



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**CARBONIZAÇÃO SUSTENTÁVEL PARA VALORIZAÇÃO
DO BAMBU BAMBUSA TULDOIDE: PRODUÇÃO DE
CARVÃO ATIVADO E CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO
RECUPERADO**

João Mauro Alves Lima Brito

Uberlândia - MG

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**CARBONIZAÇÃO SUSTENTÁVEL PARA VALORIZAÇÃO
DO BAMBU BAMBUSA TULDOIDE: PRODUÇÃO DE
CARVÃO ATIVADO E CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO
RECUPERADO**

João Mauro Alves Lima Brito

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

| | |
|--------------|--|
| B862 2020 | <p>Brito, João Mauro Alves de Lima, 1995- CARBONIZAÇÃO SUSTENTÁVEL PARA VALORIZAÇÃO DO BAMBU BAMBUSA TULDOIDE: PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO E CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO RECUPERADO [recurso eletrônico] / João Mauro Alves de Lima Brito. - 2020.</p> <p>Orientadora: Carlos Henrique Ataíde. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.776 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Ataíde, Carlos Henrique, 1956-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0</p> |
|--------------|--|

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

| | | | | | |
|------------------------------------|---|-----------------|-------|-----------------------|-------|
| Programa de Pós-Graduação em: | Engenharia Química | | | | |
| Defesa de: | Dissertação de Mestrado, 25/2020, PPGEQ | | | | |
| Data: | 14 de dezembro 2020 | Hora de início: | 13:30 | Hora de encerramento: | 15:50 |
| Matrícula do Discente: | 11822EQU010 | | | | |
| Nome do Discente: | João Mauro Alves de Lima Brito | | | | |
| Título do Trabalho: | Carbonização sustentável para valorização do bambu <i>Bambusa tuldoide</i> : produção de carvão ativado e caracterização do bio-óleo recuperado | | | | |
| Área de concentração: | Desenvolvimento de processos químicos | | | | |
| Linha de pesquisa: | Processos de Separação | | | | |
| Projeto de Pesquisa de vinculação: | Carbonização sustentável para valorização de diversos tipos de biomassa: produção de carvão siderúrgico, de biocarvão e carvão ativado | | | | |

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Cássia Regina Cardoso - DEA/UFTM; Anizio Marcio de Faria - ICENP/UFU e Claudio Roberto Duarte - PPGEQ/UFU.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por Claudio Roberto Duarte, Professor(a) do Magistério Superior, em 14/12/2020, às 15:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por Anizio Marcio De Faria, Professor(a) do Magistério Superior, em 14/12/2020, às 15:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por CÁSSIA REGINA CARDOSO, Usuário Externo, em



14/12/2020, às 15:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 2445477 e o código CRC C5EBEB7F.

Referência: Processo nº 23117.073883/2020-17

SEI nº 2445477

Criado por [sildiasf](#), versão 7 por [claudioduarte](#) em 14/12/2020 15:52:24.

*Dedico este trabalho à minha
amada família, em especial aos
meus avós, pais e irmãos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me acompanhado em mais uma batalha;

À minha família e minha namorada que sempre me apoiaram, incentivaram e acreditaram em mim durante este período;

Aos meus amigos pela paciência e companheirismo;

Aos meus colegas de laboratório que sempre me apoiaram e me auxiliaram quando precisei;

Em especial ao meu orientador pelo apoio, incentivo e confiança;

Ao Professor Anízio e ao Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal - Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia (ICENP/UFU) por se disponibilizar em fazer as análises de área superficial;

À Faculdade de Engenharia Química e o Programa de Pós-Graduação por disponibilizar toda estrutura e conhecimento;

Aos funcionários FEQUI/UFU pelo apoio ao longo deste período;

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

*“Os que se encantam com a prática sem a ciência
são como os timoneiros que entram no navio sem
timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu
destino”*

Leonardo da Vinci

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| LISTA DE FIGURAS | i |
| LISTA DE TABELAS | iv |
| LISTA DE SÍMBOLOS | vi |
| RESUMO | vii |
| ABSTRACT | viii |
| 1 - INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 - Objetivos..... | 4 |
| 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 2.1 – Bambu: a madeira do futuro | 5 |
| 2.1.2 – Morfologia do Bambu | 6 |
| 2.2 – Processo de conversão de biomassa..... | 8 |
| 2.3– Processos de conversão termoquímica | 9 |
| 2.3.1 – Combustão Direta..... | 10 |
| 2.3.2 – Liquefação..... | 11 |
| 2.3.3 – Pirólise | 11 |
| 2.3.3.1 – Torrefação | 13 |
| 2.3.3.2 – Gaseificação | 13 |
| 2.3.3.3 – Pirólise rápida..... | 13 |
| 2.3.3.4 – Pirólise lenta | 14 |
| 2.4 – Parâmetros que influenciam a pirólise..... | 17 |
| 2.4.1 – Tipos de biomassa..... | 17 |
| 2.4.2 – Temperatura final de carbonização | 18 |
| 2.4.3 – Taxa de aquecimento..... | 19 |
| 2.4.4 – Tempo de residência | 19 |
| 2.5 – Produtos da pirólise | 19 |

| | |
|---|----|
| 2.5.1– Carvão Vegetal..... | 19 |
| 2.5.2 – Bio-óleo..... | 21 |
| 2.5.3 – Gases não condensáveis (GNC)..... | 22 |
| 2.5.4 – Análise dos produtos da pirólise | 22 |
| 2.6 – Carvão vegetal como precursor de carvão ativado | 24 |
| 2.6.1 – Propriedade do carvão ativado | 26 |
| 3 - MATERIAIS E MÉTODOS | 28 |
| 3.1 – Matéria Prima | 28 |
| 3.2 – Caracterização do Bambu | 29 |
| 3.2.1 – Densidade Real..... | 30 |
| 3.2.2 – Análise Imediata..... | 30 |
| 3.2.3 – Análise Elementar | 31 |
| 3.2.4 – Análise Lignocelulósica | 31 |
| 3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 32 |
| 3.2.6 – Análise Termogravimétrica (TGA)..... | 32 |
| 3.3 – Unidade Experimental de Carbonização..... | 32 |
| 3.4 – Procedimento Experimental..... | 33 |
| 3.5 – Planejamento de experimentos | 35 |
| 3.6 – Caracterização dos Produtos..... | 37 |
| 3.6.1 – Caracterização da Fração Sólida (carvão de bambu)..... | 37 |
| 3.6.1.1 – Análise Imediata..... | 38 |
| 3.6.1.2 – Área Superficial..... | 38 |
| 3.6.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)..... | 39 |
| 3.6.1.4 – Densidade Real..... | 40 |
| 3.6.2 – Caracterização da Fração Líquida (bio-óleo)..... | 40 |
| 3.6.2.1 – Cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS)..... | 40 |

| | |
|---|----|
| 3.6.2.2 – Teor de Água | 41 |
| 3.6.2.3 – pH | 41 |
| 3.7 – Unidade Experimental de Ativação | 41 |
| 3.8 – Procedimento de Ativação Química | 43 |
| 3.9 – Caracterização do Carvão Ativado | 44 |
| 3.9.1 – Análise Imediata..... | 44 |
| 3.9.2 – Área Superficial | 44 |
| 3.9.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) | 45 |
| 3.9.4 – Densidade Real..... | 45 |
| 3.9.5 – Fluorescência de raios-X (FRX) | 45 |
| 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO | 46 |
| 4.1 – Caracterização da Biomassa | 46 |
| 4.1.1 – Caracterização físico-química..... | 46 |
| 4.1.2 – Análise termogravimétrica | 48 |
| 4.2 – Planejamento de Experimentos..... | 51 |
| 4.3 – Caracterização do carvão de bambu | 55 |
| 4.3.1 – Densidade real..... | 55 |
| 4.3.2 – Análise Imediata..... | 56 |
| 4.3.3 – Área superficial específica | 57 |
| 4.3.4 – Microscopia eletrônica de varredura..... | 58 |
| 4.4 – Caracterização do carvão ativado | 59 |
| 4.4.1 – Densidade Real..... | 59 |
| 4.4.2 – Análise Imediata..... | 60 |
| 4.4.3 – Área Superficial Específica, volume e diâmetro médio dos poros | 61 |
| 4.4.4 – Distribuição do tamanho dos poros..... | 63 |
| 4.4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura | 64 |

| | |
|--|----|
| 4.4.6 – Fluorescência de raios-X (FRX) | 66 |
| 4.5 – Caracterização do bio-óleo..... | 67 |
| 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES | 71 |
| 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 74 |
| APÊNDICE A | 88 |
| APÊNDICE B..... | 91 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2. 1 – Colmo de bambu e suas denominações..... | 7 |
| Figura 2. 2 – (A) Rizoma entouceirante (B) Rizoma alastrante. | 8 |
| Figura 2. 3 – Processos de conversão da biomassa. | 9 |
| Figura 2. 4 – Diagrama de fluxo para a planta de pirólise por microondas..... | 15 |
| Figura 2. 5 – Esquema da planta de produção Carboval. | 16 |
| Figura 2. 6 – Esquema representativo da ativação química | 25 |
| Figura 2. 7 – TGA do $ZnCl_2$ à 10 °C/min..... | 25 |
| Figura 2. 8 – Representação dos diferentes tipos de poros..... | 27 |
| Figura 3. 1 – Touceira de bambu <i>Bambusa Tuldoide</i> no município de Lagoa Formosa –MG. | 28 |
| Figura 3. 2 – Imagens da matéria prima utilizada colmos de bambu com 25cm (A) e bambu moído (B)..... | 29 |
| Figura 3. 3 – Fluxograma das análises realizadas para a caracterização do bambu <i>Bambusa Tuldoide</i> | 30 |
| Figura 3. 4 – Unidade experimental para o processo de carbonização: Vista Geral (A) e Parte interna da mufla (B)..... | 33 |
| Figura 3. 5 – Rampa de aquecimento para processo de carbonização. | 34 |
| Figura 3. 6 – Processo de carbonização e os produtos gerados. | 37 |
| Figura 3. 7 – Fluxograma das análises para a caracterização do carvão de bambu <i>Bambusa Tuldoide</i> | 38 |
| Figura 3. 8 – Analisador ASAP 2020PLUS. | 39 |
| Figura 3. 9 – Fluxograma das análises feitas para caracterização do bio-óleo..... | 40 |

| | |
|--|----|
| Figura 3. 10 – 1) Esquema da unidade de ativação; 2) Reator de ativação. | 42 |
| Figura 3. 11 – Fluxograma das análises para caracterização do carvão de bambu ativado..... | 44 |
| Figura 4. 1 – Micrografias do bambu <i>Bambusa Tuldoide</i> com ampliações de 1000x (A) e 5000x (B)..... | 48 |
| Figura 4. 2 – Curvas TG do bambu <i>Bambusa Tuldoide</i> em diferentes taxas de aquecimento. | 49 |
| Figura 4. 3 – Curva DTG do bambu <i>Bambusa Tuldoide</i> em diferentes taxas de aquecimento. | 50 |
| Figura 4. 4 – Superfície de resposta para o RGC. | 53 |
| Figura 4. 5 – Superfície de resposta para T_{CF} | 54 |
| Figura 4. 6 – Carvão de bambu produzido via pirólise lenta..... | 55 |
| Figura 4. 7 – Micrografias do carvão de bambu com ampliações de 500x (A), 1000x (B), 2000x (C) e 5000x (D). | 58 |
| Figura 4. 8 – Superfície de resposta para área superficial específica do carvão ativado..... | 63 |
| Figura 4. 9 – Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado. | 64 |
| Figura 4. 10 Micrografias do carvão ativado com ampliações de 500x (A), 1000x (B), 2000x (C) e 5000x (D). | 65 |
| Figura 4. 11 – Micrografia do carvão ativado com ampliação de 5000x. | 66 |
| Figura 4. 12 – Bio-óleo coletado ao final dos experimentos. | 67 |
| Figura 4. 13 – Grupos de compostos majoritários do bio-óleo identificados pelo GC/MS. | 69 |
| Figura 4. 14 – Grupos de compostos majoritários identificados pelo GC/MS para fumaça líquida comercial. | 70 |

| | |
|---|----|
| Figura A. 1 - Gráfico de resíduo para RGC..... | 89 |
| Figura A. 2 - Gráfico de resíduo para o T_{CF} | 89 |
| Figura A. 3 - Gráfico de resíduo para o S_{BET} | 90 |
| | |
| Figura B. 1 - Compostos identificados no bio-óleo (HR1-300). | 91 |
| Figura B. 2 - Compostos identificados no bio-óleo (HR1-350). | 91 |
| Figura B. 3- Compostos identificados no bio-óleo (HR1-400). | 92 |
| Figura B. 4 - Compostos identificados no bio-óleo (HR2-300). | 92 |
| Figura B. 5 - Compostos identificados no bio-óleo (HR2-350). | 93 |
| Figura B. 6 - Compostos identificados no bio-óleo (HR2-400). | 93 |
| Figura B. 7 - Compostos identificados no bio-óleo (HR3-300). | 94 |
| Figura B. 8 - Compostos identificados no bio-óleo (HR3-350). | 94 |
| Figura B. 9 - Compostos identificados no bio-óleo (HR3-400). | 95 |
| Figura B. 10 - Compostos identificados no bio-óleo (R1). | 95 |
| Figura B. 11 - Compostos identificados no bio-óleo (R2). | 95 |
| Figura B. 12 - Compostos identificados na fumaça líquida comercial..... | 96 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. 1 – Aplicações para o bambu..... | 2 |
| Tabela 2. 1 – Comparativo entre os principais processos termoquímico de conversão. | 10 |
| Tabela 2. 2 – Características dos processos de pirólise..... | 12 |
| Tabela 2. 3 – Propriedades do carvão vegetal para utilização na siderurgia no Brasil. | 20 |
| Tabela 2. 4 – Métodos de análises para os produtos da pirólise lenta. | 23 |
| Tabela 2. 5 – Classificação dos poros. | 27 |
| Tabela 3. 1 – Normas ASTM para análise imediata do bambu..... | 31 |
| Tabela 3. 2 – Equações para cálculo dos rendimentos | 34 |
| Tabela 3. 3 – Matriz de planejamento experimental. | 35 |
| Tabela 3. 4 – Valores para as variáveis independentes e sua forma codificada..... | 36 |
| Tabela 4. 1 – Densidade real, análise elementar e análise imediata para o bambu (valores médios e desvio padrão). | 46 |
| Tabela 4. 2 – Composição química (valores médios e desvio padrão)..... | 47 |
| Tabela 4. 3 – Perda de massa durante a análise termogravimétrica do bambu <i>Bambusa Tuldoide</i> | 50 |
| Tabela 4. 4 – Matriz de planejamento experimental e suas respectivas respostas. | 51 |
| Tabela 4. 5 – Densidade real para o carvão de bambu (valores médios e desvio padrão). | 56 |
| Tabela 4. 6 – Análise imediata para os carvões de bambu..... | 56 |
| Tabela 4. 7 – Densidade real para o carvão ativado (valores médios e desvio padrão). | 59 |
| Tabela 4. 8 – Análise imediata para os carvões ativados de bambu <i>Bambusa Tuldoide</i> | 60 |

| | |
|---|----|
| Tabela 4. 9 – Área superficial específica, volume do poro e diâmetro médio do poro para carvão ativado de <i>Bambusa Tuldoide</i> | 61 |
| Tabela 4. 10 - Componentes identificados pela fluorescência de raios-X..... | 67 |
| Tabela 4. 11 – Teor de água e pH para o bio-óleo..... | 68 |
| | |
| Tabela A. 1– Coeficientes de regressão e seus respectivos níveis de significância e desvio padrão para RGC. | 88 |
| Tabela A. 2 – Coeficientes de regressão e seus respectivos níveis de significância e desvio padrão para T_{CF} | 88 |
| Tabela A. 3 – Coeficientes de regressão e seus respectivos níveis de significância e desvio padrão para S_{BET} | 88 |

LISTA DE SÍMBOLOS

GNC = gases não condensáveis;

TGA = análise termogravimétrica;

T_U = teor de umidade;

T_{MV} = teor de materiais voláteis;

T_{CZ} = teor de cinzas;

T_{CF} = teor de carbono fixo;

T_{final} = temperatura final de carbonização;

H_R = taxa de aquecimento;

RGC = rendimento gravimétrico de carvão;

S_{BET} = área superficial específica;

MEV = microscopia eletrônica de varredura;

EDS = espectroscopia por dispersão de energia;

ρ_{real} = densidade real;

GC/MS = cromatografia gasosa e espectrometria de massa;

TG = termogravimetria;

DTG = derivada da perda de massa;

RGB = rendimento gravimétrico de bio-óleo.

RESUMO

As biomassas são fontes de energia renováveis que têm sido reconhecidas como recursos energéticos sustentáveis e alternativos aos combustíveis fósseis, por apresentarem vasta disponibilidade e variedade. O bambu, biomassa de origem florestal que cresce naturalmente em regiões tropicais, é uma das alternativas de biomassa que apresenta grande potencial, devido a sua alta taxa de crescimento quando comparado com outros tipos de biomassas. Uma das aplicações do bambu é a pirólise lenta ou carbonização que é definida como a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência total ou parcial de oxigênio que tem como objetivo principal a produção de carvão (fração sólida), sendo o bio-óleo e os gases não condensáveis subprodutos. O carvão vegetal produzido pela pirólise lenta é utilizado em várias atividades do nosso cotidiano, seja nas residências no preparo de um churrasco, na indústria farmacêutica, na produção de carvão ativado, na indústria química como fonte de carbono, grafite, filtros e principalmente nas indústrias siderúrgicas. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi a produção de carvão via pirólise lenta utilizando como biomassa o bambu da espécie *Bambusa Tuldoide* empregando três temperaturas finais de carbonização e três diferentes taxas de aquecimento do forno. Posteriormente o carvão produzido foi submetido à ativação química com cloreto de zinco. Em seguida a área superficial específica do carvão ativado produzido foi determinada. O carvão e o bio-óleo produzidos na etapa de pirólise lenta e o carvão ativado foram caracterizados. A taxa de aquecimento e a temperatura final de carbonização foram avaliadas através de um planejamento fatorial (3^k), que após tratamentos estatísticos dos dados forneceram correlações empíricas, capazes de prever o comportamento do processo estudado. O rendimento gravimétrico de carvão vegetal para os experimentos variou de 36,62 a 47,02% e o teor de carbono fixo variou de 59,99 a 74,54%. Os resultados mostraram que o carvão oriundo da carbonização apresentou resultados homogêneos quanto aos aspectos físicos e químicos, entretanto apresentou elevado teor de cinzas que inviabiliza a utilização na siderurgia e área superficial muito baixa, que indica a necessidade do processo de ativação. O procedimento de ativação apresentou uma produção de aproximadamente 60% (massa de carvão ativado/massa de carvão) para todos os testes realizados, mostrando uma tendência quanto ao rendimento. Após o processo de ativação, notou-se um aumento significativo na área superficial quando comparado com o carvão antes da ativação, atingindo até 849,99 m²/g. O carvão ativado produzido foi classificado como estrutura majoritariamente de microsporos (<2nm) o que garante ao carvão, juntamente com a elevada área superficial, alta capacidade para a operação de adsorção. O bio-óleo produzido na carbonização foi caracterizado e apresentou coloração marrom, odor característico, pH em torno de 3 e teor de água médio próximo a 50%. Os bio-óleos obtidos pela carbonização lenta do bambu mostraram-se uma mistura complexa constituída por uma grande variedade de compostos orgânicos, que em sua maioria são ácidos carboxílicos e fenóis (em torno de 50,00 e 15,00% da área do pico cromatográfico, respectivamente).

Palavras-chave: carvão vegetal; pirólise lenta; *Bambusa Tuldoide*; ativação química; área superficial específica.

ABSTRACT

Biomasses are renewable energy sources that have been recognized as sustainable energy resources and alternatives to fossil fuels, as they have vast availability and variety. Bamboo, biomass of forest origin that grows naturally in tropical regions, is one of the biomass alternatives that has great potential, due to its high growth rate when compared to other types of biomass. One of the applications of bamboo is slow pyrolysis or carbonization, which is defined as the thermal degradation of any organic material in the total or partial absence of oxygen, whose main objective is the production of charcoal (solid fraction), with bio-oil and non-condensable gases as by-products. The charcoal produced by slow pyrolysis is used in various activities of our daily lives, whether in homes for preparing a barbecue, in the pharmaceutical industry, in the production of activated carbon, in the chemical industry as a source of carbon, graphite, filters and especially in industries steel mills. In this context, the objective of the present work was the production of charcoal via slow pyrolysis using bamboo of the *Bambusa Tuldoide* species as biomass using three carbonization finishers and three different kiln heating rates. Subsequently, the produced coal was subjected to chemical activation with zinc chloride as a chemical activation reagent. Then the specific area of the supplied activated carbon. Coal and bio-oil are used in the slow pyrolysis stage and activated carbon was characterized. The heating rate and the final carbonization temperature were evaluated through a factorial design (3^k), which, after statistical treatment of the data provided empirical correlations, must predict the behavior of the studied process. The gravimetric yield of charcoal for the experiments varied from 36.62 to 47.02% and the fixed carbon content varied from 59.99 to 74.54%. The results induced by coal from carbonization show homogeneous results in terms of physical and chemical aspects, although they have a high content that prevents the ash used in the steel industry and a lot of low surface area, which indicates the need for the activation process. The activation procedure presents a production of approximately 60% (mass of activated carbon / mass of coal) for all tests performed, showing a trend in terms of yield. After the activation process, there was a significant increase in surface area when compared to coal before activation, reaching up to 849.99 m² / g. Activated carbon was classified as a structure mainly of microspores (<2nm) which guaranteed the coal, together with a high surface area, high capacity for an adsorption operation. The bio-oil produced in carbonization was altered and presented a brown color, characteristic odor, pH around 3 and average water content close to 50%. The bio-oils collected by the slow carbonization of bamboo become a complex mixture located by a wide variety of organic compounds, which are mostly carboxylic acids and phenols (around 50.00 and 15.00% of the peak chromatographic area, respectively).

Keywords: charcoal; *Bambusa Tuldoide*; chemical activation; slow pyrolysis; specific surface area.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

As biomassas são fontes de energia renováveis que têm sido reconhecidas como recursos energéticos sustentáveis e alternativos aos combustíveis fósseis, por apresentarem vasta disponibilidade e variedade, podendo fornecer energia por meio de combustível líquido, sólido, gás, calor e eletricidade (DEMIRBAS *et al.*, 2009). A energia proveniente de biomassas desempenha papel fundamental para vários países do mundo. No Brasil a biomassa representa 23% da matriz energética do país, atrás apenas do petróleo e seus derivados (36,4%) (EPE, 2018).

O Brasil possui boas condições climáticas e territoriais para o aumento do uso da biomassa como fonte energética, sendo a madeira e as culturas agrícolas, como a cana de açúcar, as principais fontes energéticas de biomassa utilizadas atualmente no Brasil. O uso destas biomassas pode contribuir para a redução dos problemas ambientais presentes no planeta e transformar resíduo agrícola e madeiras pouco utilizadas em energia (BRIDGWATER, 2003; SOARES *et al.*, 2015).

O bambu, biomassa de origem florestal que cresce naturalmente em regiões tropicais, é uma das alternativas de biomassa que apresenta grande potencial, devido à sua alta taxa de crescimento quando comparado com outros tipos de biomassa (ANSELMO FILHO; BRAD, 2003). No entanto, a falta de conhecimento científico sobre as espécies de bambu, principalmente no que se refere à utilização do bambu como fonte energética tem restringido o desenvolvimento da cultura nesta área (TRUONG; LE, 2014). A Tabela 1.1 fornece uma descrição detalhada de algumas das aplicações para o bambu, que foram surgindo ao longo dos anos, tanto o bambu como planta e como material, onde a madeira do bambu é transformada.

Tabela 1. 1 – Aplicações para o bambu.

| Uso do bambu como uma planta | Uso do bambu como material |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| <i>Ecologia</i> | <i>Indústria Local</i> |
| Estabilizar o solo | Artesanato |
| Uso em terras marginais | Mobília |
| Coberturas e telas | Utensílios |
| Sequestro de carbono | Casas |
| <i>Agro-Silvicultura</i> | <i>Industria</i> |
| Suporte natural | Industria de papel e celulose |
| Plantações | Industria alimentícia |
| Sistemas agroflorestais mistos | Produtos químicos |
| | Produtos farmacêuticos |
| | <i>Energia</i> |
| | Pirólise |
| | Carvão |
| | Combustão direta |

Fonte: LI, 2004.

A pirólise, uma das aplicações para o bambu, pode ser definida como a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência total ou parcial de oxigênio. Dentre os tipos de pirólise existem dois processos importantes e distintos, que são diferenciados pelas condições operacionais: a pirólise lenta que objetiva, principalmente, a produção de carvão

vegetal e a pirólise rápida que tem como objetivo principal a produção de bio-óleo (BASU, 2013; BRIDGWATER, 2012).

O carvão vegetal é utilizado em várias atividades do nosso cotidiano, seja nas residências no preparo de um churrasco, na indústria farmacêutica, na produção de carvão ativado, na indústria química como carbono, grafite, filtros e principalmente nas indústrias siderúrgicas, usado como gerador de energia e redutor de minério (SILVA, 2019).

Para cada uma das aplicações, características específicas são exigidas. Na indústria siderúrgica, por exemplo, são necessários carvões com alta densidade, boa resistência mecânica, baixa friabilidade, teor de carbono fixo 75-80% e teor de cinzas de no máximo 1%. Carvões que não apresentarem tais características são descartados para a siderurgia. O carvão de bambu é um exemplo de carvão que não pode ser utilizado na siderurgia, devido ao alto teor de cinzas (3,0% a 12,3%) que ele contém (BRITO E BARRICHELLO, 1981; SANTOS, 2008), isso é consequência do elevado teor de sílica presentes nos colmos.

O carvão vegetal utilizado como carvão ativado precisar ter alta área superficial específica e uma estrutura porosa constituída basicamente de micro e alguns mesoporos. Carvões vegetais que não apresentarem essas características, como é o caso do carvão de bambu, devem passar por um processo de ativação para adquirir tais características. O carvão ativado pode ser empregado no tratamento de gases poluentes, efluentes industriais e filtração de água potável entre outras aplicações.

Diante do exposto, é importante investigar e analisar as propriedades da biomassa e os parâmetros do processo de pirólise, por impactarem diretamente nas características e rendimentos dos principais produtos pirolíticos (frações sólida e líquida). A taxa de aquecimento e a temperatura final de carbonização são parâmetros relevantes e que tem influência direta nos resultados do processo e nas características dos produtos. Na literatura há diversos trabalhos que investigam a influência dos parâmetros no processo de pirólise. Entretanto, esses trabalhos usam outros tipos de biomassa e não propõe modelos capazes de prever o rendimento e a qualidade dos produtos gerados. Esse trabalho buscou também relacionar a carbonização com a ativação, propondo correlações capazes de prever o comportamento da área superficial específica após a ativação.

Neste contexto, o principal objetivo do trabalho realizado foi a produção de carvão via pirólise lenta utilizando como biomassa o bambu da espécie *Bambusa Tuldoide* e a

posterior ativação do carvão produzido. Foram avaliadas a taxa de aquecimento e a temperatura final de carbonização através de um planejamento fatorial (3^k), o tratamento estatístico dos dados permitiu estimar parâmetros e correlações foram propostas para prever o comportamento do processo. Uma técnica de ativação química com cloreto de zinco anidro foi aplicada, levando em consideração o ganho em área superficial específica alcançado. Adicionalmente os principais produtos da pirólise lenta e o carvão ativado produzido foram caracterizados.

1.1 - Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi:

- Obter carvão de bambu através da carbonização e recuperar o bio-óleo produzido durante o processo. Posteriormente utilizar o carvão de bambu produzido como precursor no processo de ativação, que tem por intuito produzir carvão ativado com elevadas áreas superficiais e boa capacidade de adsorção.

Os objetivos específicos consistiram em:

- Caracterizar a biomassa (bambu) quanto às suas propriedades físicas e químicas;
- obter carvão através do processo de pirólise lenta;
- avaliar a influência da temperatura final de carbonização e da taxa de aquecimento no processo de carbonização e, através de tratamento estatístico consagrado, propor correlações capazes de prever o comportamento do processo;
- aplicar uma técnica de ativação química eficiente para produzir um carvão ativado com área superficial elevada ($>300 \text{ m}^2/\text{g}$) e uma estrutura constituída majoritariamente de microporos (diâmetro do poro $<2 \text{ nm}$);
- caracterizar o carvão ativado produzido;
- caracterizar o bio-óleo recuperado no processo de pirólise lenta.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foram apresentadas as principais características do bambu como matéria prima e da espécie *Bambusa Tuldoide*, estudada neste trabalho, bem como a sua distribuição no Brasil e no mundo. Em seguida, foram abordados diferentes processos para a conversão termoquímica da biomassa, com foco em pirólise lenta. Por fim, foram apresentadas as principais aplicações do carvão produzido pela pirólise lenta.

2.1 – Bambu: a madeira do futuro

Historicamente, o bambu tem acompanhado a humanidade fornecendo alimento, abrigo, ferramentas, utensílios e uma infinidade de outros itens. Estima-se que cerca de 2 bilhões de pessoas usem o bambu para algum fim, e seu uso industrial vem sendo desenvolvido (SASTRY,2001; GUPTA e KUMAR, 2008).

O bambu é uma gramínea pertencente à família *Poaceae*, cuja subfamília é *Bambusoidea*. Existem cerca de 1250 espécies de 75 gêneros. Os bambus nativos crescem naturalmente em todos os continentes, exceto na Europa, sendo 67% das espécies nativas provenientes da Ásia, 30% das Américas e 3% da África e Oceania. Das plantações existentes no mundo, as Américas apresentam uma das mais ricas diversidades de espécies, tendo aproximadamente 450 espécies. A maior diversidade está na América do Sul, distribuída no Brasil, norte e centro dos Andes e México, sendo a maioria das espécies originadas de países orientais (LOPEZ, 2003).

Segundo Filgueiras e Gonçalves (2004), no Brasil estão presentes 34 gêneros e 232 espécies de bambus nativos, sendo 174 consideradas endêmicas. Esses gêneros e espécies representam 89% dos gêneros e 65% das espécies de bambu conhecidas na América. As espécies estão distribuídas em três principais biomas: floresta atlântica (65%), floresta amazônica (26%) e cerrado (9%).

Os bambus apresentam caule lenhoso e seus colmos podem atingir em média 15–20m de altura e até 40m em espécies gigantes. O bambu é considerado a planta de crescimento mais rápido do planeta, com um tempo de colheita de aproximadamente de 3-5

anos, tempo esse, bem inferior quando comparado com a maioria das madeiras (10-20 anos) (TRUONG; LE; 2014).

Por se tratar de uma planta predominantemente tropical, perene, renovável e que produz colmos anualmente sem a necessidade de replantio, o bambu apresenta grande potencial agrícola. Além de eficiente no sequestro de carbono, apresenta características químicas, físicas e mecânicas excelentes, ainda pode ser usado para o reflorestamento e recuperação de matas ciliares. Porém, o bambu ainda é pouco utilizado no Brasil, principalmente devido à falta de conhecimento e ineficiente divulgação das informações disponíveis (PEREIRA; BERALDO; 2008).

Na China a indústria do bambu é tradicional, tendo uma área de floresta de bambu é de cerca de 6 milhões de hectares o que a coloca em primeiro lugar do mundo no quesito produção. A China conta com 10.000 tipos de produtos provenientes do bambu, que são amplamente utilizados na construção, decoração, ferramentas, fabricação de papel, embalagem, medicina, alimentação, indústria têxtil, química e muitos outros campos gerando cerca de 10 milhões de empregos. Estimas-se que em 2020 o valor total da produção da indústria do bambu chegue a 48 bilhões de dólares, equivalente a metade do mercado mundial (INBAR, 2016).

No entanto, a atividade econômica relacionada ao bambu no Brasil é bastante restrita. Isto se deve ao fato de que não há uma tradição no emprego relacionado ao bambu, e também as lacunas de conhecimento e tecnologias locais. Visando avançar nesse aspecto foi criada a Lei n.º 12.484/2011, que dispõe sobre a Política Nacional de Incentivo ao Manejo Sustentado e ao Cultivo de Bambu (PNMCB), produtores rurais passaram a destinar terras ao cultivo do bambu, tornando-o mais utilizado e mais pesquisado no Brasil (SANTI, 2015; CGEE, 2018).

2.1.2 – Morfologia do Bambu

A estrutura do bambu é constituída por uma parte aérea denominada colmo e outra parte subterrânea constituída de rizomas e raízes. Os colmos de bambu caracterizam-se por ter forma cilíndrica que dispõe de uma sequência de entrenós (internos) normalmente ocos, separados por diafragmas (septos), que aparecem externamente como nós, de onde saem ramos e folhas (PEREIRA; BERALDO, 2008). A Figura 2.1 apresenta a estrutura de um colmo de bambu.

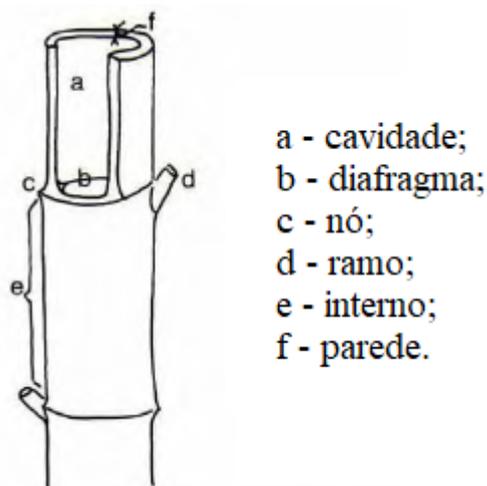


Figura 2. 1 – Colmo de bambu e suas denominações.

Fonte: PEREIRA; BERALDO, 2008.

A composição química dos colmos do bambu é similar à composição da madeira. Os principais componentes químicos que constituem os colmos são celulose, hemicelulose e lignina e em menores quantidades resinas, taninos, ceras e sais inorgânicos. Quando comparado com outras madeiras, o bambu apresenta maiores quantidades de cinzas, sílica e extrativos alcalinos. No entanto, a composição irá variar de acordo com a espécie, idade, condições de crescimento e região do colmo (LI, 2004).

Os colmos apresentam maior diâmetro próximo à base, o que é reduzido com a altura em direção ao topo, além de não apresentar crescimento radial. Eles completam seu crescimento poucos meses após o surgimento do broto, alcançando sua altura máxima em 3-6 meses. Após esse período inicial de crescimento, inicia-se o processo de amadurecimento que dura de 3-5 anos para que o bambu desenvolva suas propriedades de resistência mecânica (PEREIRA, 2012).

O rizoma tem papel fundamental no desenvolvimento do bambu, pois, além de armazenar nutrientes, é responsável por sua propagação. Ele pode se desenvolver de duas formas principais: o grupo alastrante, no qual os colmos nascem separados uns dos outros, e o grupo entouceirante, no qual os colmos nascem e se desenvolvem agrupados uns aos outros (LYBEER, 2006). A Figura 2.2 mostra esses dois tipos de rizomas.

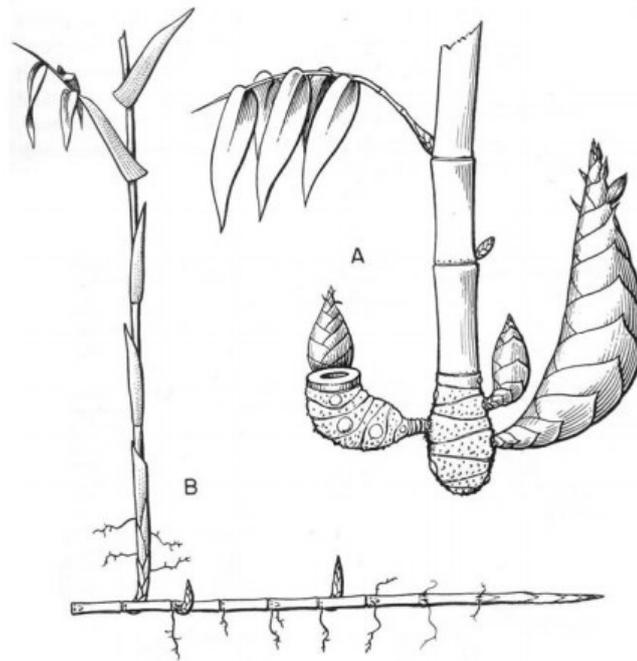


Figura 2. 2 – (A) Rizoma entouceirante (B) Rizoma alastrante.

Fonte: Lybeer, 2006.

2.2 – Processo de conversão de biomassa

Biomassas e resíduos de biomassa, que apresentam carbono e matéria orgânica, podem ser convertidos em formas de energia mais valiosas, por meio de vários processos. A produção de energia a partir da biomassa pode ser classificada de duas maneiras principais: conversão bioquímica e conversão termoquímica. No processo termoquímico o calor é usado para transformar componentes da biomassa (principalmente celulose) em vários produtos (líquidos, gases não condensáveis, sólidos e calor). Já o processo de conversão bioquímica acontece através da ação de microrganismos, que transformam a biomassa em biogás ou biocombustível (TRUONG; LE, 2014). A Figura 2.3 apresenta os principais processos de conversão da biomassa.

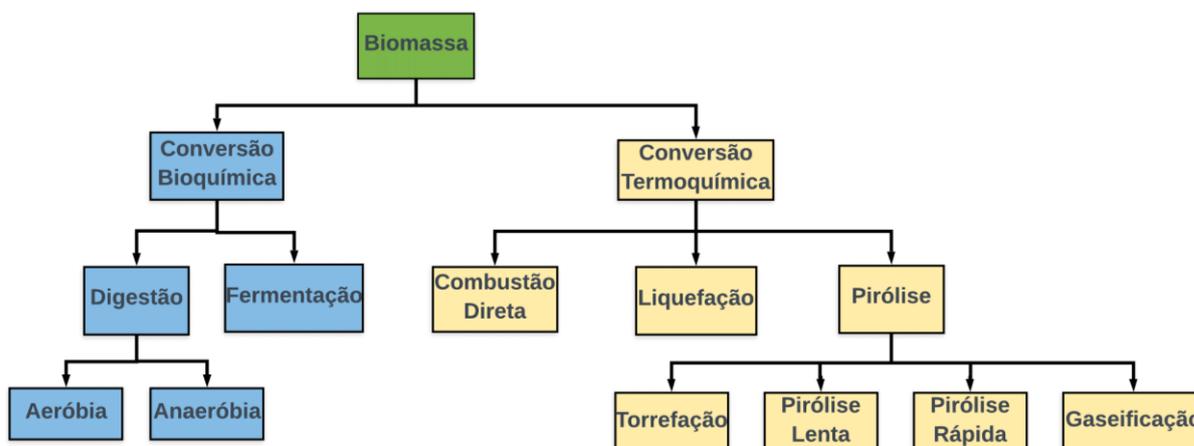


Figura 2. 3 – Processos de conversão da biomassa.

Fonte: adaptado de Basu (2013).

O volume, a baixa densidade energética e a forma são as principais barreiras para uma rápida transição dos combustíveis fósseis para os de biomassa. Diferentemente dos líquidos e dos gases, a biomassa não pode ser transportada facilmente. Esta situação é a principal motivação para a conversão da biomassa sólida em combustíveis líquidos e gasosos, que podem ser mais facilmente transportados e armazenados e tem um maior valor energético. Entretanto, esses tipos de combustíveis também têm suas desvantagens em relação ao armazenamento. A acidez do produto líquido da pirólise é um dos problemas. Combustíveis sólidos também são gerados pelo processo de conversão, e são combustíveis com maior densidade energética que a biomassa (BASU, 2013).

2.3– Processos de conversão termoquímica

Segundo Basu (2013), a produção de energia térmica é o principal fator para esta rota de conversão e possui cinco caminhos: combustão direta, torrefação, gaseificação, liquefação e pirólise. A Tabela 2.1 compara os cinco caminhos de conversão termoquímica, além de fornecer a faixa de temperatura de reação.

Tabela 2. 1 – Comparativo entre os principais processos termoquímico de conversão.

| Processo | Temperatura (°C) | Pressão (MPa) | Secagem |
|-----------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------|
| Torrefação | 200–300 | 0,1 | Necessário |
| Liquefação | 250–330 | 5–20 | Dispensável |
| Pirólise | 300–600 | 0,1–0,5 | Necessário |
| Gaseificação | 500–1300 | ≥0,1 | Necessário |
| Combustão | 700–1400 | ≥0,1 | Beneficia o processo |

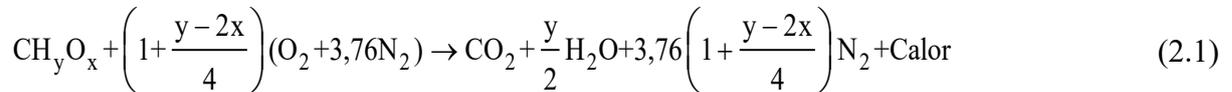
Fonte: adaptado de BASU, 2013.

Os processos de conversão termoquímica transformam sólidos através de tratamentos térmicos. Levando em consideração o mecanismo de atuação, os processos podem ser divididos em duas vertentes: craqueamento térmico e processos com reações heterogêneas de oxidação e redução. A primeira ocorre com a ação pura da energia térmica, sem a ação de agentes oxidantes, causando a degradação do material orgânico. Nesta vertente encontram-se a pirólise, a liquefação e a torrefação. Na segunda ocorrem reações heterogêneas de oxidação e redução entre o sólido e gases como O₂, CO₂, H₂ e H₂O. Nesta vertente encontram-se os processos de combustão e gaseificação (MAIOLI, 2016).

2.3.1 – Combustão Direta

A combustão direta representa o meio mais antigo de utilização da biomassa. O princípio é muito simples. Consiste na queima de qualquer combustível composto de átomos de carbono e hidrogênio, sob condições controladas. Os produtos do processo de combustão são a água (H₂O) e o dióxido de carbono (CO₂). A combustão, geralmente, ocorre dentro de uma câmara seguida por um trocador de calor, onde a corrente de gás quente transfere calor para outro fluido (geralmente água e ar), fluido esse que pode ser usado na produção de energia através de um motor ou turbina. Esse tipo de conversão termoquímica, geralmente

está associada à baixa eficiência de conversão e a altas emissões de poluente. A reação de combustão da biomassa pode ser representada pela Equação 2.1 (KERLERO DE ROSBO; BUSSY, 2012; BROWN, 2011).



A fim de melhorar a eficiência, é feito o controle da combustão, para maximizar a energia recuperada e reduzir a emissão de gases poluentes. Os fatores que afetam o processo de combustão da biomassa são a quantidade de oxigênio, controle da temperatura e qualidade e distribuição da biomassa (KERLERO DE ROSBO; BUSSY, 2012).

2.3.2 – Liquefação

A liquefação envolve a desconstrução térmica da biomassa em fase líquida em condições de temperaturas moderadas (200–400°C) na presença de solventes (normalmente água). A pressão de operação do sistema de liquefação é determinada pela pressão de vapor do solvente. Esse sistema apresenta algumas vantagens em relação ao processo e aos produtos: não é necessária a secagem do material, é possível a liquefação direta sem a necessidade de fracionamento e o bio-óleo formado tem um poder calorífico mais elevado, devido a menor quantidade de oxigênio e água quando comparado com o obtido pela pirólise (KIM *et al.*, 2019).

2.3.3 – Pirólise

A pirólise é um processo de degradação térmica que ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio, produzindo três produtos principais: produto sólido (carvão), produto líquido (bio-óleo) e um produto gasoso. As características e quantidades desses produtos dependem do tipo de pirólise, das condições operacionais e propriedades do combustível (WILD, 2011). A Tabela 2.2 apresenta as principais características desses processos.

Tabela 2. 2 – Características dos processos de pirólise.

| Processo de Pirólise | Tempo de Residência | Temperatura Final (°C) | Taxa de Aquecimento | Produtos Principais |
|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|--|
| Torrefação | 10–60 min | 290 | Muito pequena | Líquido (0%), sólido (80%), gás (20%) |
| Lenta (carbonização) | Horas–dias | 300–600 | Pequena | Líquido (30%), sólido (35%), gás (35%) |
| Rápida | < 2 s | ~500 | Alta | Líquido (75%), sólido (12%), gás (13%) |
| Gaseificação | < 1 s | 750–900 | Alta | Líquido (5%), sólido (10%), gás (85%) |

Fonte: adaptado de Basu (2013) e Bridgwater (2012).

Os gases gerados pela pirólise são compostos principalmente de CO, CO₂, CH₄ e menores quantidades de H₂ e hidrocarbonetos. Esses gases podem ser usados para geração de energia ou calor, ou podem ser tratados para a produção de metanol ou amônia (DI BLASI, 2008).

O carvão é o produto sólido da pirólise. Ele é composto principalmente por carbono (60–90%) e oxigênio (10–30%). Devido ao alto teor de carbono, o carvão contém um elevado nível de energia e pode ser utilizado para geração de calor, na preparação de carvão ativado dentre outras aplicações (GUEDES *et al.*, 2018).

O produto líquido é chamado de bio-óleo e é composto por uma mistura complexa de substâncias orgânicas tais como hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, cetonas, ésteres, éteres, açúcares, aminos, álcoois, furanos e água (BRIDGWATER, 2012; IKURA *et al.*, 2003; BENNET *et al.*, 2009).

Posteriormente, os produtos gerados pelo processo de pirólise serão abordados de forma mais ampla.

2.3.3.1 – Torrefação

A torrefação pode ser definida como um processo termoquímico onde a biomassa é aquecida lentamente até uma faixa de temperatura especificada e retida por tempo estipulado, de modo a resultar na degradação quase completa do seu conteúdo de hemicelulose, maximizando o rendimento de massa e energia do produto sólido, aumentando o seu valor comercial (BASU, 2013).

É considerado um processo de refinamento e pré-processamento de calor que atualmente atrai muito interesse e atenção. Esse processo utiliza temperaturas entre 200 e 350°C e é similar ao processo de torrar café. A biomassa resultante do processo de torrefação é uma excelente forma de combustível sólido, e intermediário entre a biomassa convencional e o carvão vegetal, apresentando diversas vantagens em termos de melhoria das características intrínsecas do material (NACHENIUS *et al.*, 2014).

2.3.3.2 – Gaseificação

Gaseificação é a conversão de matéria-prima sólida ou líquida em gás de síntese. Esse gás é usado como matéria-prima química ou usado diretamente como combustível para gerar calor e eletricidade. O processo de gaseificação consiste nas seguintes etapas: secagem, pirólise, oxidação (combustão), redução (gaseificação de carvão) e craqueamento (SAFARIAN *et al.*, 2019). Primeiramente, a biomassa é seca pela adição de calor, objetivando remover a água dos materiais sólidos, antes de ser pirolisada. Na zona de combustão ou oxidação, os produtos da pirólise, principalmente os vapores, reagem com o meio de gaseificação (e com o oxigênio que ele contém). Os gases (CO₂ e H₂O) que escoam da zona de oxidação são então reduzidos a CO e H₂ pelo carvão (resultante da pirólise) na zona de redução. Essas reações endotérmicas utilizam uma parte do calor sensível dos gases para armazenar energia química (gás de síntese) (VOS *et al.*, 2009).

2.3.3.3 – Pirólise rápida

Na pirólise rápida, a biomassa se decompõe rapidamente, gerando principalmente vapores, aerossóis e menores quantidades de carvão e gases. O líquido gerado após o resfriamento e condensação é chamado de bio-óleo, que apresenta um poder calorífico equivalente à metade de um combustível convencional. É obtido alto rendimento de bio-óleo para a maioria das biomassas com baixo teor de cinzas (BRIDGWATER, 2012).

Na pirólise rápida a biomassa é aquecida rapidamente, atingindo a temperatura máxima de pirólise antes de se decompor. São usadas altas taxas de aquecimento e temperatura abaixo de 650°C, a fim de maximizar o rendimento de bio-óleo. Quatro características principais ajudam a maximizar esse rendimento: temperatura de reação na faixa 425–650°C, taxa de aquecimento muito alta, curto tempo de residência dos vapores e gases no reator (aproximadamente 2s) e rápida condensação dos vapores gerados (BASU, 2013).

2.3.3.4 – Pirólise lenta

Pirólise lenta ou carbonização é o processo tradicional para a produção de carvão e consiste na queima da madeira, que resulta em carvão como produto principal e gases condensáveis (bio-óleo) e não condensáveis como subprodutos, além de fuligem, finos de carvão e cinzas (RODRIGUES; BRAGHINI JUNIOR, 2019). O processo visa maximizar a produção de carvão, sendo realizada a baixas taxas de aquecimento, longos tempos de residência e temperaturas moderadas, ocorrendo na ausência total ou parcial de oxigênio (ANTAL; GRONLI, 2003).

O mecanismo de decomposição e o esquema de reação para a conversão de biomassa em frações gasosas, líquidas e sólidas não são totalmente compreendidos devido à alta complexidade do processo, às grandes quantidades de produtos intermediários e à variação na composição da matéria-prima (BURHENNE *et al.*, 2013).

O processo de carbonização pode ser dividido em quatro fases, de acordo com a necessidade de energia para as reações de carbonização (OLIVEIRA *et al.*, 2013):

- I. Secagem da biomassa (100–150°C): ocorre a liberação do vapor de água.
- II. Torrefação (200–275°C): ocorre a degradação da hemicelulose e eliminação de gases.
- III. Carbonização (275–400°C): ocorre a degradação da celulose, grande produção de gases e a formação do carvão vegetal.
- IV. Fixação (400–470°C): ocorre a redução da emissão de gases e o aumento do teor de carbono fixo no carvão vegetal.

A grande quantidade de biomassas que podem ser utilizadas no processo de carbonização vem incentivando o desenvolvimento industrial e acadêmico sobre o processo, utilizando diferentes tipos de biomassas, para avaliar as condições de operação do processo e estudar os produtos gerados.

No âmbito industrial podemos citar como exemplo de evolução a empresa Advanced Environmental Technologies Limited, que desenvolveu uma planta com tecnologia de microondas visando obter os produtos da pirólise lenta: carvão, alcatrão, vinagre, gás (syngas), que pode ser usado como pré-aquecimento para a matéria prima ou como fonte de syngas para o gerador elétrico. A planta é composta por um sistema de transporte de matéria-prima, câmeras de microondas de biomassa aquecidas por 6 conjuntos de gerador de microondas de 75kW, cuja potência total é de 450kW, sistema de coleta e separação de óleo de biomassa e líquido e gás. Esta planta é capaz de produzir até 1,67 toneladas de carvão por fornada, valor superior quando comparado com o método tradicional de produção de carvão. A Figura 2.4 mostra um esquema da planta.

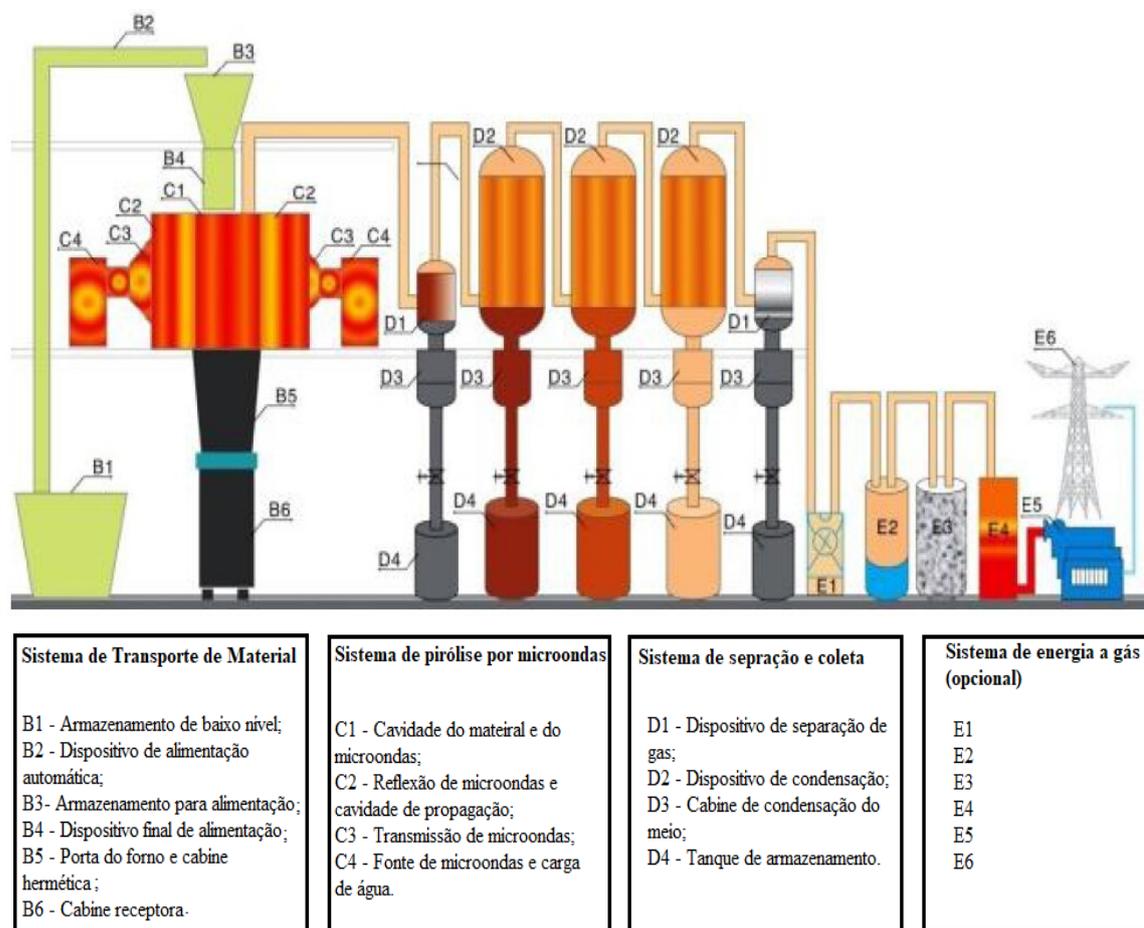


Figura 2. 4 – Diagrama de fluxo para a planta de pirólise por microondas.

Fonte: Advanced Environmental Technologies Limited, c. 2010.

Outro exemplo industrial é a planta de produção de carvão vegetal a partir de eucalipto da empresa Vallourec denominada Carboval. A Carboval é um reator vertical de

produção contínua de carvão vegetal com total controle do processo. A madeira é introduzida no topo do forno e o carvão é retirado na base. Os gases de carbonização são recolhidos na parte superior do forno, onde uma parte é aquecida e injetada novamente no reator, constituindo uma massa circulante. O restante, que corresponde a massa que o processo gera, é queimado aquecendo indiretamente a massa recirculante. Esse processo foi desenvolvido visando o aumento do rendimento gravimétrico e uma estabilidade nas características físico-químicas do carvão. A Figura 2.4 mostra um esquema do processo.

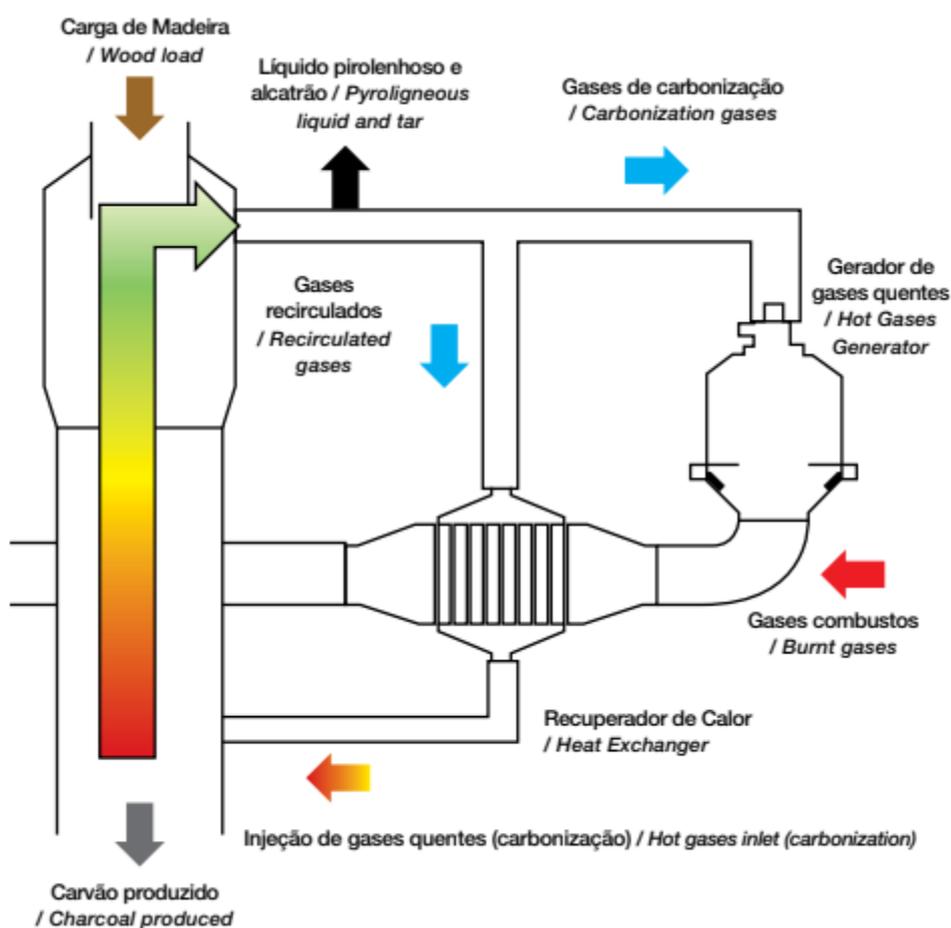


Figura 2. 5 – Esquema da planta de produção Carboval.

Fonte: Vallourec.

No âmbito acadêmico, a pesquisa sobre a pirólise lenta vem evoluindo com o passar dos anos, o que implica em novas aplicações para os produtos por ela gerados e novos tipos de biomassa e resíduos que podem ser utilizados.

Brito *et al* (1987) estudaram a carbonização de algumas espécies de bambu a fim de caracterizar o carvão gerado no processo e de quantificar os rendimentos dos produtos. Utilizaram uma temperatura final de carbonização de 550°C e taxa de aquecimento de 1,67°C/min. Os valores obtidos foram comparados com os resultados obtidos para a carbonização do eucalipto e observou-se que o bambu apresentou maiores teores de extrativos totais e menores teores de lignina e holocelulose. Quanto ao carvão, obtiveram-se carvões com poder calorífico semelhante ao carvão vegetal de eucalipto, porém com um teor de cinzas mais elevado.

Cortez *et al.* (2009) pesquisaram a carbonização dos resíduos do coco verde com o intuito de comparar o rendimento e produtos produzidos pela fibra e pela casca do coco verde. Os pesquisadores chegaram à conclusão que os resíduos apresentam potencial para a produção de carvão vegetal.

Silva e Ataíde (2019) estudaram a carbonização do eucalipto a fim de avaliar como os rendimentos e características dos produtos variaram de acordo com as condições de operação (taxa de aquecimento e temperatura final de carbonização). Para isto utilizou-se um planejamento de experimentos do tipo 3^k com temperaturas finais de carbonização variando de 380 a 480°C e taxas de aquecimento variando entre 0,25 e 2,5°C/min. Obtiveram resultados para rendimento gravimétrico de carvão vegetal que variou de 30,22 a 35,53% e para bio-óleo de 37,00 a 45,30%. Os rendimentos variaram de acordo com as condições operacionais utilizadas.

2.4 – Parâmetros que influenciam a pirólise

A degradação térmica dos componentes da biomassa ocorre com base no conjunto de reações que ocorrem paralelamente, consecutivamente e competitivamente. Os rendimentos dos produtos pirolíticos gerados no processo dependem principalmente da estrutura e complexidade da composição química da biomassa (fração de celulose, hemicelulose e lignina) e também dos parâmetros operacionais (MOHAN *et al.* 2006; KAN *et al.* 2016).

2.4.1 – Tipos de biomassa

O tipo de biomassa influencia o processo de pirólise e os produtos de várias formas. Primeiramente, a razão de massa relativa dos componentes orgânicos e inorgânicos variam conforme o ambiente de crescimento e tempo de colheita das biomassas. A pirólise de cada

constituente apresenta vias de reação exclusivas e produz diferentes produtos (STEFANIDIS *et al.* 2014; YANG *et al.* 2007; HOSOYA *et al.* 2007). Celulose e hemicelulose contribuem para a produção de bio-óleo, enquanto a lignina aumenta a produção de carvão sólido. Altos teores de lignina podem aumentar o peso molecular e viscosidade de bio-óleo. Menores viscosidades resultam em uma menor concentração de água no bio-óleo, que é uma característica desejável para um bio-óleo de qualidade (AKHTAR.; AMIN, 2012; FAHMI *et al.* 2008).

Assim a combinação estrutural dos componentes geralmente difere de biomassa para biomassa, o que faz as interações entre os componentes mudarem com os tipos de biomassa, afetando o desempenho da pirólise. Além disso, a composição e o conteúdo de material mineral nos tipos de biomassa também podem ser fatores que influenciam a distribuição e as propriedades dos produtos devido ao efeito catalítico durante a pirólise da biomassa (FAHMI *et al.*, 2008; FAHMI *et al.* 2007).

Pesquisadores como Brigwater (1999) e Balat *et al.* (2009) concluíram que os componentes básicos da biomassa podem determinar características do processo pirolítico e dos produtos gerados, devido a decomposição térmica em diferentes faixas de temperatura, que ocorrem seguindo diferentes mecanismos e diferentes composições químicas.

2.4.2 – Temperatura final de carbonização

A temperatura tem o papel fundamental de fornecer energia para que a biomassa seja degradada. A quantidade e as características dos produtos irão depender da temperatura final de carbonização (AKHTAR; AMIN, 2012). Incrementos na temperatura permitem aumento na degradação da biomassa favorecendo a produção de frações líquidas e gasosas, reduzindo o rendimento de fração sólida como observado por Silva e Ataíde (2019) e Zhao *et al.* (2013). Geralmente, os rendimentos de bio-óleo são favorecidos a temperaturas entre 400 e 550°C. Temperaturas superiores provocam reações secundárias, que transformam o bio-óleo e carvão em gás, diminuindo assim o rendimento dos mesmos. Entretanto, temperaturas que excedem os 700°C, aumentam o teor de carbono no carvão devido a melhor fixação do mesmo e também no bio-óleo sob a forma de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, que aparecem devido a reações de descarboxilação e desidratação (LI *et al.* 2007; AKHTAR; AMIN, 2012).

No passado, pesquisadores como Azargohar *et al.* (2014) que utilizaram biomassa residual, Park e Jang (2012) que usaram casca de arroz e pellets de madeira, Burhenne *et al.*

(2013) que usaram palha de trigo e pellets de madeira, Trinh *et al.* (2013) que usaram lodo de esgoto e Silva e Ataíde (2019) que usaram madeira *Eucalyptus Urograndis* avaliaram as características físico-químicas (por exemplo, área superficial, condutividade elétrica, concentração de elementos inorgânicos, conteúdo de carbono e poder calorífico) do carvão para diferentes temperaturas.

2.4.3 – Taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento é um parâmetro fundamental que define o tipo de pirólise, isto é, pirólise instantânea, rápida e lenta. Rápidas taxas de aquecimento favorecem a rápida fragmentação da biomassa e o maior rendimento de gases e menor rendimento de carvão. A produção de bio-óleo também é favorecida por altas taxas de aquecimento devido à rápida redução da massa de biomassa, limitação da transferência de calor e pouco tempo disponível para reações secundárias (AKHTAR; AMIN, 2012). Assim, taxas de aquecimento lentas favorecem a produção de frações sólidas e reduzem o rendimento de fração líquida.

2.4.4 – Tempo de residência

Geralmente, curtos tempos de residência favorecem a produção de produtos líquidos, pois os vapores gerados, que são suscetíveis a reações secundárias e repolimerização, deixam de se transformar em gases não condensáveis aumentando, assim, a produção da fração líquida (AKHTAR; AMIN, 2012).

Segundo Ronsse *et al.* (2013) o aumento do tempo de residência e temperatura influencia em propriedades como rendimento de carvão, teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo, pH e cinzas. Observou-se, ainda, que as referidas propriedades foram mais influenciadas pela temperatura do que pelo tempo de residência.

2.5 – Produtos da pirólise

2.5.1– Carvão Vegetal

O carvão vegetal ou carvão pirolítico é o principal produto da pirólise lenta, que contém sólidos orgânicos não convertidos e resíduos carbonáceos produzidos a partir da decomposição parcial ou completa da biomassa. As características físicas, químicas e mecânicas dependem do tipo de matéria prima e condições operacionais conforme abordado

anteriormente. O carvão produzido pode ser utilizado em aplicações energéticas como combustível sólido, além de outras aplicações como, por exemplo, remediador de solo, adsorventes, precursor de carvão ativado e para o sequestro de carbono (DEMIRAL; KULL, 2014; MOHAN *et al.*, 2014; DEMIRBAS, 2004; AHAMAD *et al.*, 2014).

Como foi dito, a qualidade do carvão vegetal é influenciada pelas propriedades da biomassa e pelas condições operacionais do processo térmico, o que torna o carvão um produto com características variáveis. Dessa forma, é preciso considerar suas propriedades para a escolha de uma utilização mais adequada. No Brasil, a principal utilização do carvão vegetal é na indústria siderúrgica, indústria esta que exige algumas propriedades para a utilização do carvão vegetal. Tais propriedades se encontram na Tabela 2.3.

Tabela 2. 3 – Propriedades do carvão vegetal para utilização na siderurgia no Brasil.

| Propriedade | Carvão Vegetal | Carvão Vegetal Preferencial |
|---------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| Carbono Fixo (%) | 70–80 | 75–80 |
| Materiais Voláteis (%) | 25–35 | Max. 25 |
| Umidade (%) | 1–6 | Max. 4 |
| Cinzas (%) | 0,5–4 | Max. 1 |
| Enxofre (%) | 0,03–0,1 | Max. 0,03 |
| Faixa Granulométrica (mm) | 9–100 | 40–50 |
| Massa Específica (kg/m ³) | 180–350 | Min. 250 |

Fonte: SANTOS, 2008.

A queima direta da biomassa não é o ideal devido ao alto teor de umidade e dificuldade em controlar o calor produzido. Assim, o carvão vegetal produzido pelo processo de pirólise lenta pode ser utilizado como combustível para a produção de energia em substituição ao carvão mineral e a queima direta da biomassa. Além disso, possui potencial para outras aplicações, como na filtração e na adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos

devido a sua microestrutura superficial formada durante a pirólise (SANTOS; HATAKEYAMA, 2012; KOWKIENE; BALTRENAITE, 2016).

Segundo Mohan *et al.* (2014) o carvão produzido pela pirólise pode ser utilizado no solo atuando como remediador, visando benefícios agrônômicos e estoque de carbono. De modo geral, o carvão apresenta propriedades que beneficiam a filtração de água no solo, aumentam a disponibilidade de nutrientes no solo, aumentam as atividades de microrganismos e também a retenção de nutrientes e carbono.

Dentre as aplicações do carvão vegetal produzido pela pirólise lenta está a produção de carvão ativado que é utilizado em diversos ramos das indústrias químicas, farmacêutica, alimentícia, na medicina, bem como no tratamento de efluentes e gases tóxicos (SILVA JUNIOR, 2017). A forma de produção e possíveis utilizações do carvão ativado serão abordados em uma seção posterior neste capítulo.

2.5.2 – Bio-óleo

Junto com a produção de carvão vegetal (fração sólida), são co-produzidos líquidos (fração líquida). Esses líquidos são chamados de bio-óleo e podem ser usados na produção de energia, biocombustíveis e produtos químicos (BALAT *et al.* 2009). O bio-óleo é uma mistura que tem a coloração castanho escuro e odor de fumaça. É constituído por diversos compostos oxigenados (DEMIRBAS, 2007). Normalmente o bio-óleo é dividido em duas fases: uma fase aquosa contendo diversos compostos químicos (como ácido acético, metanol e acetona) de baixo peso molecular e uma fase não aquosa, contendo compostos com elevados pesos moleculares (BRIDGWATER, 2012).

Dentre as características indesejáveis do bio-óleo, podemos mencionar o alto nível de acidez (baixo pH) que acontece devido à presença de ácidos carboxílicos, o que o torna corrosivo. Além disso, o bio-óleo apresenta alta instabilidade, uma vez que se encontra fora do seu equilíbrio termodinâmico, ou seja, algumas reações podem acontecer durante o período de armazenamento (KAN *et al.*, 2016). Lu *et al.* (2009) avaliaram algumas transformações que ocorrem durante o armazenamento do bio-óleo: ácidos reagem com álcoois, formando ésteres e água, olefinas polimerizam formando oligômeros e polímeros, oxigênio promove a oxidação do bio-óleo formando mais ácidos e peróxidos reativos.

Outra característica do bio-óleo que se torna um ponto negativo é o alto teor de água nele presente. Esse teor varia entre 15 e 35% e está relacionado com o tipo de biomassa e pirólise utilizados. A alta quantidade de água presente confere ao bio-óleo um poder calorífico inferior baixo (entre 15 e 20 MJ/kg), quando comparado com o petróleo bruto (entre 42 e 45 MJ/kg) o que exige um melhoramento do bio-óleo antes de uma possível utilização como combustível, por exemplo, (DEMIRBAS, 2007; REZAEI *et al.*, 2014).

2.5.3 – Gases não condensáveis (GNC)

O gás pirolítico é a fração gasosa de baixo peso molecular. Ele é composto por gases que não foram condensados durante o processo de pirólise, que geralmente são CO₂, CO, NO_x, H₂, hidrocarbonetos com baixo teor de carbono (C_nH_n) e álcoois de baixo teor de carbono (HOSSAIN; DAVIES, 2013).

Esse gás pode ser utilizado no próprio processo de pirólise para pre-aquecer o gás de araste ou queima direta para produzir calor necessário para o processo de pirólise. Além disso, pode ser utilizado em motores de ignição por centelha, queima direta, produção de componentes individuais de gás (CH₄ e H₂) ou produção de hidrocarbonetos líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch (DUNNIGAN *et al.*, 2018).

2.5.4 – Análise dos produtos da pirólise

Diferentes métodos e técnicas são fundamentais para a caracterização química e física tanto da biomassa como dos produtos da pirólise lenta (carvão vegetal, bio-óleo e GNC). Tais características fornecem informações fundamentais para a avaliação da qualidade e possíveis aplicações relacionadas a cada um dos produtos (RONSSE *et al.*, 2013). As principais características de cada um dos produtos e seus respectivos métodos de análise encontram-se na Tabela 2.4 que foi adaptada do trabalho de Kan *et al.* (2016).

Tabela 2. 4 – Métodos de análises para os produtos da pirólise lenta.

| Produto de Pirólise | Propriedade | Método de análise | Referência |
|---------------------|--|--|---|
| Carvão | Análise Imediata (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo) | ASTM D1762-84 (2013) | Aga <i>et al.</i> (2020); Aller <i>et al.</i> (2017) |
| | Análise Elementar (CHN e O por diferença) | ASTM D3176-09 | Yahaya <i>et al.</i> (2019) |
| | Análise Termogravimétrica | Analizador Termogravimetrico | Silva (2019) |
| | Área Superficial e estrutura dos poros | Método Brunauer- Emmet-Teller (BET) | Mel'gunov; Ayupov (2017) |
| | Morfologia da Superfície | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | Silva (2019) |
| Bio-óleo | Teor de água | ASTM E203 ou ASTM D1744 por titulação Karl- Fischer | Silva (2020) |
| | Identificação dos compostos do bio- óleo | Cromatografia gasosa- espectrometria de massa (GC-MS) | Kanaujia <i>et al.</i> (2016) |

Fonte: KAN *et al.*, 2016.

Para os gases não condensáveis (GNC), existem várias metodologias analíticas que podem ser aplicadas e diversas características a serem analisadas para a caracterização do

mesmo. No entanto, como os GNC não foi objeto de estudo deste trabalho, estes métodos não foram abordados.

2.6 – Carvão vegetal como precursor de carvão ativado

O carvão vegetal é composto por duas frações: a fração carbono que inclui hidrogênio, oxigênio e outros elementos que estão ligados ao carbono e a fração de cinzas inorgânicas. A fração de carbono é afetada, principalmente, pelas condições operacionais do processo de pirólise (temperatura final, tempo de pirólise, taxa de aquecimento, etc). Já a fração de cinzas inorgânicas é afetada pelas propriedades da matéria prima. As condições de reação têm algum efeito sobre esta fração, porém todos os componentes minerais presentes na matéria prima estarão presentes na fração de cinzas inorgânicas (BREWER, 2012).

O carvão ativado é conhecido por ser um material poroso e com alta área superficial. Atualmente, a sociedade busca soluções ambientalmente sustentáveis para diminuir o impacto de degradação no meio ambiente e o carvão ativado passou a desempenhar um papel importante na redução de poluentes (HAYASHI *et al.*, 2002).

Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparada a uma rede de tuneis que se bifurcam em canais menores. Esta característica implica em uma alta área superficial e uma porosidade altamente desenvolvida, que torna o material um ótimo adsorvente tanto para moléculas líquidas, como para moléculas gasosas. Após a ativação pode ser utilizado na indústria química, alimentícia, farmacêutica, na medicina e em sistemas de filtração, além de sua capacidade no tratamento de efluentes e gases poluentes (ANDRADE, 2014; SILVA JUNIOR, 2017).

A produção do carvão ativado envolve duas etapas principais: a carbonização ou pirólise da matéria-prima seguida da ativação do material carbonizado (AWORN *et al.*, 2008; EL-HENDAWI *et al.*, 2008; TAY *et al.*, 2009). Assim ao utilizar o carvão vegetal produzido pela pirólise lenta, resta apenas a etapa de ativação. A ativação consiste em submeter o material carbonizado a alguma forma de ataque físico ou químico, provocando uma modificação em sua estrutura porosa, que acarretara no aumento de área superficial e porosidade (CASTRO., 2009). A ativação química consiste na impregnação do material que foi pirolisado anteriormente com uma determinada substância que pode ser um ácido, uma base ou um sal. Nestes casos os mais utilizados são o ácido fosfórico (NEGARA *et al.*, 2020),

hidróxido de potássio (ZHANG *et al.*, 2018) e cloreto de zinco (COSTA *et al.*, 2015). Após a impregnação com agente ativante, este material é submetido a tratamento térmico entre uma faixa de temperatura de 350 a 900°C. Após o tratamento, o material resultante deve ser lavado com solução ácido/base para remoção do ativante restante e desobstrução dos poros (CASTRO, 2009). As etapas descritas acima são ilustradas na Figura 2.6.



Figura 2. 6 – Esquema representativo da ativação química

Fonte: ANDRADE, 2014.

Dentre os ativantes existentes, o $ZnCl_2$ é bastante utilizado por fornecer elevadas áreas superficiais específicas e ter um custo relativamente baixo. O $ZnCl_2$ é altamente higroscópico, absorvendo rapidamente a umidade do ar ambiente e apresenta instabilidade térmica (JONES, *et al.*, 2013). A Figura 2.7 mostra a análise termogravimétrica (TGA) do $ZnCl_2$ utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Essa informação é importante por mostrar o comportamento do $ZnCl_2$ com o aumento da temperatura, visto que durante a ativação o agente ativante é submetido a tratamento térmico entre uma faixa de temperatura de 350 a 900°C (CASTRO, 2009).

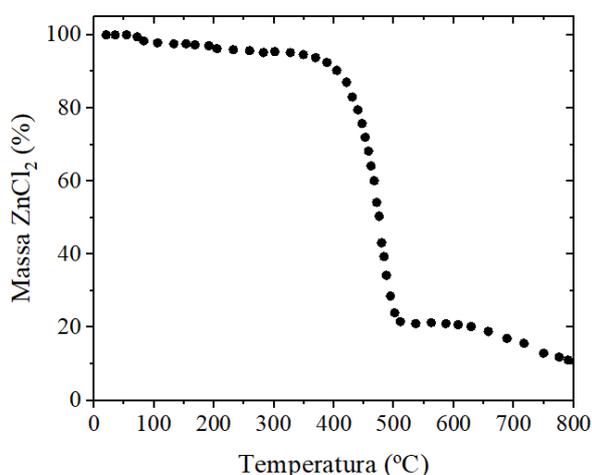


Figura 2. 7 – TGA do $ZnCl_2$ à 10 °C/min.

Fonte: Adaptado de JONES *et al.*, 2013.

A utilização bambu como precursor de carvão ativado foi feita por Yang *et al.* (2014) que utilizaram KOH como agente ativante e obtiveram áreas superficiais de até 3000 m²/g e Santana *et al.* (2017) que utilizaram como agente ativante o ácido fosfórico (H₃PO₄) e obtiveram um carvão ativado com área superficial de até 1196 m²/g, que foi utilizado como adsorvente para a remoção dos agrotóxicos metribuzin, 2,4- diclofenoxiacético e furadan.

2.6.1 – Propriedade do carvão ativado

A área superficial específica é uma propriedade física importante do carvão vegetal produzido via pirólise lenta e é definida pela razão entre a área da superfície da partícula e a sua massa. A seleção de um método para medir a área superficial do carvão vem sendo estudada ao longo dos anos. O tipo mais comum de análise é a medição por isotermas de adsorção de gás. Diferentes gases de análises e temperaturas isotérmicas podem fornecer valores diferentes para a área superficial. No que diz respeito a carvões ativados, a área superficial é tradicionalmente medida pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) que utiliza o gás nitrogênio e uma temperatura de -196,15°C. As áreas superficiais BET para carvões obtidos pela pirólise a baixas temperaturas encontram-se próximas a 1m²/g, valor este muito próximo das biomassas lignocelulósicas. Atribuiu-se este fato à presença majoritária de macroporos na estrutura do carvão. Altos valores para área superficial são resultados de longos tempos de residência, temperaturas mais altas ou processos de ativação, que promovem a formação de microporos na estrutura do carbono. Alguns carvões ativados podem ter áreas superficiais de centenas e /ou milhares de m²/g, entretanto a superfície alcançável atinge um máximo, onde a partir deste ponto a estrutura de microporos pode colapsar em macroporos, resultando na diminuição da área superficial (BREWER, 2012).

Quanto à dimensão dos poros a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) propõe a seguinte classificação que é apresentada na Tabela 2.5.

Tabela 2. 5 – Classificação dos poros.

| Tipos de poros | Diâmetro (nm) |
|-----------------------|----------------------|
| Microporos | <2 |
| Mesoporos | 2-50 |
| Macroporos | >50 |

De modo geral, os poros são responsáveis diretos pela área superficial de um material e sua capacidade de adsorção. Materiais cujas estruturas são de microporos proporcionam elevada capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Materiais que apresentam estruturas de mesoporos são importantes para adsorção de moléculas grandes, tais como corantes. Os materiais de estrutura macroporosa normalmente não apresentam utilidade para processos de adsorção (SOARES, 1998).

Os poros ainda podem ser classificados de acordo com sua forma, como mostrado na Figura 2.6. Os poros (b) e (e) são chamados de poros abertos e correspondem a poros que se comunicam com a superfície externa. Já os poros (c) e (d) são os chamados poros de transporte, pois permitem o fluxo de fluidos. E por fim os poros iguais aos poros (a) são chamados de poros fechados, e não apresentam influência sobre a adsorção, contudo conferem propriedades mecânicas ao carvão (ZDRAVKOV *et al.*, 2007).

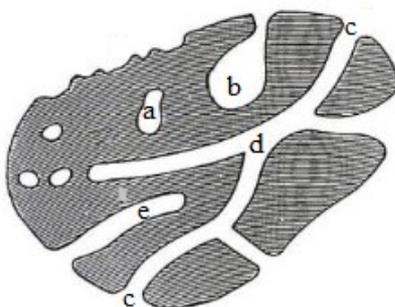


Figura 2. 8 – Representação dos diferentes tipos de poros.

Fonte: ZDRAVKOV *et al.*, 2007.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo apresentou as descrições da biomassa estudada e da metodologia adotada para a caracterização do material alimentado no reator de pirólise. Foram apresentadas ainda a descrição do sistema experimental e metodologia aplicada nos ensaios de pirólise e ativação, e da caracterização dos produtos obtidos.

3.1 – Matéria Prima

A matéria prima utilizada para o desenvolvimento do trabalho foi o bambu da espécie *Bambusa Tuldoide* coletado de uma touceira nativa localizada no município de Lagoa Formosa – MG (Figura 3.1). Foram utilizados colmos maduros, com cerca de 10 m de comprimento, que foram cortados com motosserra rente ao solo (aproximadamente 20 cm acima do solo) e posteriormente foram cortados em pedaços menores com cerca de 25 cm de comprimento.



Figura 3. 1 – Touceira de bambu *Bambusa Tuldoide* no município de Lagoa Formosa –MG.

O bambu foi utilizado em dois tamanhos: pedaços com 25 cm (Figura 3.2 (A)) de comprimento que foram utilizados no processo de carbonização e bambu moído (Figura 3.2 (B)) com granulometria de 0,335 mm foi utilizado para a caracterização do material. A Figura 3.2 mostra os diferentes tamanhos que foram utilizados no trabalho.



Figura 3. 2 – Imagens da matéria prima utilizada colmos de bambu com 25cm (A) e bambu moído (B).

3.2 – Caracterização do Bambu

Inicialmente o bambu foi fracionado em pedaços menores que foram secos em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24h. Posteriormente os pedaços foram moídos em moinho de facas e classificados em peneiras padronizadas (Série Tyler) de 35 e 60 mesh. O material passante pela peneira de -40 mesh (abertura quadrada de 0,420mm) e retido pela peneira de +60 mesh (abertura quadrada de 0,250mm) foi utilizado para a caracterização do bambu. O fluxograma apresentado na Figura 3.3 mostra esquematicamente o conjunto de análises realizado para a caracterização.

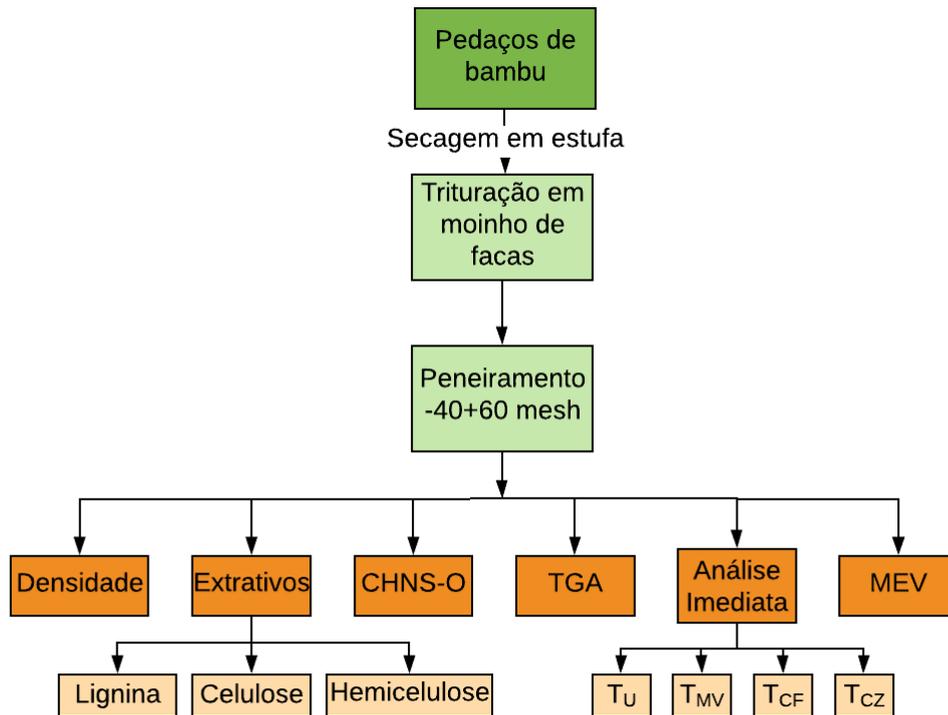


Figura 3.3 – Fluxograma das análises realizadas para a caracterização do bambu *Bambusa Tuldoide*.

3.2.1 – Densidade Real

A densidade real (ρ_{real}) foi determinada utilizando picnômetro a gás hélio (Micromeritics – Accupyc 1331). O resultado final para ρ_{real} é a média de cinco análises. A sensibilidade do equipamento é de 10^{-4} g/cm^3 . O material inserido no equipamento foi previamente seco em estufa a 105°C durante 24h.

3.2.2 – Análise Imediata

A análise imediata da amostra de bambu é responsável por fornecer as frações, em peso, de umidade (T_U), materiais voláteis (T_{MV}), cinzas (T_{CZ}) e carbono fixo (T_{CF}). A umidade é a quantidade de água no material e influencia a taxa de combustão. Os materiais voláteis são substâncias que são desprendidas da biomassa durante a elevação da temperatura. O carbono fixo é a fração que permanece na amostra após o processo de devolatilização. As

cinzas representam o resíduo sólido inorgânico resultante da queima completa do combustível. Estas análises foram realizadas em triplicata seguindo as normas ASTM relacionadas na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1 – Normas ASTM para análise imediata do bambu.

| Norma Utilizada (ASTM) | Parâmetro |
|---|------------------|
| ASTM E871-82 – Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels | Umidade |
| ASTM E872-82 – Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels | Voláteis |
| ASTM D1102-84 – Standard Test Method for Ash in Wood | Cinzas |

O T_{CF} é obtido por diferença de acordo com a Equação 3.1:

$$T_{CF}(\%) = 100 - T_U - T_{MV} - T_{CZ} \quad (3.1)$$

3.2.3 – Análise Elementar

A análise elementar foi realizada em triplicata utilizando um analisador elementar THERMO SCIENTIFIC modelo FlashSmart pertencente ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. Através dessa análise foi possível determinar os percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e por diferença o oxigênio (O).

3.2.4 – Análise Lignocelulósica

Tanto o bambu como outras biomassas de origem vegetal sofrem variações na sua composição química devido ao clima, solo, nutrientes disponíveis e espécies. A análise lignocelulósica foi realizada em triplicata para determinar os teores de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos seguindo a metodologia da EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) documentos 236.

3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram obtidas imagens micro e nanoestruturais do bambu, utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca CARL ZEISS modelo EVO MA 10, que é capaz de fornecer imagens das características micro e nano estruturais das amostras de bambu. O equipamento pertence à Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.6 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA da amostra de bambu foi feita com o uso de um analisador termogravimétrico modelo TGA/DTG-60H da SHIMADZU. Em cada experimento foram utilizados aproximadamente 7mg de bambu, que foi espalhado uniformemente no cadinho de alumina do analisador térmico. Para manter a atmosfera inerte, nitrogênio de alta pureza (99,999) foi utilizado como gás de arraste, a uma taxa de 50mL/min. Experimentos não isotérmicos foram realizados em taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min com temperaturas variando entre a temperatura ambiente e 900°C. Entretanto, os primeiros 30 minutos de cada experimento, que correspondem a secagem da amostra, foram desconsiderados. Durante o aquecimento a massa da amostra, o tempo e a temperatura foram registrados pelo software do equipamento. Para garantir reprodutibilidade das curvas de perda de massa, os testes foram realizados em triplicata.

3.3 – Unidade Experimental de Carbonização

Para a execução dos experimentos de carbonização foi utilizada uma unidade experimental (Figura 3.4) que se encontra na Unidade de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química (UPEQ/UFU). A unidade experimental é composta por um forno mufla Ceramic Furnances KK 260 SO 1060 – Link Elektro Therm GMBH – Alemanha, acoplado a um controlador universal de temperatura da Novus Produtos Eletrônicos modelo N1200. No interior da cavidade do forno mufla, cujas dimensões são 61 cm de comprimento, 72,5 cm de altura e 68 cm de largura, há um vaso de aço inoxidável hermeticamente fechado onde a biomassa foi alimentada. A temperatura é controlada pelo controlador N1200 juntamente com um sensor de temperatura tipo S que se encontra no interior do forno. Os vapores gerados no processo de carbonização percorrem uma tubulação de aço inoxidável, a qual possui sensores

de pressão e temperatura para acompanhar o andamento do processo. Em seguida, os gases passam por uma serpentina tubular helicoidal de $\frac{3}{4}$ " de aço inoxidável (18 m de comprimento e 0,8 m de largura), que está imersa em uma caixa de água com volume de 500 L para realizar a troca térmica e condensar os vapores, gerando assim o chamado bio-óleo que é coletado posteriormente. Os gases não condensáveis são liberados para atmosfera através de um flare acoplado após a serpentina. Para melhorar a troca térmica foi adicionada ao sistema uma bomba para recircular a água contida na caixa d'água.

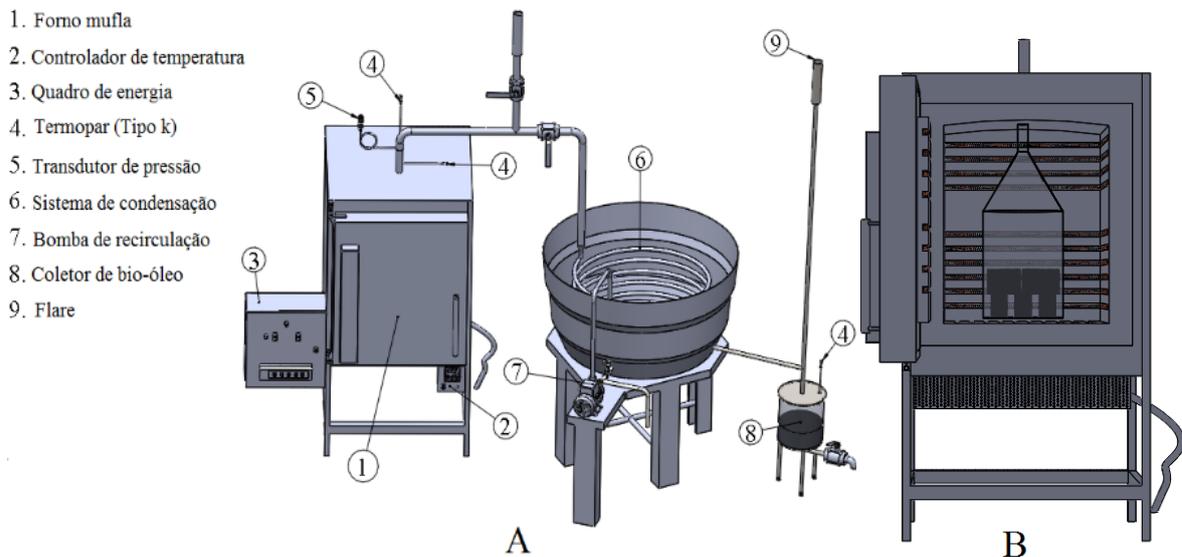


Figura 3. 4 – Unidade experimental para o processo de carbonização: Vista Geral (A) e Parte interna da mufla (B).

Fonte: SILVA, 2019.

3.4 – Procedimento Experimental

O bambu utilizado nos experimentos de carbonização tinha cerca de 25 cm de comprimento e foi seco em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 48 horas. Em cada um dos experimentos foram utilizados aproximadamente 3 kg de bambu seco. O processo foi realizado em forno tipo mufla e o bambu foi inserido dentro da capsula de inox que foi acoplada à tubulação para permitir a saída dos vapores e gases. Foram avaliadas três temperaturas finais (300, 350 e 400°C) e três taxas de aquecimento (0,25, 0,75 e $1,25^\circ\text{C}/\text{min}$). Durante o aquecimento, cada ensaio seguiu a rampa de aquecimento conforme mostrado na Figura 3.5 e permaneceu em temperatura intermediária (entre a temperatura inicial e a temperatura final) durante 10 minutos. Ao atingir a temperatura final de carbonização, o

tempo de residência foi de 10 minutos. O tempo total e temperaturas intermediária e final variaram de acordo com as condições operacionais de cada experimento.

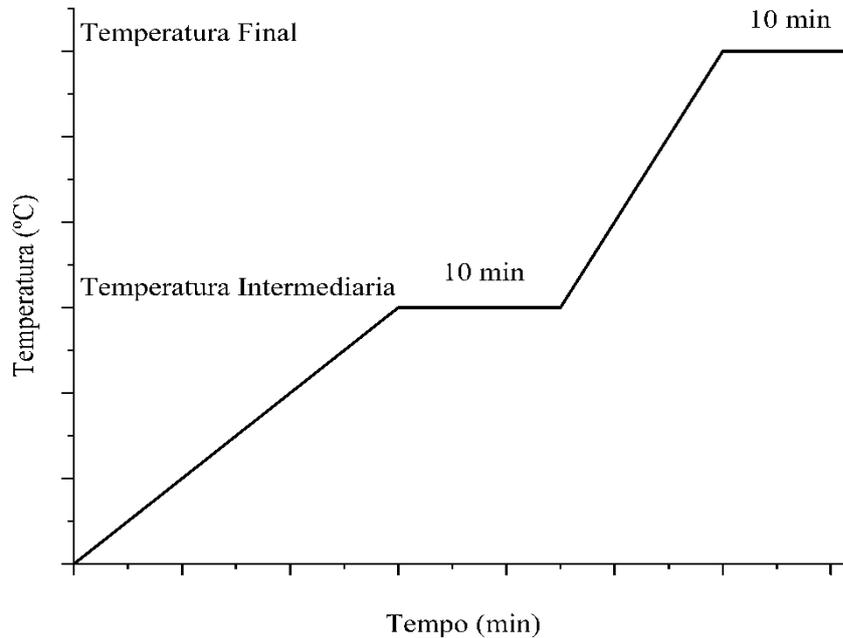


Figura 3. 5 – Rampa de aquecimento para processo de carbonização.

Após o término do processo esperou-se o resfriamento do sistema para que o carvão produzido pudesse ser retirado e pesado. A fração líquida recuperada durante o experimento foi recolhida e pesada. Os rendimentos de carvão vegetal, bio-óleo e gases não condensáveis foram calculados conforme as equações da Tabela 3.2. Posteriormente os produtos foram caracterizados.

Tabela 3. 2 – Equações para cálculo dos rendimentos

| Parâmetros | Equação | Número |
|---|---------------------------------------|--------|
| Rendimento gravimétrico de carvão vegetal | $RGC(\%) = 100 \frac{m_{cv}}{m_{bs}}$ | 3.2 |
| Fração líquida condensável | $RGB(\%) = 100 \frac{m_{fl}}{m_{bs}}$ | 3.3 |
| Gases não condensáveis | $GNC(\%) = 100 - RGC - RGB$ | 3.4 |

* RGC= rendimento gravimétrico de carvão; m_{cv} = massa de carvão vegetal; m_{bs} = massa de bambu seco; RGB= rendimento gravimétrico de bio-óleo; m_{fl} = massa de fração líquida; GNC = gases não condensáveis.

3.5 – Planejamento de experimentos

Neste estudo adotou-se um planejamento experimental do tipo 3^k , onde 3 representa o número de níveis (-1, 0 e 1) e k representa o número de variáveis independentes que serão consideradas, neste caso temperatura final e taxa de aquecimento. Assim, resultou-se em 9 experimentos que foram executados conforme o procedimento descrito anteriormente. Para avaliar o erro experimental do procedimento e também obter uma estimativa mais precisa dos parâmetros que serão calculados, foram realizadas 2 réplicas no ponto central, totalizando 11 experimentos. Os experimentos e as condições que cada um foi realizado são mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3. 3 – Matriz de planejamento experimental.

| Experimento | Variáveis independentes | |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | $T_{final} (^{\circ}C)$ (X_1) | $H_R (^{\circ}C / min)$ (X_2) |
| HR1-300 | 300 (-1) | 0,25 (-1) |
| HR2-300 | 300 (-1) | 0,75 (0) |
| HR3-300 | 300 (-1) | 1,25 (1) |
| HR1-350 | 350 (0) | 0,25 (-1) |
| HR2-350 | 350 (0) | 0,75 (0) |
| HR3-350 | 350 (0) | 1,25 (1) |
| HR1-400 | 400 (1) | 0,25 (-1) |
| HR2-400 | 400 (1) | 0,75 (0) |
| HR3-400 | 400 (1) | 1,25 (1) |
| R1 | 350 (0) | 0,75 (0) |
| R2 | 350 (0) | 0,75 (0) |

Este planejamento foi adotado a fim de avaliar os efeitos das variáveis independentes, temperatura final de carbonização (T_{final}) e a taxa de aquecimento (H_R), sobre as variáveis resposta rendimento gravimétrico de carvão vegetal (RGC), teor de carbono fixo (T_{CF}) e área superficial específica (S_{BET}). Os valores de T_{final} e H_R em sua

forma codificada para os respectivos níveis, encontram-se na Tabela 3.4 e as variáveis independentes codificadas são representadas pelas Equações 3.5 e 3.6. Esses valores foram definidos baseados na análise termogravimétrica realizada da biomassa estudada e também em alguns trabalhos reportados na literatura, como por exemplo Santos *et al.*, 2016.

$$X_1 = \frac{(T_{\text{final}} - 350)}{50} \quad (3.5)$$

$$X_2 = \frac{(H_R - 0,75)}{0,5} \quad (3.6)$$

Tabela 3. 4 – Valores para as variáveis independentes e sua forma codificada.

| Variáveis | Níveis | | |
|-------------------------|--------|------|------|
| | -1 | 0 | 1 |
| T_{final} (°C) | 300 | 350 | 400 |
| H_R (°C/min) | 0,25 | 0,75 | 1,25 |

Os efeitos de cada variável independente (X), assim como suas interações, sobre as variáveis respostas (Y) foram avaliados através da clássica técnica de superfície de resposta. O ajuste dos dados, representado pela Equação 3.7, foi realizado através do método dos mínimos quadrados, utilizando o software Statistica 7. A análise de variância da regressão foi feita com base no coeficiente de determinação (R^2) e o nível de significância (p) para os parâmetros foi de 10%. Na Eq. 3.7 Y é a variável resposta predita, n é o número de variáveis independentes; β_0 , β_i , β_{ii} , e β_{ij} são os parâmetros que serão estimados na regressão múltipla e representam respectivamente: o valor no ponto central de Y , primeira ordem, quadrático, e de interação e X_i e X_j são as variáveis independentes na forma codificada.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=2}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (3.7)$$

3.6 – Caracterização dos Produtos

A Figura 3.6 mostra que após os experimentos de carbonização, foram gerados 3 produtos principais: fração sólida (carvão de bambu), fração líquida (bio-óleo) e fração gasosa (gases não condensáveis). A fração sólida e a fração líquida passaram por várias análises para caracterização e a fração gasosa foi emitida para a atmosfera. As análises realizadas para a caracterização de cada uma das frações estão descritas nos tópicos seguintes.

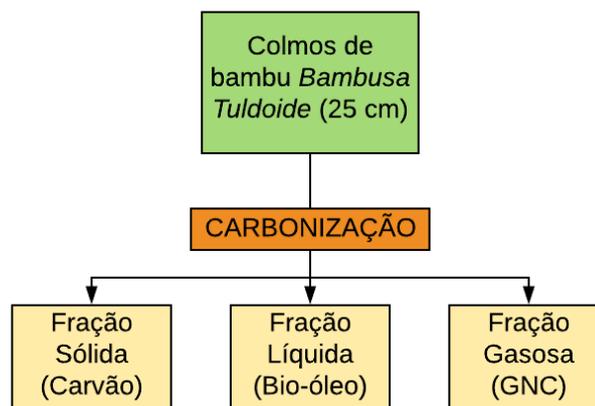


Figura 3. 6 – Processo de carbonização e os produtos gerados.

3.6.1 – Caracterização da Fração Sólida (carvão de bambu)

A caracterização do carvão de bambu foi feita utilizando o carvão moído e peneirado em peneiras de -40 +60 mesh. As análises realizadas estão esquematizadas na Figura 3.7 e posteriormente serão descritas com maiores detalhes.

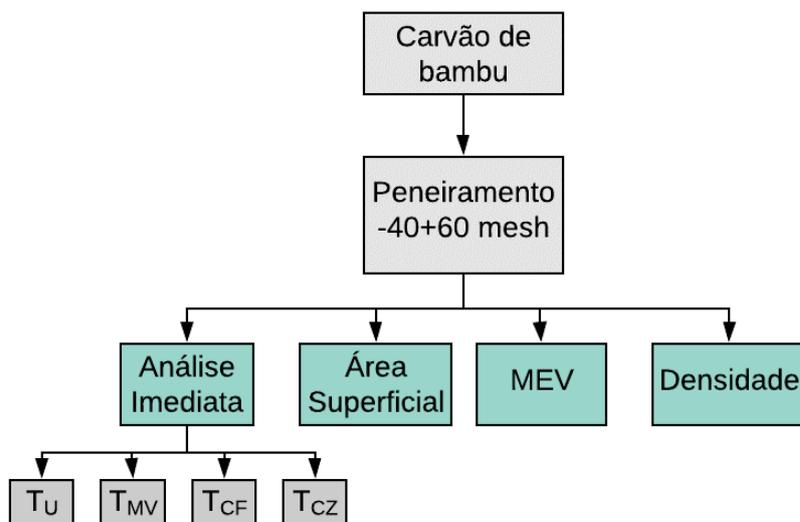


Figura 3. 7 – Fluxograma das análises para a caracterização do carvão de bambu *Bambusa Tuldoide*.

3.6.1.1 – Análise Imediata

A análise imediata do carvão é responsável por fornecer as frações, em peso, de umidade (T_U), materiais voláteis (T_{MV}), cinzas (T_{CZ}) e carbono fixo (T_{CF}). A umidade é a quantidade de água no material e influencia a taxa de combustão. Os materiais voláteis são substâncias que são desprendidas do combustível durante a elevação da temperatura. O carbono fixo é a fração que permanece na amostra após o processo de devolatilização. As cinzas representam o resíduo sólido inorgânico resultante da queima completa do combustível. A quantificação destas características foi realizada seguindo o procedimento da norma ASTM D1762-84 (2013) Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal.

3.6.1.2 – Área Superficial

A área superficial específica foi calculada de acordo com o método BET a pressões relativas (p/p_0) entre 0,05 e 0,3, na qual p e p_0 são, respectivamente, pressões de equilíbrio e pressão de saturação do nitrogênio a $-196,15$ °C. O volume total de poros foi determinado pelo método do ponto único através da conversão do volume de nitrogênio adsorvido na p/p_0

de 0,995 para o volume do adsorbato líquido. O diâmetro médio dos poros foi calculado a partir dos valores de volume total de poros e da área superficial BET, conforme Equação 3.8.

$$d_p = \frac{4v_p}{S_{BET}} \quad (3.8)$$

Onde: d_p = diâmetro médio de poros (nm); v_p = volume específico de poros (mm^3g^{-1}) e S_{BET} = área superficial específica (mm^2g^{-1}) obtida pelo método BET.

Para estas medidas foi empregado um analisador de poros e área superficial específica ASAP da Micromeritics, modelo ASAP2020PLUS (Figura 3.8) no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal - Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia (ICENP/UFU).



Figura 3. 8 – Analisador ASAP 2020PLUS.

3.6.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Para obter-se as micrografias para o carvão de bambu foi utilizada a mesma metodologia que foi utilizada para obter as micrografias do bambu *in natura* descrita no item 3.2.5.

3.6.1.4 – Densidade Real

. Para medir a densidade real do carvão de bambu foi utilizada a mesma metodologia utilizada para o bambu *in natura* descrita no item 3.2.1.

3.6.2 – Caracterização da Fração Líquida (bio-óleo)

Para a caracterização da fração líquida foi utilizado o bio-óleo coletado ao fim do experimento, que passou pelas análises conforme mostra a Figura 3.9.

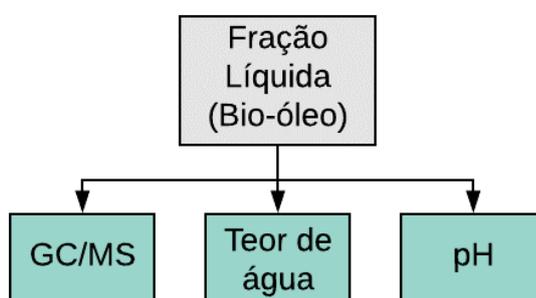


Figura 3. 9 – Fluxograma das análises feitas para caracterização do bio-óleo.

3.6.2.1 – Cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS)

As análises de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS) foram realizadas utilizando o equipamento GC-MS QP 2010 Plus da SHIMADZU, com o intuito de identificar os principais compostos presentes no bio-óleo. Primeiramente, 25 gotas de bio-óleo foram diluídas em 10mL de metanol e filtrado em filtro de seringa (PVDF 0,22 μ m), e em seguida injetado no cromatógrafo com o auxílio de um auto injetor. O *split* utilizado foi de 30:1, a velocidade linear programada foi de 25,6 cm.s⁻¹ e hélio de alta pureza (99,999) foi o gás empregado nas análises. A coluna RTX-1701 com 60m de comprimento, 0,25mm de diâmetro e 0,25 μ m de espessura do filme foi utilizada para separar os componentes. O forno do cromatógrafo foi programado da seguinte forma: temperatura inicial de 45°C, com uma rampa de aquecimento até 280°C a uma taxa de 3°C/min. O processamento dos dados foi feito pela biblioteca NIST 1701 e apenas compostos com índice de similaridade maior que 80% foram registrados. As análises foram feitas em triplicata para garantir reprodutibilidade.

3.6.2.2 – Teor de Água

A porcentagem de água foi quantificada utilizando um analisador Karl Fischer KF – 1000 (Analyser). O procedimento utilizado para análise foi a norma ASTM E203–16.

3.6.2.3 – pH

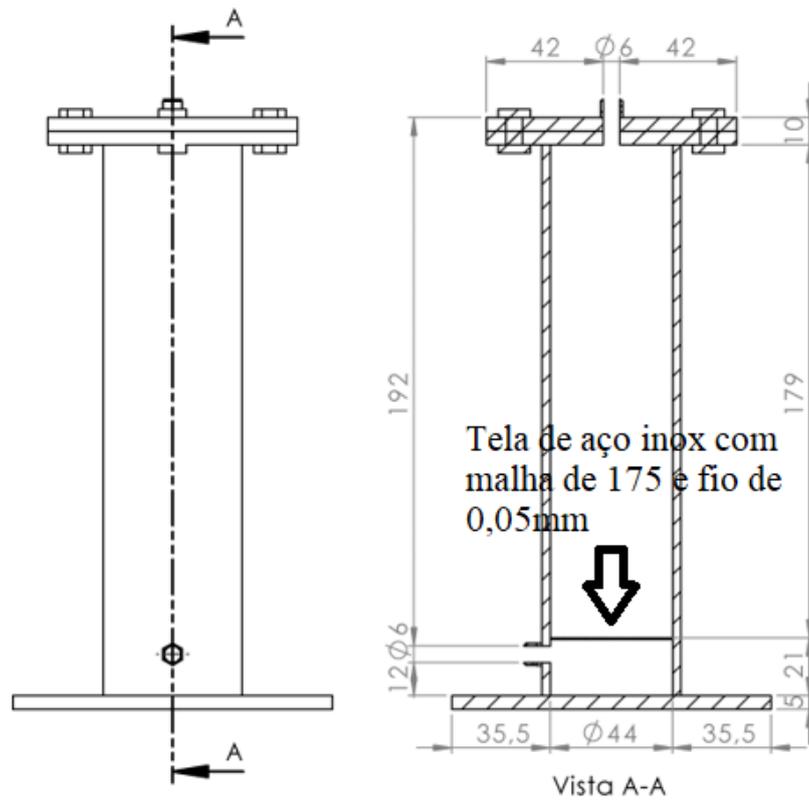
O pH foi quantificado utilizando um pHmêtro digital Thermoscientific Orion Star A211 que foi previamente calibrado com soluções tampão de 4,7 e 10. A norma ASTM E70–07 foi seguida para obter-se os valores. Para cada uma das análises foi utilizado um volume de aproximadamente 20mL de bio-óleo.

3.7 – Unidade Experimental de Ativação

Para execução dos experimentos de ativação foi utilizada uma unidade experimental localizada na Unidade de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química (UPEQ/UFU). A unidade experimental é composta por um forno mufla (JUNG) com injeção de gás inerte ou de arraste, acoplado a um controlador de temperatura (J208). No interior da cavidade do forno, cujas dimensões são 31 cm de comprimento, 27 cm de altura e 30 cm de largura, encontra-se um reator cilíndrico de inox com 21 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro onde foi inserido o material a ser ativado. No fundo do reator há uma tela de peneiramento em aço inoxidável AISI 304, malha de 175 e diâmetro de fio de 0,05 mm que sustenta o material. O gás inerte (N₂ industrial) foi injetado por uma tubulação de cobre com 6 mm de diâmetro interno para garantir atmosfera inerte que posteriormente é eliminado por uma tubulação também de 6 mm de diâmetro interno. O esquema ilustrativo da unidade de ativação (1) e do reator (2) encontram-se na Figura 3.10.



(1)



(2)

Figura 3. 10 – 1) Esquema da unidade de ativação; 2) Reator de ativação.

3.8 – Procedimento de Ativação Química

O principal objetivo de diversos trabalhos reportados na literatura foi estudar metodologias simples, eficientes e econômicas para a preparação de carvão ativado, a partir de vários precursores. Procedimentos diferentes podem ser utilizados na produção do carvão ativado: em uma ou duas etapas. A produção do carvão ativado pode ser conduzida em uma ou duas etapas: a carbonização do precursor em atmosfera inerte e posteriormente a ativação (química ou física) do material carbonizado ou ativação concomitante a carbonização. Considerando a possibilidade de utilização do bio-óleo produzido na etapa de carbonização, este foi o procedimento escolhido para desenvolver este trabalho. A produção de carvão ativado pode ser feita também em uma única etapa, ou seja, a carbonização concomitante a ativação. Esse tipo de ativação foi realizada por autores como Santana *et al.* (2017).

Para o procedimento de ativação dentre os vários ativantes químicos existentes, foi selecionado o cloreto de zinco anidro PA ACS (temperatura de ebulição 732 °C a 1 bar). O cloreto de zinco é um dos ativantes mais utilizados e fornece bons resultados em questão de área superficial específica. Além disso, ele tem um custo menor que outros tipos de ativantes.

Inicialmente o carvão produzido pelo processo de pirólise lenta foi moído até atingir granulometria de 0,335 mm. Logo em seguida 40g de carvão de bambu foram colocados em contato dinâmico, durante 24h e a temperatura ambiente, com 40g de cloreto de zinco dissolvidas em 120mL de água destilada, garantindo a proporção de 1:1 (ZnCl₂/carvão). Após 24h a suspensão foi levada a chapa de aquecimento para eliminação da água e posteriormente secagem em estufa com recirculação de ar à 105°C durante 12h.

O carvão seco e impregnado com o agente ativante, foi colocado no reator de inox que foi introduzido na mufla e acoplado ao sistema de injeção de nitrogênio. A mufla aqueceu a mistura a uma taxa de 10°C/min até atingir a temperatura de 600°C onde permaneceu durante 1h e 30min. Após o aquecimento, aguardou-se a redução de temperatura do sistema até 50°C para que então fosse removido o carvão. O nitrogênio foi injetado durante todo o processo, inclusive na fase de resfriamento.

Após o tratamento térmico, o carvão foi misturado com uma solução aquosa de HCl concentração de 3M para remoção de impurezas e desobstrução dos poros e posteriormente lavou-se a mistura com água destilada até que o pH do carvão se ajustasse entre 6 e 7. A

suspensão resultante foi filtrada a vácuo utilizando papel filtro com retenção nominal de 2 micra e o carvão produzido foi seco em estufa a 105°C durante 12h e posteriormente hermeticamente armazenado para caracterização.

Este procedimento já está consagrado na literatura e já foi utilizado por autores como Rocha *et al.*, 2006. Vale destacar que algumas variáveis, como por exemplo a temperatura final de ativação foram adaptadas devido a limitações laboratoriais.

3.9 – Caracterização do Carvão Ativado

As análises realizadas para caracterização do carvão de bambu ativado estão esquematizadas na Figura 3.11 e posteriormente serão descritas com maiores detalhes.

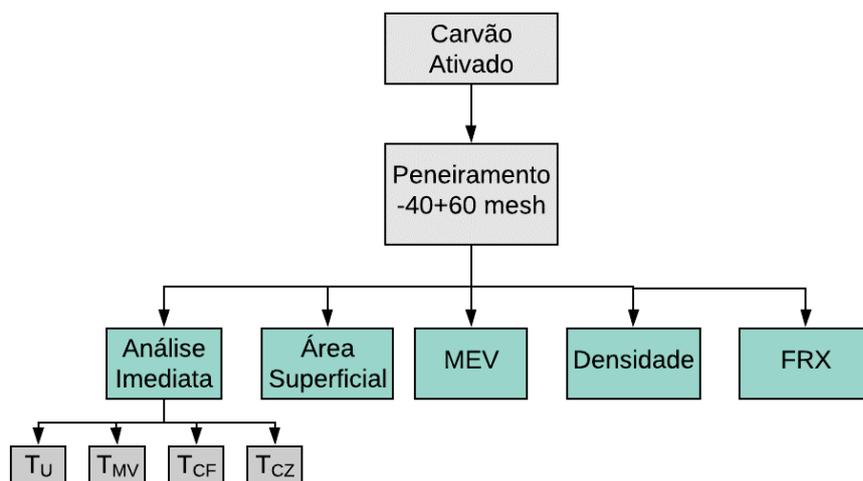


Figura 3. 11 – Fluxograma das análises para caracterização do carvão de bambu ativado.

3.9.1 – Análise Imediata

Para a análise imediata do carvão ativado foi utilizado a mesma metodologia descrita no item 3.6.1.1.

3.9.2 – Área Superficial

Para medir a área superficial do carvão ativado foi utilizada a metodologia descrita no item 3.6.1.2.

3.9.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Para obter-se as micrografias para o carvão ativado foi utilizada a mesma metodologia que foi utilizada para obter as micrografias do bambu *in natura* descrita no item 3.2.5.

3.9.4 – Densidade Real

Para medir a densidade real do carvão de bambu foi utilizada a mesma metodologia utilizada para o bambu *in natura* descrita no item 3.2.1.

3.9.5 – Fluorescência de raios-X (FRX)

Para verificar a presença de possíveis resíduos no carvão ativado foi utilizada a fluorescência de raios-X (FRX). A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Para tanto, utilizou-se 5,0g de carvão ativado que foram misturados com 5,0g de cera, prensados a 300N por 30s, a fim de obter-se uma pastilha. As pastilhas obtidas foram analisadas em espectrômetro de fluorescência de raios-X BRUKER, modelo S8 TIGER.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização do *Bambusa Tuldoide* e nos testes de pirólise lenta, incluindo os rendimentos dos produtos obtidos e a caracterização das frações sólida e líquida. Posteriormente serão apresentados os resultados da ativação e da caracterização do carvão ativado.

4.1 – Caracterização da Biomassa

4.1.1 – Caracterização físico-química

A caracterização físico-química da biomassa engloba várias análises que são responsáveis por dizer se a biomassa teve ou não potencial para o uso em processos de conversão termoquímica, em específico para este trabalho, o processo de pirólise lenta. Os resultados para densidade real, análise elementar e análise imediata que foram coletados para o bambu da espécie *Bambusa Tuldoide* são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1 – Densidade real, análise elementar e análise imediata para o bambu (valores médios e desvio padrão).

| ρ_{real} | Análise Elementar (%) | | | | | Análise Imediata (%) | | | |
|----------------------|-----------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------------|------------------|-----------------|------------------|
| | H | C | O | N | S | T _U | T _{MV} | T _{CZ} | T _{CF} |
| 1,4261 (±0,0034) | 5,53 (±0,08) | 45,26 (±0,55) | 48,42 (±0,59) | 0,73 (±0,06) | 0,07 (±0,03) | 18,23 (±0,04) | 61,52 (±0,04) | 2,24 (±0,01) | 17,80 (±0,03) |

A composição elementar é uma propriedade importante para verificar o potencial de uma biomassa para a produção de energia. Segundo Loureiro (2016), materiais com maiores teores de carbono e hidrogênio possuem maior capacidade térmica. O carbono, em processos termoquímicos será transformado em carbono fixo e é o principal responsável pela energia estocada no carvão.

Os teores de carbono (C) e hidrogênio (H) para o bambu foram de 45,26 e 5,53%, respectivamente. Tais valores indicam o potencial energético do bambu para ser utilizado em processos de conversão termoquímica. Os resultados obtidos neste trabalho foram semelhantes aos valores de composição elementar de outros materiais lignocelulósicos estudados por Neves *et al.* (2011), como por exemplo o bagaço de cana, que apresentou teores de carbono e hidrogênio de 44,58 e 5,00%, respectivamente.

A análise imediata fornece a quantidade do material que queima no estado gasoso (materiais voláteis), estado sólido (carbono fixo) e a massa residual (cinzas). Os valores encontrados nesta pesquisa estão de acordo com valores encontrados por Santos *et al.* (2016) que pesquisaram várias espécies de bambu, dentre elas o *Bambusa Tuldoide*, e obtiveram teores de materiais voláteis (teor de umidade + teor de materiais voláteis), cinzas e carbono fixo de 75,20, 3,00, e 21,80%, respectivamente. Quanto aos elevados teores de cinzas do bambu, quando comparados a outros tipos de biomassa, é possível afirmar, segundo Liu *et al.* (2014), que ocorre devido aos altos teores de sílica presentes na composição química dos colmos do bambu.

A composição química é outra importante característica do material a ser avaliada. Os componentes apresentam estruturas moleculares diferentes e regem a degradação térmica do material. Para o bambu da espécie *Bambusa Tuldoide* os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.2 e estão de acordo com estudos feitos por Brito *et al.* (1987).

Tabela 4. 2 – Composição química (valores médios e desvio padrão).

| Composição química estrutural | | | |
|-------------------------------|-------------------|---------------|----------------|
| Celulose (%) | Hemiceluloses (%) | Lignina (%) | Extrativos (%) |
| 45,00 (±0,50) | 24,00 (±0,45) | 19,81 (±0,20) | 14,00 (±0,46) |

O teor de lignina para o bambu é considerado satisfatório. Entretanto, este valor é inferior quando comparado com outros tipos de madeira, como por exemplo o eucalipto, que apresenta teor de lignina de 29,03% segundo Silva (2019). Vale ressaltar que a lignina é o componente com maior estabilidade térmica, assim, maiores teores de lignina conferem

maiores rendimentos de carvão. A degradação térmica da lignina e dos demais componentes será abordada em uma seção posterior.

Na Figura 4.1 são apresentadas micrografias do bambu da espécie *Bambusa Tuldoide in natura*. Essas micrografias mostram a estrutura das partículas antes de serem pirolisadas. Posteriormente essas micrografias serão usadas para comparação com o material pirolisado coletado ao fim dos experimentos. É importante destacar a ausência de poros no bambu antes da pirólise.

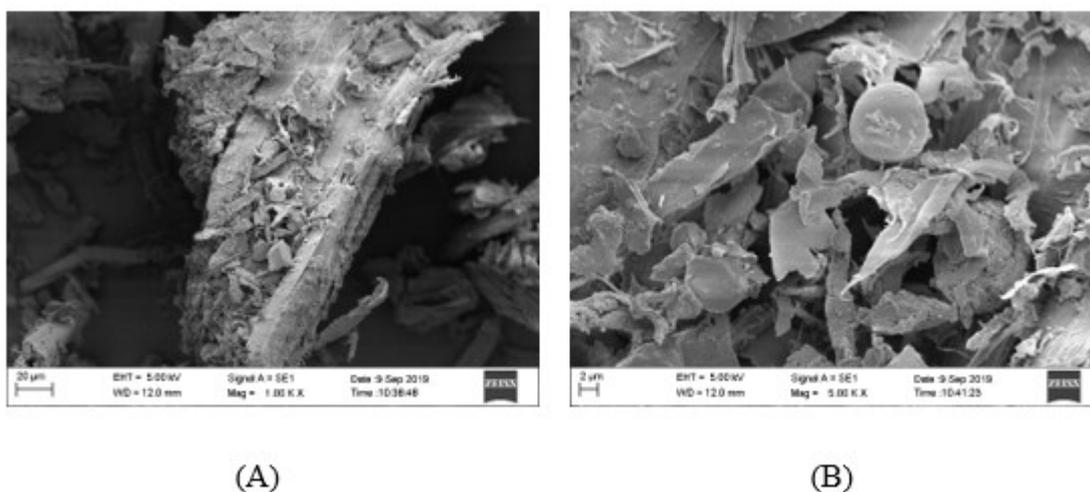


Figura 4. 1 – Micrografias do bambu *Bambusa Tuldoide* com magnificações de 1000x (A) e 5000x (B).

4.1.2 – Análise termogravimétrica

A termogravimetria (TG) da biomassa nos permite acompanhar a perda de massa de uma amostra com a variação da temperatura. Baseado nessa técnica é possível explicar o comportamento da biomassa ao longo de sua decomposição térmica. A Figura 4.2 apresenta resultados das curvas de perda de massa do bambu. As análises foram realizadas em duplicata e os resultados apresentados são referentes à média entre os experimentos.

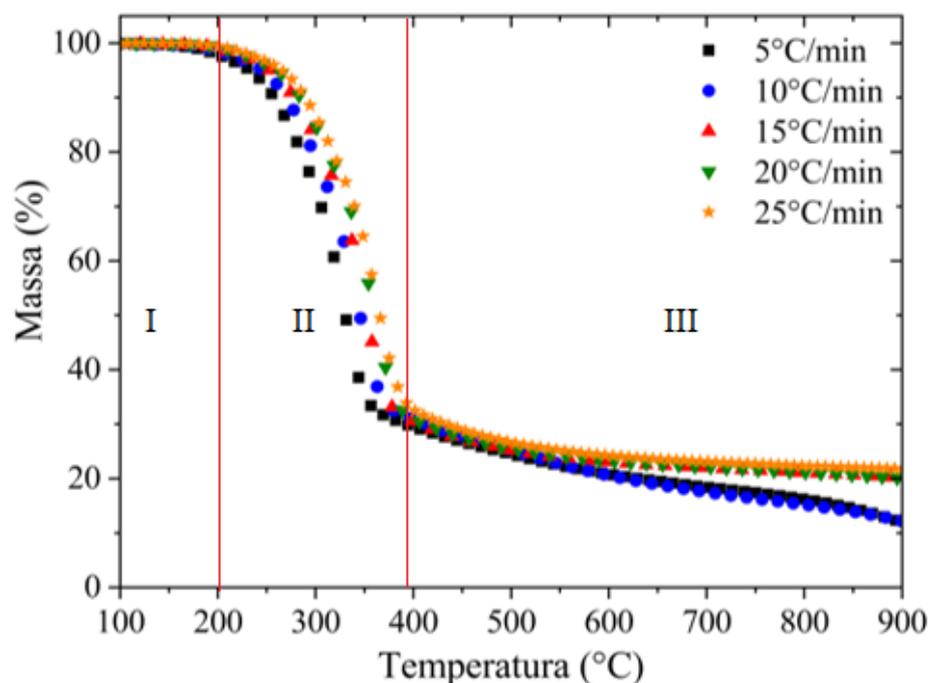


Figura 4. 2 – Curvas TG do bambu *Bambusa Tuldoide* em diferentes taxas de aquecimento.

Observando a Figura 4.2, a perda de massa pode ser dividida em três etapas principais, de acordo com a inclinação variável da curva de TG. A primeira etapa se inicia em 100°C e termina em aproximadamente 200°C. Essa etapa corresponde à vaporização da umidade presente na amostra de bambu e a liberação de extrativos. A segunda etapa, chamada de zona ativa de pirólise, que ocorre entre 200–390°C. Nesta etapa a perda de massa é mais acentuada, caracterizada pela decomposição da celulose e da hemicelulose e decomposição parcial da lignina (CARRIER *et al.*, 2011). A partir de 400°C, inicia-se a terceira etapa, chamada de zona passiva de pirólise, onde a perda de massa é menor, devido a lenta degradação da lignina (LIANG *et al.*, 2014). Este comportamento é justificado pela composição do bambu, que segundo análise química lignocelulósica, é composto principalmente de celulose (45,0%), hemiceluloses (24,0%) e lignina (19,81%). A Tabela 4.3 apresenta um resumo das etapas de degradação do bambu.

Tabela 4. 3 – Perda de massa durante a análise termogravimétrica do bambu *Bambusa Tuldoide*.

| Etapas | Faixa de Temperatura (°C) | Perda de Massa (%) | Fenômeno |
|----------------|---------------------------|--------------------|--|
| I | < 200°C | 0,57–2,10 | Perda de umidade e extrativos. |
| II | 200–390°C | 64,87–67,71 | Degradação térmica da celulose e hemicelulose e início da degradação da lignina. |
| III | > 400°C | 12,74–18,34 | Degradação da lignina. |
| Massa residual | | 11,82–21,81 | Constituída de lignina não degradada e cinzas. |

A fim de interpretar melhor a curva TG, foi feita a derivada dessa curva. O resultado é conhecido como derivada da perda de massa (DTG) e está representada na Figura 4.3.

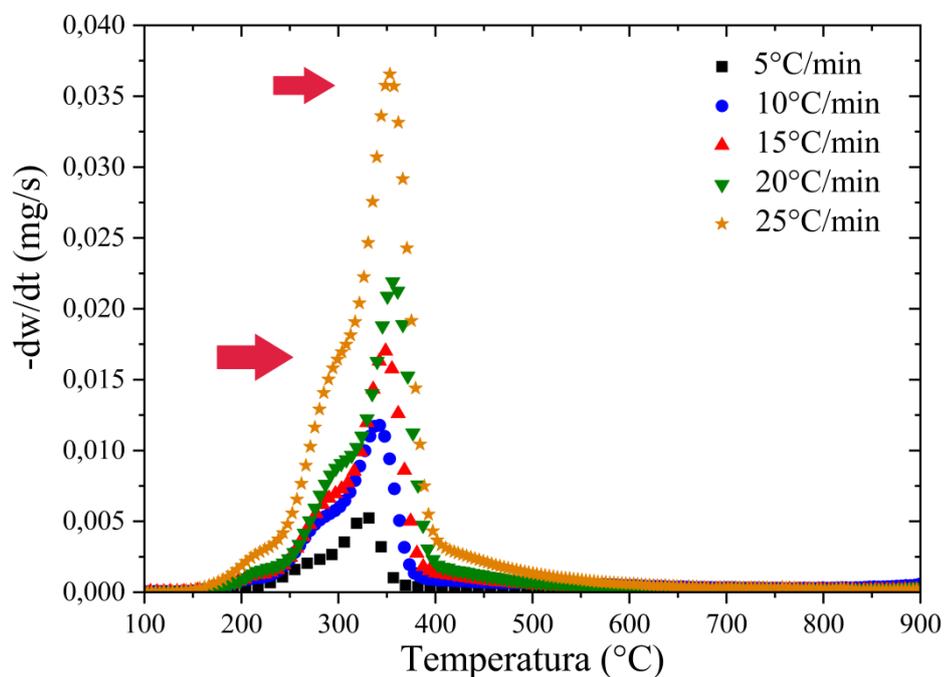


Figura 4. 3 – Curva DTG do bambu *Bambusa Tuldoide* em diferentes taxas de aquecimento.

Houve dois picos aparentes nas curvas de DTG, o primeiro entre 280–315°C e o outro entre 325–355°C. Segundo Chen *et al.* (2015), o primeiro, corresponde a degradação das hemiceluloses, que acontece entre 220°C e 315°C. Já o pico mais acentuado corresponde a degradação da celulose, que acontece entre 315–400°C.

Ao observar as Figuras 4.2 e 4.3 fica evidente que o aumento da taxa de aquecimento, desloca as curvas TG e DTG para a direita, ou seja, com o aumento da taxa de aquecimento, a degradação térmica inicia-se em temperaturas mais elevadas. Isto ocorre devido aos efeitos combinados da transferência de calor e da cinética de decomposição (VAMVUKA *et al.*, 2003). Além disso, para as curvas DTG, a amplitude dos picos também aumenta com o aumento da taxa de aquecimento, indicando um aumento da taxa de degradação máxima (inflexão maior da curva de DTG), observada entre 325–355°C.

4.2 – Planejamento de Experimentos

Os experimentos foram executados utilizando as condições de pirólise (temperatura final e taxa de aquecimento) de acordo com a Tabela 3.3 apresentada no Capítulo 3. A seguir serão apresentados os principais resultados dos experimentos e correlações para cada uma das variáveis respostas que foram avaliadas. A Tabela 4.4 mostra a matriz de planejamento experimental ³² e as respostas obtidas para cada um dos experimentos.

Tabela 4. 4 – Matriz de planejamento experimental e suas respectivas respostas.

| Experimento | Variáveis Independentes | | Variáveis Dependentes | | Rendimento dos produtos | |
|-------------|--|--|-----------------------|---------------------|-------------------------|---------|
| | T _{final} (°C) (X ₁) | H _R (°C/min) (X ₂) | RGC (%) | T _{CF} (%) | RGB (%) | GNC (%) |
| HR1–300 | 300 (–1) | 0,25 (–1) | 47,02% | 59,99% | 16,37% | 36,61% |
| HR2–300 | 300 (–1) | 0,75 (0) | 42,07% | 62,08% | 27,79% | 30,15% |
| HR3–300 | 300 (–1) | 1,25 (1) | 46,80% | 63,81% | 35,47% | 17,73% |
| HR1–350 | 350 (0) | 0,25 (–1) | 44,46% | 64,99% | 14,48% | 41,06% |
| HR2–350 | 350 (0) | 0,75 (0) | 41,48% | 64,76% | 26,20% | 32,32% |
| HR3–350 | 350 (0) | 1,25 (1) | 39,90% | 66,72% | 32,92% | 27,18% |
| HR1–400 | 400 (1) | 0,25 (–1) | 39,59% | 74,57% | 18,69% | 41,72% |
| HR2–400 | 400 (1) | 0,75 (0) | 36,62% | 74,00% | 31,76% | 31,62% |
| HR3–400 | 400 (1) | 1,25 (1) | 38,10% | 70,39% | 40,58% | 21,31% |
| R1 | 350 (0) | 0,75 (0) | 40,88% | 66,81% | 26,65% | 32,47% |
| R2 | 350 (0) | 0,75 (0) | 40,79% | 64,36% | 21,56% | 37,65% |

* T_{final} = temperatura final de carbonização; H_R = taxa de aquecimento; RGC = rendimento gravimétrico de carvão; T_{CF} = teor de carbono fixo; RGB = rendimento gravimétrico de bio-óleo; GNC = gases não condensáveis; R1 = réplica 1 e R2 = réplica 2

Analisando os resultados de rendimento de bio-óleo, nota-se que o sistema de condensação utilizado na coleta de bio-óleo mostrou-se eficiente, variando seu rendimento entre 14,48 e 40,58%. Este sistema possibilitou a redução na emissão de vapores para a atmosfera, contribuindo de maneira positiva para o meio ambiente. Além dessa contribuição, o bio-óleo produzido pode ser aplicado na produção de biocombustíveis, produtos químicos e na indústria alimentícia.

A temperatura final e a taxa de aquecimento influenciaram na quantidade de bio-óleo produzida, com destaque para a taxa de aquecimento. Baixas taxas de aquecimento reduziram a produção de bio-óleo. Isso se deve ao fato de o tempo de residência ser maior quando menores taxas de aquecimento são utilizadas, possibilitando, possivelmente, a ocorrência de reações secundárias que produzem gases de menor massa molecular (CO_2 , CO , H_2O). (RANZI *et al.*, 2008; GARCIA-PEREZ *et al.*, 2008)

Em relação ao RGC observa-se que variou entre 36,62 e 47,02%. Esses valores estão de acordo com os resultados obtidos por Maia *et al.* (2013) que utilizaram três temperaturas finais (350, 450 e 550°C) e uma taxa de aquecimento de 10°C/min para realizar testes de pirólise lenta de duas espécies de bambu (*Phyllostachys aurea* e *Guadua sp.*) e obtiveram rendimentos que variaram de 31,0 a 52,1%.

Ao realizar o tratamento estatístico dos dados de RGC foi proposto um ajuste polinomial de acordo com a Equação 3.7. O modelo proposto pode ser observado na Equação 4.1 e seus coeficientes com os respectivos desvios padrão e níveis de significância são mostrados e o gráfico de resíduos são mostrados no Apêndice A. O modelo apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,89 e levou-se em consideração apenas os parâmetros estatisticamente significativos ($p < 0,10$).

$$\text{RGC} = 41,88 - 3,59X_1 - 1,14X_2^2 - 1,05X_2 \quad (4.1)$$

A partir da Equação 4.1 foi possível gerar uma superfície de resposta, representada pela Figura 4.4, que mostra a influência das variáveis sobre o RGC.

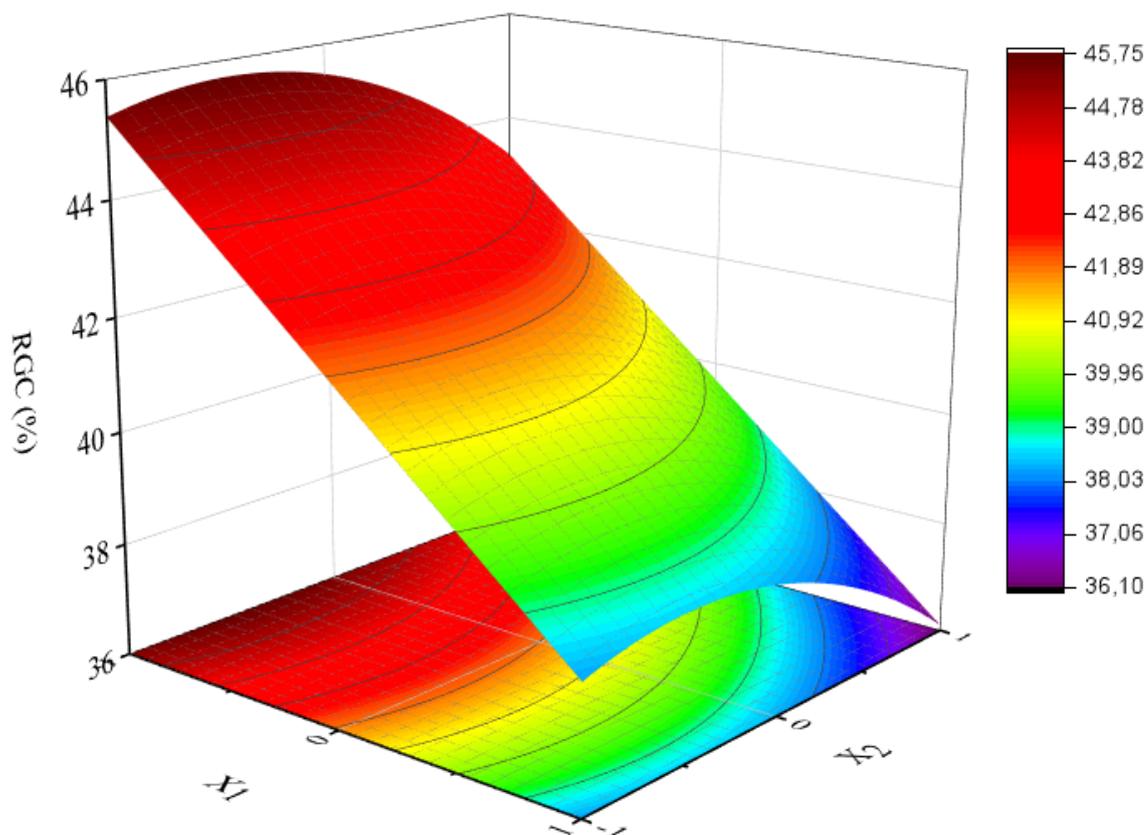


Figura 4. 4 – Superfície de resposta para o RGC.

Ao analisar a Figura 4.4 e a Equação 4.1, nota-se que o aumento da temperatura final de carbonização e da taxa de aquecimento impacta de maneira negativa no rendimento gravimétrico do carvão, ou seja, com o aumento da temperatura final e da taxa de aquecimento ocorre uma redução no rendimento gravimétrico. Assim para maximizar o RGC, deve-se operar o processo de carbonização a baixas temperaturas finais e baixas taxas de aquecimento. Oliveira *et al.* (2010) também reportaram que o aumento da taxa de aquecimento e da temperatura final acarretam a diminuição do rendimento de carvão vegetal.

Posteriormente realizou-se o tratamento estatístico dos dados de T_{CF} e propôs um ajuste polinomial de acordo com a Equação 3.7. A correlação proposta pode ser observada na Equação 4.2 e seus parâmetros com os respectivos desvios padrão e níveis de significância e o gráfico de resíduos são mostrados no Apêndice A. O modelo apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,97 e levou-se em consideração apenas os parâmetros estatisticamente significativos ($p < 0,10$).

$$T_{CF} = 66,83 + 5,51X_1 - 0,97X_1^2 - 2,00X_1X_2 \quad (4.2)$$

A partir da Equação 4.2 foi possível gerar uma superfície de resposta, representada pela Figura 4.5, que mostra a influência das variáveis sobre T_{CF} .

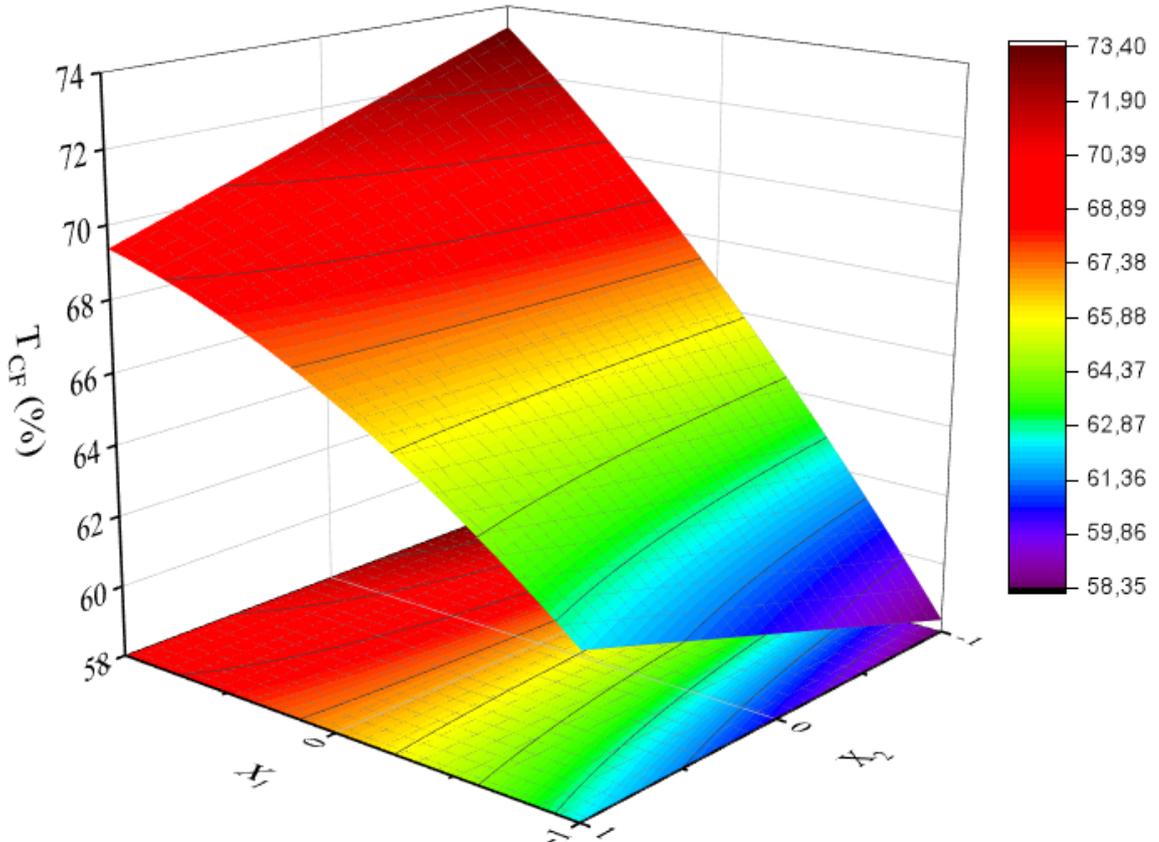


Figura 4. 5 – Superfície de resposta para T_{CF} .

Observa-se que a taxa de aquecimento ou X_2 (os termos linear e quadrático) não apresentou influência significativa sobre o teor de carbono fixo, porém a interação entre as variáveis X_1 e X_2 apresentou efeito no T_{CF} . Assim, o aumento da temperatura final de carbonização acarreta no aumento do T_{CF} . Já para a taxa de aquecimento é necessário avaliar em conjunto com a temperatura final de carbonização. Em temperaturas mais elevadas, o incremento da taxa aquecimento diminui o T_{CF} e para temperaturas mais baixas o aumento da taxa aumenta o T_{CF} .

Para a área superficial específica (S_{BET}) não foi possível fazer a análise estatística para gerar uma correlação. Isto se deve ao fato do carvão de bambu (sem ativação) apresentar área superficial específica muito baixa, o que faz com que a clássica metodologia BET, que usa nitrogênio na análise, não seja capaz de fornecer resultados estáveis e confiáveis por conta das constantes oscilações da pressão relativa de nitrogênio. E essas oscilações levam muitas vezes a resultados negativos para S_{BET} . Assim, para obter resultados mais confiáveis em materiais de baixa área superficial específica no analisador, é indicado utilizar o gás criptônio (não disponível no laboratório).

4.3 – Caracterização do carvão de bambu

Para caracterização do carvão vegetal de bambu *Bambusa Tuldoide* produzido via pirólise lenta, foram feitas as análises de densidade real, análise imediata, área superficial específica e microscopia eletrônica de varredura conforme metodologias apresentadas no Capítulo 3. Com intuito ilustrativo, a Figura 4.6 mostra o carvão de bambu produzido pelos experimentos. Vale destacar que os carvões de todos os experimentos apresentaram a mesma aparência.



Figura 4. 6 – Carvão de bambu produzido via pirólise lenta.

4.3.1 – Densidade real

As densidades reais para cada um dos experimentos de pirólise lenta são apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4. 5 – Densidade real para o carvão de bambu (valores médios e desvio padrão).

| Carvão | T_{final} (°C) (X_1) | H_R (°C/min) (X_2) | Densidade Real (g/cm ³) |
|---------|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| HR1-300 | 300 (-1) | 0,25 (-1) | 1,3801 (±0,0013) |
| HR2-300 | 300 (-1) | 0,75 (0) | 1,4225 (±0,0023) |
| HR3-300 | 300 (-1) | 1,25 (1) | 1,4119 (±0,0025) |
| HR1-350 | 350 (0) | 0,25 (-1) | 1,4012 (±0,0016) |
| HR2-350 | 350 (0) | 0,75 (0) | 1,4101 (±0,0023) |
| HR3-350 | 350 (0) | 1,25 (1) | 1,4196 (±0,0027) |
| HR1-400 | 400 (1) | 0,25 (-1) | 1,4056 (±0,0019) |
| HR2-400 | 400 (1) | 0,75 (0) | 1,4521 (±0,0054) |
| HR3-400 | 400 (1) | 1,25 (1) | 1,4256 (±0,0047) |
| R1 | 350 (0) | 0,75 (0) | 1,4196 (±0,0022) |
| R2 | 350 (0) | 0,75 (0) | 1,4234 (±0,0012) |

T_{final} = temperatura final; H_R = taxa de aquecimento; R1= réplica 1 e R2= réplica 2

A densidade real é uma característica importante do carvão vegetal, uma vez que carvões com maiores densidades reais apresentam uma maior capacidade calorífica por unidade de volume. Ao observar a Tabela 4.5, podemos chegar a um valor médio de densidade real para os carvões de bambu *Bambusa Tuldoide* de 1,4156 g/cm³.

4.3.2 – Análise Imediata

A Tabela 4.6 traz os resultados da análise imediata dos carvões de bambu.

Tabela 4. 6 – Análise imediata para os carvões de bambu.

| Experimento | T_{final} (°C) (X_1) | H_R (°C/min) (X_2) | T_U (%) | T_{MV} (%) | T_{CF} (%) | T_{CZ} (%) |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| HR1-300 | 300 (-1) | 0,25 (-1) | 2,68 | 35,12 | 59,99 | 2,21 |
| HR2-300 | 300 (-1) | 0,75 (0) | 1,40 | 31,75 | 62,08 | 4,78 |
| HR3-300 | 300 (-1) | 1,25 (1) | 1,96 | 29,50 | 63,81 | 4,73 |
| HR1-350 | 350 (0) | 0,25 (-1) | 3,24 | 28,63 | 64,99 | 3,15 |
| HR2-350 | 350 (0) | 0,75 (0) | 3,11 | 29,78 | 64,76 | 2,36 |
| HR3-350 | 350 (0) | 1,25 (1) | 0,21 | 29,50 | 66,72 | 3,56 |
| HR1-400 | 400 (1) | 0,25 (-1) | 2,01 | 20,94 | 74,57 | 2,48 |
| HR2-400 | 400 (1) | 0,75 (0) | 2,86 | 19,34 | 74,00 | 3,80 |
| HR3-400 | 400 (1) | 1,25 (1) | 0,67 | 24,47 | 70,39 | 4,46 |
| R1 | 350 (0) | 0,75 (0) | 1,29 | 28,88 | 66,81 | 3,02 |
| R2 | 350 (0) | 0,75 (0) | 2,36 | 28,59 | 64,36 | 4,69 |

* T_{final} = temperatura final; H_R = taxa de aquecimento; T_U = teor de umidade; T_{MV} = teor de materiais voláteis; T_{CF} = teor de carbono fixo; T_{CZ} = teor de cinzas; R1 = réplica 1; R2 = réplica 2

Ao avaliar os resultados obtidos para análise imediata dos carvões de bambu é possível observar que os teores de carbono fixo variaram de 59,99 a 74,57%. Santos *et al.* (2016) pesquisaram diversas espécies de bambu, dentre elas o *Bambusa Tuldoide* e obtiveram um teor de carbono fixo de 72,3%, valor similar aos valores encontrados neste trabalho. Para chegarem neste resultado, os pesquisadores utilizaram taxa de aquecimento de 1,67°C/min e temperatura final de carbonização de 450°C. Ainda analisando os dados da tabela, observa-se o incremento do teor de carbono fixo ocorre conforme a temperatura final de carbonização aumenta. Isto se deve ao fato de que em maiores temperaturas, os materiais voláteis são eliminados com maior facilidade, contribuindo para uma melhor fixação do carbono.

Para o conteúdo de cinzas no carvão de bambu, observa-se uma variação entre 2,21 e 4,78%. Os valores obtidos são elevados quando comparados com alguns carvões de eucalipto que apresentam, em média, 0,97% (SILVA, 2019). Esse conteúdo de cinzas mais elevado está relacionado com a composição do bambu, que apresenta maiores teores de sílica em sua composição (LIU *et al.*, 2014).

Ao levar em consideração toda a composição imediata dos carvões, conclui-se que as características do carvão de bambu não se encaixam no padrão de exigência para a utilização na indústria siderúrgica, conforme mostrado na Tabela 2.3.

4.3.3 – Área superficial específica

Após o processo de carbonização, permaneceram apenas os elementos minerais e uma massa de carbono fixo com uma estrutura porosa rudimentar, consequência da eliminação de componentes voláteis e gases leves (CO, CH₄, CO₂ e H₂), com uma área específica baixa (estima-se que inferior a 2 m²/g) que favoreceu a posterior ativação. A estrutura porosa do carvão de bambu é constituída essencialmente de macroporos, que não contribuem no processo de adsorção (BAÇAOUÏ *et al.*, 1998; EL-SHEIKH *et al.*, 2004; SOARES, 2001).

Assim, como dito anteriormente, não foi possível fazer a análise estatística para gerar uma correlação. Isto se deve ao fato do carvão de bambu (sem ativação) apresentar área

superficial específica muito baixa, o que faz com que o método BET, que usa nitrogênio na análise, não seja capaz de fornecer resultados confiáveis.

4.3.4 – Microscopia eletrônica de varredura do carvão de bambu

A Figura 4.7 mostra um conjunto de imagens obtidas para os carvões de bambu obtidos via carbonização. Através do MEV procurou-se obter imagens para que fosse feita uma comparação com as imagens da biomassa *in natura*, buscando evidenciar alterações na estrutura superficial, no tamanho dos poros e presença de irregularidades. Em geral, pode-se verificar que a carbonização não afetou a morfologia estrutural das partículas de bambu, entretanto, observou-se a formação de uma estrutura porosa, que provavelmente foi formada após a eliminação de voláteis durante a carbonização. Não foram encontradas diferenças significativas nas micrografias dos carvões. Assim, apenas imagens do carvão produzido pelo teste HR2-300 foram apresentadas. Vale destacar que os poros formados são em sua maioria macroporos, o que justificaria a baixa área superficial antes da ativação e a baixa capacidade de adsorção.

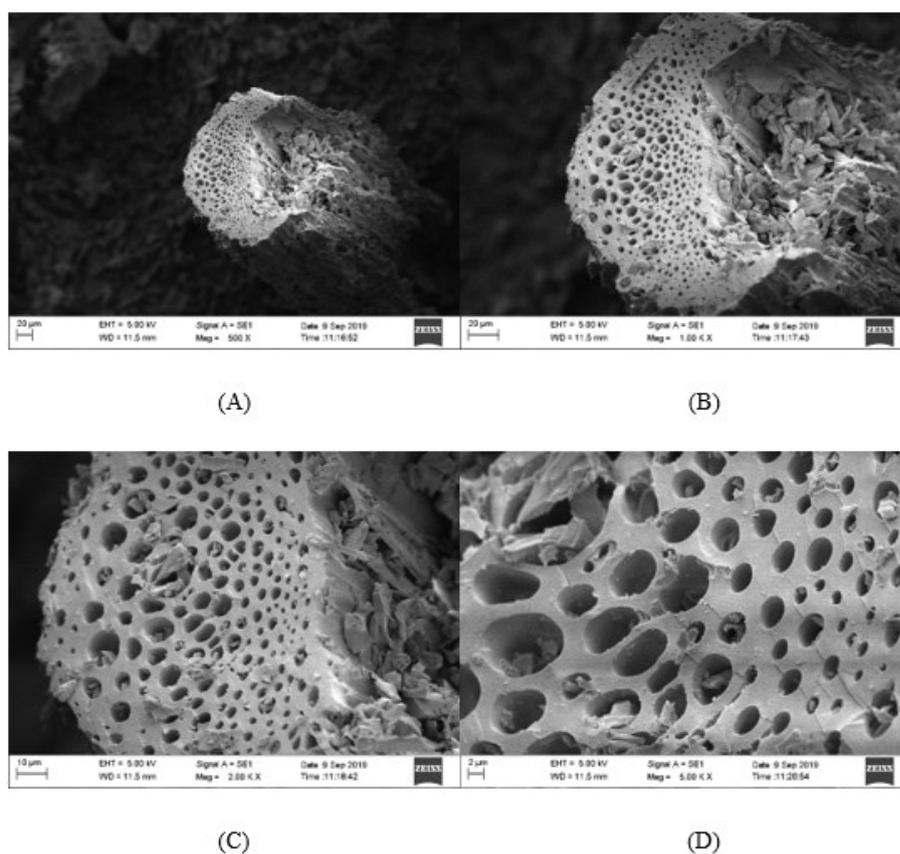


Figura 4. 7 – Micrografias do carvão de bambu com magnificações de 500x (A), 1000x (B), 2000x (C) e 5000x (D).

A tecnologia EDS do ASAP 2020PLUS foi utilizada para obter a composição aproximada do carvão de bambu. Os dados mostram que em média 84,38% é composto de carbono (C), 8,69% de oxigênio (O), 5,10% de sílica (Si), 1,20% de potássio (K) e 0,63% de cálcio (Ca). Os componentes inorgânicos (Si, K e Ca) estão presentes nas cinzas, que se localizam, em sua maioria, no interior dos poros. Esses valores são apenas aproximados e tem mais precisão para os elementos inorgânicos.

4.4 – Caracterização do carvão ativado

O carvão ativado foi produzido de acordo com o procedimento descrito no item 3.8 utilizando como precursor o carvão vegetal produzido pela carbonização. O procedimento de ativação apresentou uma produção de aproximadamente 60% (massa de carvão ativado/massa de carvão) para todos os testes realizados, mostrando uma tendência quanto ao rendimento.

Para avaliar uma possível melhora no carvão ativado em relação ao carvão de bambu, foram feitas as análises de densidade real, análise imediata, área superficial específica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados para cada uma das análises são mostrados a seguir.

4.4.1 – Densidade Real

As densidades reais para cada um dos carvões ativados são apresentadas na Tabela 4.7.

Tabela 4. 7 – Densidade real para o carvão ativado (valores médios e desvio padrão).

| Carvão | T_{final} (°C) (X_1) | H_R (°C/min) (X_2) | Densidade Real (g/cm ³) |
|---------|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| HR1-300 | 300 (-1) | 0,25 (-1) | 1,8157 ($\pm 0,0388$) |
| HR2-300 | 300 (-1) | 0,75 (0) | 1,8945 ($\pm 0,0548$) |
| HR3-300 | 300 (-1) | 1,25 (1) | 1,8297 ($\pm 0,0515$) |
| HR1-350 | 350 (0) | 0,25 (-1) | 1,8661 ($\pm 0,0461$) |
| HR2-350 | 350 (0) | 0,75 (0) | 1,8566 ($\pm 0,0509$) |
| HR3-350 | 350 (0) | 1,25 (1) | 1,8782 ($\pm 0,0554$) |
| HR1-400 | 400 (1) | 0,25 (-1) | 1,8463 ($\pm 0,0497$) |
| HR2-400 | 400 (1) | 0,75 (0) | 1,7232 ($\pm 0,0425$) |
| HR3-400 | 400 (1) | 1,25 (1) | 1,8078 ($\pm 0,0482$) |
| R1 | 350 (0) | 0,75 (0) | 1,8714 ($\pm 0,0481$) |
| R2 | 350 (0) | 0,75 (0) | 1,8115 ($\pm 0,0473$) |

* T_{final} = temperatura final; H_R = taxa de aquecimento; R1 réplica 1; R2= réplica 2

Assim como para o carvão de bambu, o carvão ativado apresentou uma homogeneidade em relação a densidade real e teve um valor médio de $1,8364 \text{ g/cm}^3$. O aumento da densidade real se deve ao fato de que houve a presença de resíduos do processo de ativação, que ocasionou no aumento da massa do carvão ativado em relação ao carvão antes da ativação ocasionando o aumento da densidade real.

4.4.2 – Análise Imediata

A Tabela 4.8 traz os resultados da análise imediata dos carvões ativados.

Tabela 4. 8 – Análise imediata para os carvões ativados de bambu *Bambusa Tuldoide*.

| Experimento | T_{final} (°C) (X_1) | H_R (°C/min) (X_2) | T_U (%) | T_{MV} (%) | T_{CF} (%) | T_{CZ} (%) |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| HR1–300 | 300 (–1) | 0,25 (–1) | 2,01 | 13,77 | 81,94 | 2,28 |
| HR2–300 | 300 (–1) | 0,75 (0) | 1,73 | 12,59 | 79,23 | 6,45 |
| HR3–300 | 300 (–1) | 1,25 (1) | 2,30 | 14,68 | 80,50 | 2,52 |
| HR1–350 | 350 (0) | 0,25 (–1) | 2,70 | 13,51 | 78,66 | 5,13 |
| HR2–350 | 350 (0) | 0,75 (0) | 2,43 | 13,16 | 83,04 | 1,37 |
| HR3–350 | 350 (0) | 1,25 (1) | 2,64 | 13,63 | 79,55 | 4,18 |
| HR1–400 | 400 (1) | 0,25 (–1) | 1,08 | 12,22 | 84,91 | 1,79 |
| HR2–400 | 400 (1) | 0,75 (0) | 0,35 | 12,50 | 84,18 | 2,97 |
| HR3–400 | 400 (1) | 1,25 (1) | 3,10 | 14,34 | 74,67 | 7,89 |
| R1 | 350 (0) | 0,75 (0) | 1,31 | 11,84 | 85,37 | 1,48 |
| R2 | 350 (0) | 0,75 (0) | 3,29 | 13,48 | 80,85 | 2,38 |

* T_{final} = temperatura final; H_R = taxa de aquecimento; T_U = teor de umidade; T_{MV} = teor de materiais voláteis; T_{CF} = teor de carbono fixo; T_{CZ} = teor de cinzas; R1= réplica 1; R2= réplica 2

Ao comparar os resultados obtidos para análise imediata do carvão ativado com os resultados do carvão de bambu *Bambusa Tuldoide* da Tabela 4.8, notamos que em alguns experimentos houve um aumento no T_U quando comparados com os carvões antes da ativação. Isso se deve ao fato de um aumento significativo da área superficial, que implica em uma maior capacidade de adsorção do carvão ativado. Assim, o carvão ativado adsorve a umidade presente no ar, aumentando o T_U . Observa-se também um decréscimo do T_{MV}

provocado pelo processo de ativação, que ao usar uma temperatura de 600°C faz com que voláteis presentes na estrutura do carvão, que não foram liberados durante o processo de carbonização, sejam liberados. Já o T_{CZ} é uma variável que não apresenta uma tendência. Em alguns casos ela aumenta devido a presença de resíduos de ZnCl que não foram totalmente eliminados no processo de ativação e em alguns casos esse teor diminui devido ao processo de lavagem com solução aquosa de HCl que podem eliminar materiais inorgânicos que formam as cinzas. O T_{CF} aumentou e permaneceu em torno de 80%, visto que ele é obtido por diferença e o T_{MV} diminuiu significativamente. Os valores obtidos neste trabalho estão de acordo resultados obtidos por MAHANIM *et al.* (2011) que obtiveram teores de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas de 5,27; 10,64; 76,86 e 7,22%, respectivamente.

4.4.3 – Área Superficial Específica, volume e diâmetro médio dos poros

A Tabela 4.9 mostra os resultados obtidos através do método BET para os carvões ativados. Para o volume do poro e diâmetro médio do poro os resultados não apresentaram uma diferença significativa e ficaram em torno de 0,3752 cm³/g e 2,13 nm, respectivamente.

Tabela 4. 9 – Área superficial específica, volume do poro e diâmetro médio do poro para carvão ativado de *Bambusa Tuldoide*.

| Experimento | T_{final} (°C) (X_1) | H_R (°C/min) (X_2) | S_{BET} (m ² /g) | v_p (cm ³ /g) | d_p (nm) |
|-------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------|
| HR1-300 | 300 (-1) | 0,25 (-1) | 810,33 | 0,4364 | 2,15 |
| HR2-300 | 300 (-1) | 0,75 (0) | 782,51 | 0,4161 | 2,13 |
| HR3-300 | 300 (-1) | 1,25 (1) | 788,60 | 0,3866 | 2,14 |
| HR1-350 | 350 (0) | 0,25 (-1) | 734,09 | 0,3949 | 2,15 |
| HR2-350 | 350 (0) | 0,75 (0) | 849,99 | 0,4530 | 2,13 |
| HR3-350 | 350 (0) | 1,25 (1) | 792,53 | 0,4254 | 2,15 |
| HR1-400 | 400 (1) | 0,25 (-1) | 552,82 | 0,2973 | 2,15 |
| HR2-400 | 400 (1) | 0,75 (0) | 490,78 | 0,2529 | 2,06 |
| HR3-400 | 400 (1) | 1,25 (1) | 461,65 | 0,2491 | 2,16 |
| R1 | 350 (0) | 0,75 (0) | 827,78 | 0,4422 | 2,14 |
| R2 | 350 (0) | 0,75 (0) | 725,96 | 0,3738 | 2,10 |

* T_{final} = temperatura final; H_R = taxa de aquecimento; S_{BET} = área superficial específica); V_p = volume específico total de poros (mm^3g^{-1}); d_p = diâmetro médio de poros; R1= réplica 1; R2= réplica 2

Em relação a área superficial específica, observa-se que houve um aumento expressivo quando comparado com o carvão antes da ativação, que por apresentar áreas superficiais muito baixas, inviabilizou a análise. A área superficial variou entre 461,65 e 849,99 m^2/g . Estes valores são por vezes superiores há valores na literatura, como por exemplo o trabalho de Li *et al.* (2016) que utilizaram ZnCl_2 como agente ativante e obtiveram área superficial de até 769,0 m^2/g .

Ao realizar o tratamento estatístico destes dados foi proposto um ajuste polinomial de acordo com a Equação 3.7. O modelo proposto pode ser observado na Equação 4.3 e seus parâmetros com os respectivos desvios padrão e níveis de significância e o gráfico de resíduos são mostrados no Apêndice A. A correlação apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,89 e levou-se em consideração apenas os parâmetros estatisticamente significativos ($p < 0,10$).

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 / \text{g}) = 693,88 - 146,03X_1 + 69,15X_1^2 \quad (4.3)$$

Ao observar a Figura 4.8 nota-se que a taxa de aquecimento da carbonização não apresentou influência significativa sobre a área superficial do carvão ativado. Já a temperatura final de carbonização impactou de maneira negativa sob a área superficial, ou seja, o aumento na temperatura final de carbonização ocasionou uma diminuição da área superficial. Vale destacar que este efeito está relacionado com a etapa de carbonização e não se aplica na etapa de ativação. Para essa etapa, o aumento da temperatura final de ativação provoca o aumento da área superficial conforme constatado por Mahanim *et al.* (2011), Lin *et al.* (2014), Zhang *et al.* (2018), Wu *et al.* (2008), dentre outros autores.

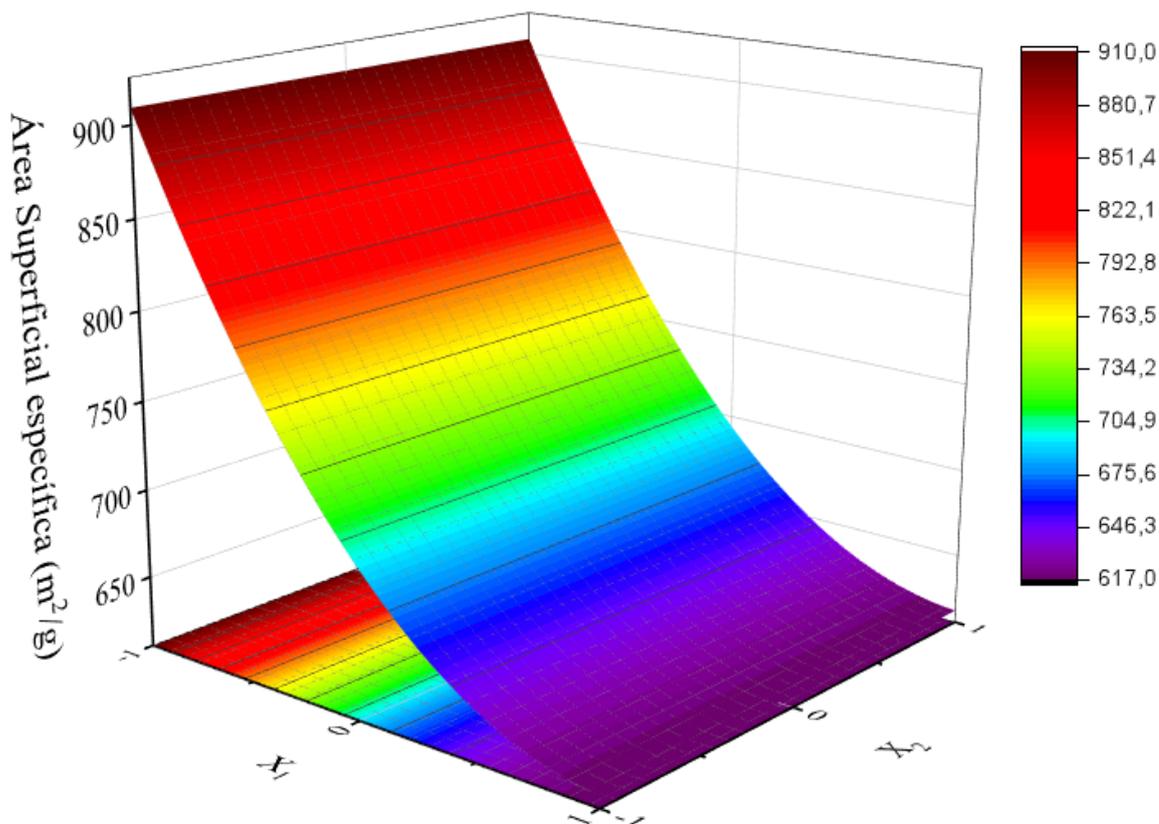


Figura 4. 8 – Superfície de resposta para área superficial específica do carvão ativado.

O carvão ativado produzido tem diversas aplicações e pode ser empregado na remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais (LO, *et al.*, 2012), remoção de compostos radioativos e destinação segura dos rejeitos (KHANDAKER *et al.*, 2021), remoção de hidrocarbonetos de petróleo disperso em água (JI, *et al.*, 2019), na indústria farmacêutica como atenuante de medicamentos no sistema digestivo (de ratos) (IMAOKA *et al.*, 2019) e diversas outras aplicações possíveis.

4.4.4 – Distribuição do tamanho dos poros

A Figura 4.9 mostra a distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativados que foram obtidas através do método BET de análise. A distribuição do tamanho dos poros e a área superficial específica são características essenciais de materiais adsorventes na medida em que essas propriedades afetam fortemente a capacidade de adsorção (GAO *et al.*, 2013). Ao observar a Figura 4.9, nota-se que para todos os experimentos o diâmetro de pico está na região de microporos (<2nm), permitindo dizer que a grande maioria dos poros estão distribuídos na região de microporos. Tal característica, juntamente com a elevada área

superficial permite dizer que o processo de ativação foi eficiente e produziu um carvão ativado com características adequadas para um bom adsorvente.

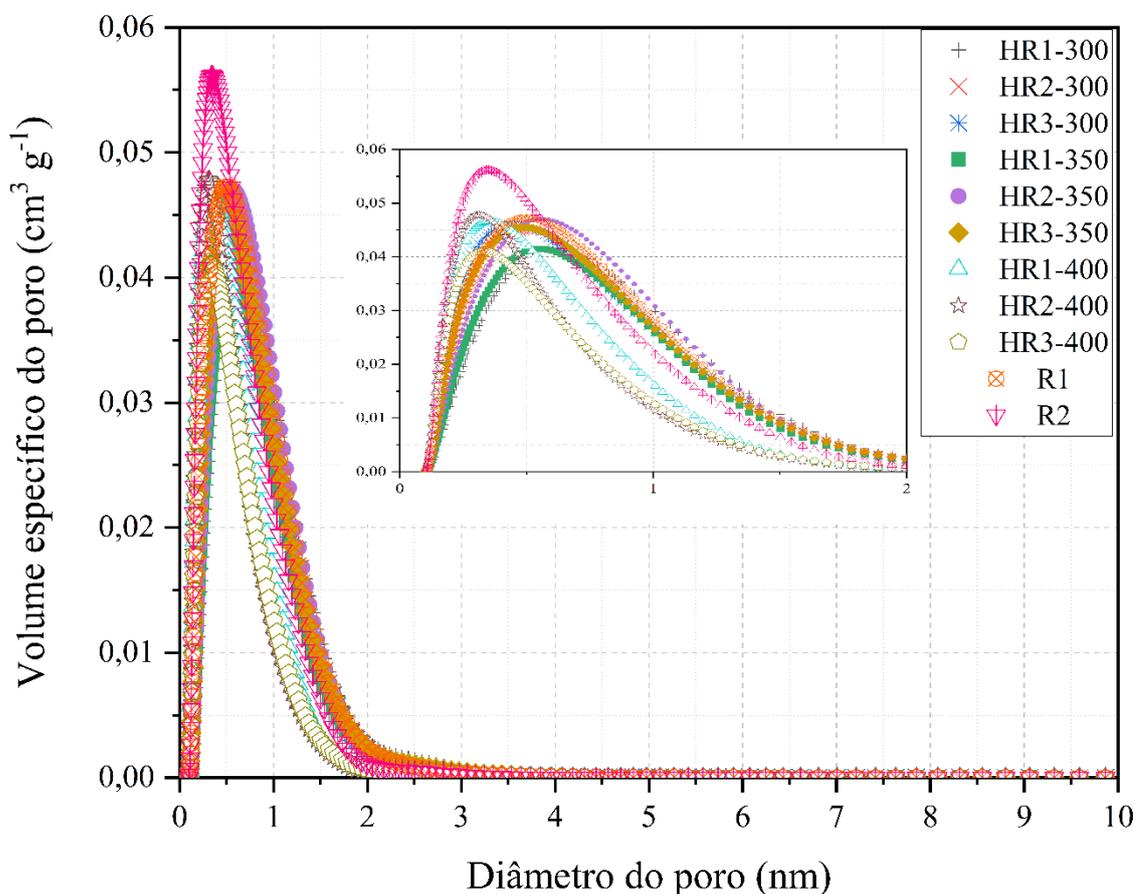


Figura 4. 9 – Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado.

4.4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão ativado

A Figura 4.10 mostra um conjunto de imagens para os carvões ativados obtidos após o processo de ativação. Através da MEV procurou-se obter imagens que evidenciasse o aumento do número de poros em comparação com o carvão antes da ativação. Não foram encontradas diferenças significativas nas micrografias dos carvões. Assim, apenas imagens do carvão produzido pelo teste HR2-300 foram apresentadas.

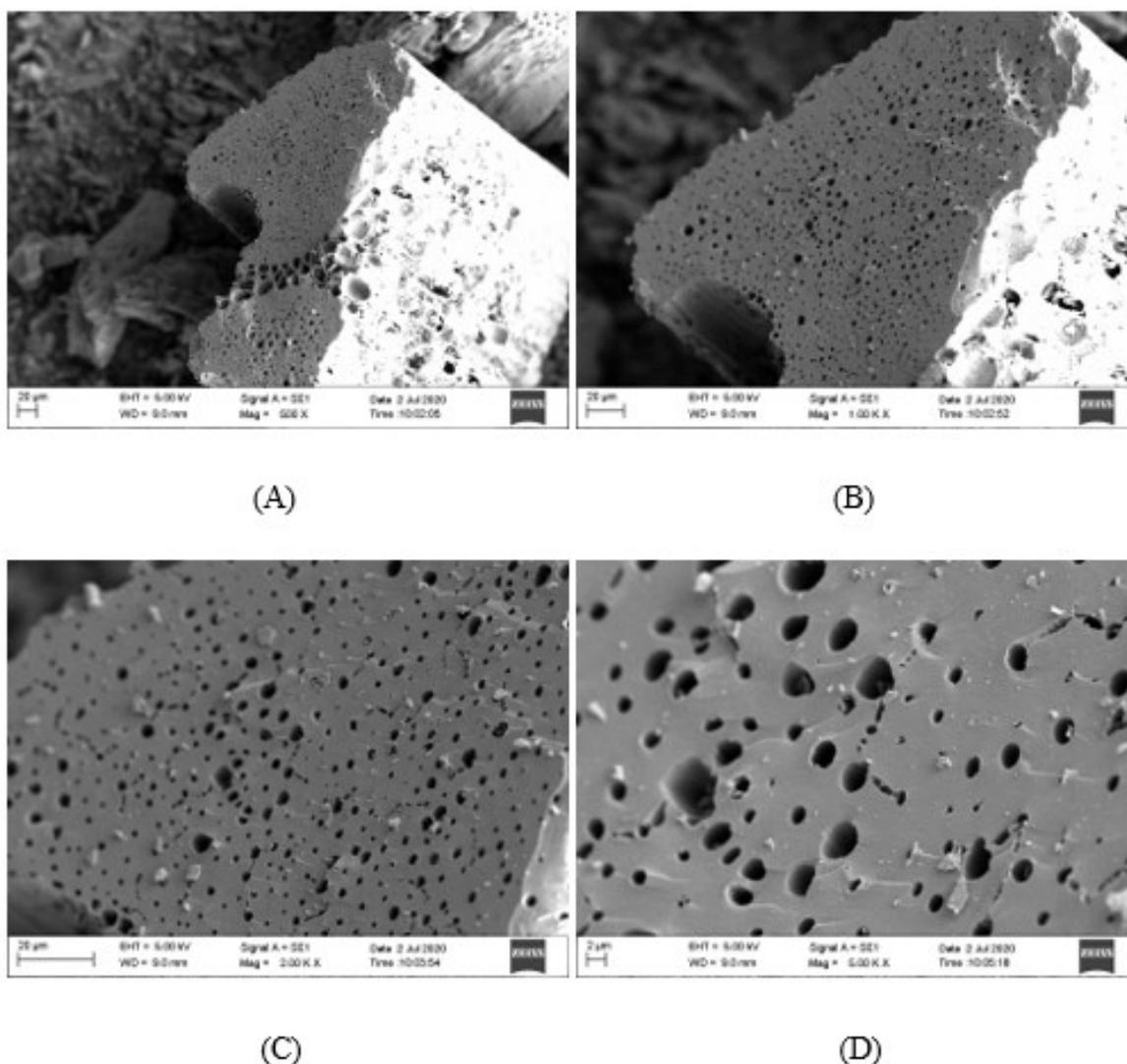


Figura 4. 10 Micrografias do carvão ativado com magnificações de 500x (A), 1000x (B), 2000x (C) e 5000x (D).

Em geral, pode-se verificar que a ativação se mostrou efetiva e aumentou a quantidade de poros, poros esses menores que os poros do carvão sem ativação. Entretanto, não é correto utilizar tais imagens para fazer quaisquer conclusões quanto à capacidade de adsorção e tamanho dos poros, uma vez que o microscópio utilizado não tem precisão para medir a maioria dos poros que segundo a distribuição, encontram-se entre 0 e 2 nm. A Figura 4.11 mostra que mesmo com uma ampliação de 5000x e para um poro proporcionalmente pequeno, ainda assim são poros de 715,2 nm e 816,1 nm.

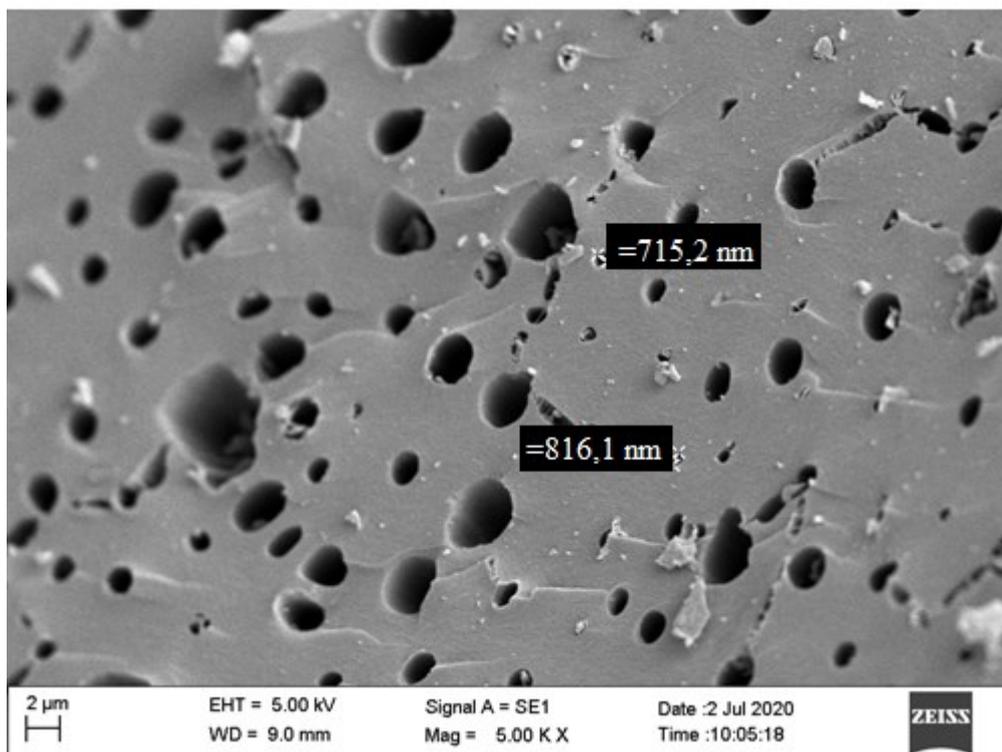


Figura 4. 11 – Micrografia do carvão ativado com ampliação de 5000x.

4.4.6 – Fluorescência de raios-X (FRX)

Para verificar a presença de possíveis resíduos provenientes da ativação no carvão ativado, foi feita a fluorescência de raios-X (FRX). Os componentes que foram encontrados são mostrados na Tabela 4.10.

Os componentes que foram identificados eram esperados. O C que é o principal componente do carvão ativado, ZnO que é resíduo do agente ativante (ZnCl_2), a SiO_2 proveniente da composição química do bambu e o Cl que é resultante da lavagem com HCl. A presença desses componentes permite dizer que a lavagem após a ativação não foi suficiente para remoção dos resíduos do processo de ativação. A presença desses componentes fez com que a massa do carvão ativado aumentasse, resultando em um aumento da densidade real, quando comparado com o carvão antes da ativação.

Tabela 4. 10 - Componentes identificados pela fluorescência de raios-X.

| Experimento | T _{final} (°C) (X ₁) | H _R (°C/min) (X ₂) | C (%) | ZnO (%) | SiO ₂ (%) | Cl (%) | Outros (%) |
|-------------|--|---|-------|------------|-------------------------|-----------|---------------|
| HR1-300 | 300 (-1) | 0,25 (-1) | 93,00 | 3,90 | 0,87 | 1,50 | 0,73 |
| HR2-300 | 300 (-1) | 0,75 (0) | 90,20 | 4,96 | 2,83 | 1,00 | 1,01 |
| HR3-300 | 300 (-1) | 1,25 (1) | 94,60 | 1,26 | 1,83 | 1,64 | 0,67 |
| HR1-350 | 350 (0) | 0,25 (-1) | 92,00 | 2,47 | 2,91 | 1,67 | 0,95 |
| HR2-350 | 350 (0) | 0,75 (0) | 95,30 | 0,61 | 1,37 | 2,14 | 0,58 |
| HR3-350 | 350 (0) | 1,25 (1) | 92,70 | 1,95 | 2,78 | 1,94 | 0,63 |
| HR1-400 | 400 (1) | 0,25 (-1) | 93,40 | 3,33 | 0,23 | 2,27 | 0,77 |
| HR2-400 | 400 (1) | 0,75 (0) | 92,00 | 1,74 | 2,05 | 3,39 | 0,82 |
| HR3-400 | 400 (1) | 1,25 (1) | 92,70 | 1,20 | 4,54 | 1,20 | 0,36 |
| R1 | 350 (0) | 0,75 (0) | 95,00 | 1,44 | 1,23 | 1,77 | 0,56 |
| R2 | 350 (0) | 0,75 (0) | 95,50 | 0,65 | 1,92 | 1,54 | 0,39 |

4.5 – Caracterização do bio-óleo

O bio-óleo foi coletado ao final de cada um dos experimentos de carbonização. A Figura 4.12 mostra uma imagem do bio-óleo coletado, que apresentou coloração marrom e odor característico.

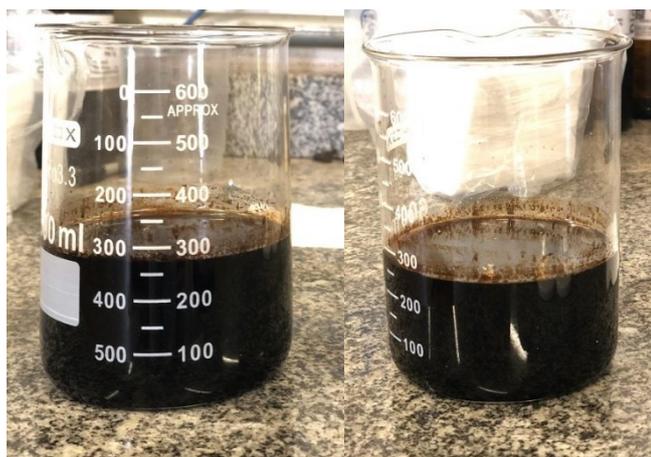


Figura 4. 12 – Bio-óleo coletado ao final dos experimentos.

As principais características da fração líquida da carbonização foram analisadas e são mostradas na Tabela 4.11.

Tabela 4. 11 – Teor de água e pH para o bio-óleo.

| Experimento | T _{final} (°C) (X ₁) | H _R (°C/min) (X ₂) | Teor de água (%) | pH |
|-------------|---|---|------------------|------|
| HR1-300 | 300 (-1) | 0,25 (-1) | 51,63 | 2,94 |
| HR2-300 | 300 (-1) | 0,75 (0) | 34,72 | 2,73 |
| HR3-300 | 300 (-1) | 1,25 (1) | 54,45 | 3,05 |
| HR1-350 | 350 (0) | 0,25 (-1) | 52,76 | 2,79 |
| HR2-350 | 350 (0) | 0,75 (0) | 59,07 | 3,01 |
| HR3-350 | 350 (0) | 1,25 (1) | 80,34 | 3,09 |
| HR1-400 | 400 (1) | 0,25 (-1) | 56,25 | 2,87 |
| HR2-400 | 400 (1) | 0,75 (0) | 35,91 | 2,98 |
| HR3-400 | 400 (1) | 1,25 (1) | 61,92 | 3,00 |
| R1 | 350 (0) | 0,75 (0) | 55,07 | 3,08 |
| R2 | 350 (0) | 0,75 (0) | 49,13 | 3,05 |

T_{final} = temperatura final; H_R = taxa de aquecimento; R1= réplica 1; R2= réplica 2

Os dados da Tabela 4.11 mostram que o teor de água para o bio-óleo foi de aproximadamente 50,00% para a maioria dos experimentos. Este teor de água é considerado alto, e tem relação com a umidade inicialmente presente na biomassa carbonizada e com as reações pirolíticas que podem liberar água. A elevada quantidade de água impacta negativamente na capacidade calorífica do bio-óleo, o que limita sua utilização como combustível (BRIDGWATER, 2012).

O pH variou de 2,73 a 3,09. Sendo assim, constata-se que o bio-óleo apresentou caráter ácido (pH<7), causado pela formação de ácidos orgânicos, principalmente o ácido acético, provenientes da degradação da biomassa. A acidez torna o bio-óleo corrosivo e muito instável, dificultando o armazenamento do mesmo (BRIDGWATER, 2012).

Os bio-óleos ainda passaram por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) para identificar os principais compostos que os formam. Os compostos foram agrupados de acordo com os grupos funcionais e são apresentados na Figura 4.13. Foram considerados apenas compostos com área cromatográfica percentual relativa superior a 1%. Os cromatogramas que especificam cada um dos compostos identificados encontram-se no Apêndice B.

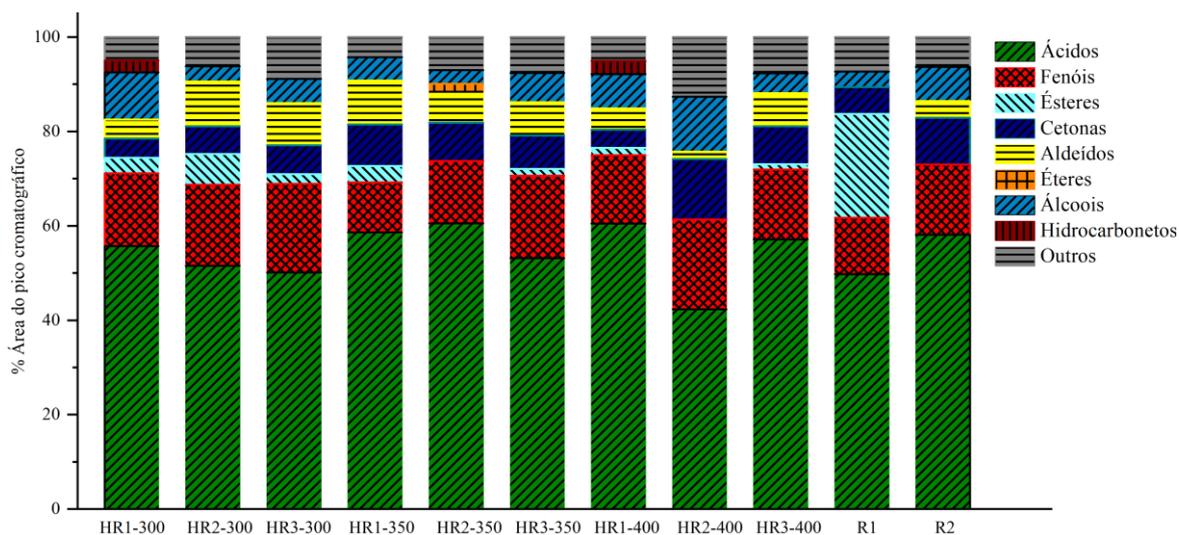


Figura 4. 13 – Grupos de compostos majoritários do bio-óleo identificados pelo GC-MS.

O bio-óleo obtido pela carbonização do bambu *Bambusa Tuldoide* mostrou-se uma mistura complexa constituída por uma grande variedade de compostos orgânicos, que em sua maioria são ácidos carboxílicos e fenóis (em torno de 50,00 e 15,00%, respectivamente). Para o grupo dos ácidos carboxílicos o principal composto é o ácido acético. A presença desses ácidos confere caráter ácido para o bio-óleo, conforme discutido anteriormente. Tais informações estão de acordo com o que foi estudado por Wei *et al.* (2010), que afirmam que a maior parte dos compostos que constitui o bio-óleo são ácidos carboxílicos e fenóis.

Em busca de aplicabilidades para o bio-óleo gerado, foi estudada a possibilidade de empregá-lo como fumaça líquida, produto utilizado na indústria alimentícia. Assim foi feita a cromatografia de uma fumaça líquida comercial da marca Canta Galo, para que fosse comparada com o bio-óleo produzido. A Figura 4.14 mostra os principais compostos que foram encontrados na fumaça líquida comercial.

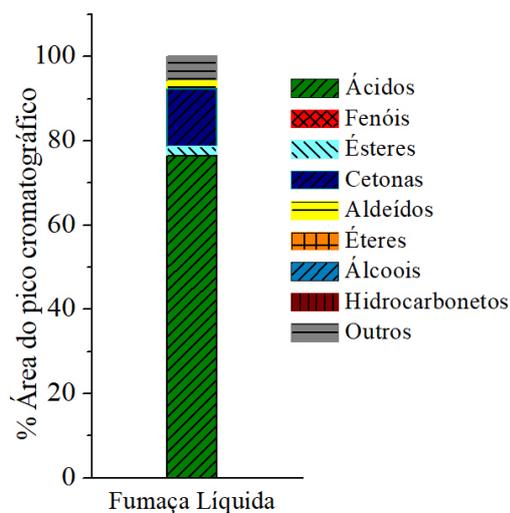


Figura 4. 14 – Grupos de compostos majoritários identificados pelo GC/MS para fumaça líquida comercial.

Ao comparar os resultados das Figuras 4.13 e 4.14 observamos que os grupos de compostos do bio-óleo e da fumaça líquida comercial são similares, com destaque para os ácidos. Assim, existe potencial de aplicação do bio-óleo para produção de fumaça líquida, sendo necessários alguns tratamentos para que ele seja adequado às características da fumaça líquida.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As análises de caracterização da biomassa permitiram comparar as propriedades químicas, físicas e estruturais do bambu *Bambusa Tuldoide* com outros tipos de biomassas e outras espécies de bambu. Verificou-se que não existem grandes diferenças entre a biomassa deste trabalho e outras biomassas. Portanto, conclui-se que o bambu *Bambusa Tuldoide* tem potencial para ser empregado no processo de conversão termoquímica em complementação às biomassas já utilizadas.

Após realizar os experimentos de pirólises, propostos pelo planejamento experimental foi possível concluir que:

- a temperatura final de carbonização e a taxa de aquecimento impactaram de maneira negativa sob o RGC, ou seja, o aumento da temperatura final de carbonização e da taxa de aquecimento ocasionaram uma redução no RGC;
- para o T_{CF} a taxa de aquecimento (termos linear e quadrático) não apresentou influência sobre o teor de carbono fixo, porém a interação entre as variáveis (X_1 e X_2) apresentou efeito no T_{CF} ;
- o sistema de condensação utilizado na coleta de bio-óleo mostrou-se eficiente. Este sistema possibilitou a redução na emissão de vapores para a atmosfera, contribuindo de maneira positiva para o meio ambiente. Além dessa contribuição, o bio-óleo produzido pode ser aplicado na produção de biocombustíveis, produtos químicos e na indústria alimentícia. A temperatura final e a taxa de aquecimento influenciaram na quantidade de bio-óleo produzida, com destaque para a taxa de aquecimento. Baixas taxas de aquecimento reduziram a produção de bio-óleo. Isso se deve ao fato de o tempo de residência ser maior quando menores taxas de aquecimento são utilizadas, possibilitando a ocorrência reações secundárias que produzem gases de menor massa molecular (CO_2 , CO , H_2O);

- para a área superficial específica (S_{BET}) não foi possível fazer a análise estatística para gerar uma correlação. Isto pode estar relacionado a algumas propriedades do carvão e ao fato do carvão de bambu (sem ativação) apresentar área superficial específica extremamente baixa, o que faz com que o método BET, que usa nitrogênio na análise, não seja capaz de fornecer resultados. Assim, para obter-se resultados é necessário utilizar o gás criptônio.

Posteriormente foi feita a caracterização dos produtos gerados pelo processo de carbonização e após a caracterização do carvão de bambu *Bambusa Tuldoide*, concluiu-se que ele possui uma estrutura porosa, formada principalmente por macroporos e de baixa área superficial (inferior à $2 \text{ m}^2/\text{g}$). O carvão de bambu também apresentou altos teores de cinzas, que impossibilitou sua utilização na siderurgia.

Foi caracterizado também o bio-óleo produzido pela carbonização que se mostrou uma mistura complexa, ácida e constituída por uma grande variedade de compostos orgânicos, que em sua maioria são ácidos carboxílicos e fenóis (em torno de 50,00 e 15,00%, respectivamente). Apresentou ainda potencial para ser aplicado na produção de fumaça líquida.

Após a caracterização dos produtos da carbonização foi feita a ativação do carvão de bambu *Bambusa Tuldoide*. Foi possível observar um aumento expressivo na área superficial específica quando comparado com o carvão antes da ativação chegando a valores de até $849 \text{ m}^2/\text{g}$. Após o tratamento estatístico observou-se que a taxa de aquecimento da carbonização não apresentou influência significativa sobre a área superficial do carvão ativado. Já a temperatura final de carbonização impactou de maneira negativa sob a área superficial, ou seja, o aumento na temperatura final ocasionou uma diminuição da área superficial. Vale destacar que este efeito está relacionado com a etapa de carbonização e não se aplica na etapa de ativação. Para essa etapa, o aumento da temperatura final de ativação provoca o aumento da área superficial. Ainda sobre o carvão ativado, os poros mostraram-se distribuídos na região de microporos e esta característica, juntamente com a elevada área superficial, permitiu dizer que o processo de ativação foi eficiente e produziu um carvão ativado com características adequadas para um bom adsorvente.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

A seguir são apresentadas algumas sugestões para continuidade da pesquisa nas unidades de carbonização e ativação:

- investigar a capacidade de adsorção do carvão ativado de bambu *Bambusa Tuldoide* na adsorção de líquidos e gases;
- avaliar outras condições de ativação, variando o agente ativante, a proporção agente ativante/carvão e a temperatura de ativação;
- utilizar o gás criptônio para tentar medir a área superficial específica do carvão de bambu *Bambusa Tuldoide* antes da ativação;
- investigar outros tipos de biomassa na produção de carvão vegetal e de carvão ativado;
- realizar a pirólise lenta concomitante com a ativação química e averiguar possíveis diferenças utilizando a mesma caracterização realizada neste trabalho.

Capítulo 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADVANCED ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES LIMITED, c. 2010.
<https://www.envcare.net/microwave-bamboo-pyrolysis-equipment.html>

AGA, W. S.; FANTAYE, S. K.; JABASINGH, A. *Biodiesel production from Ethiopian 'Besana'- Croton macrostachyus seed: Characterization and optimization*. Renewable Energy, v. 157, p. 574–584, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.068>

AHAMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. *Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review*. Chemosphere, v. 99, p. 19–33, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>

AKHTAR, J.; AMIN, NS. *A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis*. Renewalbe and Sustainable Energy Reviews. V. 16, p. 5101–5109, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.033>

ALLER, D.; BAKSHI, S.; LAIRD, D. A. *Modified method for proximate analysis of biochars*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. V. 124, p. 335–342, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.012>

ANDRADE, R. C. *Preparação e caracterização de carvão Ativado a partir de material alternativo lignocelulósico*. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal da Grande Dourados, 2014. <http://repositorio.ufgd.edu.br/jspui/handle/prefix/914>

ANSELMO FILHO, P.; BRAD, O. *Biomass resources for energy in north-eastern Brazil*. Applied Energy, v.77, p. 51–67, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0306-2619\(03\)00095-3](https://doi.org/10.1016/S0306-2619(03)00095-3)

ANTAL, M. J.; GRONLI, M. *The art, science and technology of charcoal production*. Ind. Eng. Chem. Res. 42, 8, p. 1619–1640, 2003. <https://doi.org/10.1021/ie0207919>

AWORN, A., THIRAVETYAN, P., NAKBANPOTE, W., *Preparation and characteristics of waste activated carbon by physical activation having micro and mesopores*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 82, p. 279–285, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.04.007>

AZARGOHAR, R.; NANDA, S.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. K.; SUTARTO, R. *Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass*. Fuel, v. 125, p. 90–100, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.083>

BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis Systems*. Energy Conversion and Management, v.50, p. 3147–3157, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.014>

BASU, P. *Biomass gasification, pyrolysis, and torrefaction: practical design and theory*. 2. ed. [S.l.]: Elsevier Inc., 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396488-5.00001-0>

BENNETT, N. M.; HELLE, S. S.; DUFF, S. J. B. *Extraction and hydrolysis of levoglucosan from pyrolysis oil*. Bioresource Technology, v. 100, p. 6059–6063, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.067>

BREWER, C. E. *Biochar characterization and engineering*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Iowa State University, 2012. <https://doi.org/10.31274/etd-180810-2233>

BRIDGWATER, A.V. *Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids*. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, v. 51, p. 3–22,1999. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00005-4)

BRIDGWATER, A.V. *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*. Chemical Engineering Journal, v.91, p. 87–102, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0)

BRIDGWATER, A. V. *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. Biomass Energy, 38, p.68–94, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

BRITO, J. O.; BARRICHELO L.E.G. Considerações sobre a produção de carvão vegetal com madeiras da Amazônia. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Departamento de Silvicultura da E.S.A.L.Q. USP. Piracicaba, v. 2, n. 5, p. 1–25, 1981.

BRITO, J. O.; TOMAZELLO FILHO, M.; SALGADO, A. L. B. *Produção e caracterização do carvão vegetal de espécies e variedades de bambu*. IPEF, Piracicaba, n. 36, p. 13–17, 1987. <https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr36/cap02.pdf>

BROWN, R. C. *Introduction to thermochemical processing of biomass into fuels, chemicals, and power*. In: Brown, R. C. *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*. First Edition. United Kingdom: John Wiley e Sons, Ltd. Cap 2, p. 13–46, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781119990840>

BURHENNE, L.; MESSNER, J.; AICHER, T.; LABORIE, M. P. *The effects of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 101, p. 177–184, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.012>

BURHENNE, L.; DAMIANI, M.; AIRCHER, T. *Effect of feedstock water content and pyrolysis temperature on the structure and reactivity of spruce wood char produced in fixed bed pyrolysis*. *Fuel*. v. 107, p. 836–847, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.033>

CARRIER, M.; SERANI, A.L.; DENUX, D.; LASNIER, J.M.; PICHAVANT; F.H.; CANSEL, F.; AYMONIER, C. *Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass*. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 1, p. 298–307, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>

CASTRO, C. S. *Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso*. Dissertação de Mestrado em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras, 2009. <http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/2654>

CGEE *Economia do Bambu no Brasil: Tecnologia e Inovação na Cadeia Produtiva – Perspectivas e Desafios*, 2018. https://www.cgge.org.br/documents/10195/734063/3368_Nota+T%C3%A9cnica+Cadeia+Produtiva+do+Bambu.pdf/2118fc55-dd2e-4a0c-994c-55525879fd2b?version=1.0

CHEN, W.H; PENG, J.H; BI, X.T. *A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications*. *Renew Sustain Energy Rev*; 44:847–66, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>

CORTEZ, L. A. B.; PEREZ, J. M. M; ROCHA, J. D.; JORDAN, R. A.; MESA, H. R. M. *Processamento de casca de fibra de coco verde por carbonização para agregação de valor*. *BioEng*, Campinas, v. 3, n. 1, p. 21–30, 2009. <http://dx.doi.org/10.18011/bioeng2009v3n1p21-30>

COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. *Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno*. *Química Nova*, v. 07, Santa Catarina, 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150070>

DEMIRAL, I.; KUL, S. *Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed bed reactor: Characterization of bio-oil and char*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.107, p.17–24, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.01.019>

DEMIRBAS, A. *Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 72; p. 215–219, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.06.005>

DEMIRBAS, A. *The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis*. *Fuel Processing Technology*, v. 88, p.591–597, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.010>

DEMIRBAS, M.; MUSTAFA, F.; BALAT, E.; BALAT, H. *Potential contribution of biomass to the sustainable energy development*. *Energy conversion and management*, v.50, p.1746–1760, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.03.013>

DI BLASI, C. *Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis*. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier, v. 34, n. 1, p. 47–90, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2006.12.001>

DUNNIGAN, L.; ASHMAN, P.J.; ZHANG, X.; KWONG, C. W. *Production of biochar from rice husk: Particulate emissions from the combustion of raw pyrolysis volatiles*. *Journal of Cleaner Production*, v. 172, p. 1639–1645, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.107>

EL-HENDAWI, A. A. et al. *Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. v. 82, p. 272–285, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.04.006>

EL-SHEIKH, A. H.; NEWMAN, A. P.; AL-DAFFAEE, H. K.; PHULL, S.; CRESSWELL, N. *Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 71, p. 151, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00061-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00061-5)

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Matriz Energetica e Elétrica, 2018. <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>

FAHMI, R.; BRIGWATER, A.V.; DARVEL, L.I.; JONES, J.M.; YATES, N.; THAIN, S.; DONNISON, I. *The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow*. Fuel. v. 86, p. 1560–1569, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.030>

FAHMI, R.; BRIGWATER, A.V.; DONNISON, I.; YATES, N.; JONES, J.M. *The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability*. Fuel. v. 87, p. 1230–1240, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.07.026>

FILGUEIRAS, T.S.; GONÇALVES, A. P. *A checklist of the basal grasses and bamboos in Brazil*. Bamboo Science and Culture; The journal of the American Bamboo Society. 18(1):7–18, 2004. https://bamboo.org/_uploads/pdfs/BSCv18_2004.pdf

GAO, Y.; YUE, Q.; GAO, B.; WANG, W.; LI, Q.; WANG, T. *Comparison of porous, surface chemistry and adsorption properties of carbon derived from enteromorpha prolifera activated by H₂O₂ and KOH*. Chemical Engineering Journal 232, p. 582–590, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.011>

GARCIA-PÉREZ, M.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; KRETSCHMER, D.; ROY, C. *Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass: Comparison between product yields and bio-oil properties*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 78, p. 104–116, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.05.003>

- GARCIA-PEREZ, M.; WANG, S.; SHEN, J.; RHODES, M. J.; LEE, W. J.; LI, C. *Effects of Temperature on the Formation of Lignin-derived Oligomers During the Fast Pyrolysis of Mallee Woody Biomass*, *Energy Fuels*, Vol 22, p.2022–2032, 2008. <https://doi.org/10.1021/ef7007634>
- GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. *Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 129, p. 134–149, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.019>
- GUPTA, A., KUMAR, A. *Potential of bamboo in sustainable development*. *Asia. Pac. Bus. Rev.* 4, 100–420 107, 2008. <https://doi.org/10.1177/097324700800400312>
- HAYASHI, J.; HORIKAWA, T.; MUROYAMA, K. GOMES, V. G. *Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K₂CO₃: Preparation and Characterization*. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 55, p. 63–68, 2002. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00406-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00406-7)
- HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. *Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 78, p. 328–336, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.08.008>
- HOSSAIN, A. K.; DAVIES, P. A. *Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 21, p. 165–189, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.031>
- IKURA, M.; STANCIULESCU, M.; HOGAN, E. *Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel*. *Biomass Energy*, v. 24, p. 221–232, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00131-9](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00131-9)
- IMAOKA, A.; SEKI, K.; AKIYOSHI, T.; OHTANI, H. *The extent of drug-drug interaction between amlodipine and activated charcoal is attenuated by food intake in rats*. *Drug Metabolism and Pharmacokinetics*, v. 34, p. 108–110, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.dmpk.2018.08.008>
- INBAR 年中国竹藤商品国际贸易, 2016. <https://www.inbar.int/wp-content/uploads/2020/05/1524480127.pdf>

- LI, H.; XIE, W.; LIU, W.; LIU, X.; ZHAO, D. *Sorption of dispersed petroleum hydrocarbons by activated charcoals: Effects of oil dispersants*. *Environmental Pollution*, v. 256, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113416>
- JONES, F.; TRAN, H.; LINDBERG, D.; ZHAO, L.; HUPA, M. *Thermal Stability of Zinc Compounds*. *Energy Fuels*, p. 5663–5669, 2013. <https://doi.org/10.1021/ef400505u>
- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. *Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters*. *Renew Sustain Energy Ver*, v. 57, p. 1126–1140, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- KERLERO DE ROSBO, G.; BUSSY, J. *Electrical Valorization of Bambu in Africa*. ENEA Consulting, 2012. <https://www.enea-consulting.com/wp-content/uploads/2015/05/Open-Ideas-Electrical-valorization-of-bamboo-in-Africa.pdf>
- KHANDAKER, S.; CHOWDHURY, M. F.; AWUAL, M. R.; ISLAM, A.; KUBA, T. *Efficient cesium encapsulation from contaminated water by cellulosic biomass based activated wood charcoal*. *Chemosphere*, v. 262, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127801>
- KIM, J. Y.; LEE, H. W.; LEE, S. M.; JAE, J.; PARK, Y. W. *Overview of the recent advances in lignocellulose liquefaction for producing biofuels, bio-based materials and chemicals*. *Bioresource Technology*, v. 279, p. 373–384, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.055>
- KOMKIENE, E.; BALTRENAITE, J. *Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions [Cadmium (II), Copper (II), Lead (II), Zinc (II)] from aqueous phase*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 13, n. 2, p. 471–482, 2016. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0873-3>
- LI, X. *Physical, chemical and mechanical properties of bamboo and its utilization potential for fiberboard manufacturing*. Dissertação de Mestrado –The School of Renewable Natural Louisiana Resources. State University and Agriculture and Mechanical College, 2004. https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_theses/866/

- LI, J.F.; YAN, R.; XIAO, B.; WANG, X.L.; YANH, H.P *Influence of Temperature on the Formation of Oil from Pyrolyzing Palm Oil Wastes in a Fixed Bed Reactor*. Energy Fuels, 21, 4, 2398–2407, 2007. <https://doi.org/10.1021/ef060548c>
- LI, Y.; LI, Y.; LI, L.; SHI, X.; WANG, Z. *Preparation and analysis of activated carbon from sewage sludge and corn stalk*. Advanced Powder Technology, v. 27, p. 684–691, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.02.029>
- LIANG, Y.; CHENG, B.; SI, Y.; CAO, D.; JIANG, H.; HAN, G.; LIU, X. *Thermal decomposition kinetics and characteristics of Spartina alterniflora via thermogravimetric analysis*. Renewable Energy, v. 68, p. 111–117, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.041>
- LIN, S. H.; HSU, L. Y.; CHOU, C. S.; JHANG, J. W.; WU, P. *Carbonization process of Moso bamboo (Phyllostachys pubescens) charcoal and its governing thermodynamics*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 107, p. 9–16, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.01.001>
- LIU, Z.; FEI, B.; JIANG, Z.; CAI, Z.; LIU, X. *Important properties of bamboo pellets to be used as commercial solid fuel in China*. Wood Science and Technology, v. 48, n. 5, p. 903–917. 2014. <https://doi.org/10.1007/s00226-014-0648-x>
- LO, S. F.; WANG, S. Y.; TSAI, M.; LIN, L. *Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons*. Chemical Engineering Research and Design, v. 90, p. 1397–1406, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.11.020>
- LOPEZ, H. *Bambú– su cultivo y aplicaciones en: fabricacion de papel*. 2003. <http://hdl.handle.net/20.500.12324/33244>
- LOUREIRO, B. A. *Análise energética da madeira e do carvão de híbridos entre Corymbia citriodora (Hook.) K.D. Hill e L.A.S. Johnson e Corymbia torelliana (F. Muell.) K.D. Hill e L.A.S. Johnson*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, 2016. <http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/11234>

- LU, Q.; LI, W.Z.; ZHU, X. F. *Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils*. *Energy Conversion and Management*, v. 50, p.1376–1383, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>
- LYBEER, B. *Age-related anatomical aspects of some temperate and tropical bamboo culms (Poaceae: Bambusoideae)*. Universiteit Gent–Faculteit Wetenschappen, 2006. <https://biblio.ugent.be/publication/472175/file/1878307.pdf>
- MAHANIM, S.M.A.; WAN ASMA, I.; RAFIDAH, J.; PUAD, E.; SHAHARUDDIN, H. *Production of Activated Carbon from Industrial Bamboo Waste*. *Journal of Tropical Forest Science*, 417–424, 2011. https://www.researchgate.net/publication/267827623_Production_of_Activated_Carbon_from_Industrial_Bamboo_Wastes
- MAIA, C. M. B. F.; BARATTO, R. L.; GUIOTOKU, M.; SIQUEIRA, F. C. J.; MADARI, B. E.; LEAL, G. O. *Efeito da Temperatura de Carbonização sobre Características Físicoquímicas dos Carvões de Duas Espécies de Bambu*, X Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas (EBSH), 2013. <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/974216/efeito-da-temperatura-de-carbonizacao-sobre-caracteristicas-fisico-quimicas-dos-carvoes-de-duas-especies-de-bambu>
- MAIOLI, C. G. *Conversão Termoquímica em Leito Fixo: características, modelagem e implementação do solver Biomassgasificationfoam*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, 2016. <http://repositorio.ufes.br/handle/10/9738>
- MEL'GUNOV, M. S.; AYUPOV, A. B. *Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity*. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 243, p. 147–153, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.019>
- MOHAN, D; PITTMAN, C.U; STEELE, P.H *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review*. *Energy & Fuels*, 20, 3, 848–889, 2006. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- MOHAN, D.; SARSWAT, A.; Sik,O,Y.; PITTMAR Jr, C. *Organic and Inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and suitable adsorbent– A critical review*. *Bioresource Thecnology*, v.160, p.191–202, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120>

- NACHENIUS, R.; VAN DE WARDT, T.; RONSSE, F.; PRINS, W. *Torrefaction of Biomass in a continuous rotating screw reactor*, in: 22nd European Biomass Conference and Exhibition, ETA–Florence Renewable Energies, p.1018–1024, 2014. <http://www.etaflorence.it/proceedings/?detail=10513>
- NEGARA, D. N. K. P.; NINDHIA, T. G. T.; SURATA, I. W.; HIDAJAT, F.; SUCIPTA, M. *Textural characteristics of activated carbons derived from tabah bamboo manufactured by using H₃PO₄ chemical activation*. *Materialstoday: proceedings*, v. 22, p. 148–155, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.030>
- NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GÓMEZ–BAREA, A. *Characterization and Prediction of Biomass Pyrolysis Products*. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol 37, p.611–630, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.01.001>
- OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. de C. O.; VITAL, B. R.; ALMEIDA, W.; PEREIRA, B. L. C.; CARDOSO, M. T. *Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de Eucalyptus pellita F. Muell*. *Revista Scientia Forestalis*. Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 431–439, 2010. <https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr87/cap10.pdf>
- OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. C. O.; PEREIRA, B. L. C.; VITAL, B. R.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F.; DAMÁSIO, R.A. P. *Otimização da produção de carvão vegetal por meio do controle de temperaturas de carbonização*. *Revista Árvore*, Viçosa – MG, v. 37, n. 3, p. 557–566, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622013000300019>
- PARK, S.W.; JANG, C.H. *Effects of pyrolysis temperature on changes in fuel characteristics of biomass char*. *Energy*. v. 39, p. 187–195, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.01.031>
- PEREIRA, M. A. R.; BERALDO, A. L. *Bambu de corpo e alma*. Bauru – SP: Canal 6Editora. 2008. 240 p. https://www.researchgate.net/publication/311948892_Bambu_de_Corpo_e_Alma
- PEREIRA, M. A. R. *Projeto Bambu: Introdução de espécies, manejo, caracterização e aplicações*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista. Bauru, 2012. <http://hdl.handle.net/11449/106710>

RANZI, E.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A.; MIGLIAVACCA, G.; PIERUCCI, S.; SOMMARIVA, S. *Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis*. Energy Fuels, Vol 22, p.4292–4300, 2008. <https://doi.org/10.1021/ef800551t>

REZAEI, P. S.; SHAFAGHAT, H.; DAUD, W. M. A. W. *Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review*. Applied Catalysis A: General, v. 469, p. 490–511, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.036>

ROCHA, W. D. de; LUZ, J. A. M.; LENA, J. C.; BRUNÃ-ROMERO, O. *Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba*. Minas, Ouro Preto, p. 409-414, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672006000400010>

RODRIGUES, T.; BRAGHINI JUNIOR, A. *Charcoal: A discussion on carbonization kilns*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 143, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104670>

RONSE, F.; HECKE, S.; DICKINSON, D.; PRINS, W. *Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions*. GCB Bioenergy, v,5, p.104–115,2013. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12018>

SAFARIAN, S.; UNNPÓRSSON, R.; RICHTER, C. *A Review of biomass gasification modelling*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 110, p.378–391, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.003>

SANTANA, G. M.; LELIS, R. C. C.; JAGUARIBE, E. F.; MORAIS, R. M.; PAES, J. B.; TRUGILHO, P.F. *Development of activated carbon from bamboo (bambusa vulgaris) for pesticide removal from aqueous solutions*. Cerne, v. 23, n. 1, p. 123–132, 2017. <https://doi.org/10.1590/01047760201723012256>

SANTI, T. *Bambu para toda Obra*. Revista O Papel p.23–34, 2015. http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1429277844_8a47ecf889f6c2e83ab532a70c82e6da_1666124705.pdf

SANTOS, D.R.S.; JUNIOR, C.R.S.; SILVA, M.S.; YAMAJI, F.M.; ALMEIDA, R.A. *Potencial de espécies de Bambu como fonte energética*. Scientia Forestalis, Piracicaba, v. 44, n. 111, p. 751–758, set. 2016. <http://dx.doi.org/10.18671/scifor.v44n111.21>

SANTOS, R.C. *Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal para uso no alto-forno*. Fórum Nacional Sobre Carvão Vegetal., Belo Horizonte, UFMG, 2008.

SANTOS, S.F.; HATAKEYAMA, K. *Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural*. Produção, v.22, p.309–321, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-65132012005000010>

SASTRY, C.B. *Bamboo: Timber for the 21st Century*. Paper for International Network for Bamboo and Ratan (INBAR). Beijing, China, 2001.

SILVA, A. C. R. *Pirólise rápida catalítica de sabugo de milho: seletividade dos catalisadores HZSM-5 e H β para a produção de hidrocarbonetos aromáticos*. Dissertação de Mestrado ao programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, 2020. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/29935>

SILVA, F. T. M.; ATAÍDE, C. H. *Valorization of eucalyptus urograndis wood via carbonization: Product yields and characterization*. Energy, v. 172, p. 509–516, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.159>

SILVA, F. T. M. *Valorização da madeira Eucalyptus urograndis via pirólise: caracterização e rendimentos dos produtos*. Tese de Doutorado ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, 2019. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/24524>

SILVA JUNIOR, B. F. *Preparação do carvão ativado a partir do carvão vegetal e sua avaliação no processo de adsorção do cobre presente em cachaça artesanal*. Dissertação de mestrado ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, 2017. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/21472>

SOARES, J. L. *Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 1998. <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/77807>

SOARES, A.G. *Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de física "Gleb Wataghin", 2001. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/277548>

SOARES, V. C.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; HÖFLER, J.; PEREIRA, A. J. *Análise das propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto em três idades*. Cerne, Lavras, v. 21, n. 2, p. 191–197, 2015.

<http://dx.doi.org/10.1590/01047760201521021294>

STEFANIDIS, S.D.; KALOGIANNIS, K.G.; ILIOPOULOU, E.F.; MICHAÏLOF, C.M.; PILAVACHI, P.A.; LAPPAS, A.A. *A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 105, p. 143–150, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.013>

TAY, T.; SUAT, U.; KARAGÖZ, S. *Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass*. Journal of Hazardous Materials. v. 165, p. 481–485, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.011>

TRINH, T.N.; JENSEN, P.A.; DAM-JOHANSEN, K.; KNUDSEN, N.O.; SORENSEN, H.R. *Influence of the Pyrolysis Temperature on Sewage Sludge Product Distribution, Bio-Oil, and Char Properties*. Energy Fuels. 27, 3, 1419–1427, 2013. <https://doi.org/10.1021/ef301944r>

TRUONG, H.; LE, T. M. A. *Overview of bamboo biomass for energy production*. Master of Renewable Energy Program, 2014. <https://halshs.archives-ouvertes.fr/halshs-01100209>

VAMVUKA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. *Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite*. Fuel, v. 82, p. 1949–1960, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00153-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00153-4)

VOS, J.; KNOEF, H.; HAUTH, M. *Guideline for safe and eco-friendly biomass gasification*. Denmark: N. p., 2009. <https://ec.europa.eu/energy/intelligent/projects/en/projects/gasification-guide>

WEI, Q.; MA, X.; DONG, J. *Preparation, chemical constituents and antimicrobial activity of pyroligneous acids from walnut tree branches*. J. Anal. Appl. Pyrolysis 87, 24–28, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.09.006>

WILD, P. *Biomass pyrolysis for chemicals*. Rijkuniversiteit Groningen, 2011. <https://publications.tno.nl/publication/34633488/N91S3R/w11020.pdf>

- WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. *Preparation of activated carbons from bamboo and their adsorption abilities for dyes and phenol*. *Journal of Environmental Science and Health*, p. 1753–1775, 2008. <https://doi.org/10.1080/10934529909376927>
- YAHAYA, A. Z.; SOMALU, M. R.; MUCHTAR, A.; SULAIMAN, S. A.; DAUD, W. R. W. *Effect of particle size and temperature on gasification performance of coconut and palm kernel shells in downdraft fixed-bed reactor*. *Energy*, v. 175, p. 931–940, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.138>
- YANG, C. S.; JANG, Y. S.; JEONG, H. K. *Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications*. *Current Applied Physics*, v. 14, p. 1616–1620, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.09.021>
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. *Fuel*, v. 86, p. 1781–1788, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- ZDRAVKOV, BORISLAV D, JIRI CERMÁK, MARTIN SEFARA, E JOSEF JANKU. *Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective*. *Central European Journal of chemistry*, v. 5, p.385–395, 2007. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0017-9>
- ZHANG, G.; CHEN, Y. CHEN, Y.; GUO, H. *Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors*. *Materials Research Bulletin*, v. 102, p. 391–398, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.006>
- ZHAO, L.; CAO, X.; MASEK, O.; ZIMMERMAN, A. *Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures*. *Journal of Hazardous Materials*, p.1–9, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.015>

APÊNDICE A

Tabela A. 1 – Coeficientes de regressão e seus respectivos níveis de significância e desvio padrão para RGC.

| | Coeficiente de Regressão | p – nível de significância | Desvio Padrão |
|----------------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------|
| β_0 (média) | 41,88 | 0,00 | 0,40 |
| β_1 (X ₁ -L) | -3,59 | 0,00 | 1,06 |
| β_2 (X ₂ -L) | -1,05 | 0,09 | 1,06 |
| β_{22} (X ₂ -Q) | -1,14 | 0,02 | 0,78 |

Tabela A. 2 – Coeficientes de regressão e seus respectivos níveis de significância e desvio padrão para T_{CF}.

| | Coeficiente de Regressão | p – nível de significância | Desvio Padrão |
|----------------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------|
| β_0 (média) | 66,83 | 0,00 | 0,30 |
| β_1 (X ₁ -L) | 5,51 | 0,00 | 0,81 |
| β_2 (X ₁ -Q) | -0,97 | 0,01 | 0,60 |
| β_{12} (X ₂ -Q) | -2,00 | 0,01 | 0,99 |

Tabela A. 3 – Coeficientes de regressão e seus respectivos níveis de significância e desvio padrão para S_{BET}.

| | Coeficiente de Regressão | p – nível de significância | Desvio Padrão |
|-------------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------|
| β_0 (média) | 693,88 | 0,00 | 14,28 |
| β_1 (X ₁ -L) | -146,03 | 0,00 | 37,58 |
| β_2 (X ₁ -Q) | 69,15 | 0,00 | 27,87 |

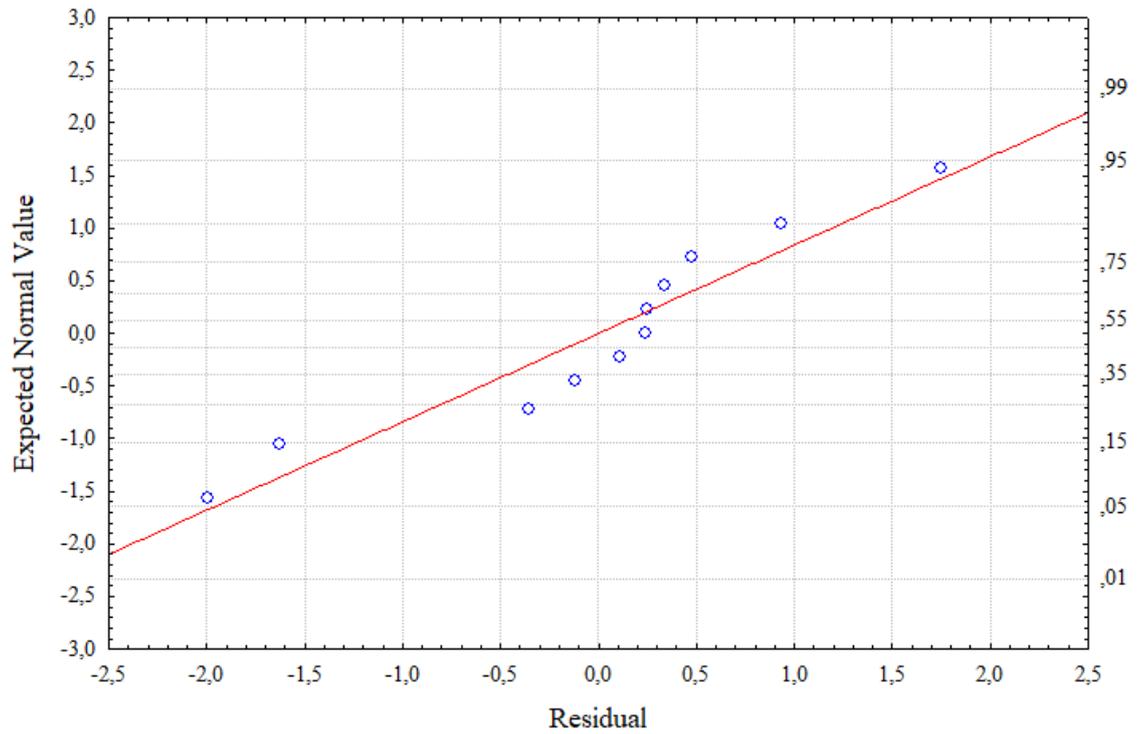


Figura A. 1 - Gráfico de resíduo para RGC.

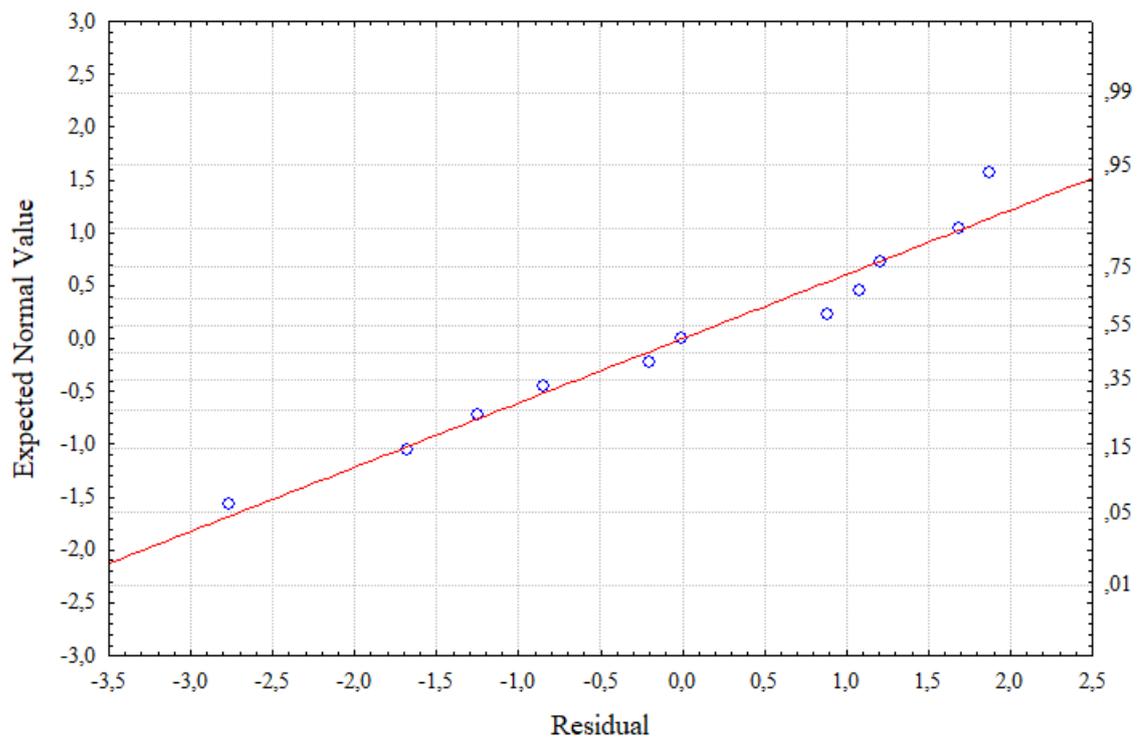


Figura A. 2 - Gráfico de resíduo para o TCF.

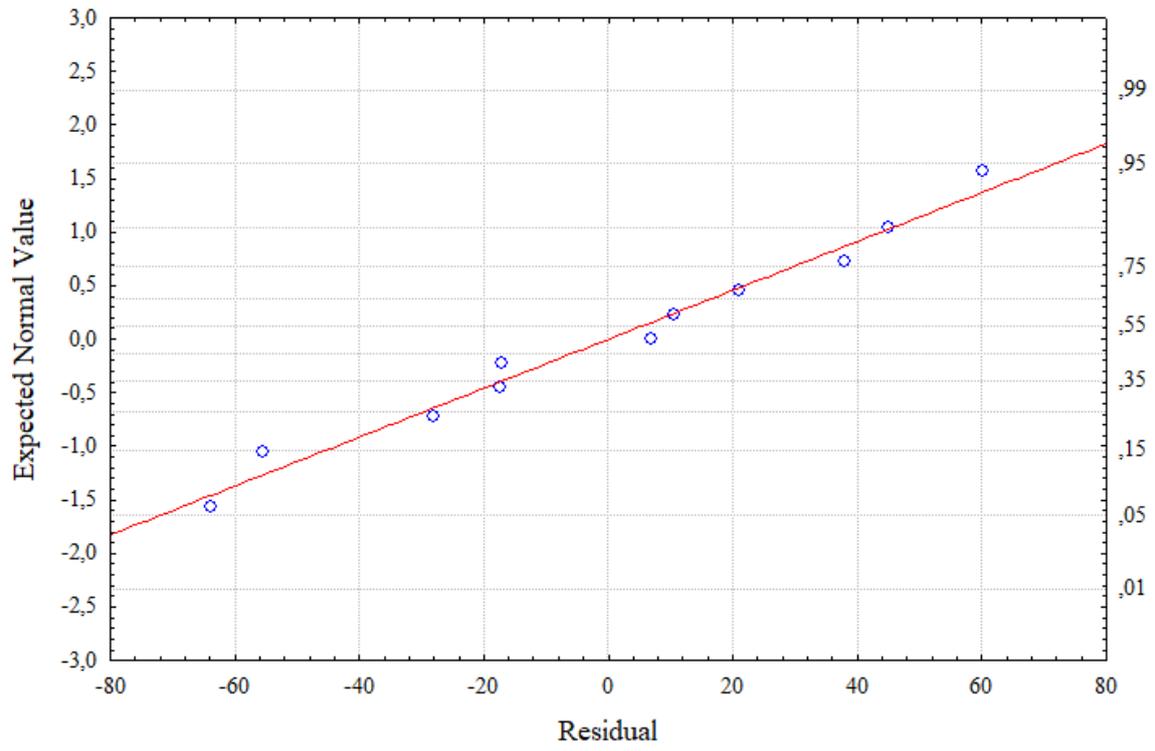


Figura A. 3 - Gráfico de resíduo para o S_{BET} .

APÊNDICE B

| Peak | Ret.Time | % Área | Name |
|------|----------|--------|------------------------------|
| 1 | 6,423 | 1,84 | Ethyl Acetate |
| 2 | 6,613 | 2,5 | Butane, 2,3-dimethyl- |
| 3 | 6,762 | 1,44 | Methyl propionate |
| 4 | 9,132 | 53,31 | Acetic acid |
| 5 | 10,646 | 4,13 | 2-Propanone, 1-hydroxy- |
| 6 | 13,701 | 2,38 | Propanoic acid |
| 7 | 18,675 | 4,01 | Furfural |
| 8 | 27,365 | 6,78 | 2-Furanmethanol, tetrahydro- |
| 9 | 31,961 | 3,36 | Phenol |
| 10 | 32,663 | 5,3 | Phenol, 2-methoxy- |
| 11 | 36,557 | 3,21 | 2-Furanmethanol, tetrahydro- |
| 12 | 40,49 | 1,17 | Phenol, 4-ethyl- |
| 13 | 47,014 | 5,6 | Phenol, 2,6-dimethoxy- |

| | |
|-----------------|-------|
| Alcool | 9,99 |
| Ester | 3,28 |
| Hidrocarbonetos | 2,50 |
| Ácidos | 55,69 |
| Cetona | 4,13 |
| Aldeido | 4,01 |
| Fenol | 15,43 |
| Outros | 4,97 |

Figura B. 1 - Compostos identificados no bio-óleo (HR1-300).

| Peak | Ret.Time | % Área | Name |
|------|----------|--------|--|
| 1 | 9,113 | 50,08 | Acetic acid |
| 2 | 10,613 | 5,92 | 2-Propanone, 1-hydroxy- |
| 3 | 13,663 | 1,45 | Propanoic acid |
| 4 | 18,627 | 9,46 | Furfural |
| 5 | 27,377 | 1,66 | 2-Furanmethanol, tetrahydro- |
| 6 | 30,121 | 1,65 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- |
| 7 | 31,939 | 3,07 | Phenol |
| 8 | 32,648 | 3,93 | Phenol, 2-methoxy- |
| 9 | 37,866 | 1,16 | Creosol |
| 10 | 38,136 | 1,59 | Cyclopropyl carbinol |
| 11 | 40,455 | 1,35 | Phenol, 4-ethyl- |
| 12 | 46,991 | 6,22 | Phenol, 2,6-dimethoxy- |
| 13 | 51,028 | 1,43 | 3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene |
| 14 | 56,773 | 6,5 | Diethyl Phthalate |

| | |
|-----------------|-------|
| Alcool | 3,25 |
| Ester | 6,50 |
| Hidrocarbonetos | 0,00 |
| Ácidos | 51,53 |
| Cetona | 5,92 |
| Aldeido | 9,46 |
| Fenol | 17,16 |
| Outros | 6,18 |

Figura B. 2 - Compostos identificados no bio-óleo (HR1-350).

| Peak | Ret. Time | %Área | Name |
|------|-----------|-------|--|
| 1 | 6,389 | 2,05 | Ethyl Acetate |
| 2 | 9,101 | 50,1 | Acetic acid |
| 3 | 10,596 | 6,12 | 2-Propanone, 1-hydroxy- |
| 4 | 18,608 | 8,94 | Furfural |
| 5 | 27,381 | 2,05 | 2-Furanmethanol, tetrahydro- |
| 6 | 30,142 | 1,86 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- |
| 7 | 31,947 | 3,32 | Phenol |
| 8 | 32,653 | 4,4 | Phenol, 2-methoxy- |
| 9 | 37,867 | 1,24 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl- |
| 10 | 38,127 | 3,09 | Cyclopropyl carbinol |
| 11 | 40,465 | 1,15 | Phenol, 4-ethyl- |
| 12 | 46,986 | 7,24 | Phenol, 2,6-dimethoxy- |
| 13 | 51,027 | 1,45 | 3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene |
| 14 | 60,709 | 1,8 | D-Allose |

| | |
|-----------------|-------|
| Alcool | 5,14 |
| Ester | 2,05 |
| Hidrocarbonetos | 0,00 |
| Ácidos | 50,10 |
| Cetona | 6,12 |
| Aldeido | 8,94 |
| Fenol | 18,80 |
| Outros | 8,85 |

Figura B. 3- Compostos identificados no bio-óleo (HR1-400).

| Peak | Ret Time | % Área | Name |
|------|----------|--------|------------------------------|
| 1 | 6,557 | 1,19 | 2,3-Butanedione |
| 2 | 6,633 | 2,08 | 2-Butanone |
| 3 | 6,747 | 1,85 | Methyl propionate |
| 4 | 9,138 | 53,71 | Acetic acid |
| 5 | 9,485 | 3,73 | Butanoic acid, methyl ester |
| 6 | 9,655 | 1,27 | 2,3-Pentanedione |
| 7 | 10,601 | 4,26 | 2-Propanone, 1-hydroxy- |
| 8 | 13,694 | 1,18 | Propanoic acid |
| 9 | 18,672 | 9,26 | Furfural |
| 10 | 27,394 | 4,98 | 2-Furanmethanol, tetrahydro- |
| 11 | 32,053 | 1,93 | Phenol |
| 12 | 32,73 | 3,7 | Phenol, 2-methoxy- |
| 13 | 47,061 | 4,94 | Phenol, 2,6-dimethoxy- |
| 14 | 56,861 | 1,66 | Diethyl Phthalate |

| | |
|-----------------|-------|
| Alcool | 4,98 |
| Ester | 3,51 |
| Hidrocarbonetos | 0,00 |
| Ácidos | 58,62 |
| Cetona | 8,80 |
| Aldeido | 9,26 |
| Fenol | 10,57 |
| Outros | 4,26 |

Figura B. 4 - Compostos identificados no bio-óleo (HR2-300).

| Peak | Ret. Time | % Área | Name |
|------|-----------|--------|--|
| 1 | 9,137 | 58,43 | Acetic acid |
| 2 | 10,636 | 6,64 | 2-Propanone, 1-hydroxy- |
| 3 | 13,706 | 2,1 | Propanoic acid |
| 4 | 15,365 | 1,44 | 1-Hydroxy-2-butanone |
| 5 | 18,659 | 6,18 | Furfural |
| 6 | 27,406 | 2,08 | Furan, tetrahydro-2-methyl- |
| 7 | 30,156 | 1,55 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- |
| 8 | 31,98 | 2,2 | Phenol |
| 9 | 32,675 | 3,74 | Phenol, 2-methoxy- |
| 10 | 36,581 | 1,67 | 2-Furanmethanol, tetrahydro- |
| 11 | 38,166 | 1,22 | Cyclopropyl carbinol |
| 12 | 47,017 | 5,97 | Phenol, 2,6-dimethoxy- |
| 13 | 51,055 | 1,31 | 3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene |

| | |
|-----------------|-------|
| Eter | 2,08 |
| Alcool | 2,89 |
| Ester | 0,00 |
| Hidrocarbonetos | 0,00 |
| Ácidos | 60,53 |
| Cetona | 8,08 |
| Aldeido | 6,18 |
| Fenol | 13,22 |
| Outros | 9,10 |

Figura B. 5 - Compostos identificados no bio-óleo (HR2-350).

| Peak | Ret. Time | % Área | Name |
|------|-----------|--------|--|
| 1 | 6,41 | 1,43 | Ethyl Acetate |
| 2 | 9,111 | 51,8 | Acetic acid |
| 3 | 10,612 | 7,08 | 2-Propanone, 1-hydroxy- |
| 4 | 13,663 | 1,34 | Propanoic acid |
| 5 | 18,63 | 8,62 | Furfural |
| 6 | 27,376 | 2,18 | 2-Furanmethanol, tetrahydro- |
| 7 | 30,127 | 2,12 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- |
| 8 | 31,949 | 3,04 | Phenol |
| 9 | 32,653 | 4,16 | Phenol, 2-methoxy- |
| 10 | 36,554 | 1,95 | 2-Furanmethanol, tetrahydro- |
| 11 | 37,875 | 1,18 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl- |
| 12 | 38,143 | 2,03 | Cyclopropyl carbinol |
| 13 | 40,468 | 1,33 | Phenol, 4-ethyl- |
| 14 | 47,004 | 6,4 | Phenol, 2,6-dimethoxy- |
| 15 | 51,042 | 1,36 | 3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene |

| | |
|-----------------|-------|
| Alcool | 6,16 |
| Ester | 1,43 |
| Hidrocarbonetos | 0,00 |
| Ácidos | 53,14 |
| Cetona | 7,08 |
| Aldeido | 7,08 |
| Fenol | 17,47 |
| Outros | 7,64 |

Figura B. 6 - Compostos identificados no bio-óleo (HR2-400).

| Peak | Ret. Time | % Área | Name |
|------|-----------|--------|---|
| 1 | 9,143 | 40,87 | Acetic acid |
| 2 | 10,603 | 11,27 | 2-Propanone, 1-hydroxy- |
| 3 | 13,665 | 1,44 | Propanoic acid |
| 4 | 18,617 | 1,53 | 2-Cyclopenten-1-one |
| 5 | 18,708 | 1,57 | Furfural |
| 6 | 27,377 | 4,65 | 2-Furanmethanol, tetrahydro- |
| 7 | 30,137 | 3,34 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- |
| 8 | 31,974 | 3,09 | Phenol |
| 9 | 32,668 | 5,49 | Phenol, 2-methoxy- |
| 10 | 36,56 | 3,46 | 2-Furanmethanol, tetrahydro- |
| 11 | 37,883 | 1,8 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl- |
| 12 | 38,147 | 3,5 | Cyclopropyl carbinol |
| 13 | 43,507 | 1,57 | 1,4:3,6-Dianhydro-,alpha-,d-glucopyranose |
| 14 | 47,009 | 6,87 | Phenol, 2,6-dimethoxy- |
| 15 | 51,048 | 1,81 | 3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene |
| 16 | 60,721 | 3,88 | D-Allose |

| | |
|-----------------|-------|
| Álcool | 11,61 |
| Ester | 0,00 |
| Hidrocarbonetos | 0,00 |
| Ácidos | 42,31 |
| Cetona | 12,8 |
| Aldeido | 1,57 |
| Fenol | 19,06 |
| Outros | 12,65 |

Figura B. 7 - Compostos identificados no bio-óleo (HR3-300).

| Peak | Ret. Time | % Área | Name |
|------|-----------|--------|--|
| 1 | 6,42 | 1,08 | Ethyl Acetate |
| 2 | 9,127 | 55,66 | Acetic acid |
| 3 | 10,63 | 8,07 | 2-Propanone, 1-hydroxy- |
| 4 | 13,672 | 1,5 | Propanoic acid |
| 5 | 18,649 | 7 | Furfural |
| 6 | 27,396 | 2,02 | Furan, tetrahydro-2-methyl- |
| 7 | 30,142 | 2,18 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- |
| 8 | 31,964 | 2,68 | Phenol |
| 9 | 32,669 | 3,89 | Phenol, 2-methoxy- |
| 10 | 37,885 | 1,03 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl- |
| 11 | 38,148 | 2,18 | Cyclopropyl carbinol |
| 12 | 47,002 | 5,95 | Phenol, 2,6-dimethoxy- |
| 13 | 51,044 | 1,23 | 3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene |

| | |
|-----------------|-------|
| Alcool | 4,20 |
| Ester | 1,08 |
| Hidrocarbonetos | 0,00 |
| Ácidos | 57,16 |
| Cetona | 8,07 |
| Aldeido | 7,00 |
| Fenol | 14,78 |
| Outros | 7,71 |

Figura B. 8 - Compostos identificados no bio-óleo (HR3-350).

| Peak | Ret. Time | % Área | Name |
|------|-----------|--------|------------------------------|
| 1 | 6,607 | 2,83 | Butane, 2,3-dimethyl- |
| 2 | 6,763 | 1,53 | Methyl propionate |
| 3 | 9,128 | 58,01 | Acetic acid |
| 4 | 10,643 | 3,83 | 2-Propanone, 1-hydroxy- |
| 5 | 13,702 | 2,48 | Propanoic acid |
| 6 | 18,678 | 4,53 | Furfural |
| 7 | 27,374 | 7,27 | 2-Furanmethanol, tetrahydro- |
| 8 | 31,983 | 2,9 | Phenol |
| 9 | 32,678 | 4,83 | Phenol, 2-methoxy- |
| 10 | 40,504 | 1,26 | Phenol, 4-ethyl- |
| 11 | 47,026 | 5,52 | Phenol, 2,6-dimethoxy- |

| | |
|-----------------|-------|
| Alcool | 7,27 |
| Ester | 1,53 |
| Hidrocarbonetos | 2,83 |
| Ácidos | 60,49 |
| Cetona | 3,83 |
| Aldeido | 4,53 |
| Fenol | 14,51 |
| Outros | 5,01 |

Figura B. 9 - Compostos identificados no bio-óleo (HR3-400).

| Peak | Ret. Time | % Área | Name |
|------|-----------|--------|------------------------------|
| 1 | 6,391 | 1,65 | Ethyl Acetate |
| 2 | 6,627 | 0,86 | 2-Butanone |
| 3 | 9,094 | 48,34 | Acetic acid |
| 4 | 10,563 | 4,82 | 2-Propanone, 1-hydroxy- |
| 5 | 13,637 | 1,4 | Propanoic acid |
| 6 | 27,383 | 3,28 | 2-Furanmethanol, tetrahydro- |
| 7 | 31,991 | 2,82 | Phenol |
| 8 | 32,684 | 3,95 | Phenol, 2-methoxy- |
| 9 | 47,02 | 5,19 | Phenol, 2,6-dimethoxy- |
| 10 | 56,628 | 11,75 | Diethyl Phthalate |
| 11 | 56,778 | 8,62 | Diethyl Phthalate |

| | |
|-----------------|-------|
| Alcool | 3,28 |
| Ester | 22,02 |
| Hidrocarbonetos | 0,00 |
| Ácidos | 49,74 |
| Cetona | 5,68 |
| Aldeido | 0,00 |
| Fenol | 11,96 |
| Outros | 7,32 |

Figura B. 10 - Compostos identificados no bio-óleo (R1).

| Peak | Ret. Time | % Área | Name |
|------|-----------|--------|--|
| 1 | 9,152 | 55,36 | Acetic acid |
| 2 | 10,643 | 7,01 | 2-Propanone, 1-hydroxy- |
| 3 | 13,731 | 2,76 | Propanoic acid |
| 4 | 15,354 | 1,75 | 1-Hydroxy-2-butanone |
| 5 | 18,663 | 3,58 | Furfural |
| 6 | 21,136 | 1,74 | 2-Furanmethanol |
| 7 | 21,573 | 1,12 | 2-Propanone, 1-(acetyloxy)- |
| 8 | 27,367 | 4,15 | 2-Furanmethanol, tetrahydro- |
| 9 | 30,139 | 1,29 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- |
| 10 | 31,954 | 2,81 | Phenol |
| 11 | 32,653 | 4,82 | Phenol, 2-methoxy- |
| 12 | 38,157 | 1,32 | Cyclopropyl carbinol |
| 13 | 40,473 | 1,22 | Phenol, 4-ethyl- |
| 14 | 47,001 | 6,03 | Phenol, 2,6-dimethoxy- |

| | |
|-----------------|-------|
| Alcool | 7,21 |
| Ester | 0,00 |
| Hidrocarbonetos | 0,00 |
| Ácidos | 58,12 |
| Cetona | 9,88 |
| Aldeido | 3,58 |
| Fenol | 14,88 |
| Outros | 6,33 |

Figura B. 11 - Compostos identificados no bio-óleo (R2).

| Peak | Ret. Time | % Área | Name |
|------|-----------|--------|-------------------------|
| 1 | 9,318 | 76,41 | Acetic acid |
| 2 | 10,739 | 13,71 | 2-Propanone, 1-hydroxy- |
| 3 | 18,047 | 1,75 | Butanedial |
| 4 | 56,864 | 2,23 | Diethyl Phthalate |
| 5 | 60,769 | 3,72 | D-Allose |

| | |
|-----------------|-------|
| Alcool | 0,00 |
| Ester | 2,23 |
| Hidrocarbonetos | 0,00 |
| Ácidos | 76,41 |
| Cetona | 13,71 |
| Aldeido | 1,75 |
| Fenol | 0,00 |
| Outros | 5,9 |

Figura B. 12 - Compostos identificados na fumaça líquida comercial.