altas e tempos de residência mais longos aumentam a conversão de biomassa em gás, e temperaturas moderadas e tempo de residência de vapor curto são ótimos para a produção de líquidos.

Há sempre três produtos produzidos, mas as proporções podem ser variadas devido ao ajuste dos parâmetros do processo: fase sólida que é o biocarvão, fase gasosa, o biogás e finalmente a fase líquida, designada de fração pirolenhosa, bio-óleo, ácido pirolenhoso, EPL (Bridgwater, 2012). A percentagem de cada fração: sólida, gasosa ou líquida, varia em função da temperatura, do tipo de processo, do equipamento utilizado e do tipo de biomassa usada (Florestal, 2014).

Na tabela 1 apresentam-se os vários tipos de pirólise existentes e as respectivas características, nomeadamente o tempo de residência, a taxa de aquecimento, a temperatura máxima do processo e os seus produtos.

Tabela 1 - Características dos vários processos de pirólise. FONTE: (Basu, 2010a).

Processo de pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura final (°C)	Produtos
Carbonização	Dias	Muito baixa	400	Carvão vegetal
Convencional	5-30 min	Baixa	600	Carvão, bio-óleo, gás
Rápido	<2 s	Muito baixa	500	Bio-óleo
Flash	<1 s	Alta	<650	Bio-óleo, químicos, gás
Ultra-rápido	<0,5 s	Muito alta	1000	Químicos, gás
Vácuo	2-30 s	Média	400	Bio-óleo
Hidropirólise	< 10 s	Alta	<500	Bio-óleo
Pirólise do metano	<10 s	Alta	>700	Químicos

A temperatura é o fator mais importante para a distribuição do produto da pirólise (Souza, 2012).

A pirólise torna-se assim um processo cada vez mais importante para a indústria atual, pois permite trazer muito mais valor aos materiais e resíduos (“Pyrolysis”, 2019). A decomposição ocorre graças à limitada estabilidade térmica das ligações químicas dos materiais, o que permite que elas sejam desintegradas usando o calor.

A madeira quando submetida a uma fonte de calor (energia térmica) passa pelo processo de secagem e carbonização dos principais componentes que a compõem: hemicelulose, celulose e lenhina. Devido às suas diferentes constituições químicas e estruturais, esses componentes apresentam diferentes rendimentos gravimétricos (RG - que se define como kg de carvão/kg de madeira, na base de madeira seca) em função das temperaturas a que são submetidos, como ilustra o gráfico da figura 6. À medida que a madeira se decompõe e

produz o fumo da carbonização (gases e vapores), o carvão vai-se formando pela concentração do carbono (CGEE, 2015).

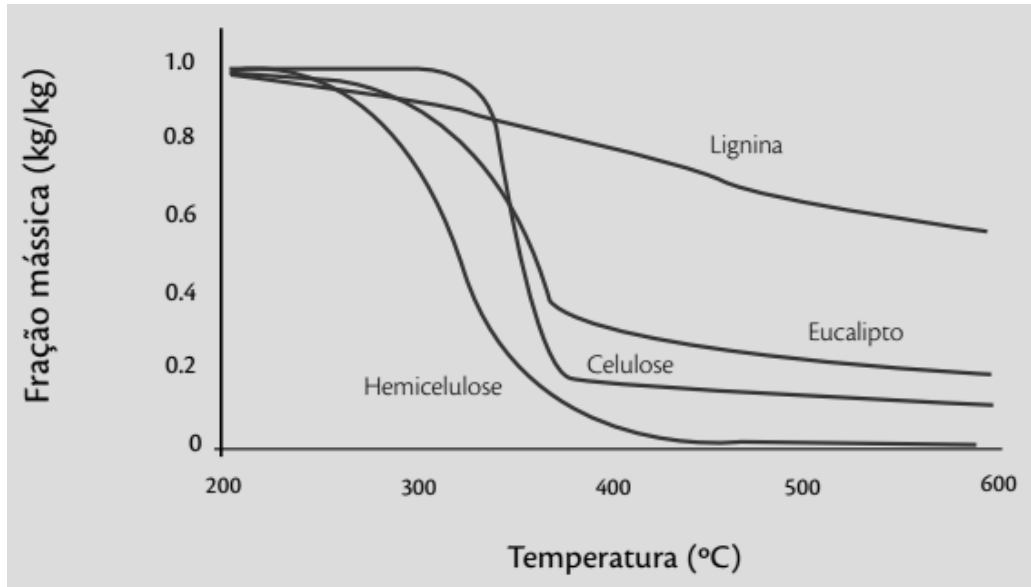


Figura 6 - Eficiência da carbonização da madeira – RG dos componentes (kg/kg). FONTE: (CGEE, 2015).

Nesse caso, observa-se uma perda seletiva de hidrogénio e oxigénio, com a consequente concentração de carbono. Para que isso aconteça, é necessária a ocorrência de vários processos, tanto físicos como químicos. Compreendendo o comportamento desses componentes, será possível entender como se realiza a carbonização (Benites & Pimenta, 2014).

Os principais constituintes químicos da madeira são a celulose, as hemiceluloses e a lenhina, como mostra a figura 7.

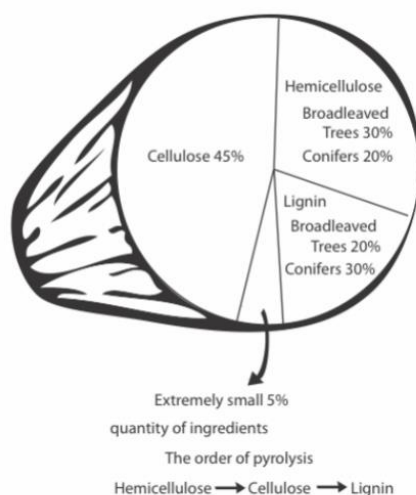


Figura 7 - Composição da estrutura da madeira. FONTE: (Paradela, 2007).

Durante o processo da carbonização da madeira, as hemiceluloses são o primeiro produto a sofrer decomposição, o que ocorre entre 200°C-260°C, seguindo-se a celulose que se decompõe a cerca de 240°C-350°C. Mais tarde dá-se a pirólise da lenhina, que é o último componente a degradar-se entre 280°C-500°C, tornando-se a degradação mais intensa a 400°C. Devido à sua complexidade estrutural, a lenhina forma um enorme leque de produtos (pequenas quantidades de fenóis monoméricos, mas sobretudo fragmentos oligoméricos) que constituem a fração mais pesada do EPL (Paradela, 2007).

Inicialmente, o vapor de água é emitido, pela saída da maior parte da humidade na madeira, em seguida o fumo é produzido, resultado da pirólise da hemicelulose. Mais tarde, quando a pirólise da celulose começa, o fumo é emitido. Finalmente, quando começa a pirólise da lenhina, o fumo que sai do forno fica com uma cor púrpura.

Em termos de rendimento, a carbonização vegetal bem acompanhada pode gerar até 40 kg de carvão vegetal a partir de 100 kg de madeira seca, ou seja, pode originar um rendimento de 40%. Também podem ser recuperados ou utilizados como fonte de energia no processo 16 kg de gases não condensáveis (metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) e hidrogénio (H₂)) (Benites & Pimenta, 2014). A figura 8 ilustra em termos mássicos o que acontece na carbonização, onde apenas um terço da madeira é aproveitada na forma de carvão vegetal.

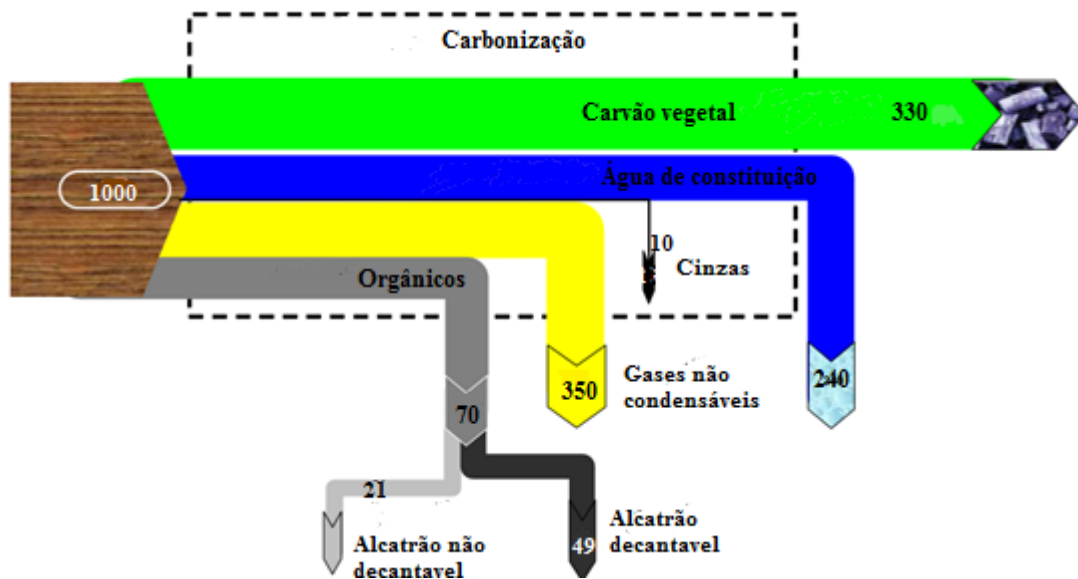


Figura 8 - Esquema do processo da carbonização vegetal e os seus produtos. FONTE: (Sampaio, 2008).

O processo de carbonização pode ser dividido em 4 fases, dependendo da temperatura obtida no processo. Segundo Rezende (2006) o processo de carbonização do *Eucalyptus* ocorre em quatro fases:

- Fase I - Secagem: ocorre até 110 °C, apenas quando a humidade é libertada;
- Fase II - Queima: ocorre entre 110 e 250 °C, sendo que, à temperatura de 180 °C, tem início a libertação de água de constituição pela decomposição da celulose e hemicelulose. Pouco peso é perdido até 250 °C. Forma-se a madeira queimada;
- Fase III - Carbonização: ocorre entre 250 e 350 °C e, com a intensificação da decomposição da celulose e hemicelulose, ocorre expressiva perda de peso, formando-se gás, óleo e água. Ao atingir a temperatura de 350 °C, o carvão possui 75% de carbono fixo e considera-se que a carbonização está praticamente finalizada;
- Fase IV - Fixação: acima dos 350 °C, ocorre redução gradual na libertação de elementos voláteis, principalmente gases (Rezende, 2006).

2.3 Eficiência da carbonização

O processo de fabricação de carvão, mais conhecido como carbonização, é o passo mais importante de todos, este tem o poder de influenciar processo, desde a árvore em crescimento até a distribuição final do produto até o usuário (Food and Agriculture Organization of the United Nations, n.d.).

Os três principais fatores que influenciam o rendimento de conversão são:

- a) O teor de humidade da madeira no momento da carbonização.
- b) O tipo de equipamento de carbonização utilizado.
- c) O cuidado com o qual o processo é realizado.

A humidade inicial da madeira na carbonização é um fator muito importante porque pode chegar a reduzir o rendimento gravimétrico em carvão. Esta é a razão pela qual tem sido dada prioridade ao uso do conteúdo energético dos fumos para a secagem da madeira ao contrário da sua recuperação para captação de alcatrão e outros elementos. Portanto, é necessário o desenvolvimento de processos de secagem das madeiras de forma mais simples e eficazes e com energia solar “gratuita”, para se poder utilizar melhor toda a biomassa produzida de forma a ser mais rentável economicamente para a indústria (Sampaio, 2008).

A eficiência da carbonização e a qualidade do carvão dependente de fatores como:

- (a) O tipo de forno e suas especificações - cilindro aberto, de barro ou de aço,
- (b) O teor de humidade da madeira.
- (c) A densidade e o diâmetro da madeira;
- (d) Espécies da madeira e empilhamento desta;
- (e) Habilidade do produtor em minimizar a combustão desnecessária de madeira que de outra forma teria sido carbonizado;
- (f) Condições climáticas.
- (g) A eficiência do forno

A eficiência do forno é um dos fatores mais importantes na sustentabilidade do carvão vegetal, na produção e do seu impacto nas mudanças climáticas. A eficiência varia entre os

tipos de forno e madeira, mas quanto mais seca a biomassa, menos energia é necessária para fazer no carvão vegetal (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2017).

2.4 Matérias – Primas e produtos da carbonização

2.4.1 *Eucalipto globulus*

A matéria-prima abordada para a produção de carvão vegetal são as espécies vegetais do género *Eucalyptus*, popularmente conhecidas apenas como eucalipto, pois estas possuem uma alta densidade, alto poder calorífico e um menor ciclo de produção quando comparadas às espécies de outros géneros vegetais. Assim, o eucalipto é capaz de produzir um carvão vegetal de melhor qualidade e garantir um retorno mais rápido do capital investido pelo produto (Coelho, 2008). É uma árvore de grande porte, que pode chegar aos 40 ou 50 m de altura. O tronco é direito, muito grosso e com tendência a experimentar uma torsão espiral, está coberto por uma casca cinzenta ou pardo-cinzenta, que se desprende em tiras longitudinais, retorcidas, que se mantêm pendentes durante algum tempo na árvore (Serralves, n.d.) .

O *Eucalyptus globulus* foi encontrado na Tasmânia em 1799. Foi a primeira espécie de eucalipto que se espalhou pelo mundo, sendo atualmente a mais cultivada, em virtude do seu rápido crescimento e grande porte. Tem sido favorecida principalmente em Portugal, Espanha, Uruguai, Chile, Peru, Bolívia, Brasil, Estados Unidos, entre outros (Serralves, n.d.) Em Portugal as principais áreas de cultivo de *Eucalyptus globulus*, concentram-se principalmente ao longo de toda a faixa litoral, numa largura máxima de 65 Km em altitudes inferiores a 500 m. Contudo é na região centro do país que se verifica a existência de uma maior área de eucaliptal, o que resulta das melhores condições ecológicas para esta cultura, também é de salientar, que é nesta região que se encontra a quase totalidade dos povoamentos mistos de eucaliptal e pinhal, onde o eucaliptal tem vindo a ganhar terreno (Serralves, n.d.). O eucalipto ocupa 26% da área da floresta em Portugal.

Esta espécie de eucalipto foi introduzida como árvore ornamental, mas o seu rápido crescimento e adaptabilidade a uma vasta variedade de condições, transformou-o numa

espécie amplamente plantada para uso industrial principalmente para a produção pasta de papel, lenha e madeira (Cerasoli, Caldeira, Pereira, Caudullo, & Rigo, 2016)

O eucalipto foi introduzido em Portugal há mais de cem anos com o intuito de promover a drenagem dos solos pantanosos, visto tratar-se de uma espécie de elevada capacidade de absorção de água. Ele adapta-se praticamente a todos os tipos de solo, mesmo os mais pobres, contudo a sua produtividade é maior nos solos com abundância de água, não densos e com um teor de cálcio relativamente baixo. Em condições em que o solo e clima são favoráveis pode atingir no território do continente entre 45 e 60 m da altura e produzir mais de 30 m³ de lenho por hectare e por ano (Herlander, Chambel, Alves, & Francisco, n.d.).

A madeira, devido à diferenciada constituição do tecido lenhoso, é um material complexo, com elevado potencial estrutural, podendo afirmar-se como matéria-prima com boas características físicas e mecânicas, do ponto de vista da engenharia. Existem duas famílias para as espécies de árvores, dependendo da sua origem, as folhosas (nas quais se insere o eucalipto) e as resinosas ou coníferas. As folhosas são caracterizadas como tendo uma madeira mais dura e densa (Martins, 2015).

A madeira utilizada no processo de carbonização é muito importante, pois esta influencia diretamente a qualidade e composição do EPL. Deste modo deve-se evitar o uso de madeiras tratadas e com pesticidas. Uma boa madeira é aquela em que se sabe exatamente a espécie que se está a queimar, evitando misturas para garantir a qualidade do líquido pirolenhoso (Campos, 2007a).

O tamanho da madeira influencia muito a qualidade do carvão. A madeira em pedaços pequenos produz carvão mais duro e mais denso que a madeira em grandes pedaços por que tem menos tendência a estourar durante a carbonização e as gretas produzidas pela contração são menos numerosas. Além do mais, praticamente todos os métodos de mecanização exigem cortar pedaços a madeira em pequenos pedaços (Silva, Oliveira, & Silva, 2003)

O eucalipto caracteriza-se por uma elevada produtividade e rápido crescimento, constitui também a espécie com maior produção de lenha, com elevada capacidade de absorção total dos nutrientes e de água, apresenta grande capacidade de adaptação às

condições ecológicas de parte do território nacional, capacidade de resistir a períodos de ausência da água de precipitação e de redução acentuada das disponibilidades hídricas do solo, tem a cor clara do tronco (Herlander et al., n.d.).

A madeira é constituída por componentes macromoleculares, cerca de 96-98% e componentes de baixo peso molecular, cerca de 2-3%. Destes fazem parte as cinzas com 1% e os extratáveis com 2%, aproximadamente. Dos componentes macromoleculares fazem parte a lenhina e os polissacarídeos e nestes estão englobados a celulose, a hemicelulose e outros como a pectina. No caso concreto das folhosas onde se inclui o eucalipto estas apresentam uma razão celulose/lenhina superior do que as resinosas. As folhosas são constituídas por 20-25% de lenhina e por 42-45% de celulose (Novo, 2009).

Na tabela 2 mostram-se algumas características importantes do Eucalipto, no que diz respeito à produção de madeira.

Tabela 2 - Algumas características importantes do género Eucalipto. Fonte: (Nogueira & Lora, 2003).

Espécie	Produção/corte	Ciclo de corte (anos)	Produtividade média (Mst/ha.ano)	Produtividade máxima observada
Eucalipto	280	7	40	60-80

2.4.2 Carvão vegetal

O carvão vegetal é um produto obtido a partir da queima da madeira e de outros resíduos vegetais sob uma temperatura muito elevada, 400 a 700°C e na ausência de oxigénio. É uma substância muito utilizada como combustível para aquecedores, lareiras, churrasqueiras e fogões (Galdino et al., 2010).

Carvão vegetal é um material negro, poroso e frágil que contém entre 85-95% de carbono, obtido pela destilação da madeira (Galdino et al., 2010). O oxigénio é o segundo elemento mais abundante e o seu teor está inversamente relacionado com a temperatura final da carbonização praticada (Benites & Pimenta, 2014).

É um produto com grande capacidade de exploração, é originado de fontes renováveis (madeira) e com uso na criação de bioenergia para diferentes processos de produção industrial (Silveira, 2010).

Segundo as técnicas usadas para a sua obtenção, podem-se produzir carvões de características muito diferentes, o que lhe confere a possibilidade de servir diferentes usos. O rendimento em carvão vegetal gira em torno dos limites de 25 a 35% com base na madeira seca (Brito & Barrichelo, 1981).

Os vários tipos de carvão vegetal são:

- Carvão para uso doméstico - Não pode ser muito duro, tem de ser facilmente inflamável e deve emitir o mínimo de fumo. A composição química não tem grande relevância e pode ser obtido a baixas temperaturas (350 a 400°C);
- Carvão metalúrgico - A carbonização deve ser efetuada a elevadas temperaturas (mínimo de 650°C) e de elevado tempo de duração. Tem de ser denso e ter uma boa resistência, além de que tem de apresentar baixo teor de materiais voláteis e cinzas. O carvão deve ter no mínimo 80% de carbono;
- Carvão ativo - Usado para descoloração de produtos alimentares, desinfecção, purificação de solventes ou como fitoterápico. O carvão deve ser leve e ter grande porosidade. Para aumentar o poder absorvente, podem ser realizados pré-tratamentos na madeira utilizada (Introdução Tecnologia de Produção de Biomassa Energética, n.d.).

Na figura 9 mostra a forma do carvão vegetal após a sua produção, durante o armazenamento em pilha ao ar livre.



Figura 9 - Aparência física do carvão. FONTE: (Aperam, 2017).

2.4.3 Piche

O Piche é um polímero formado como resultado da carbonização da madeira, ou obtido como resíduo após destilação fracionada do alcatrão vegetal. É um líquido altamente viscoso, chegando muitas vezes parecer um sólido. O Piche enquanto polímero possui um ponto de ebulição bem específico e é sólido à temperatura ambiente (Valentim, 2013).

2.4.4 Produtos condensáveis

Tais produtos são representados pela água, seguido pelo ácido acético, álcool metílico, acetona e alcatrões (Brito & Barrichelo, 1981).

2.4.5 Produtos gasosos

O volume e a composição dos gases não-condensáveis bem como os demais produtos da destilação dependem da madeira e da técnica de carbonização utilizada. A destilação seca da madeira fornece em média 15 a 20% do seu peso em gás (Brito & Barrichelo, 1981). Na tabela 3 estão representados os produtos gasosos gerados e as respectivas percentagens.

Tabela 3 - Composição química média dos produtos gasosos da destilação seca da madeira. FONTE: (Brito & Barrichelo, 1981)

Produto	Percentagem (%)
Dióxido de carbono (CO ₂)	60,0
Monóxido de carbono (CO)	30,0
Metano (CH ₄)	3
Hidrogénio (H ₂)	3
Vapores de ácido pirolenhoso	2,5
Outros	1,5

2.4.6 Alcatrão Vegetal ou Creosoto

O Alcatrão Vegetal é obtido a partir da queima do carvão vegetal através de vários procedimentos que vão dos mais simples até os mais complexos sistemas da destilação dos produtos da queima do carvão vegetal. Do processo de queima temos como resíduo o fumo, e deste fumo obtém-se o Alcatrão Vegetal, no alcatrão, encontram-se dezenas de substâncias das mais diversas classes químicas, como fenóis, ácidos e ciclopentenonas (Alves, 1998).

A recuperação de produtos químicos a partir do alcatrão vegetal tem, como etapa inicial, a destilação fracionada. Normalmente, são separadas quatro frações e um resíduo designado como piche vegetal. Os rendimentos médios obtidos em cada separação estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Rendimentos médios obtidos do alcatrão bruto. FONTE: (Carazza, Rezende, Pasa, & Lessa, 1993).

Descrição	% Alcatrão bruto
Fração A: até 105°C (EPL)	10,4
Fração B: 105-180°C (óleo leve)	10,6
Fração C: 180-240°C (óleo médio)	20,9
Fração D: acima dos 240°C (óleo pesado)	4,6
Resíduo (Piche)	44,0
Perdas (calculadas por diferença)	9,5

Na figura 10 estão representadas, em cada 1000kg de alcatrão, as cinco frações que estão divididas, quais os compostos orgânicos presentes nessas frações e as suas massas.

Observa-se que não é só o EPL que contem muitos compostos orgânicos, mas a fração do alcatrão vegetal também.

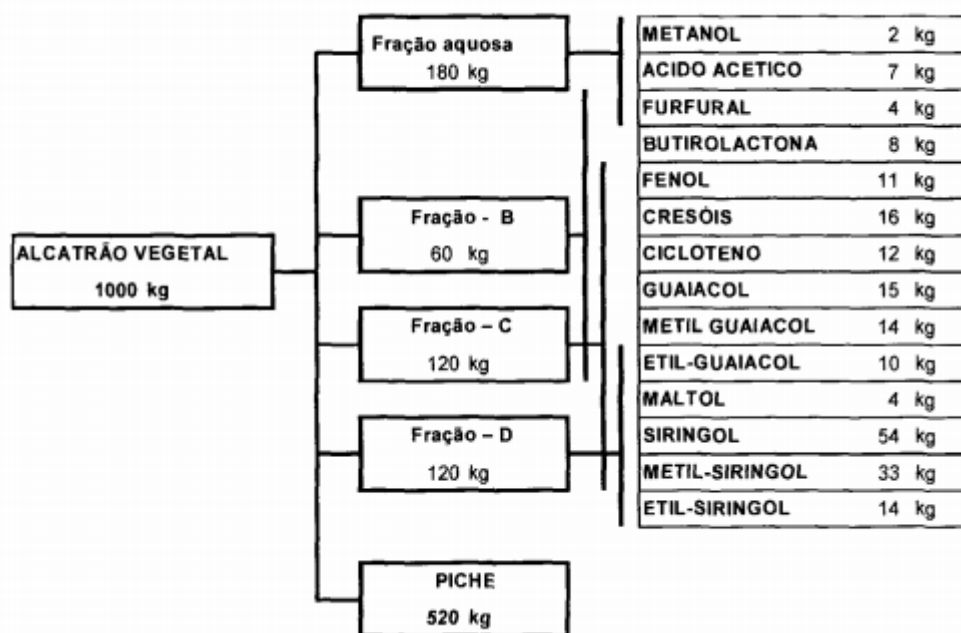


Figura 10 - Esquema do balanço de massa do fracionamento primário do alcatrão. FONTE: (Biocarbo, 1999)

Ao examinar os constituintes do alcatrão, verifica-se que muitos deles ocorrem naturalmente em produtos de origem vegetal e podem ser utilizados como aditivos (aromatizantes) em alimentos produzidos industrialmente (Carazza et al., 1993). Esse tem sido atualmente o principal uso comercial dessas frações do destilado de alcatrão.

O alcatrão pode ser subdividido em alcatrão solúvel e alcatrão insolúvel. O alcatrão solúvel corresponde a uma fração do alcatrão, de baixa massa molar, solubilizada pelo ácido acético (Wenzl, 1970), enquanto o alcatrão insolúvel é um produto de cor negra, oleoso, possui cheiro forte e penetrante de fumo, apresenta composição extraordinariamente variável, podendo conter até 50% de derivados fenólicos, basicamente fenóis, cresóis, guaiacóis e siringóis (Masuda, 1983).

O fracionamento térmico do alcatrão insolúvel resulta numa fração aquosa obtida na gama de temperatura de 105°C e 180°C, uma fração oleosa composta de fenóis voláteis, destilada entre as temperaturas de 180°C e 310 C, que se denomina de creosoto vegetal, e um resíduo de alta massa molar, denominado piche (Alves, 1998).

Alguns dos componentes químicos encontrados no alcatrão, apresentados na tabela 5, em função do processo de obtenção do carvão vegetal, foram identificados por Desbène e colaboradores (1991).

Tabela 5 - Componentes químicos encontrados no alcatrão vegetal em função do processo de carbonização. FONTE: (Desbène, Essayegh, Desmazieres, & Basselier, 1991).

Pirólise (450-500°C)	Pirolise sob alta temperatura (600-650°C)	Gaseificação (700-800°C)	Gaseificação sob alta temperatura (900-1000°C)
Ácidos	Fenóis	Fenóis	Naftalenos
Fenóis	Catecóis	Benzaldeídos	Acenaftilenos
Guaiacóis	Benzaldeídos	Naftofuranos	Fenantrenos
Siringóis	Benzofuranos	Naftalenos	Flurantrenos
Aldeídos	Benzenos	Fenantrenos	Pirenos
Cetonas	Naftalenos	Flurenos	Acefenantrilenos
Furanos	Bifenil	Acenaftilenos	Benzantracenos

2.5 Utilização

O Alcatrão Vegetal pode ser aplicado em várias finalidades, entre elas: uso veterinário, farmacêutico, indústria química, fabricação de espumas de poliuretano. Nas suas aplicações podemos referir como: antisséptico, antiparasitária, germicida, antipruriginoso (anti – comichão), protetor e repelente de insetos (Utilização do Alcatrão Vegetal, 1974).

3 Extrato Pirolenhoso (EPL) ou vinagre de madeira (WV)

3.1 História

A fabricação de EPL é muito antiga, existindo relatos de utilização há milénios na China e na Índia onde era usado para tratamento de doenças. Na Europa no século XVII, já existiam relatos da destilação seca da madeira, para a produção de alcatrão, com aproveitamento de extrato pirolenhoso, mas a produção em larga escala só ocorreu em 1813, na Inglaterra, quando o produto era utilizado na coloração do linho (Campos, 2007b).

Em 1893, as pesquisas experimentais apontavam a construção de fornos e técnicas de obtenção de óleo e alcatrão. Após a Segunda Guerra Mundial, iniciou-se o uso de EPL na agricultura. Em 1945 foi lançado o primeiro livro com relatos de utilização do produto, com o título: *Fabricação e Utilização do EPL*, por Tatsujiro Fukuda. Em Portugal os registos da sua utilização são escassos e a informação acerca deste produto é inexistente (Florestal, 2014).

O extrato pirolenhoso faz parte da cultura japonesa há séculos. Hoje, com a sua produção em escala industrial, além da utilização como fertilizante foliar e repelente agrícola, também é usado pela indústria farmacêutica e de produtos de higiene como desodorizante, fungicida e bactericida (Ichikawa, Ota, 1982).

3.2 Definição

A palavra "pirolenhoso" vem de "pirólise", termo utilizado para caracterizar a decomposição térmica de materiais contendo carbono. O extrato pirolenhoso pode ser obtido de diferentes espécies vegetais, na ausência de oxigénio, podendo também ser denominado de EPL, fumo líquido ou vinagre de madeira (Wood Vinegar - WV). É um condensado bruto produzido pela destilação de fumo produzido durante a queima da madeira. Este extrato é uma mistura complexa de vários compostos derivados da decomposição química dos componentes da madeira, agregados pela condensação de vapores e gases gerados durante a pirólise (Souza, Guimarães, Campos, & Lund, 2018).

Trata-se de um líquido translúcido, de cor amarela ou castanha (Figura 10) e o cheiro é idêntico ao de um produto fumado (Santos & Hatakeyama, 2012), sendo constituído por uma

mistura complexa de milhares de compostos, contendo nesses mais de 200 compostos orgânicos (Silveira, 2010).

Esta substância, figura 11, apresenta diversas aplicações, podendo ser usado na produção de aromas, aglomerantes, resinas e até na produção de fertilizantes. Diversos estudos acerca do uso destes extratos têm demonstrado resultados promissores como estimulantes e reguladores do crescimento vegetal (Silveira, 2010).



Figura 11 - Imagem ilustrativa do EPL. FONTE:(“No Title,” n.d.).

O esquema da figura 12 elaborado por Myasaka, Ohkwara e Utsumi (1999) apresenta as fases do processo de pirólise lenta e mostra como se obtém o EPL, a partir do aproveitamento dos vapores produzidos no processo de carbonização da madeira, que alia a produção de biocarvão ao aproveitamento dos gases condensáveis resultantes da pirólise (Florestal, 2014).



Figura 12 - Esquema do processo de obtenção do EPL. FONTE: (Miyasaka, et al.,1999).

Na tabela 6 apresentam-se as propriedades físicas assim como os valores e características do EPL.

Tabela 6 - Propriedades físicas do EPL. FONTE: (Florestal, 2014).

Propriedades Físicas	Valores / características
Aparência (coloração)	Castanho
Pressão de vapor	Similar à da água
Densidade Específica	1,07 a 1,09 a 25°C
Ponto de inflamação	44-46 °C
Acidez (pH)	2,0 a 3,0
Viscosidade	20-100 sCt a 40°C
Ponto de Ebulição (°C)	Inferior a 100°C
Temperatura de auto-ignição	Superior a 500°C
Odor	Fumo

Atualmente os principais países produtores do extrato pirolenhoso são: Japão, China, Indonésia, Malásia, Brasil e Chile, entre outros países do Sudeste Asiático e da América do

Sul. Na Europa e nomeadamente em Portugal a produção de carvão vegetal para aproveitamento do líquido pirolenhoso não está a ser realizada (Florestal, 2014).

3.3 Composição química do EPL/WV

A composição química do EPL pode variar amplamente dependendo do tipo de matéria-prima lenhosa e dos parâmetros do processo de pirólise, por exemplo, temperatura final e taxa de aquecimento. (Pimenta, Fasciotti, Monteiro, & Lima, 2018). O controlo da temperatura da combustão é importante pelo facto de que em temperaturas inferiores a 85°C os vapores contêm muita água, produzindo assim um extrato fraco, e em temperaturas acima de 150°C, o extrato produzido já tem alcatrão (Florestal, 2014).

O EPL é composto na sua maioria por água e mais de 200 compostos orgânicos, dentre eles o ácido acético, álcoois, cetonas, fenóis, furfural e alguns derivados da lenhina.

De entre as propriedades do EPL que estão diretamente ligadas ao seu comportamento e eficiência nas mais variadas utilizações, destacam-se a composição química, densidade, pH e viscosidade segundo CAMPOS (2007). Pela literatura somente foram reconhecidos cerca de 56% dos componentes existentes no Licor Pirolenhoso. Segundo Miyasaka, Ohkawara & Utsumi (1999), 42% do EPL é o levoglucosano, um açúcar muito utilizado na medicina e na farmacologia (Miyasaka, Shiro; Okamoto, 1992). Na figura 13 estão apresentados os compostos orgânicos existentes no EPL, assim como o seu teor.

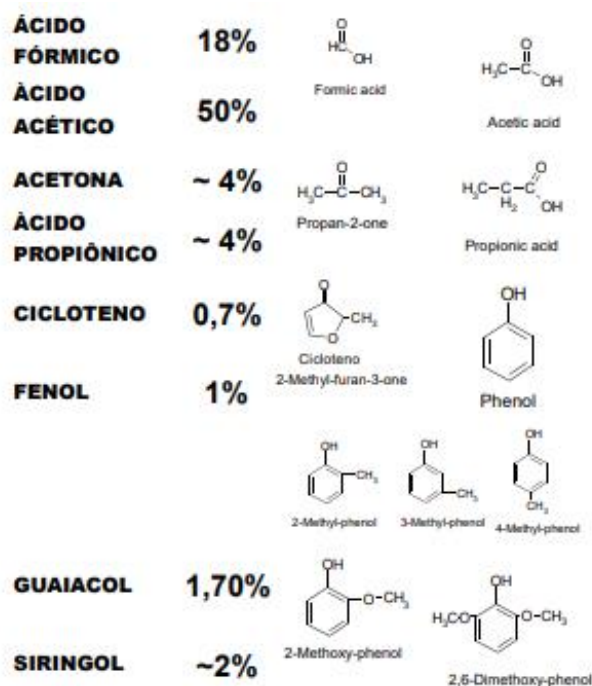


Figura 13 - Compostos orgânicos provenientes do EPL e suas respectivas concentrações. FONTE: (Benites & Pimenta, 2014).

A fim de perceber a que famílias pertencem os constituintes do EPL, na tabela 7 estão representados os compostos e as famílias em que estão inseridos.

Tabela 7 - Famílias e compostos determinados no extrato pirolenhoso. FONTE: (Menegale, 2013).

Famílias	Compostos
Guaiacol e Derivados	2-metoxifenol (guaiacol) 4-metil-2-metoxifenol 1-(3-hidroxi-2-metoxifenil)etanona 4- (2-propenil) -2-metoxifenol (eugenol) 4--Hidroxi-3-metoxibenzaldeído (vanilina) Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzóico (ácido vanilina) 1-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-2- propanona 1- (4-hidroxi-3-metoxifenil) -etanol
Siringol e Derivados	2,6-dimetoxifenol (seringa)

	<p>3,4-dimetoxifenol</p> <p>4-metil-2,6-dimetoxifenol</p> <p>4-etil-2,6-dimetoxifenol</p> <p>4-vinil-2,6-dimetoxifenol</p> <p>4-Propil-2,6-dimetoxifenol (4-propilsiringol)</p> <p>4-Hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído 1- (4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil) –etanona</p> <p>1- (4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona</p> <p>1-(4-Hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-2-propanona</p>
Pirocatecol e Derivados	<p>1,2-Benzenodiol (catecol)</p> <p>1,4-Benzenodiol (hidroquinona)</p> <p>3-metoxi-1,2-benzenodiol</p> <p>3-metil-1,2-benzenodiol</p> <p>4-metil-1,2-benzenodiol</p> <p>4-Etilbenzenodiol</p>
Derivados de Carboidratos	<p>1,6-Anidro-α-D-galactofuranose</p> <p>1,6-Anidro-α-D-galactopirranose</p> <p>1,6-Anidro-β-D-manopirranose</p>
Compostos Terpénicos	<p>Cânfora</p> <p>Terpinen-4-ol</p> <p>5-hidroxi-1,8-cineol</p> <p>2H-1-Benzopiran-2-ona</p>
Compostos Nitrogenados	<p>2-metilpiridina</p> <p>3-Metilpiridina</p> <p>3-metoxipiridina</p> <p>1,3-dimetil-1H-pirazol</p> <p>2-etil-6-metilpiridina</p> <p>2-metil-3-piridinol</p>

3.4 Utilização

O EPL pode ser utilizado para diversos fins na agricultura, como fertilizante orgânico, desinfetante do solo, nematicida e fungicida. Outros estudos mostraram os efeitos benéficos no desenvolvimento radicular e aumento no teor do grau Brix (teor de açúcar) nos frutos. (Silveira, 2010).

4 Metodologia

4.1 Operações de separação

4.1.1 Extração Líquido - Líquido

Princípios teóricos

A extração líquido - líquido (ELL) é uma operação unitária de grande implementação na indústria química. É uma operação básica de separação de compostos com diferentes características de solubilidade face a solventes orgânicos e aquosos imiscíveis entre si. Pode ainda dizer-se que esta operação unitária surgiu como verdadeira alternativa a outras técnicas separativas, destilação e evaporação, pelo facto das mesmas requererem elevados consumos de energia (Trindade, Silva, Palmeira, & Anastácio, 2004).

Através desta técnica de separação de misturas líquidas é possível isolar componentes de uma mistura líquida pelo contacto com um solvente o qual dissolverá preferencialmente um ou mais componentes da mistura inicial, de acordo com as suas características de solubilidade. Nesta operação, a separação dos componentes depende da diferença da distribuição dos componentes entre os líquidos imiscíveis (Ferraz, 2005). Por este motivo o processo de extração para separar os compostos orgânicos de soluções ou suspensões aquosas, o solvente extrator não deve ser solúvel em água nem reagir quimicamente com substância a ser separada (Gonçalves et al., 1988).

Neste tipo de extração determinou-se o contacto entre duas fases líquidas, total ou parcial imiscível, havendo transferência de um ou mais solutos de uma delas, o chamado refinado, para a outra, extrato. Esta técnica baseia-se, na distribuição ou partição de um ou mais solutos, entre duas fases líquidas, sendo, por vezes designada, por extração por solvente ou extração líquida (Pombeiro, 1991).

Tem várias aplicações, laboratoriais e industriais, nomeadamente em química preparativa, na purificação de produtos, extrações, separações de aromáticos e não aromáticos.

Têm sido consideradas diferentes regras de classificação dos tipos de extração como por exemplo:

- Quanto à natureza da extração ou das espécies envolvidas;
- Quanto ao método de contacto das fases;

Entre os vários tipos de solventes extratores como: éter etílico, tolueno, éter de petróleo, dicloroetileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, acetato de etilo e acetona (D. Gonçalves et al., 1988) foram escolhidos outros solventes para testar as suas capacidades extrativas como o ciclo-hexano, o éter metil-terc-butílico (MTBE), 2,5-dimetilfurano (DMF), éter dietílico, e o acetato de etilo, devido às suas baixas solubilidades em água e afinidade com o EPL. Apesar de existirem vários tipos de EPL, provenientes de várias madeiras, estes solventes são os que têm mais afinidade com a nossa matéria – prima, bem como maior capacidade de reutilização e recuperação.

Foi o acetato de etilo que proporcionou um melhor rendimento na operação de extração, e portanto foi este o solvente utilizado para os ensaios de extração subsequentes aos ensaios de escolha de solvente.

Esta operação é feita numa ampola de decantação, em que se coloca o solvente (acetato de etilo) e a mistura onde se encontra a substância que se pretende separar (EPL), de seguida agita-se a ampola de decantação e deixa-se em repouso até uma nítida separação de fases. Passa primeiro o líquido mais denso, FA, seguida da FO.

Quanto mais repetições de extrações, maior será a quantidade de substância extraída, assim quanto maior o número de repetições maior a quantidade da substância separada (D. Gonçalves et al., 1988), embora o número de extrações múltiplas não possa ser infinito. Neste caso foram realizadas 3 extrações líquido-líquido numa quantidade de 80 g de EPL para 100 g de acetato de etilo, a uma temperatura entre 5°C-10°C, porque se verificou que seriam as quantidades ideais, sem fazer um uso excessivo de solvente, e de obtenção de extrato ideal. Esta técnica foi reproduzida no laboratório e por esse motivo foi feito o estudo de várias condições adequadas ao processo.

Procedimento laboratorial

De forma a obter o extrato do EPL realizou-se a operação de extração líquido – líquido. Pesou-se aproximadamente 80 g de EPL e 100 g de acetato de etilo. Juntaram-se ambos numa ampola de decantação, agitando-se manualmente durante alguns segundos e deixou-se repousar, figura 14.

Decantou-se a mistura separando a fase aquosa (FA) da fase orgânica (FO).

Armazenou-se a fase orgânica e continuou-se o tratamento da FA, fazendo-se mais duas extrações desta fase com o mesmo solvente.

De seguida colocaram-se todas as FO (resultantes das 3 extrações efetuadas) num balão de três tubuladuras e realizou-se uma destilação simples para isolamento dos extratos e recuperação do solvente.

Após completar a destilação, removeu-se o balão com o extrato e, sem qualquer operação de secagem, foi determinada a sua massa numa balança analítica. O solvente ficou disponível para reutilização.

Todo este procedimento realizou-se a uma temperatura entre 5°C a 10°C.

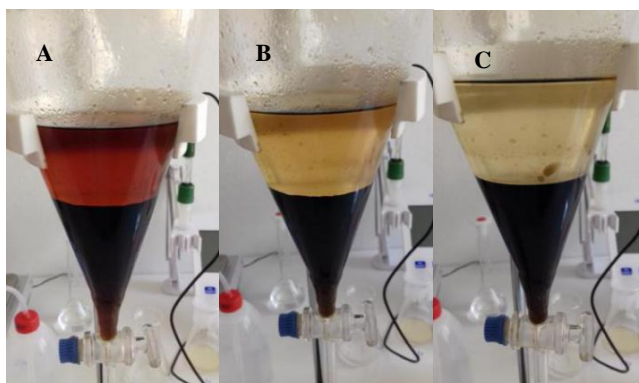


Figura 14 - Operação de extração líquido-líquido do EPL: A - primeira extração; B - segunda extração; C - terceira extração

A percentagem de extrato é calculada pela seguinte expressão II:

Equação II

$$\%E = \frac{m_{\text{Ext}}}{m_{\text{EPL}}} \times 100$$

Onde:

E% - Representa a percentagem de extrato isolado no EPL;

m_{Ext} - Representa a massa de extrato, g;

m_{EPL} - Representa a massa de EPL, g.

4.1.2 Destilação simples

Trata-se de uma técnica de separação de misturas de líquidos que tira partido das diferenças de pressão de vapor dos componentes. Uma destilação simples só permite a separação de duas misturas com um ponto de ebulição muito diferente ou em que o componente mais volátil seja muito abundante.

Esta operação consiste na separação de líquidos de misturas, por passagem ao estado gasoso e posterior condensação com retorno ao estado líquido, com auxílio de calor ou redução de pressão (D. Gonçalves et al., 1988).

Os compostos orgânicos, quimicamente puros, apresentam pontos de ebulição diferentes e definidos, daí o uso da destilação não só serve para os separar como para os purificar e caracterizar, os vários componentes condensam a diferentes temperaturas, o que permite que sejam separados uns dos outros. A destilação simples é uma técnica usada na separação de um líquido volátil de uma substância não volátil (Sousa, et al., 2016).

Na destilação, a mistura a ser destilada é colocada no balão de destilação (balão de fundo redondo) e aquecida, fazendo com que o líquido de menor ponto de ebulição seja evaporado e de seguida condensado, voltando a ser líquido (chamado de destilado ou condensado) e recolhido num frasco separado. Numa situação ideal, o componente de menor

ponto de ebulição é reservado num recipiente, e outros componentes de pontos de ebulição maiores permanecem no balão original de destilação como resíduo. O ponto de ebulição de um líquido pode ser definido como a temperatura na qual sua pressão de vapor é igual a pressão externa, exercida em qualquer ponto, sobre sua superfície. O líquido entra em ebulição e “ferve”, ou seja, é vaporizado por bolhas formadas no seio do líquido, figura 15.

O destilado é normalmente uma mistura líquida e o resíduo é sempre uma mistura líquida (Sousa et al., 2016).

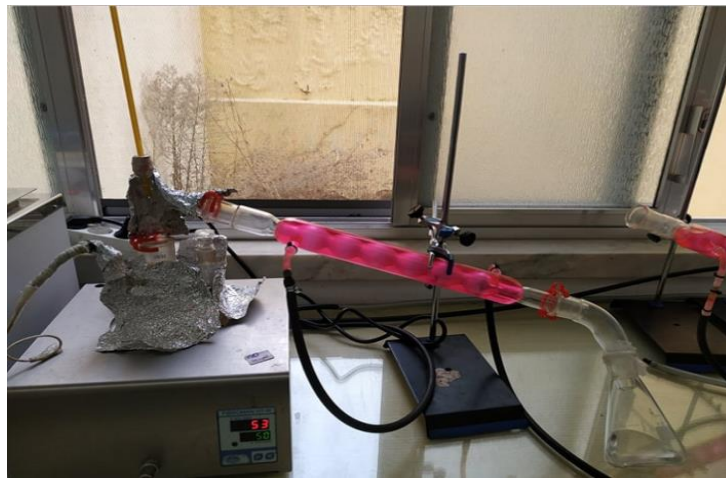


Figura 15 - Operação de destilação simples para a recuperação do solvente de acetato de etilo e obtenção do extrato.

4.2 Métodos de análise

4.2.1 Quantificação da composição química do EPL

Realizaram-se várias amostragens no laboratório relativas ao EPL, à fase aquosa após extração e ao resíduo extraído do EPL, a fim de se obter uma quantificação da percentagem de compostos existentes em cada um daqueles produtos. Em colaboração com os laboratórios Aquimisa e LNEG foi possível a realização destas análises, para quantificação em especial do ácido acético, furfural, fenóis e teor de humidade existentes, uma vez que estes constituintes são típicos de extratos pirolenhosos, como se refere na literatura.

Na tabela 8 referem-se os métodos utilizados pelas empresas para cada determinação.

Tabela 8 – Apresentação dos métodos e os compostos analisados pelas empresas Aquimisa e LNEG

Empresa	Método		Compostos analisados
	Designação	Técnica	
Aquimisa	PE-Q127	Karl Fischer	Humidade
	PE-Q1220	Destilação - GC/MS	Fenóis
	PEI -1575	HPLC	Ácido Acético
LNEG	ISO 3733: 1999	Destilação (aparelho Dean e Stark)	Humidade

Contudo, os resultados das análises não poderão ser revelados, devido ao seu carácter de confidencialidade.

4.2.2 Quantificação de fenóis

Princípios teóricos

Os fenóis são um dos grupos mais importantes de compostos aromáticos, sendo o fenol simples também conhecido como ácido carbólico. É uma substância orgânica que se apresenta como um sólido cristalino, volátil, de odor característico e de fórmula molecular C_6H_6O (Hussain et al, 2004).

O fenol foi o primeiro antisséptico usado nos hospitais para evitar o crescimento de micro-organismos. O seu uso hoje em dia como antisséptico é proibido porque é muito corrosivo, tóxico, podendo causar queimaduras sérias (Farias, n.d.).

Quando o fenol é exposto ao ar ambiente, sofre oxidação e fica com uma cor avermelhada, podendo surgir no ambiente aquático através da degradação natural de substâncias, atividades industriais e das práticas agrícolas (Hussain et al., 2004).

O fenol é usado na fabricação de polímeros, corantes, resinas e medicamentos, registrando-se diversificadas aplicações e ampla procura. Por esse mesmo motivo é tão importante a sua separação do conjunto dos constituintes do EPL para valorização deste subproduto da produção de carvão vegetal.

Fazendo um reajuste da técnica descrita por Amen-Chen et al., (1997) foi possível quantificar globalmente no laboratório da empresa os fenóis por gravimetria, novamente após extrações líquido - líquido, neste caso com alteração de pH da FO fazendo-se lavagens com uma solução de 1:1 de hidróxido de sódio (NaOH, C= 96-99%) e acidificando-se com ácido sulfúrico (H₂SO₄, C=98%) concentrado.

O uso da solução alcalina aquosa adicionada para extrair os fenóis auxilia a conversão destes em iões fenolato solúveis em água, alguns fenóis de seguida foram regenerados por acidificação da camada aquosa com o ácido sulfúrico (H₂SO₄), de seguida a fração foi recuperada por extração com acetato de etilo. O isolamento de fenóis foi realizado com o objetivo de recuperar valiosos fenóis como: cresóis, guaiacol, 4- metilguaiacol, catecol e seringol.

Procedimento laboratorial

De acordo Amen-Chen et al. 1997) pesou-se 80g de EPL e 100g de acetato de etilo e realizou-se três extrações líquido-líquido numa ampola de decantação.

Retirou-se uma pequena parte da fase orgânica (FO) para se titular com a solução de NaOH (1:1), a fim de se determinar a massa necessária para alcalinizar a amostra a pH=8.

Preparou-se a solução de NaOH adequada para a alcalinização da FO e realizaram-se- lhe 3 lavagens (ELL).

Decantou-se a amostra alcalinizada, descartando a solução de lavagem de NaOH.

Verificou-se o pH da FO.

Realizaram-se três extrações líquido- líquido à FO, pH=8, com 100g de acetato de etilo.

Decantou-se e guardou-se a FO.

Adicionou-se gota-gota ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) à FA até a obtenção de um pH de aproximadamente 6 e realizaram-se três novas extrações com acetato de etilo e decantou-se.

Recuperou-se o solvente, com uma destilação simples da FO, pesou-se a massa do resíduo deixado no balão obtendo-se assim os fenóis por gravimetria.

A percentagem de fenóis é calculada pela seguinte expressão III:

Equação III

$$\%F = \frac{mf}{mEPL} \times 100$$

Onde:

%F = Percentagem de fenóis;

mf = Massa de fenóis, g;

mEPL = Massa EPL;

4.2.3 Determinação do CQO

Princípios teóricos

Este teste é amplamente utilizado como um meio de medir a carga orgânica de resíduos domésticos e industriais, permite a sua quantificação indireta, em termos da quantidade total de oxigénio necessária para a oxidação completa da matéria orgânica em dióxido de carbono e água, independentemente da assimilabilidade biológica das substâncias (Sawyer et al., 2002). Uma das principais limitações do teste CQO é sua incapacidade de distinguir entre

matéria orgânica biologicamente oxidável e biologicamente inerte. A principal vantagem do teste CQO é o pouco tempo necessário para a sua avaliação (Sawyer et al., 2002).

O CQO mede a quantidade de oxigénio necessária para oxidar quimicamente, em determinadas condições, a matéria orgânica presente na água. Para este efeito, o oxigénio equivalente à matéria orgânica é medido pela utilização de um agente oxidante químico forte como o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) (Sousa, 2001). O resultado é normalmente expresso em mgO_2/L .

O método baseia-se num refluxo aberto segundo Rice et al. (2017), a matéria orgânica presente no meio aquoso é oxidada com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em condições fortemente agressivas (ácido sulfúrico concentrado, $150^\circ C$). Usou-se a determinação normalizada Método 5520 B Carência Química de Oxigénio (CQO) – Método de refluxo aberto do Standard Methods for the examinations of water and wastewater (Greenberg et al., 1992). Estando o resultado final acima da gama de 50 a 800 mg/L existe a necessidade de fazer uma diluição das amostras a analisar.

Devido aos valores altos de CQO obtidos, houve necessidade de fazer uma pesquisa sobre as medidas que eventualmente poderiam ser implementadas para reduzir aqueles valores. Segundo os autores Jerónimo (2012), Ghosh, Samanta, & Ray (2010) e Ferreira, (2010), uma das hipóteses incluía a utilização de peróxido de hidrogénio (H_2O_2). Foi então decidido fazer um pré-tratamento às amostras de acordo com o esquematizado nas figuras 16 e 17.

Tratamento A

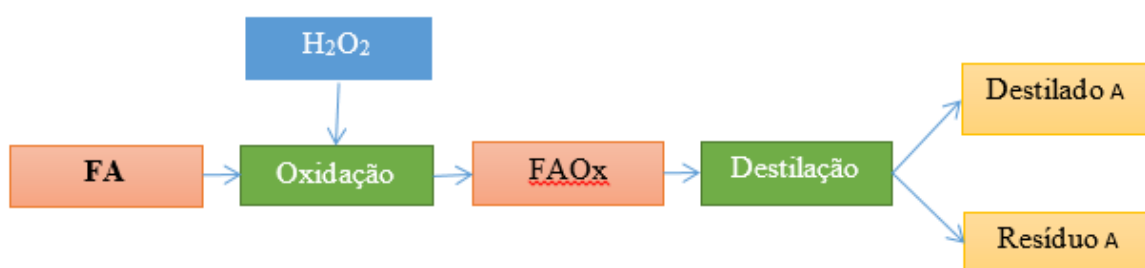


Figura 16 - Esquema laboratorial do pré- tratamento com H_2O_2 da amostra de FA.

Tratamento B

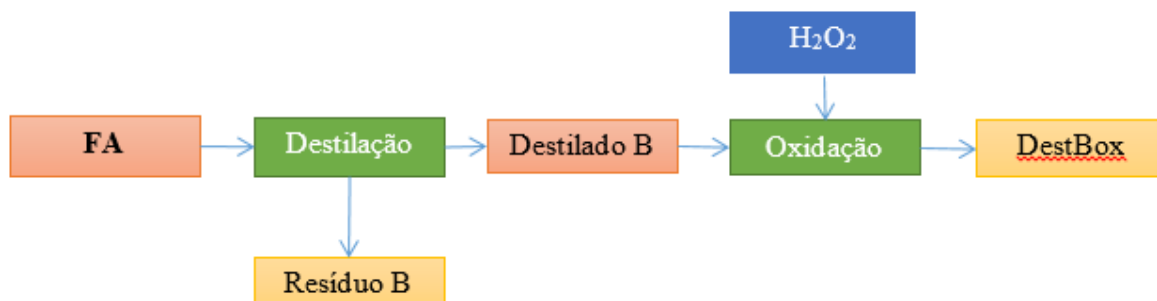


Figura 17 - Esquema laboratorial do pré- tratamento com H₂O₂ da amostra de FA.

Procedimento laboratorial

Realizaram-se diluições de todas as amostras utilizadas neste ensaio.

Homogeneizaram-se as amostras antes de as retirar para o ensaio.

Num tubo de vidro de 500 mL, adicionou-se 0,4 g de sulfato de mercúrio, de seguida adicionou-se 10 mL de dicromato de potássio a 0,5N e agitou-se. De seguida adicionou-se cuidadosamente 30 mL de ácido sulfúrico concentrado, finalmente 20 mL da amostra diluída anteriormente e homogeneizou-se toda a mistura.

Preparou-se um ensaio em branco substituindo a amostra por água destilada.

Adicionaram-se 6 esferas de vidro aos tubos de vidro. Taparam-se os tubos com os respectivos condensadores.

Programou-se o termoreactor para um aquecimento a 150°C e refluxou-se durante 2h;

Passado 2h deixou-se arrefecer a mistura à temperatura ambiente e de seguida adicionou-se 60 mL de água destilada. Transferiu-se a amostra digerida para um erlenmeyer; procedeu-se de igual modo com o ensaio em branco.

Adicionou-se 6 gotas do indicador ferroína e titulou-se com o sulfato ferroso amoniacal.

O ponto de viragem é indicado pela mudança de cor verde para castanho arroxeado.

O Cálculo do CQO foi determinada pela seguinte expressão IV:

Equação IV

$$CQO = (b - a) \frac{8000N}{x} \text{ mg/L}$$

Onde:

CQO = carência química d oxigénio, mg O₂/L;

a = mL de sulfato de ferro II e amónio gasto na titulação da amostra, mL;

b = mL de sulfato de ferro II e amónio gasto na titulação do branco, mL;

N= normalidade da solução [FE(NH₄)SO₄]₂.6H₂O;

x = volume de amostra usada no ensaio, mL.

4.2.4 Determinação dos Sólidos Totais, Fixos e Voláteis

Princípios teóricos

Sólidos são todos os materiais presentes na água e são classificados como sedimentáveis, em suspensão, colóides e dissolvidos (Gonçalves, 2009).

Podem determinar-se vários tipos de sólidos, desde os sólidos totais, aos sólidos suspensos, aos sólidos dissolvidos e aos sólidos sedimentáveis. Um dos parâmetros que mais é utilizado são os sólidos suspensos totais, porque está definido pela legislação o valor limite de emissão (VLE) deste parâmetro para uma água residual.

Os sólidos suspensos totais correspondem à matéria em suspensão presente em águas naturais, de processo ou residuais, que se determina após filtração ou centrifugação da amostra e secagem do filtro com o resíduo sólido.

Por outro lado é possível quantificar a concentração total de sólidos (sólidos totais ou resíduo após evaporação) numa água que é definida como a matéria que permanece como resíduo após evaporação e secagem a 103 - 105°C, sem se proceder a qualquer técnica separativa inicial (Sawyer et al., 2002).

À temperatura de 500°C podem determinar-se os sólidos fixos, uma vez que àquela temperatura a parte orgânica dos sólidos volatiliza e a parte inorgânica permanece sob a forma de cinzas. Assim, são definidos os sólidos voláteis e os sólidos fixos como sendo, respetivamente, a parcela orgânica e inorgânica dos sólidos, quer se trate de sólidos totais, que se trate de sólidos suspensos (Sousa, 2001).

Usando os métodos 2540 B (Sólidos Totais secos a 103-105°C) e 2540 E (Sólidos fixos e voláteis calcinados a 500°C) descritos no Standard Methods for the examinations of water and wastewater (Greenberg et al., 1992). A amostra é homogeneizada e evaporada numa cápsula previamente calcinada e pesada (a massa constante) a uma temperatura de 103-105°C na estufa. Depois de seca, a diferença entre a massa total e a massa da cápsula vazia corresponde aos sólidos totais. O resíduo obtido no método anterior é calcinado numa mufla a uma temperatura de 500°C e o resíduo remanescente representa os sólidos totais fixos, enquanto a massa perdida por calcinação representa os sólidos voláteis.

Procedimento experimental

Sólidos totais:

Calcinaram-se as cápsulas de porcelana a 500°C numa mufla, durante 1h, deixou-se arrefecer a cápsula num excicador e pesou-se imediatamente antes de usar.

Homogeneizaram-se as amostras a tratar e transferiu-se 10 mL de cada uma das amostras para o interior das cápsulas.

Colocaram-se as cápsulas num banho termostatzado, até ocorrer o máximo possível de evaporação e no final secou-se a amostra evaporada pelo menos 1h numa estufa a 103-105°C. Arrefeceu-se a cápsula no excicador.

Anotou-se a massa e repetiu-se o ciclo de secagem e pesagem até se atingir massa constante.

Sólidos Fixos e Voláteis:

Os resíduos obtidos anteriormente foram calcinados numa mufla a uma temperatura de 700°C.

Retiraram-se as cápsulas da mufla e transferiu-se para um excicador deixando-se arrefecer, repetindo-se o ciclo de secagem, arrefecimento e pesagem até obtenção de massa constante.

Os sólidos totais e os sólidos totais fixos foram determinados pela expressão V:

Equação V

$$D = \frac{(A - B) \times 1000}{C}$$

A=massa do resíduo seco/ calcinado +cápsula, mg;

B=massa da capsula vazia, mg;

C= volume da amostra, mL;

D= sólidos totais, mg/L;

O cálculo dos sólidos totais voláteis pela seguinte expressão VI:

Equação VI

$$STV = ST - STF$$

5 Resultados e discussão

5.1 Análise do EPL

Na figura 18 mostra a aparência dos fenóis depois do tratamento ao EPL.

Segundo Amen-Chen et al., (1997), os compostos fenólicos existentes são o creosol (orto, para, meta), 2,5 xilenol, guaiacol, 4 metilguaiacol, catecol e seringol. Contudo não foi possível fazer uma quantificação exata dos compostos fenólicos presentes na fragmentação do EPL realizada no laboratório.



Figura 18 - Imagem ilustrativa dos fenóis extraídos do EPL

5.2 Líquido – líquido

5.2.1 Efeito do solvente

Para estabelecer qual o processo de separação mais eficiente, houve um estudo bastante exaustivo até à descoberta do solvente que se mais se adequava à obtenção de um melhor extrato do EPL (em qualidade e quantidade).

De todos os solventes assinalados na pesquisa efetuada para produzir um extrato desta natureza, os que apresentam preço mais reduzido, uma menor solubilidade em água e que são passíveis de fácil recuperação e reutilização sem perigo para o meio ambiente foram o

acetato de etilo, o éter dietílico, o 2,5-dimetilfurano (DMF), o ciclo-hexano e o éter metil-terc-butílico (MTBE).

Na posse desta informação realizaram-se extrações preliminares com todos eles no sentido de orientar a escolha do solvente mais eficaz. Constatou-se que o solvente que parece ser mais eficiente para dissolver os componentes que estavam presentes no EPL é o acetato de etilo, isto porque ao realizar a extração líquido-líquido consegue-se observar logo que há uma diferença nítida na coloração das fases orgânicas obtidas com os diversos solventes. No caso do acetato de etilo a coloração da FO é de um amarelo - torrado, o que não se constatou com os restantes solventes, como mostra na figura 19. Este facto indica que os vários solventes não estavam a arrastar de igual modo os componentes do EPL.

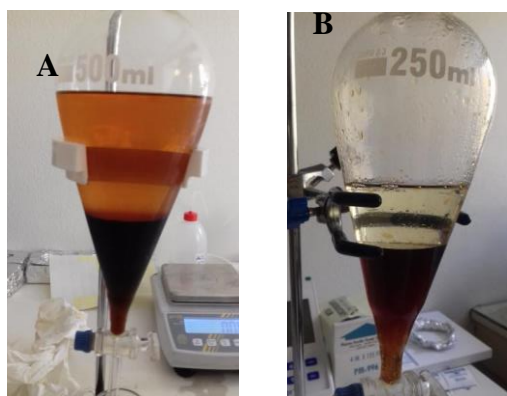


Figura 19 - Fotografia da extração líquido-líquido com diferentes solventes. A- Extração líquido-líquido com EPL+ acetato de etilo; B- Extração líquido-líquido com EPL+ Ciclohexano.

Para reforçar estes resultados, contabilizou-se a massa de extrato após recuperação do solvente e calculou-se a % de extratos obtidos, cujos resultados se encontram na tabela 9.

Tabela 9 - Tabela demonstrativa do solvente mais eficaz em relação à % de extrato.

Solvente	m_{solvente}(g)	m_{EPL}(g)	% extrato
Acetato de etilo	300	80	6,16
Éter diético	100	27	5,94
Ciclohexano	50	13	4,80
MTBE	63	17	0,79
DMF	10	3	1,00

Apesar da % de extrato removido com o éter diético ser muito semelhante à % de extrato removido com o acetato de etilo, o éter diético é um solvente bastante volátil, o que

significa que quando for recuperado vai conduzir a perdas superiores. Deste modo, foi decidido utilizar o acetato de etilo para realizar todos os ensaios posteriores.

5.2.2 Efeito da massa de solvente usada

Foi necessário ajustar as quantidades de solvente a usar para a realização das várias extrações. Esta prática foi indispensável para evitar desperdícios de solvente, o que conduziria a aumento da despesa e morosidade nos processos de recuperação. Assim, fez-se um conjunto de extrações em que se variou a massa de acetato de etilo, mantendo constante a massa do EPL, de forma a obter uma taxa de extração aceitável.

Na tabela 10 mostram-se os resultados deste estudo, conduzido em triplicado, usando solvente fresco.

Tabela 10 – Avaliação da taxa de extração em função da massa de solvente.

m solvente (g)	m extrato (g)	% extrato	Média (%)
300	4,66	5,82	6,16
300	4,58	5,72	
300	5,55	6,93	
200	4,91	6,13	6,03
200	4,78	5,97	
200	4,81	6,00	
150	4,59	5,72	5,89
150	4,72	5,90	
150	4,86	6,07	
100	4,41	5,50	5,11
100	4,59	5,73	
100	3,29	4,10	

Como se observa na tabela 10, a massa de 300 g de solvente permite obter a maior taxa de extração, contudo, o valor obtido não é significativamente maior do que o obtido utilizando apenas 100 g de solvente (1/3 da massa). Ao comparar estes dois extremos verifica-se existir apenas uma diferença de cerca de 1% na percentagem de extrato removido, o que resulta num ganho de 1% à custa de 200 g “adicionais” de solvente. Este facto aponta para um gasto desnecessário de solvente, não compensado por um ganho na taxa de extração.

Deste modo optou-se por utilizar doravante nas extrações uma massa de 100 g de acetato de etilo.

Não se utilizaram massas de solvente inferiores a 100g devido à quantidade de extrato obtida ser muito reduzida, o que tornaria mais difícil a determinação exata da massa de extrato, porventura aumentando o erro de pesagem.

5.2.3 Efeito do número de extrações

A eficiência das extrações depende não só do volume de solvente usado em cada extração, mas também do número de extrações múltiplas a realizar. Foi muito importante determinar qual o número máximo de extrações que se devem fazer para obter maior quantidade de extrato, sem contudo exagerar no gasto desnecessário de solvente na última extração (em virtude do diminuto teor de extrato obtido).

Fez-se uma avaliação do número de extrações necessárias através da contabilização em separado do extrato obtido em cada uma delas. Na tabela 11 estão apresentados os resultados obtidos nas várias extrações sequenciais efetuadas, nas quais se utilizou sempre uma massa de 100 g de acetato de etilo (reutilizado, após bi-destilação) e 80 g de EPL. Estes resultados são correspondentes às extrações que se visualizam na figura 20 onde se pode verificar a descoloração da FO à medida que aumenta o número de extrações realizadas (as imagens devem ser lidas da esquerda para a direita e de cima para baixo no sentido de acompanhar a sequência de extrações).

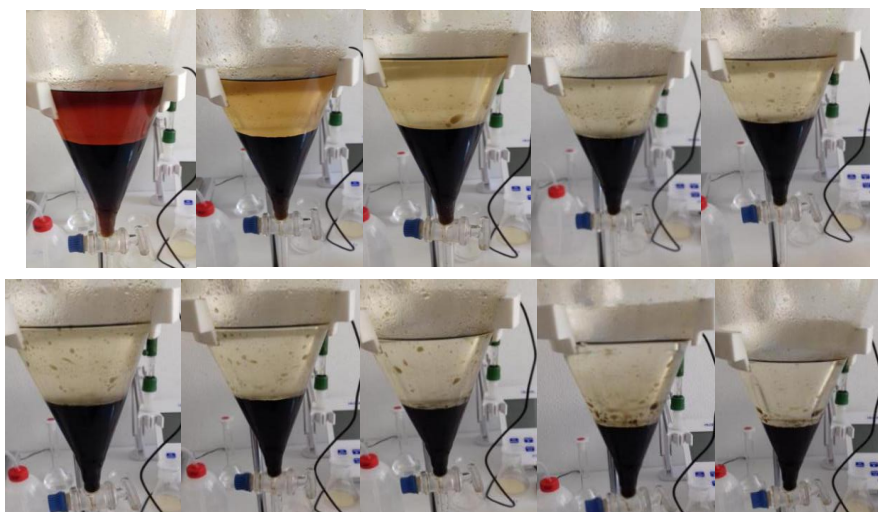


Figura 20 - Fotografia das dez lavagens efetuadas ao EPL com acetato de etilo.

A tabela 11 apresenta os resultados obtidos nesta sequência extrativa.

Tabela 11 – Resultados das extrações múltiplas com acetato de etilo

n.º de extrações	m_{extrato} (g)
1	2,43
2	0,5
3	0,21
4	0,26
5	0,17
6	0,08
7	0,1
8	0,13
9	0,09
10	0,06

Por comparação com os resultados apresentados no subcapítulo anterior, verificou-se que a utilização de solvente recuperado conduz a massas de extrato mais reduzidas, o que aponta para uma extração menos eficiente.

Foi calculada a taxa de extração conseguida dos diversos ensaios que se apresenta no gráfico da figura 21.

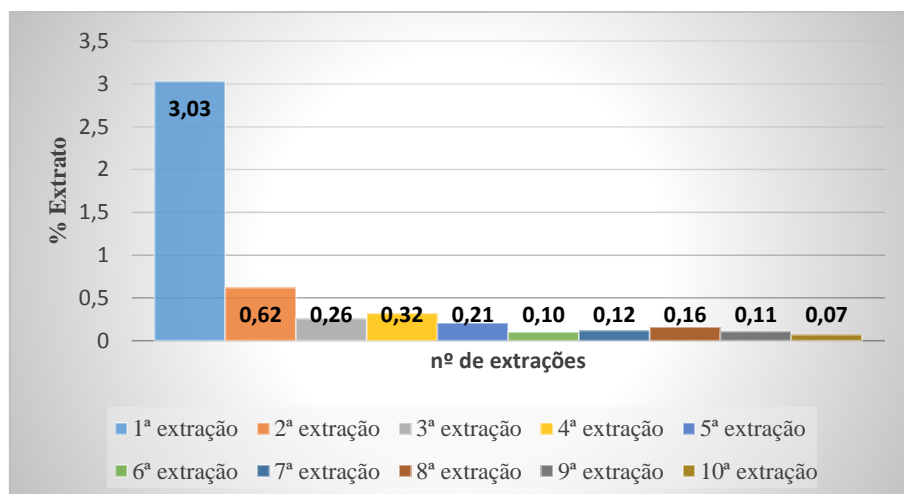


Figura 21 - Gráfico representativo da % de extrato em relação ao número de lavagens

Como se pode observar no gráfico, a taxa de extração não varia linearmente com o número de extrações, havendo uma certa aleatoriedade nas quantidades extraídas, mais notória na quarta, sétima e oitava extrações. O valor encontrado para a quarta extração parece desenquadrado embora não haja uma explicação de carácter experimental para o sucedido. De qualquer modo, a quantidade extraída na quarta e quinta extrações não acrescentam vantagem ao valor já extraído na terceira, não justificando o tempo e o consumo de solvente nelas aplicado.

5.2.4. Efeito da temperatura

Inicialmente todas as extrações foram realizadas à temperatura ambiente, isto porque a esta temperatura seria mais direto usar o EPL e o acetato de etilo, tal como agora chega ao laboratório. Contudo, uma vez que do ponto de vista processual a obtenção do EPL irá privilegiar temperaturas baixas, entre 5°C e 10°C foi decidido ensaiar as extrações após arrefecimento da amostra para esta temperatura de referência. Por uma questão de coerência decidiu-se trabalhar também com o solvente dentro desta gama de temperaturas, para obter resultados mais plausíveis e coerentes, arrefecemos tanto o EPL como o solvente em questão, acetato de etilo, a uma temperatura entre 5°C-10°C, nunca superior a 10°C.

Verificaram-se resultados muito mais promissores realizando as extrações a essas temperaturas baixas, como se observa no gráfico da figura 22. Os valores apresentados neste

gráfico correspondem à média aritmética dos ensaios que se realizaram em triplicado e cujos valores se discriminam na tabela 12.

Tabela 12 - % de extrato contabilizado à temperatura ambiente (18°C)

Temperatura, °C	nº. extrações	massa extrato
18	1	4,21
	2	
	3	
7	1	4,93
	2	
	3	

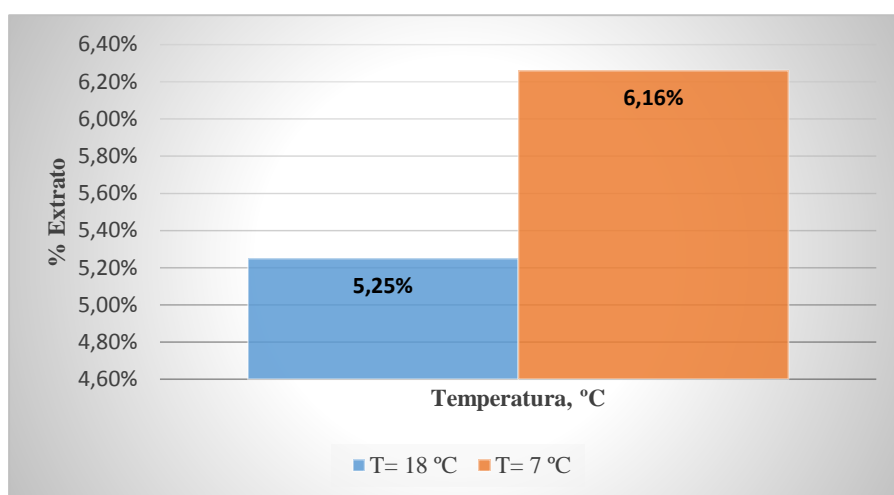


Figura 22 - Gráfico representativo da % extrato obtido à temperatura ambiente e da temperatura a frio.

Verifica-se que a utilização da temperatura baixa conduz à obtenção de uma taxa de extração 17,3% superior à que se obtém fazendo uma extração à temperatura ambiente.

Esta verificação revela-se muito útil porque permite obter maior quantidade de extrato precisamente nas condições de temperatura processuais.

5.2.5 Efeito do pH

Determinou-se o pH das amostras de EPL e verificou-se que o valor apresentado nestas determinações é aproximadamente 3. Com o intuito perceber o efeito do pH na extração e sabendo que o pH inicial da amostra é ácido, alcalinizou-se até com solução de 1:1 de hidróxido de sódio (NaOH, C= 96-99%) até pH neutro. Contudo, à medida que se ia adicionando o NaOH verificaram-se alterações no cheiro, cor e viscosidade do EPL. Com o aparecimento destas alterações deduziu-se que a alcalinização poderá estar a promover a alteração/degradação das características e composição original do EPL. Não foi possível atingir pH neutro porque o EPL mostrou tendência para criar aglomerados, ficando agarrado às paredes da ampola de decantação, como se pode constatar na figura 27. Assim foi apenas possível atingir pH = 5 mas este facto inviabilizou a extração com acetato de etilo, não se conseguindo nem a separação de fases, nem a quantificação do extrato.

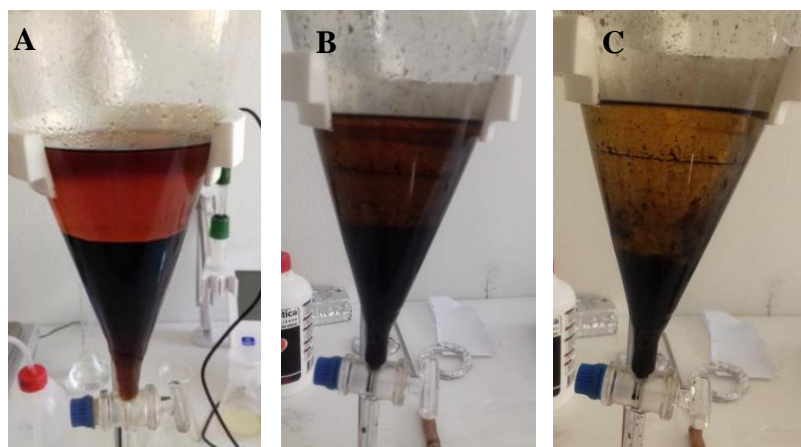


Figura 23 - Imagem das extrações a diferente pH do EPL: A - pH=3; B - pH =4 e C - pH=5

Em face dos resultados foi decidido abandonar a hipótese de neutralização prévia do EPL, preservando-o das alterações que estavam a ser impostas.

5.3 Carga Orgânica do Efluente

5.3.1 Determinação do CQO do EPL e FA

Determinou-se o CQO de várias amostras de EPL, FA e respetivos destilados, com o objetivo de perceber os níveis de carga orgânica deste subproduto da carbonização, EPL, e da fase aquosa subsequente à extração líquido-líquido a que se pretende submeter o extrato

pirolenhoso original, FA. Os destilados foram obtidos por destilação simples do EPL e do FA. No primeiro caso pretendia-se caracterizar a matéria orgânica que contaminasse a fração aquosa que compunha o EPL, na suposição de que seria um valor relativamente baixo. No caso da FA supunha-se que a carga orgânica do destilado aquoso desta fase proveniente da extração ainda seria menor do que a existente no destilado do EPL. As noções acerca da carga orgânica destes líquidos são fundamentais para a decisão sobre a melhor forma de tratar e descartar os efluentes que venham a ser criados no processo industrial de valorização do extrato pirolenhoso. O descarte da fase aquosa, FA, após extração é um assunto que se reveste de importância elevada no tratamento em ETAR e no perigo de contaminação de águas superficiais ou subterrâneas que se pretende evitar futuramente aquando da implementação do processo separativo de valorização.

Os resultados obtidos estão descritos na tabela 13. Como se verificou que a carga orgânica era muito elevada foi necessário proceder à diluição das amostras a analisar. Fez-se um estudo preliminar em que se usaram diferentes diluições do EPL, tendo-se optado por usar a partir desse momento uma diluição de 1:250 para qualquer uma das amostras.

Tabela 13 – Resultados em duplicado da concentração do CQO no EPL, FA e respetivas diluições.

Amostras	CQO (gO ₂ /L)		Média
	1º Ensaio	2º Ensaio	
EPL	177,6	195,8	186,7
FA	71,0	91,6	81,6
Destilado EPL	129,6	164,7	147,2
Destilado FA	56,2	63,2	59,7

Os resultados encontrados nos duplicados nem sempre foram próximos, tal verifica-se no caso da tabela 13 e da tabela 14, no que diz respeito aos valores da FA, esta discrepância pode dever-se ao tempo de armazenamento da amostra ou a diferenças na homogeneização prévia às diluições. Na figura 24 apresenta o ponto de viragem da titulação.



Figura 24 - Imagem ilustrativa do final titulação da amostra de CQO.

Obteve-se um CQO de 187 gO₂/L e 82 gO₂/L de EPL e FA respetivamente, o que mostra uma carga orgânica quase tripla no caso do EPL. Se pensarmos nos destilados obtiveram-se valores de CQO de 147 gO₂/L e 60 gO₂/L para o destilado de EPL e destilado da FA respetivamente. Os valores encontrados representam uma redução de 21% no caso do EPL e de 27% no caso da FA, redução essa no sentido inicialmente esperado. No entanto, percebe-se que apesar do aspeto transparente e levemente amarelado destes líquidos a carga orgânica associada ainda é considerável. Como primeira conclusão verificou-se que a destilação é insuficiente para a redução da carga orgânica das amostras. Os valores determinados laboratorialmente estão muito acima dos valores limites de emissão permitidos para as águas residuais (Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto).

De acordo como descrito no capítulo da metodologia, na tentativa de diminuir a carga orgânica sujeitaram-se as amostras a um pré-tratamento com peróxido de hidrogénio (C= 95,9%). Esta etapa oxidativa visava uma redução inicial da matéria orgânica contaminante traduzida na redução do CQO das amostras. Este pré- tratamento foi aplicado a uma nova amostra de FA (com um tempo de vida inferior ao registado para a amostra FA usada anteriormente, correspondente aos resultados da tabela 13), antes e depois da destilação, segundo os esquemas das figuras 17 e 18. Foi igualmente oxidado o destilado da FA o qual se designou por Destilado B

Os resultados apresentam-se na tabela 14.

Tabela 14 - Resultados das amostras destiladas e tratadas com H₂O₂.

Amostras	CQO (gO₂/L)
FA	120,4
FAOx	53,95
Destilado A	32,04
Destilado B	53,62
DestBox	78,93

Verificou-se realmente uma diminuição dos valores de CQO após oxidação do FA, que se quantificou em 56%. Quando se procedeu à destilação do FA verificou-se que a fração aquosa destilada também exibiu uma redução à carga orgânica, com valores equivalentes aos obtidos com o pré tratamento com H₂O₂. A destilação do FA oxidado (FAox) ainda permitiu nova redução da carga orgânica (valor correspondente ao destilado A) numa percentagem total de 73% de redução de CQO. Quando o destilado do FA, designado por destilado B, foi sujeito à oxidação com H₂O₂ verificou-se um aumento do CQO e a redução global foi de apenas 32% (pré tratamento B). Estes valores parecem sugerir que oxidação e a destilação individualmente conduzem à mesma gama de CQO, ou seja à mesma redução percentual da carga poluente orgânica. No entanto se a oxidação for realizada no destilado aquoso da FA a carga poluente ainda se torna maior, talvez devido à permanência dos compostos orgânicos oxidados, já transformados em ácidos carboxílicos, na mistura de que se pretende quantificar o CQO (DestBox). Na realidade estes compostos oxidados parecem ser separados pela destilação (etapa final do pré tratamento A).

Aplicando o pré tratamento A ou pré tratamento B conseguiu-se reduzir o CQO dos efluentes aquosos, sendo o pré tratamento A o que se revelou o mais eficaz. Contudo os valores determinados continuam elevadíssimos, o que significa que não se conseguiu descobrir como baixar os valores de CQO para níveis mais aceitáveis.

5.3.2 Determinação dos sólidos totais fixos e voláteis

Pelo que se observou no método da determinação de CQO, a quantidade de matéria orgânica é muito elevada o que se reflete também na determinação dos sólidos totais e voláteis, figura 25.

Na determinação experimental observou-se que as amostras EPL e FA tiveram etapas de evaporação e secagem bastante lentas, podendo notar-se desde o início uma quantidade muito elevada de sólidos.

A etapa de calcinação começou por realizar-se a 500 ± 50 °C, de acordo com o procedimento standard. Contudo verificou-se que a esta temperatura não era possível obter uma calcinação total, tendo sido ensaiadas temperaturas de calcinação superiores. Depois de algumas tentativas optou-se por calcinar a 700 ± 50 °C, até obtenção de massa constante embora o aspeto final não fosse típico de cinzas como mostra a figura 26.



Figura 25 - Imagem ilustrativa das amostras secas na estufa, a $T=103-105$ °C.



Figura 26 - Imagens ilustrativas das amostras secas na mufla, a T=700°C.

Na tabela 15 estão representados os valores em duplicado dos sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis do EPL e da FA, e no gráfico da figura 27 as médias correspondentes.

Tabela 15 – Resultados em duplicado dos sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis

Amostras	ST (g/L)	STF	STV
EPL	39,62	36,96	2,66
	39,83	38,26	1,57
FA	31,15	27,86	3,29
	32,14	28,93	3,21

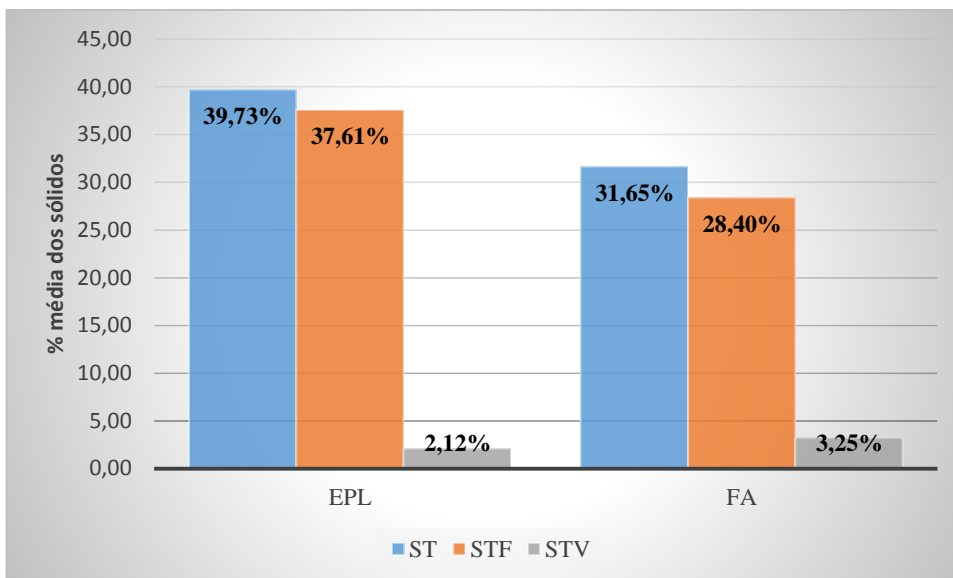


Figura 27 - Gráfico representativo da % da média dos sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis

Verifica-se que os valores de ST, STF e STV correspondem a concentrações extremamente elevadas de sólidos quer no extrato pirolenhoso quer na fase aquosa sequente à extração com acetato de etilo.

Analisando o EPL este tem maior concentração de ST e STF que a FA, o que era de esperar porque não foi realizado qualquer tratamento a este produto. Os valores de Sólidos Totais Voláteis da FA são superiores aos determinados no EPL, o que não parece lógico, nem está de acordo com os valores de CQO apresentados. Este facto pode significar que a calcinação não foi realizada nas condições ideais, estando-se a contabilizar mais STV do que realmente existem, o que também parece ser sugerido pelo aspeto das respetivas cápsulas após calcinação, que não mostram a existência de verdadeiras cinzas, que seriam correspondentes à parte inorgânica presente na FA.

Visto que as nossas amostras são constituídas maioritariamente por compostos orgânicos era de esperar uma quantidade de STV mais elevada do que na realidade se observou, o que mais uma vez indica a necessidade de otimizar o processo de calcinação aplicado a este tipo de amostra.

6 Conclusão

O extrato pirolenhoso (EPL) é um líquido proveniente do condensado do fumo da carbonização da madeira efetuada para a produção de carvão vegetal. Trata-se de um subproduto bastante rico em compostos orgânicos que devem ser valorizados após aplicação de processos separativos.

Ainda não há estudos científicos suficientes para comprovar todas as vantagens da utilização direta do EPL, ou do seu fracionamento e das vantagens a retirar da utilização isolada dos seus constituintes. Apesar de não ser possível a exposição dos valores dos compostos que constituem o EPL, estes são de grande importância e de alto valor económico, o que compensa o fracionamento do EPL.

O principal objetivo deste trabalho de estágio foi o estudo intensivo do EPL de modo a promover uma extração líquido-líquido que viesse permitir obter a maior quantidade de extrato possível que poderá vir a ser comercializado diretamente ou após fracionamento, uma vez que o extrato do EPL contém muitos compostos importantes para diversas indústrias como por exemplo, as indústrias farmacêutica, alimentar, cosmética, química (pesticidas, fertilizantes), entre outras. O estágio também teve o objetivo de analisar o efluente aquoso da extração a que se submeteu o EPL, que se designou como FA).

Do trabalho laboratorial executado concluiu-se que a melhor taxa de extração foi obtida com a utilização do acetato de etilo como solvente orgânico extrator, que se deveria proceder a uma extração múltipla, mais concretamente realizando três extrações sucessivas, se possível com solvente fresco, pelo facto de este possibilitar melhores rendimentos de extração. Determinou-se a melhor relação mássica solvente/ EPL em termos rendimento de extração e poupança de solvente foi de 100 g de solvente para 80 g de EPL. Concluiu-se também que uma temperatura entre 5°C e 10°C seria preferível para efetuar a extração e que não deveria haver alteração de pH do EPL, sob pena de não ser possível efetivar o processo extrativo. Com estas análises foi possível definir as condições mais favoráveis à realização da extração líquido-líquido do EPL.

Ao considerar a fase aquosa da extração líquido- líquido do EPL como um efluente, foi possível perceber a elevada carga orgânica deste líquido, que embora sendo menor do

que a carga orgânica do EPL ainda apresenta um valor extremamente elevado. Estes valores induziram a necessidade de propor algum tipo de tratamento que pudesse minimizá-los. Os tratamentos realizados foram de dois tipos, um tratamento físico (destilação) e um tratamento químico oxidativo com peróxido de hidrogénio, e ambos conduziram a uma diminuição da carga orgânica do efluente (FA). Concluiu-se que era preferível realizar primeiro a etapa oxidativa e depois a etapa de destilação, obtendo-se neste caso uma redução da carga orgânica de 73%. Contudo, sendo os valores limites de emissão (VLE) de descargas de águas residuais do CQO de 150mg O₂/L conclui-se que este processo não foi suficientemente eficaz na redução da carga poluente e que o efluente terá de sofrer obrigatoriamente um tratamento posterior em ETAR, com recurso a tratamento biológico para redução da carga orgânica.

7 Bibliografia

- Alves, C. R. (1998). Utilização de frações de alcatrão vegetal na síntese de resinas fenólicas para substituição parcial de fenol e formaldeído. *Floresta*, 35(1), 203–204.
- Amen-Chen, C., Pakdel, H., & Roy, C. (1997). Separation of phenols from Eucalyptus wood tar. *Biomass and Bioenergy*, 13(1–2), 25–37. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)00021-4](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)00021-4)
- Aperam. (2017). Nascido do carvão vegetal de BioEnergia: conheça o aço verde da Aperam. Retrieved from <http://brasil.aperam.com/blog/nascido-do-carvao-vegetal-de-bioenergia-conheca-o-aco-verde-da-aperam/>
- Basu, P. (2010a). *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction* (3rd ed.). Retrieved from <https://sci-hub.tw/https://www.elsevier.com/books/biomass-gasification-pyrolysis-and-torrefaction/basu/978-0-12-812992-0>
- Basu, P. (2010b). *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Retrieved from [https://books.google.pt/books?hl=pt-PT&lr=&id=QSypbUSdkikC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Pyrolysis+and+Torrefaction.+In+Biomass+Gasification+and+Pyrolysis:+Practical+Design+and+Theory&ots=Vg-r07Kplc&sig=BoySu2yXoE4CHnwiqFq_iHEqLD0&redir_esc=y#v=onepage&q=Pyrolysis and](https://books.google.pt/books?hl=pt-PT&lr=&id=QSypbUSdkikC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Pyrolysis+and+Torrefaction.+In+Biomass+Gasification+and+Pyrolysis:+Practical+Design+and+Theory&ots=Vg-r07Kplc&sig=BoySu2yXoE4CHnwiqFq_iHEqLD0&redir_esc=y#v=onepage&q=Pyrolysis+and)
- Benites, V. de M., & Pimenta, W. G. T. M. E. R. A. S. (2014). Utilização de Carvão e Subprodutos da Carbonização Vegetal na Agricultura: Aprendendo com as Terras Pretas de Índio. *Embrapa Amazônia Ocidental-Capítulo Em Livro Científico (ALICE)*, 285–296. Retrieved from http://www.biochar.org/joomla/index.php?option=com_content&task=blogcategory&id=5&Itemid=8
- Bio green woods. (2017). Retrieved from <http://www.biogreenwoods.eu/sobre-nos.html>
- Biocarbo. (1999). Dados apresentados em seminário na V & M Florestal- Melhoria Contínua da Carbonização da Madeira. *Belo Horizonte, MG*.

- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Brito, & Barrichelo. (1981). Considerações sobre a produção de carvão vegetal com madeiras da Amazônia. *Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais-Série Técnica*, 2(5), 1–25. Retrieved from https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/carvaovegetal3_000g7dup2ob02wx5ok0wtedt3oik6pqb.pdf
- Campos, Â. D. (2007a). *Autor Autor Autor Autor Autor*. 1–8.
- Campos, Â. D. (2007b). Técnicas para Produção de Extrato Pirolenhoso para Uso Agrícola. *Pelotas-RS: Circular Técnica n.º 65. Embrapa*.
- Carazza, F., Rezende, M. E. A., Pasa, V. M. D., & Lessa, A. (1993). Fractionation of Wood Tar. In *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* (Vol.2, pp. 1465–1474). https://doi.org/10.1007/978-94-011-1336-6_118
- Cerasoli, S., Caldeira, M. C., Pereira, J. S., Caudullo, G., & Rigo, D. de. (2016). Eucalyptus globulus and other eucalypts in Europe: distribution, habitat, usage and threats. *European Atlas of Forest Tree Species*, 90–91.
- CGEE. (2015). *Modernização da produção de carvão vegetal*.
- Coelho, S. T. (2008). *Carvão vegetal - Aspectos Técnicos, Sociais, Ambientais e Econômicos*. 48.
- Desbène, P.-L., Essayegh, M., Desmazieres, B., & Basselier, J.-J. (1991). Contribution to the Analytical Study of Biomass Pyrolysis Oils. In *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization* (pp. 155–176). https://doi.org/10.1007/978-94-011-3844-4_6
- Farias, F. M. C. De. (n.d.). *Funções orgânicas diversas*. 0–60.
- Ferraz, R. (2005). Extração líquido líquido. Retrieved from 8 Abril website: <https://scientificusblogpt.wordpress.com/2015/04/08/extracao-liquido-liquido/>

- Ferreira, R. A. M. (2010). *Optimização Do Tratamento Por Lamas Activadas Do Efluente*. 7.
- Florestal, I. M. (2014). *Estudo para o aproveitamento dos extratos pirolenhosos e as suas aplicações agrícolas*.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (n.d.). Wood carbonisation and the products it yields. Retrieved from <http://www.fao.org/3/x5555e/x5555e03.htm>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (1983). *Simple technologies for charcoal making*. Retrieved from <http://www.fao.org/home/en/>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2017). *The Charcoal Transition*.
- Galdino, D. S., Higuti, K. A., Rosolem, V. H., & Nonose, V. M. R. (2010). *Produção de Carvão Vegetal* (Universidade Estadual Paulista (Unesp)). Retrieved from <https://www.docsity.com/pt/producao-de-carvao-vegetal/4750388/>
- Ghosh, P., Samanta, A. N., & Ray, S. (2010). COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88(6), 1021–1026. <https://doi.org/10.1002/cjce.20353>
- Gonçalves, D., Wal, E., & Almeida, R. R. de. (1988). *Química orgânica e experimental* (M. M. de A. Filho, Ed.). São Paulo: McGraw-Hil.
- Gonçalves, R. I. L. de S. (2009). *Metodologia para acreditação dos métodos de análise de sólidos suspensos e dissolvidos em águas*.
- Greenberg, A. E., Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Association, A. W. W., & Federation, W. P. C. (1992). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington DC.
- Herlander, L., Chambel, A., Alves, J., & Francisco, P. (n.d.). *IMPACTE DA CULTURA DE EUCALIPTOS SOBRE OS RECURSOS HÍDRICOS SUBTERRÂNEOS DA SERRA DE OSSA Herlander*. (1).
- Hussain, J., Hussain, I., & Arif, M. (2004). Characterization of textile wastewater. In *Journal*

of Industrial Pollution Control (Vol. 20). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802326-6.00002-2>

Ichikawa, T.; Ota, Y. (1982). *Plant growth-regulating activity of pyroligneous acid. I- Effect of pyroligneous acid on the growth of rice seedlings.* v 51, 14–17. Retrieved from <http://www.ecogrill.com.br/docs/fatos.html>

Introdução Tecnologia de Produção de Biomassa Energética. (n.d.).

Jerónimo, C. E. M. (2012). *Aplicação de processos de oxidação na degradação de efluentes de lagares de azeite.* 92.

Martins, M. J. R. (2015). *Caracterização do Eucalipto globulus para aplicação estrutural.* 80. Retrieved from [https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/38696/1/Caracterizacao do eucalipto globulus para aplicacao estrutural.pdf](https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/38696/1/Caracterizacao%20do%20eucalipto%20globulus%20para%20aplicacao%20estrutural.pdf)

Masuda, H. (1983). *Carvão e coque aplicados à metalurgia* (V.1, Ed.).

Menegale, V. L. de C. (2013). *Estudo Do Potencial Do Licor Pirolenhoso Como Aditivo Em Condicionador De Solo E No Crescimento Inicial De Eucalipto.*

Miyasaka, Shiro; OHKAWARA, Takemi; UTSUMI, B. (1999). *Ácido pirolenhoso: uso e fabricação.* *Boletim Agroecológico.*

Miyasaka, Shiro; Okamoto, H. (1992). *Sistemas integrados de produção e agricultura orgânica.*

Napoli, A. (2009). *Melhorias no processo de pirólise da biomassa para produção de carvão vegetal.*

No Title. (n.d.). Retrieved from https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-1028716795-extrato-pirolenhoso-de-qualidade-ate-100-mil-litros-ms-_JM

Nogueira, L. A. H., & Lora, E. E. S. (2003). *Dendroenergia: fundamentos e aplicações.*

Nova-Institute. (2017). *Biorefineries in Europe.* Retrieved from

file:///C:/Users/Utilizador/Downloads/MappingBiorefineriesAppendix_171219.pdf

- Novo, C. C. (2009). *Cozimento e Branqueamento da Pasta Kraft da Paulownia*.
- Paradela, F. M. R. (2007). *Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa*. 130.
- Pimenta, A. S., Fasciotti, M., Monteiro, T. V. C., & Lima, K. M. G. (2018). Chemical composition of pyroligneous acid obtained from eucalyptus GG100 clone. *Molecules*, 23(2), 1–12. <https://doi.org/10.3390/molecules23020426>
- Pombeiro, A. J. L. O. (1991). Operações Unitárias de Transferência de massa. In *Técnicas e operações unitárias em química laboratorial* (2ª, pp. 117–121). Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Pyrolysis. (2019). Retrieved from Biogreen® Thermochemical Conversion Process from Biomass and Waste to Oil, Char & Gas website: <http://www.biogreen-energy.com/what-is-pyrolysis/>
- Reis, C. M. R. C. (2014). *Simulação de um processo de pirólise rápida de biomassa*. 29. Retrieved from http://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/5634/1/DM_CarlosReis_2014_MEQ.pdf
- Rezende, M. E. (2006). Produção de carvão vegetal – importância do conhecimento fundamental. *Belo Horizonte*.
- Rice, E. ., Baird, R. ., & Eaton, A. . (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23rd ed.). United States.
- Sampaio, R. S. (2008). *Conversão da Biomassa em Carvão Vegetal Situação Atual com Tendências 2025*. 16. Retrieved from http://www.ciflorestas.com.br/arquivos/doc_conversao_tecnica_1531.pdf
- Santos, S. de F. de O. M., & Hatakeyama, K. (2012). Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural. *Production*, 22(2), 309–321. <https://doi.org/10.1590/s0103-65132012005000010>

Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. F. (2002). Chemical Oxygen Demand. In *Chemistry For Enviromental Engineering* (5th ed., pp. 625–658). Singapore: McGraw-Hill.

Serralves. (n.d.). *Eucalyptus globulus brochure*.

Silva, J. de C., Oliveira, & Silva, J. T. da. (2003, August). *O eucalipto na indústria de carvão vegetal*. Retrieved from http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=395&subject=Carvão Vegetal&title=O eucalipto na indústria de carvão vegetal

Silveira, C. M. da. (2010). *INFLUÊNCIA DO EXTRATO PIROLENHOSO NO César Martoreli da Silveira César Martoreli da Silveira Orientador : Prof . Dr . Jairo Osvaldo Cazetta*.

Sousa, A. C. M., Matos, J. A. M., & Beltran, L. (2016). *Processo de destilação*.

Sousa, E. R. (2001). *Nocoos_Qualidade_Agua_ERS*. 29. Retrieved from https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779577242158/Nocoos_Qualidade_Agua_ERS.pdf

Souza, J. L. S. de, Guimarães, V. B. da S., Campos, A. D., & Lund, R. G. (2018). Antimicrobial potential of pyrolygneous extracts – a systematic review and technological prospecting. *Brazilian Journal of Microbiology*, 49, 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.bjm.2018.07.001>

Souza, J. B. G. (2012). Characterization of pyrolygneous acid used in agriculture by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(4), 610–617.

Stassen, H. (2002). Charcoal production and use in Africa: what future? - ScienceBase-Catalog. *Unasylva*, 53(4), 30–35. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/283832140_Charcoal_production_and_use_in_Africa_What_future?_iepl%5BgeneralViewId%5D=Tu0zAgbgSsHsqnWYVWfBve8O1USGLwpwJZ86&_iepl%5Bcontexts%5D%5B0%5D=searchReact&_iepl%5BviewId%5D=sGJ4A8wO9kxE52I1FgHFulRmgSopTul5lvZ

Trindade, T., Silva, J. M., Palmeira, V., & Anastácio, P. (2004). *Extracção Líquido-Líquido*. (Módulo 4).

Utilização do Alcatrão Vegetal. (1974). (11), 9669.

Valentim, L. T. (2013). *Procedimento Operacional Para Produção Do Piche*.

Wenzl, H. F. J. (1970). The Chemical Technology of Wood. In *New York, Academic Press*.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-743450-6.X5001-1>

