

### LAIDY ESPERANZA HERNANDEZ MENA

# Estudo Experimental da Pirólise lenta de Bambu (*Dendrocalamus giganteus* Munro) e Caracterização do Carvão Vegetal

100/2014

CAMPINAS 2014



# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

### LAIDY ESPERANZA HERNANDEZ MENA

# Estudo Experimental da Pirólise lenta de Bambu (Dendrocalamus giganteus Munro) e Caracterização do Carvão Vegetal

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na Área de Térmica e Fluidos.

Orientador: Profa. Dra. Araí Augusta Bernárdez Pécora

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA LAIDY ESPERANZA HERNANDEZ MENA, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. ARAÍ AUGUSTA BERNÁRDEZ PÉCORA.

> DRAISBRUGES. ASSINATURA DA ORIENTADORA

**CAMPINAS** 2014

# FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Hernández Mena, Laidy Esperanza, 1986-

H43e

Estudo Experimental da Pirólise Lenta de Bambu (*Dendrocalamus giganteus* Munro) e Caracterização do Carvão Vegetal / Laidy Esperanza Hernandez-Mena – Campinas, SP: [s.n.], 2014.

Orientador: Araí Augusta Bernárdez Pécora Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Pirólise. 2. Biomassa. 3. Caracterização. 4. Carvão vegetal. 5. Bio-óleo. 6. Bambu. I. Bernárdez Pécora, Araí Augusta, 1959-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Titulo em outro idioma: Estudo Experimental da Pirólise Lenta de Bambu(*Dendrocalamus giganteus* Munro) e

Caracterização do Carvão Vegetal.

Palavras-chave em Inglês: Pyrolysis, Biomass, Characterization, Biochar, Bio-oil, Bamboo.

Área de concentração: Térmica e Fluidos Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Araí Augusta Bernárdez Pécora [Orientadora], Edgardo

Olivarez Gómez, Caio Glauco Sánchez.

Data da defesa: 15 -09- 2014

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENERGIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

# Estudo Experimental da Pirólise Lenta de Bambu (*Dendrocalamus giganteus* Munro) e Caracterização do Carvão Vegetal

Autor: Laidy Esperanza Hernandez Mena

Orientador: Profa. Dra. Araí Augusta Bernárdez Pécora

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Alsiskeless.

Profa. Dra. Araí Augusta Bernárdez Pécora

Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Edgardo Olivares Gómez

Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE)

1-11-17

Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez

Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas

Campinas, 15 de setembro de 2014

# **Agradecimentos**

A Deus pelas bênçãos sem fim e por estar sempre em meu caminho;

À meus pais Doris e Herver pelo amor e exemplo, e toda minha família, que embora estejam longe tem me apoiado e incentivado;

À Professora Dra. Araí Pécora, pela confiança, pelas oportunidades, pela paciência e tempo dedicado, além de orientação durante todo o período de desenvolvimento do trabalho;

Aos professores Dr. Franco Berruti e Dr. Cedric Briens do Institute of Chemicals and Fuels From Renewable Source (ICFAR), da Western Ontario University por toda acolhida, atenção e conhecimento compartilhado em meu intercâmbio no Canadá;

Ao Professor Dr. Edgardo Olivares Gómez e ao Dr. Juan Perez pela participação e pelas sugestões compartilhadas durante a fase de qualificação;

Ao Professor Dr. Antônio Beraldo por ter compartilhado seus conhecimentos sobre o bambu além de fornecer ajuda na obtenção da biomassa;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), e ao governo Canadense através do programa Emerging Leaders in the America Program (ELAP) pelo apoio financeiro (fornecimento de bolsa);

Aos colegas da ICFAR especialmente a Mohamad Hossain e Caitlin Marshall pela paciência e ajuda prestada na fase experimental do trabalho no Canadá, além de amizade e alegre convivência;

As minhas amigas Katherine Chacón, Alejandra Herrera e Paola Gómez que foram minha família no Brasil durante o mestrado, pelo apoio nos momentos difíceis e tantos bons momentos juntas; A todos os colegas e amigos da Pós-graduação pela boa convivência;

Ao Laboratório de materiais da Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP por fornecer a biomassa com a qual fiz meu trabalho;

Ao laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMEV) da FEM e Ao laboratório De Engenharia ambiental (LEA) da FEQ pela disponibilidade para o desenvolvimento das analises SEM e BET;

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

# Resumo

O decréscimo da oferta de recursos florestais nativos tem chamado a atenção de pesquisadores do mundo todo para a busca de matérias-primas renováveis e o desenvolvimento de processos sustentáveis. O bambu apresenta-se como uma matéria-prima de alta produtividade, rápido crescimento e maturidade, e que está tornando-se importante como um excelente substituto em processos onde a madeira é utilizada. Suas propriedades o tornam atrativo para ser utilizado em processos de termoconversão de biomassa, como a pirólise. O objetivo deste projeto é contribuir com novos conhecimentos para a valorização do bambu como matéria prima sustentável, através do estudo experimental da pirólise lenta de partículas de bambu da espécie Dendrocalamus giganteus Munro para a produção de carvão vegetal. Este estudo apresenta a determinação da influência da temperatura sobre o processo de degradação térmica e sobre as propriedades do produto solido. O estudo envolveu a caracterização físico-química das partículas de biomassa in natura moídas e a realização de testes experimentais conduzidos em reator de pirólise com leito mecanicamente agitado em temperaturas finais na faixa de 300 a 500 °C. A caracterização do produto sólido gerado nas diferentes condições operacionais testadas envolveu análise elementar e imediata, determinação do poder calorífico, analises BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV),e do pH. Adicionalmente o bio-óleo gerado foi caracterizado, visando aplicação como combustível ou matéria prima química, e a sustentabilidade econômica do processo. Os resultados indicam que a temperatura final do processo de pirólise tem grande influência sobre a produção e composição dos produtos. O rendimento de carvão diminui com o aumento da temperatura de pirólise, no entanto, seu teor de carbono fixo e seu poder calorífico aumentam. Os resultados mostram que o bambu estudado apresenta potencial de utilização como matéria-prima para pirólise apresentando propriedades similares a de outras biomassas como a madeira. Os produtos gerados podem ser utilizados para diversas finalidades, o carvão tem aplicações energéticas e agrícolas e o bio-óleo pode ser considerada uma fonte valiosa de produtos químicos.

Palavras chave: Biomassa; Bambu; Pirólise; Caracterização; Bio-óleo; Carvão vegetal.

# **Abstract**

The decrease of the supply of native forest resources has drawn attention from researchers around the world in the search for renewable raw materials and for the development of sustainable processes. The bamboo as a raw material presents high productivity, easy propagation, fast growth and maturation, and it is becoming increasingly important as an excellent substitute for wood. These properties make it attractive for energy conversion processes like pyrolysis. The aim of this project is to contribute to the knowledge and valorization of the bamboo as a sustainable feedstock, through experimental research of the slow pyrolysis of bamboo specie Dendrocalamus giganteus Munro aiming biochar production. In this study the effect of temperature on the slow pyrolysis process of bamboo and the properties of pyrolysis solid products were determined. The research included the physicochemical characterization of biomass particles and the experimental pyrolysis tests conducted in a pyrolysis reactor mechanically agitated a final temperature ranging from 300 to 500 °C. The characterization of the solid product involved proximate and CHN-elemental analysis, heating value, density, BET and scanning electron microscopy (SEM) analysis and pH. Furthermore, the bio-oil was characterized considering its utilization as a liquid fuel or chemical feedstock as well as the economical sustainability of the slow pyrolysis process of bamboo. The results indicate that the final temperature of the pyrolysis process has important influence over products distribution and composition: when the temperature increased char yield decreased and its fixed carbon content and high heating value increased. The results show that bamboo has potential as feedstock in pyrolysis process because it has similar properties with others biomass as wood. The pyrolysis products can be evaluated in different applications, the char has energetic and agricultural applications and the bio-oil can be considered as a source of valuable chemicals.

Keywords: Biomass; Bamboo; Pyrolysis; Characterization; Biochar; Bio-oil.

# Lista de Ilustrações

Figura 2.1 – Detalhe dos conjuntos vasculares do bambu, ampliação 1500 X0	)9
Figura 2.2 – Rizomas do bambu (a) alastrante (b) entouceirante	11
Figura 2.3 – Degradação dos principais componentes estruturais da biomassa (Adaptado de Yar	
et al., 2007)	18
Figura 2.4- Reações exotérmicas e endotérmicas dos componentes estruturais da biomass	sa
(Adaptado de Yang et al., 2007)	19
Figura 2.5– Diagrama de van Krevelen para alguns combustíveis sólidos	28
Figura 2.6- Diagrama de Van Krevelen de carvões produto da torrefação, pirólise lenta, pirólis	se
rápida e gaseificação (BREWER, 2012).	29
Figura 2.7– Representação dos diferentes tipos de poros	35
Figura 2.8– Isotermas de adsorção (GREGG; SING, 1982).	37
Figura 3.1 – Plantação de bambu Dendrocalamous giganteus Munro na Faculdade de Engenhar	ia
Agrícola da UNICAMP	<b>1</b> C
Figura 3.2 – Corte do colmo de bambu na colheita	11
Figura 3.3 - Fotografias da matéria proma estudada (a) colmos de bambu (b) colmos cortado	os
com serra (c) partículas de bambu moído.	12
Figura 3.4 – Diagrama do reator de pirólise mecanicamente agitado	18
Figura 3.5 – Fotografia do sistema de agitação do reator.	18
Figura 3.6 – Fotografia do reator de pirólise mecanicamente agitado	19
Figura 4.1 – Distribuição granulométrica das partículas analisadas	54
Figura 4.2 – Micrografias de bambu Dendrocalamous giganteus Munroin natura	55
Figura 4.3 - Análise termogravimétrica (TG/DTG) bambu D. giganteusMunro em atmosfer	ra
inerte (N2) e taxa de aquecimento 10°C/min.	58
Figura 4.4 - Análise DTA do bambu D. giganteus Munro em atmosfera inerte (N2) e taxa o	de
aquecimento 10 °C/min	<b>5</b> C
Figura 4.5 - Rendimentos dos produtos da pirólise de bambu em função da temperatura (	a)
carvão vegetal, (b) produto líquido, (c) gases não condensáveis.	52

Figura 4.6 – Rendimentos dos produtos da pirólise
Figura 4.7 – Variação do carbono, hidrogênio e oxigênio em função da temperatura
Figura 4.8 - Diagrama Van Krevelen para o bambu e para o carvão obtido em diferentes
temperaturas finais de pirólise
Figura 4.9 – Efeito da temperatura final de pirólise sobre o pH das amostras de carvão vegetal. 69
Figura 4.10 - Imagens MEV do carvão obtido da pirólise do bambu D. giganteus nas
temperaturas finais de: (a) 300 °C, (b) 400 °C e (c) 500 °C
Figura 4.11- Elementos inorgânicos detectados em microanálise EDS em amostras de cinzas nas
temperaturas de 300 300 °C, 400 °C e 500 °C
Figura 4.12 – Isoterma de adsorção-desorção de N2 a 77 K do carvão obtido na temperatura fina
de igual a 500 °C
Figura 4.13 – Distruibuição do tamanho de poros do carvão de bambu obtido à 500 °C
Figura 4.14 – Temperatura vs. Análises elementar do bio-óleo
Figura 4.15 – Rendimento energético do carvão e bio-óleo
Figura A.1 – Reator de pirólise de leito fixo
Figura A.2 - Rendimento dos produtos de pirólise em leito fixo (testes preliminares) em função
da temperatura final do reator (a) sólido, (b) líquido (c) gás
Figura B.1 – Distribuição granulométrica das partículas de bambu nas diferentes repetições 99

# Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Propriedades do bambu e outras biomassas	3
Tabela 2.1 – Características dos processos da pirólise	. 13
Tabela 2.2 – Propriedades do carvão vegetal para utilização em siderurgia no Brasil	. 21
Tabela 2.3 –Definições de massas específicas de partículas sólidas	. 21
Tabela 2.4 – Principais compostos encontrados em óleos de pirólise para diferentes temperatorios de productivos	uras
(AKHTAR; AMIN, 2012)	. 23
Tabela 2.5 – Análise imediata de algumas biomassas (% base seca)	. 27
Tabela 2.6 - Concentrações de C, H e O nos produtos líquidos de pirólise lenta e rápida	ı de
biomassas (HOSSAIN; DAVIES, 2013)	. 29
Tabela 2.7 – Densidade energética de diversos combustíveis (JENKINS et al., 1998)	. 31
Tabela 2.8 – Principais técnicas de análise térmica	. 32
Tabela 2.9 – Classificação dos poros	. 36
Tabela 3.1 – Técnicas de análise imediata da biomassa	. 46
Tabela 3.2 – Procedimento analítico para a análise da composição química estrutural da bioma	assa
	. 45
Tabela 3.3 – Parâmetros operacionais nos testes de pirólise em reator mecanicamente agitado.	. 50
Tabela 3.4. – Caracterização da fração sólida (carvão pirolitico)	. 52
Tabela 4.1 – Caracterização física das partículas de bambu	. 55
Tabela 4.2 - Resumo dos resultados da análise imediata, elementar e composição quím	icas
estrutural do bambu	. 56
Tabela 4.3 – Poder calorífico do bambu	. 58
Tabela 4.4 – Perdas de massa verificadas na análise termogravimétrica das partículas de bamb	u
	59
Tabela 4.5 – PCS do carvão pirolitico em função da temperatura final do reator	. 64
Tabela 4.6 – Massa especifica aparente e do leito empacotado livremente do carvão de pirólise	e 65
Tabela 4.7 – Análise imediata e PCS	. 68

Tabela 4.8 – Área superficial e distribuição dos poros das partículas de carvão de bambu obtido à
500 °C
Tabela 4.9 – Propriedades do liquido produzido a 300, 350, 400, 450 e 500 °C 75
Tabela 4.10 – Compostos presentes no bio-óleo
Tabela B.1 - Resultados da primeira análise granulométrica das partículas de bambu
Dendrocalamous giganteus Munro
Tabela B.2 - Resultados da segunda análise granulométrica das partículas de bambu
Dendrocalamous giganteus Munro
Tabela B.3 - Resultados da terceira análise granulométrica das partículas de bambu
Dendrocalamous giganteus Munro
Tabela C.1 – Massas específicas reais das partículas de bambu e de carvão pirolítico100
Tabela C.2— Massa específica aparente das partículas de bambu <i>in natura</i>
Tabela C.3 –Massa específica aparente das partículas de carvão pirolítico
Tabela C.4 – Massa específica do leito de partículas de bambu empacotado naturalmente101
Tabela C.5 – Massa específica do leito de partículas de carvão empacotado naturalmente102
Tabela D.1– Constituição química estrutural do bambu Dendrocalamous giganteus Munro103
Tabela E.1 – Poder calorífico superior do bambu <i>Dendrocalamou giganteus</i> Munro104
Tabela E.2 – Poder calorífico superior do líquido pirolitico
Tabela E.3 – Poder calorífico superior do carvão
Tabela F.1–Análise elementar do bambu (% base seca )
Tabela F.2– Análise elementar do carvão (% base seca )
Tabela F.3 – Análise elementar dobio-óleo (% base seca )
Tabela G.1 – Análise imediata do bambu <i>Dendrocalamous giganteus</i> Munro108
Tabela G.2 – Análise imediata do carvão

# Lista de Abreviaturas e Siglas

# Letras Latinas

$ar{d}_p$ diâmetro médio de Sauter	[µm]
$d_{pi}$ diametro da partícula na peneira i	[µm]
$h_{fg}$ entalpia de vaporização da água	[kJ/kg]
$d_{PCS}$ densidade energética	$[MJ/m^3]$
PCS poder calorífico superior	[kJ/kg]
PCI poder calorífico inferior	[kJ/kg]
pH potencial hidrogeniônico	[-]
T temperatura	[°C]
$x_i$ fração mássica retida na peneira	[%]

# Letras Gregas

$\eta$ rendimento	[%]
$ ho_{real}$ massa especifica real da partícula	$[kg/m^3]$
$ ho_p$ massa especifica aparente da partícula	$[kg/m^3]$
$ ho_L$ massa especifica do leito empacotado naturalmente	$[kg/m^3]$

••••••

# Abreviações

ABTN	Associação Brasileira de Normas Técnicas					
ASTM	American Society for Testing and Materials					
BEN	Balanço Energético Nacional					
DE	Departamento de Energia					
DTA	Differential thermal analysis					
DTG	Derivative Thermogravimetry					
GC-MS	Gas chromatography-mass spectrometry					
<b>ICFAR</b>	Institute for chemicals and fuels from alternative resources					
<b>MEV</b>	.Microscopia Eletrônica de varredura					

TGA Thermogravimetric Analysis

**UNICAMP** Universidade Estadual de Campinas

**UWO** University of Western Ontario

# SUMÁRIO

1	INTRODU	JÇÃO	1
	1.1 M	lotivação da pesquisa	3
	1.2 H	ipóteses Gerais	4
	1.3 O	bjetivo Geral	5
	1.3.1	Objetivos Específicos	5
	1.4 A	presentação do trabalho	5
2	REVISÃO	DA LITERATURA	7
	2.1.1	Morfologia das plantas do bambu	8
	2.1.2	Espécie Dendrocalamus giganteus Munro	11
	2.2 P	irólise para a produção de energia	12
	2.2.1	Aplicações da pirólise lenta	14
	2.3 In	nfluência das características da biomassa no rendimento e qualidade d	los produtos
	da pirólise		17
	2.3.1	Composição química	17
	2.3.2	Propriedades Morfológicas	20
	2.4 Pa	arâmetros operacionais que influenciam o processo de pirólise	22
	2.5 A	valiação das qualidades dos produtos sólidos e líquidos da pirólise	25
	2.5.1	Composição imediata:	26
	2.5.2	Composição elementar:	27
	2.5.3	Potencial de hidrogeniônico, pH	30
	2.5.4	Poder calorífico, PCS e PCI	30
	2.5.5	Densidade energética:	31
	2.5.6	Análises termogravimétricas	31
	2.6 A	plicações de bambu em processos de termoconversão	38
3	MATERIA	AIS E MÉTODOS	40

3.1	Pré-	-tratamento do material	41
3.2	Car	acterização de bambu <i>Dendrocalamus giganteus</i> Munro	42
3.	.2.1	Tamanho das partículas	42
3.	.2.2	Densidade real e aparente da partícula e densidade do leito empacot	tado
naturalı	mente	».	43
3.	.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
3.	.2.4	Poder calorífico superior e inferior	44
3.	.2.5	Densidade Energética	45
3.	.2.6	Análise Imediata	45
3.	.2.7	Análise Elementar CHNO	46
3.	.2.8	Determinação do teor de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos	46
3.	.2.9	Análises Térmicas (TG-DTG e DTA)	46
3.	.2.10	Ensaios preliminares em reator de leito fixo	47
3.3	Ens	aios de pirólise lenta em reator mecanicamente agitado	47
3.	.3.1	Condições operacionais e planejamento experimental	50
3.	.3.2	Rendimento dos produtos	51
3.	.3.3	Rendimento energético	51
3.4	Car	acterização das frações sólida e líquida	51
3.	.4.1	Caracterização das frações sólida (carvão vegetal)	51
3.	.4.2	Caracterização da fração líquida	53
4 RESUI	LTAD	OOS E DISCUSSÕES	54
4.1	Car	racterização das partículas de bambu <i>Dendrocalamous giganteus</i> Munro	in in
natura			54
4.	.1.1	Caracterização física	54
4.	.1.2	Caracterização química	56
4.	.1.3	Caracterização térmica	58
4.2	Ren	ndimentos dos produtos da pirólise lenta de bambu	61
4.3	Car	acterização do carvão vegetal	64
4.	.3.1	Poder calorífico	64

Massa especifica aparente e do leito empacotado livremente do c	arvão de
	64
Análises elementar e imediata do carvão vegetal	65
Potencial de hidrogeniônico (pH)	69
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	70
Análise dos elementos inorgânicos por EDS	70
Área superficial específica, volume e diâmetro médio dos poros	71
racterização da fração líquida	74
Efeito da temperatura nas propriedades da fração líquida	74
ndimento Energético dos produtos da pirólise	77
S E SUGESTÕES	79
S BIBLIOGRÁFICAS	82
ETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL DOS SÓLIDOS	91
ABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NO DEC	CORRER
	94
	TOD DE
ENSAIOS FRELIMINARES DE FIROLISE LENTA EM REA	95
RESULTADOS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICA	S DAS
DE BAMBU MOÍDO	98
RESULTADOS DA ANÁLISES DE MASSAS ESPECÍFICAS	(REAL
RESULTADOS DA ANÁLISE OUÍMICA ESTRUTUR	AL DA
AESCETTEGO EN TRATEGO QUANTON ESTRETER	103
RESULTADOS DAS ANÁLISES DE PODER CALO	RÍFICO
MESOLITION DIN MINIMUM DE TODER CALO	104
PESIII TADOS DAS ANÁI ISESEI EMENTADES DO 1	
nesultados das analiseselementares do 1 0-óleo	106
	Análises elementar e imediata do carvão vegetal Potencial de hidrogeniônico (pH) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) Análise dos elementos inorgânicos por EDS Área superficial específica, volume e diâmetro médio dos poros racterização da fração líquida Efeito da temperatura nas propriedades da fração líquida ndimento Energético dos produtos da pirólise E EUGESTÕES E BIBLIOGRÁFICAS ETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL DOS SÓLIDOS EABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NO DECRISA ENSAIOS PRELIMINARES DE PIRÓLISE LENTA EM REA RESULTADOS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICA DE BAMBU MOÍDO RESULTADOS DA ANÁLISES DE MASSAS ESPECÍFICAS DO LEITO) PARA O BAMBU IN NATURA E CARVÃO PIROLÍTI RESULTADOS DAS ANÁLISES DE PODER CALO

APENDICE G RESULTADOS DAS ANÁLISES IMEDIATAS					108	
	I RESULTADOS E VOLUME DOS PO		ANÁLISE	DE	ÁREA	SUPERFICIAL 109
	Area superficial especia		erminada méto	do BET	Γ	109
H.2	Isoterma de adsorção					109

# 1 INTRODUÇÃO

Biomassas são fontes de energia renováveis que têm sido reconhecidas como recursos energéticos sustentáveis e alternativos aos combustíveis fósseis, pois apresentam grande disponibilidade e diversidade, podendo fornecer energia em diversas formas (combustíveis sólidos, líquido e gás, calor e eletricidade) (DEMIRBAS; BALAT; BALAT, 2009). Madeiras e outras formas de biomassa como resíduos agrícolas e florestais são algumas das principais fontes de biomassas disponíveis, as quais com base em silvicultura de curta rotação podem contribuir para a redução de emissões de gases de efeito estufa e de problemas de mudanças climáticas (BRIDGWATER, 2003).

A energia proveniente de biomassas desempenha um papel vital para muitos países, representando cerca de 35 % da demanda de energia nos países em desenvolvimento e é ainda a principal fonte de energia em algumas regiões (Butão –86%, Nepal –97%, Ásia –16%, região Leste do Sahel da Africa– 81%, África – 39%, etc.) onde biomassas são usadas como lenha para cozinhar ou para aquecimento (DEMIRBAS; BALAT; BALAT, 2009). No Brasil as energias renováveis representam cerca do 42,4 % da matriz energética, 13,8 % corresponde à energia hidráulica, 24,5 % à energia de biomassa e lixívia e outras renováveis representam 4,1 %. Considerando a energia proveniente de biomassas, 15,4 % provêm da cana de açúcar e 9,1 % tem origem florestal (lenha e carvão vegetal). A biomassa florestal representa, portanto, a terceira fonte de energia renovável da matriz nacional (EPE, 2013).

A imensa superfície do território nacional, quase toda localizada em regiões tropicais e chuvosas, oferece excelentes condições para a produção e o uso energético da biomassa em larga escala. O bambu, uma biomassa de origem florestal que cresce naturalmente em regiões tropicais, em climas relativamente quentes e úmidos, apresenta mais de 80 espécies diferentes no Brasil (ANSELMO FILHO; BADR, 2003). O bambu é uma planta de rápido crescimento, necessitando, em média, de 3 a 6 meses para que um broto atinja sua altura máxima e que produz colmos anualmente sem a necessidade de replantio. Também apresenta excelentes características, físicas, químicas e mecânicas e tem um efeito positivo sobre muitas questões ambientais. Zhou *et al.*(2005) mostraram algumas funções ecológicas do bambu no controle da erosão do solo, a conservação da qualidade da água, reabilitação da terra e sequestro de carbono.

Devido à suas propriedades, o bambu pode atender, de forma versátil, diversos setores industriais e conferir serviços ambientais. Seu uso comercial tem crescido rapidamente nos últimos anos, e está tornando-se popular como um excelente substituto para a madeira na produção de celulose, papel e carvão. É amplamente utilizado na construção civil na sua forma natural ou como produtos derivados (placas e painéis laminados). Uma quantidade significativa de bambu não é adequada para a fabricação de produtos e está disponível como resíduos florestais. Estes resíduos poderão ser utilizados para produção de bio-energia ou produtos químicos, proporcionando um uso com potencial econômico para este material (PEREIRA; BERALDO, 2007).

O bambu é um recurso que abrange aproximadamente 36 milhões de hectares plantados em todo o mundo. Assumindo um valor baixo para o potencial de colheita de 10 t/ha/ano, pelo menos 360 milhões de toneladas de bambu podem ser colhidos de forma sustentável no mundo a cada ano (PEREIRA; BERALDO, 2007). O bambu apresenta uma taxa de crescimento entre 30 a 60 cm/dia e altura cerca de 40 m dependendo da espécie o que indica que o bambu pode produzir rendimento de biomassa consideráveis quando comparado com outras biomassas (ZHOU *et al.*, 2005). Globalmente, milhões de toneladas de bambu poderiam ser produzidos anualmente, principalmente através de projetos de recuperação de terras e de plantações sustentáveis.

Devido à suas propriedades o bambu tem despertado interesse global como um combustível alternativo, em aplicações como o carvão vegetal, biomassa torrificada e produção de carvão ativado em contraste com outros produtos de pirólise.

De acordo com estudos feitos por Choy; Barford; Mckay (2005) é possível obter carvões ativados a partir de bambu os quais podem ter os seguintes usos: (1) tratamento de gases poluentes e (2) tratamento de poluentes líquidos nos efluentes industriais e em aplicações de filtração de água potável. Estudos de torrefação de bambu feitos por Rousset *et al.* (2011) verificaram o impacto da temperatura de torrefação sobre a perda de massa, composição química e conteudo energético da biomassa torrificada. Os autores observaram que o bambu, durante o processo de torrefação, passa por maiores mudanças em termos de composição elementar e conteudo energético do que algumas madeiras. Também foi observado que o bambu sofre alterações químicas relacionadas com grupos carboxilas presentes na hemicelulose e com grupos aromáticos presentes na lignina. Na rota da combustão, Anselmo Filho e Badr (2003) estudaram

as características de quatro espécies de bambu, onde se observa que o bambu tem baixos teores de nitrogênio e de enxofre, em comparação com o carvão de outros combustíveis fósseis. Portanto em sua combustão direta apresenta menores emissões de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>.

# 1.1 Motivação da pesquisa

A biomassa bambu foi escolhida neste trabalho porque além de seus benefícios de sustentabilidade apresenta características semelhantes à de outras biomassas (Tabela 1.1) e sua utilização contribui para a cadeia produtiva das biomassas florestais.

Tabela 1.1 – Propriedades do bambu e outras biomassas

Propriedade	Bambu	Bagaço de	Palha de	Madeira <sup>c,b</sup>
	colmo <sup>a,b,c</sup>	cana <sup>b,d</sup>	trigo <sup>b</sup>	
PCS (MJ/kg)	17-20	18-20	16-19	17-20
Cinzas	3-6	2,8	13	<2
Composição quími	ica elementar (%	base seca)		
C	48,62	44,8	41,8	45,68
Н	5,90	5,4	5,5	6,30
O*	45,15	39,6	35,5	47,42
N	0,33	0,4	0,7	0,30
Composição quím	ica estrutural (%	base seca)		
Celulose	49-55	45,5	38	45-50
Hemicelulose	20-30	27	36	20-30
Lignina	16-26	21,1	16	21-27
Extrativos	2-10	4,6	10	2-5

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> (SCURLOCK; DAYTON; HAMES, 2000)

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> (DEMIRBAS, 2003)

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup> (NEVES et al., 2011)

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup> (ROCHA *et al.*, 2012)

<sup>\*</sup> por diferença

O estudo tem por objetivo a caracterização da biomassa *in natura*, avaliação dos rendimentos dos produtos da pirólise em função da temperatura do processo e a caracterização dos produtos sólidos e líquidos obtidos.

Além do exposto anteriormente e para confirmar o recente interesse despertado pelo bambu no Brasil, em 2011, o Governo Federal sancionou a lei federal 12484 de incentivo ao manejo sustentado e ao cultivo do bambu. Esse fato despertou interesse na pesquisa e o desenvolvimento tecnológico para manejo dos produtos e subprodutos do bambu, além do interesse empresarial à implantação do plantio em larga escala (BRASIL, 2011).

## 1.2 Hipóteses Gerais

Os recentes trabalhos envolvendo a biomassa bambu mostram suas propriedades vantajosas em relação ao meio ambiente e à sua utilização como recurso energético. Este trabalho parte da hipótese de que o carvão de bambu obtido na pirólise lenta em reator mecanicamente agitado pode apresentar propriedades interessantes para sua aplicação tanto para finalidades energéticas como para sua utilização como carvão ativado.

Neste contexto as hipóteses gerais nesta pesquisa são as seguintes:

- Carvões produzidos sob diferentes parâmetros operacionais de pirólise, como a temperatura, terão diferentes características físicas e químicas, porque diferentes condições de reação alteram a termodinâmica e a cinética da pirólise.
- Novas tecnologias podem ser adotadas nos processos de pirólise lenta onde além de carvões, sejam obtidos produtos líquidos que ajudam na viabilidade econômica do processo.
- Rendimentos e propriedades dos produtos da pirólise podem ser adaptados pelo controle das condições de reação.
- Métodos de caracterização existem ou podem ser desenvolvidos visando proporcionar informação sobre propriedades dos produtos obtidos no processo de pirólise.

## 1.3 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar o processo de pirólise lenta de bambu da espécie (*Dendrocalamous giganteus* Munro) visando verificar o efeito da temperatura no processo e possíveis aplicações do carvão e líquido gerados.

# 1.3.1 **Objetivos Específicos**

- I. Efetuar a caracterização física e termoquímica da biomassa in natura (distribuição granulométrica, massa específica, poder calorífico, análise imediata, análise elementar, análise química estrutural (celulose, hemicelulose e lignina) e análises termogravimétricas (TGA-DTG-DTA);
- II. Realizar testes experimentais de pirólise em reator de leito mecanicamente agitado operando em diferentes temperaturas na faixa entre 300 e 500 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, e tempo de residência na temperatura final de 30 min;
- III. Avaliar os rendimentos dos produtos obtidos no processo de pirólise para diferentes temperaturas;
- IV. Determinar as propriedades do carvão gerado em cada condição operacional ensaiada (poder calorífico, análise elementar, análise imediata, pH, MEV e BET );
- V. Determinar as propriedades do líquido pirolítico gerado em cada condição operacional ensaiada (poder calorífico, análise elementar e cromatografia de gases);
- VI. Comparar os resultados obtidos com resultados da literatura.

### 1.4 Apresentação do trabalho

Esta dissertação de mestrado foi dividida em capítulos, nos quais são abordados os seguintes temas:

- Capítulo 1. Introdução: apresenta o tema de estudo e objetivos da pesquisa
- Capítulo 2. Revisão bibliográfica: apresenta os principais conceitos relacionados ao processo de pirólise, com ênfase na pirólise lenta; características da biomassa bambu, aplicações e caracterização de combustíveis sólidos e líquidos e levantamento de

- trabalhos envolvendo bambus como matéria prima em processos para geração de energia ou para produção de compostos de maior valor agregado.
- Capítulo 3. Materiais e métodos: apresenta e detalha os materiais e os métodos utilizados
  para o desenvolvimento da pesquisa com apresentação do sistema experimental,
  procedimento experimental e normas utilizadas na caracterização do bambu

  Dendrocalamous giganteus Munro in natura dos produtos estudados.
- Capítulo 4. Resultados e discussões: apresenta e discute os resultados obtidos na forma de dados numéricos, tabelas e gráficos.
- Capítulo 5. Conclusão e sugestões para trabalhos futuros.

# 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são apresentadas as principais características do bambu como matéria prima e da espécie *D. giganteus* Munro, objeto do presente estudo, assim como os principais conceitos relacionados ao processo de pirólise, caracterização dos produtos sólidos e líquidos. Destacam-se algumas aplicações envolvendo bambus em processos para geração de energia ou para produção de compostos de maior valor agregado.

O bambu é uma gramínea pertencente à família *Poaceae*, cuja subfamília é *Bambusoidea*. Existem cerca de 1250 espécies dentro de 75 gêneros em todo o mundo e podem ser herbáceos e arbóreos. A distribuição do bambu pelos continentes está distribuída da seguinte forma: a Ásia com 67 % apresenta a maior diversidade de espécies principalmente na Índia, Japão e Coréia; as Américas possuem 30 % e a África possui 3 %. Das plantações existentes no mundo, as Américas apresentam uma das mais ricas diversidades de espécies do bambu tendo aproximadamente 430 espécies. A maior diversidade está na América do Sul, distribuída no Brasil, norte e centro dos Andes e México, sendo em sua maioria originárias de países orientais. As espécies nativas são em sua grande maioria associadas a um meio ambiente específico como as florestas (LOPEZ, 2003; LYBEER, 2006; PEREIRA; BERALDO, 2007)

Os vários tipos de bambu compreendem desde espécies de pequeno porte, com poucos centímetros de altura, até espécies gigantes, que podem alcançar cerca de 30 metros. O bambu apresenta as seguintes características, conforme apresentado em Scurlock, Dayton e Hames (2000), Lopez (2003), Pereira e Beraldo (2007), Zhou *et al.* (2005) e Bonilla *et al.* (2010).

- ➤ Rápido crescimento (30-60 cm/dia)dependendo da espécie, necessitando em média, de 3 a 6 meses para que um broto atinja sua máxima altura. Esse fato indica que o bambu pode apresentar rendimentos de produção de biomassa consideráveis.
- ➤ O processo de amadurecimento dura de três a cinco anos, geralmente quando suas propriedades de resistência mecânica se estabilizam. De forma geral as touceiras contêm certa quantidade de brotos (idade inferior a um ano), colmos jovens (um a três anos de idade) e colmos maduros (idade superior a três anos).
- ➤ É uma planta perene, produz colmos assexuadamente durante todo o ano, sem necessidade de replantio, formando dez colmos novos por touceira anualmente.

- Em média o estabelecimento de uma plantação de bambu demora de cinco a sete anos.
- Apresenta excelentes características físicas e mecânicas, podendo ser empregado em diversas aplicações comerciais incluindo construção civil, agricultura, móveis, papel e celulose, carvão, representando uma alternativa na substituição de madeira nativa ou reflorestada.

No Brasil, existem 34 gêneros e 232 espécies de bambus nativos, sendo considerados 32 gêneros de tipo herbáceo e 18 tipos lenhosos. Dentre as espécies destacam-se aquelas pertencentes aos gêneros *Bambusa* (espécies: *blumeana, dissimulator, ventricosa, vulgaris, beecheyana*), *Dendrocalamus* (espécies: *giganteus, asper, latiflorus, strictus*), *Gigantochloa, Guadua* e *Phyllostachis* (*espécies: áurea, purpuratta, nigra, pubescens*). Espécies de bambu pertencentes ao gênero *Guadua* originário de América,ocorrem na Amazônia (Acre e Pará), outras espécies nativas ocorrem em ambientes de mata, como a Floresta Atlântica, a Amazônia e cerrados (PEREIRA; BERALDO, 2007).

O Brasil oferece condições climáticas favoráveis para cultivo de bambu, sendo que o maior cultivo comercial encontra-se nos estados de Pernambuco e Maranhão, devido à sua aplicação nas indústrias de papel e celulose. Destaca-se o plantio da ordem de 30.000 ha pertencente à empresa Itapagé no município de Coelho Neto (MA). A empresa visa o fornecimento de matéria prima para a produção de celulose, utilizada na produção de papel kraft destinado a embalagens diversas e como sacaria para cimento. Além disso, existem coleções de espécies mantidas por estabelecimentos privados como as localizadas em Assis (SP), Cotia (SP) ou centros de pesquisa como o Instituto Agronômico de Campinas e a Universidade Estadual Paulista (UNESP/campus de Bauru, SP). Outros setores industriais trabalham com a matéria prima bambu produzindo paulatinamente ou em caráter informal, como é o caso de construção civil, indústrias de móveis e produção de carvão, indústria química e indústria agro-florestal (ANSELMO FILHO; BADR, 2003; LI, 2002, HE *et al.*, 2014).

### 2.1.1 Morfologia das plantas do bambu

A estrutura externa do bambu é constituída por uma parte aérea denominada colmo e uma parte subterrânea constituída de rizoma e raízes (PEREIRA; BERALDO, 2007; LYBEER, 2006). Os colmos de bambu caracterizam-se por apresentar uma forma cilíndrica e disporem de uma sequencia de entrenós (internos) normalmente ocos, separados transversalmente uns dos outros

por diafragmas (septos), que aparecem externamente como nós, de onde saem ramos e folhas (PEREIRA; BERALDO, 2007).

O tecido do colmo é composto por células do parênquima, feixes vasculares (vasos condutores) e feixes de fibras (principais responsáveis da resistência mecânica do colmo). De um modo geral, compreende cerca de 50 % parênquima, 40 % de fibra e 10 % de vasos condutores (PEREIRA; BERALDO, 2007, LI, 2002). A Figura 2.1 mostra imagens dos conjuntos vasculares do bambu. A maior concentração dos feixes de fibras corresponde à região mais proxima à casca, que apresenta maior resistência mecânica, e são imersas nas células perenquimatosas. A região mais rica em células de perênquima apresenta menor concentração de fibras e seção ligeramente hexagonal (LIESE, 1998).

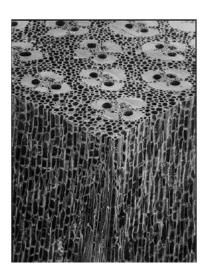


Figura 2.1 – Detalhe dos conjuntos vasculares do bambu, ampliação 1500 X (LIESE, 1998).

As células do parênquima são, em sua maior parte, de parede fina e ligadas umas às outras por numerosas covas simples. O tecido perenquimatoso é formado por células alongadas, dispostas axialmente e intercaladas por células prismáticas mais curtas. As células alongadas possuem paredes mais espessas e tornam-se lignina com o desenvolvimento dos colmo, enquanto as células mais curtas possuem paredes mais delgadasmantendo-se em atividade fisiológica por longos períodos, podendo armazenar quantidades significativas de amido. Os vasos condutores constituem os principais vazios existentes no tecido e tem a função de transportar nutrientes da raiz até as demais partes da planta. Como os colmos são bastantes esbeltos, os vasos são

reforçados por um tecido (esclerênquima) que lhes da resistência. Os tecidos vasculares (vasos condutores e fibras) do colmo são praticamente uniformes e ocorrem agrupados formando diferentes arranjos nas diferentes espécies de bambu (PEREIRA; BERALDO, 2007; LI, 2002.). Assim, de acordo com Ghavami, Rodrigues e Paciornick (2003) a estrutura dos bambus pode ser encarada como sendo um material constituído de fibras longas e alinhadas de celulose (tecidos de condução) imersas em uma matriz de lignina (perênquima).

No lado interior da parede do colmo, camadas celulares rodeiam a cavidade medular, tornando-se mais pronunciadas com o aumento da idade do colmo. Esse anel ao redor da cavidade medular é um tecido não vascular composto por camadas de células do parênquima, que são muitas vezes espessas e "lignificadas" (LYBEER 2006).

De maneira semelhante às madeiras, os principais constituintes químicos do colmo do bambu são a celulose, hemicelulose, ligninas e em menores quantidades, resinas, taninos, ceras e sais inorgânicos. Comparado com madeiras, o bambu apresenta alta quantidade de extrativos alcalinos, cinzas e conteúdo de sílica (LI, 2002). A composição química varia de acordo com a espécie, condições de crescimento, idade e região do colmo (base, meio e topo). Os colmos apresentam diferenças em altura, diâmetro, espessura de parede e forma de crescimento conforme a espécie.

O rizoma cumpre um papel fundamental no desenvolvimento do bambu, além de armazenador de nutrientes, também é o órgão responsável por sua propagação. O nascimento de novos colmos anualmente ocorre assexuadamente por ramificação destes rizomas. Tais ramificações ocorrem de duas maneiras distintas, dando origem aos dois principais grupos de bambu: o grupo alastrante, no qual os colmos nascem e se desenvolvem separados uns dos outros, e o grupo entouceirante, no qual os colmos nascem e se desenvolvem agrupados uns aos outros. A Fig. 2.2 mostra o sistema de rizoma dos bambus alastrantes e entouceirantes (LYBEER, 2006; PEREIRA; BERALDO, 2007).

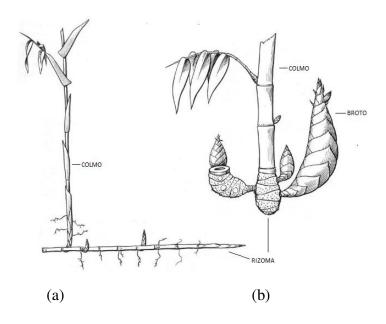


Figura 2.2– Rizomas do bambu (a) alastrante (b) entouceirante (LYBEER 2006).

## 2.1.2 Espécie Dendrocalamus giganteus Munro

O bambu da espécie *Dendrocalamus giganteus* Munro objeto do presente estudo, pertence ao grupo entouceirante. Seus rizomas são mais curtos, grossos e sólidos e suas touceiras podem conter de 30 a 100 colmos. Esta espécie está classificada como de grande porte por possuir altura entre 20 a 40 metros, apresentar diâmetro de colmo entre 10 a 20 cm, comprimento internodal entre 30 e 45 cm e espessura de parede variando entre 1 e 3 cm. Cresce nas regiões tropicais úmidas até regiões subtropicais e usualmente prefere solos ricos. Esta espécie é considerada uma planta nativa de Sirilanka, Bangladesh, Nepal, Tailândia e China tendo sido introduzida na Indonésia, Malásia e Filipinas. É geralmente usada na construção civil, na confecção de laminado colado, na fabricação de polpa, papel e utensílios domésticos. Atualmente é uma das espécies mais comuns no Brasil com plantações concentradas na região Centro - Sul do país, principalmente nos estados de São Paulo, Paraná e Mato Grosso de Sul onde se adaptou ao clima e ao solo (PEREIRA.; BERALDO, 2007; MARINHO, 2012).

A produtividade do bambu pode variar de acordo com a espécie e as condições de crescimento, assim, o estabelecimento de um cultivo de bambu leva em média de 5 a 7 anos dependendo das condições do local. O corte da planta ocorre quando os colmos alcançam as

dimensões (altura, espessura e diâmetro) próprias da espécie, no entanto uma touceira contém certa quantidade de colmos de diversas idades, sendo em média formados 10 novos colmos anualmente (LIESE, 1998). Analisando a velocidade média de crescimento dessa espécie, estudos feitos no Instituto Agronômico de Campinas (IAC), verificaram que a velocidade máxima de crescimento axial nos colmos é 22 cm/dia, não existindo nenhuma outra espécie florestal que possa competir com o bambu em velocidade de crescimento e de aproveitamento (MARINHO, 2012). De acordo com o plantio experimental de espécies de bambu *Dendrocalamus giganteus* desenvolvido na Universidade Estadual Paulista (UNESP/ BAURU), a produtividade média desta espécie é cerca de 56 m³/ha/ano, considerando um rendimento baseado em 225 colmos/ha. Comparado com a madeira, o bambu apresenta grande produtividade uma vez que a produtividade média das madeiras de pinus e de eucalipto em 2012 foi cerca de 40,1 e 40,7 m³/ha/ano respectivamente (ABRAF,2013, PEREIRA.; BERALDO, 2007).

### 2.2 Pirólise para a produção de energia

Biomassa e resíduos de biomassa podem ser convertidos em energia ou produtos de alto valor por meio de processos de conversão termoquímicos, bioquímicos e físicos (DEMIRBAS; BALAT; BALAT, 2009). Os processos termoquímicos os quais envolvem as tecnologias de torrefação, liquefação, gaseificação, combustão e pirólise utilizam a degradação térmica da biomassa para produzir combustíveis derivados e produtos químicos, geralmente em forma de líquidos, gases não condensáveis e sólidos (BALAT *et al.*, 2009). Dentre esses processos, a pirólise é uma das tecnologias mais promissoras na transformação de biomassa em produtos de alto valor.

A pirólise é um processo de decomposição térmica que ocorre na ausência de atmosfera oxidante, dando lugar à formação de um produto sólido (carvão), um produto líquido (fração oleosa), e um produto gasoso. As características destes produtos dependem principalmente do tipo de pirólise, condições operacionais e propriedades do combustível. Na Tab. 2.1 é mostrada uma classificação dos processos de pirólise segundo alguns parâmetros de operação (BRIDGWATER 2003; WILD, 2011).

Tabela 2.1 – Características dos processos da pirólise

Classificação	Tempo de	Temperatura	Taxa de	Produto Principal
	residência	(° <b>C</b> )	aquecimento	(valor aproximado)
	típico			
Torrefação	~30 min	~300	Baixa	sólido (77 %), líquido
			(até 10°C/min)	(0-5%), gás (23 %)
Pirólise lenta	15 - 60 min	300-600	Baixa	sólido (33 %), liquido
			(até 10°C/min)	(30%), gás (35 %)
Pirólise	Menos de 2 s	>500	Alta	sólido (12-25 %),
rápida			(>1000°C/s)	líquido (70-75 %), gás
				(13-25 %)
Gaseificação	Segundos ou	900	Moderada, alta	sólido (10 %), líquido
	minutos			(5 %), gás (85 %)

Na pirólise rápida a temperaturas moderadas e tempos de residência curtos favorecem a produção de líquidos. Nas temperaturas mais elevadas, as moléculas maiores presentes no sólido e líquido são quebradas para produzir moléculas menores enriquecendo a fração gasosa dando lugar ao processo de gaseificação. A pirólise lenta é uma técnica que favorece principalmente a produção de carvão. Caracteriza-se por baixas taxas de aquecimento, longos tempos de residência de sólido e, geralmente, com temperaturas moderadas, inferiores às adotadas na pirólise rápida (BALAT *et* al., 2009; BRIDGWATER, 2003; BAHNG *et al.*, 2009).

A pirólise tem a característica de ser um processo instável o que dificulta a determinação das constantes cinéticas das reações envolvidas, exigindo uma quantidade considerável de ajustes empíricos para atingirem-se os rendimentos de produtos desejados (CRUZ-CEBALLOS, 2013)

Dependendo da configuração do reator de pirólise, a contribuição dos parâmetros operacionais podem ser ter efeitos diferentes. Considerando os reatores de pirólise lenta e de pirólise rápida temos as seguintes configurações relatadas na literatura:

Reatores de pirólise rápida (BAHNG et al., 2009):

- ✓ Leito fluidizado (borbulhante e circulante )
- ✓ Cone rotativo

- ✓ Reator de pirólise a vácuo
- ✓ Reatores ablativos

Reatores de pirólise lenta(BAHNG et al., 2009; CRUZ-CEBALLOS, 2013)..

- ✓ Leito fixo
- ✓ Leito rotativo ou forno rotativo
- ✓ Reatores movidos mecanicamente

Neste trabalho a metodologia adotada para a conversão do bambu *D. Giganteus* Munro será a pirólise lenta em leito mecanicamente agitado visando à produção de carvão com o aproveitamento adicional da fração líquida gerada.

## 2.2.1 Aplicações da pirólise lenta

O produto sólido da pirólise lenta de biomassa também conhecido como carvão vegetal ou carvão pirolítico é um produto rico em carbono, com alto conteúdo de carbono fixo ( > 75 %) que pode ser usado em aplicações energéticas como combustível sólido. Apresenta ainda potencial em aplicações como remediador do solo, adsorventes, precursor de carvão ativado e para sequestro de carbono (DEMIRAL;KUL, 2014; MOHAN *et al.*, 2014).

A produção de carvão existe há milhares de anos, provavelmente desde que os humanos aprenderam a controlar o fogo. Na era primitiva, o homem utilizava pedaços de madeira em chamas para iluminar as cavernas ou aquecer-se. Possivelmente não tardou a perceber que, ao utilizar a madeira queimada, de aspecto preto e friável, esta não produzia chama e nem tanta fumaça, gerando calor de forma mais controlável que aquele produzido pela queima direta da madeira, sendo, dessa forma usado principalmente como combustível (SANTOS; HATAKEYAMA, 2012; BREWER, 2012).

Dentre as tecnologias para produção de carvão vegetal têm-se fornos de alvenaria tais como de terra, de encosta ou barranco, de superfície, retangulares e os denominados de "rabo-quente" mais difundidos e usados ao redor do mundo. Destaca-se no Brasil que 60 % da produção de carvão vegetal ocorre em fornos do tipo "rabo-quente" cujas vantagens são o baixo custo e o fato de que pode ser construído em qualquer lugar que tenha um suprimento de biomassa. Entre as desvantagens desse tipo de forno estão: impossibilidade do controle adequado da temperatura; controle limitado sobre as condições de reação; rendimentos geralmente baixos de carvão vegetal,

variando entre 20 e 30 %; apresenta grandes variações da qualidade do carvão devido às condições heterogêneas dentro do forno; e contribui para a formação de grandes quantidades de poluentes atmosféricos a partir da ventilação dos voláteis (fumo), gases não-condensáveis (monóxido de carbono, metano, hidrocarbonetos de baixo peso molecular, etc) e materiais partículados (CARNEIRO, 2013).

A qualidade do carvão vegetal é influenciada pelas propriedades da biomassa, pela tecnologia e processo empregado na produção, o que torna o carvão um produto com características variáveis. Logo, deve-se considerar suas propriedades para a escolha de sua utilização mais adequada. No Brasil, o carvão vegetal destina-se principalmente ao setor siderúrgico, assim na tabela 2.2 são apresentadas as propriedades físicas, químicas e mecânicas do carvão desejáveis para utilização no setor siderúrgico.

Tabela 2.2 – Propriedades do carvão vegetal e coque para utilização em siderúrgia no Brasil

Carvão vegetal	Coque	Carvão vegetal preferencial
70-80	~88	75-80
25-35	1	Máx.25
1-6	1-2	Máx. 4
0,5-4	10-12	Máx. 1
0,03-0,1	0,45-0.7	Máx. 0,03
9-100	25-75	40-50
180-350	550	Min. 250
	vegetal 70-80 25-35 1-6 0,5-4 0,03-0,1 9-100	vegetal       70-80     ~88       25-35     1       1-6     1-2       0,5-4     10-12       0,03-0,1     0,45-0.7       9-100     25-75

Fonte: (SANTOS, 2008)

Considerando a produção de carvão mediante a pirólise lenta são identificadas três aplicações complementares;

• Produção de Energia: O carvão de pirólise pode ser utilizado como combustível diretamente ou em briquetes. A combustão direta de biomassa não é recomendada devido ao seu alto teor de umidade. Por outro lado, as densidades de muitos tipos de biomassas são mais baixas do que a densidade do carvão, fato que conduz a importantes limitações econômicas no transporte. Para superar esses problemas, briquetagem de baixa densidade em algumas espécies

de biomassa tem sido considerada. Além disso, também é possível misturar a biomassa com carvão em várias proporções diferentes e, em seguida, produzir briquetes de biomassa e carvão. O teor de matéria volátil total dos briquetes (biobriquete) é proporcional a seu conteúdo de biomassa (YAMAN, 2004).

- *Bio-carvão:* O termo bio-carvão ou biochar (do grego bios = vida e do inglês char=carvão) foi proposto a partir dos estudos da matéria orgânica das Terras Pretas de Índios (TPI's), em concordância com questionamentos que envolvem o manejo sustentável de solos, mudanças climáticas globais e estoque de carbono (LEHMANN; JOSEPH, 2009). O carvão produto da pirólise pode ser utilizado no solo, com o intuito de atuar como remediador do solo visando benefícios agronômicos e estoque de carbono. Geralmente apresenta propriedades que permitem melhorar a infiltração de água no solo, incrementar a disponibilidade de nutrientes, aumentar a atividades microbianas, aumentar a capacidade de troca iônica, retenção de nutrientes e armazenamento de carbono (MOHAN, *et al.*, 2014). O carvão de pirólise também pode ser implementado como precursor de carvão ativado para aplicações de absorção.
- Co-produção de líquidos: Os produtos líquidos obtidos da pirólise lenta apresentam maior energia por unidade de volume que outros combustíveis e podem ser usados para a produção de energia, bicombustíveis e produtos químicos (BALAT et al., 2009).Os produtos líquidos compreendem uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma quantidade considerável de água, originada da umidade da biomassa e das reações de degradação térmica. Compostos como fenóis e ésteres estão mais presentes nos produtos da pirólise lenta do que na pirólise rápida (DEMIRBAS, 2007). Geralmente o líquido pirolítico divide-se em duas fases: Uma fase aquosa contendo uma variedade de compostos químicos (como o acido acético, metanol e acetona) de baixo peso molecular e uma fase não aquosa, contendo compostos orgânicos, insolúveis como ácidos, aldeídos, cetonas, fenóis anidros tais como, guaicol e siringol (principalmente aromáticos) de elevado peso molecular (BRIDGWATER A., 2012, HOSSAIN e DAVIES, 2013). Os principais problemas relacionados à utilização da fração líquida dizem respeito à alta acidez e à combinação de componentes reativos de grupos carbonílicos com fenóis e água. Isso torna a fração líquida corrosiva, de ignição difícil e poluente em sua queima, favorecendo reações de formação de resinas (KARIMI et al., 2010b).

# 2.3 Influência das características da biomassa no rendimento e qualidade dos produtos da pirólise

Tanto o bambu como outras biomassas de origem vegetal sofrem variações na sua composição química, física e morfológica decorrente do tipo de clima, solo, nutrientes disponíveis, espécie e até o arranjo celular. A avaliação do potencial de uma biomassa como matéria prima para aplicações em processos de pirólise requer o estudo de suas propriedades, pois as características e os rendimentos dos produtos obtidos nos processo de pirólise são influenciados pelas propriedades físicas e termoquímicas da matéria-prima utilizada.

## 2.3.1 Composição química

A biomassa é uma mistura de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. Sua composição química consiste principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio e a proporção destes componentes vária em cada biomassa. As fórmulas empíricas desses componentes são: hemicelulose  $(C_5H_8O_4)_m$ , celulose  $(C_6H_{10}O_5)_x$  e lignina  $[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}]_n$  (BALAT *et al.*, 2009).

A celulose é o principal constituinte dos materiais lignucelulósicos. Quimicamente, é uma molécula formada por anéis de  $\beta$ -D glicopiranose unidas linearmente por ligações glicosídicas tipo  $\beta$  (1-4).

A hemicelulose é, normalmente, o segundo maior constituinte químico da biomassa, derivado principalmente de cadeias de pentoses, sendo uma mistura de vários polissacarídeos tais como as pentoses, hexoses, ácidoshexurônicos e desoxi-hexoses.

A lignina é um polímero aromático cuja unidade estrutural repetitiva é uma unidade de fenilpropano. As unidades químicas básicas da lignina são o siringol, guaiacol e as unidades phidroxifenilicol ligados numa matriz complexa. A lignina tem a finalidade de manter as fibras juntas, e fornece rigidez e resistência às plantas.

Os extrativos consistem em substâncias orgânicas e inorgânicas de baixo peso molecular e solúveis em solventes neutros. Extrativos orgânicos incluem terpenos, gorduras, ceras, proteínas, compostos fenólicos e hidrocarbonetos. Extrativos inorgânicos incluem sais de potássio e sódio (BALAT *et al.*, 2009).

Pesquisadores como Bridgwater (1999); Balat *et al.* (2009); Apaydin-Varol, Putun e Putun (2007) encontraram que os componentes básicos da biomassa podem determinar algumas características dos processos de pirólise e dos produtos gerados, pois apresentam decomposição térmica em diferentes faixas de temperatura, sob diferentes mecanismos e quimicamente apresentam diferenças na sua composição.

Burhenne *etal.* (2013) estudaram a pirólise de três biomassas com diferentes composições num reator de leito fixo e encontraram que quanto maior for o conteúdo de lignina na biomassa mais lentamente ocorre sua decomposição térmica, favorecendo a produção de produtos sólidos. As biomassas com alto conteúdo de celulose apresentaram uma decomposição mais rápida e geraram maior fração de líquido.

Yang *et al.* (2007) estudaram as características de degradação dos três principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) em atmosfera inerte e obtiveram o resultado apresentado na Fig.2.3.

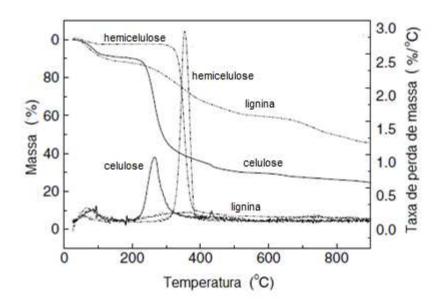


Figura 2.3– Degradação dos principais componentes estruturais da biomassa (adaptado de Yang *et al.*, 2007)

A análise da Fig. 2.3 mostra que foram detectadas notáveis diferenças entre a decomposição dos componentes analisados. Os autores verificaram que grande parte da perda de massa da hemicelulose ocorre entre 220 e 315 °C e observaram também que ainda havia

aproximadamente 25 % de resíduos sólidos da hemicelulose a 900 °C. A celulose apresentou faixa de temperatura de decomposição entre 315 e 400 °C com a maior perda de massa na temperatura de 355 °C. Os autores observaram a pirólise da celulose foi completada quando foi atingida a temperatura de 400 °C. A lignina foi o material que se mostrou maior resistente à decomposição térmica, pois sua decomposição aconteceu de forma lenta durante toda a faixa de temperatura estudada (desde a temperatura ambiente até 900 °C). Ao final do processo ainda restava aproximadamente 47 % de lignina não degradada.

A Fig.2.4 mostra as variações de consumo energético dos diferentes componentes da biomassa no processo de degradação térmica. No início da pirólise (< 200 °C) Yang *et al.* (2007) observaram um comportamento endotérmico similar para os três compostos atribuído à perda da umidade dos materiais. Com o aumento da temperatura a níveis acima de 200 °C foi observado um pico endotérmico bem proeminente para a celulose e picos exotérmicos para a hemicelulose e lignina. De acordo com Yang *et al.* (2007) o resíduo deixado pela degradação térmica da hemicelulose e da lignina levam ao processo de produção de carvão, enquanto a decomposição completa da celulose pode ser atribuída à reações de devolatilização rápida da celulose. Também foi observado que em temperaturas acima de 500 °C as pirólises da hemicelulose e da lignina envolveram reações endotérmicas enquanto a pirólise da celulose envolveu reações exotérmicas atribuídas a reações de alguns grupos funcionais do resíduo da celulose.

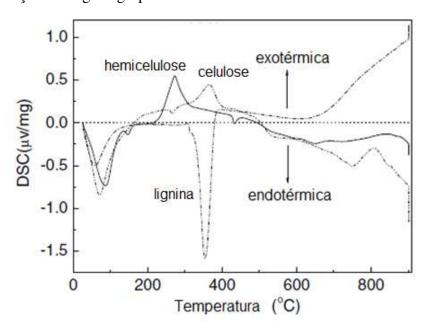


Figura 2.4– Reações exotérmicas e endotérmicas dos componentes estruturais da biomassa (Adaptado de Yang *et al.*, 2007)

# 2.3.2 Propriedades Morfológicas

A densidade, esfericidade e tamanhodas partículasda biomassa são características que afetamdiretamenteos fenômenos detransferência de calor ede massa nos processos de termoconversão, os quais afetam as taxas de oxidação, de volatilização e de decomposição térmica da biomassa (CARDOSO *et al.*, 2013).

O tamanho da partícula influencia o rendimento dos produtos de pirólise, conforme relatado em Akhtar e Saidina Amin(2012). Em geral tamanhos de partículas menores são recomendados em sistemas de pirólise rápida, pois apresentam aquecimento mais uniforme devido à maior área de contato com o meio em que estão inseridas. Partículas grandes apresentam pequena taxa de transferência de calor com a superficíe interna do reator e requerem maiores energias de ativação para as reações envolvidas, levando à uma degradação não uniforme da biomassa e redução do rendimento de líquido pirolítico.

Onay *et al*, (2004) relataram que na pirólise de colza num reator de leito fixo as partículas de tamanho médio (0,6 < dp < 0,85 mm) apresentaram maior rendimento do líquido em comparação com partículas de tamanhos menores (< 0,4mm) e maiores (> 1,8mm).

Aguilar *et al.* (2008) estudaram a influência da temperatura de pirólise e do tamanho de partículas de resíduos de laranja sobre o rendimento e propriedades dos produtos da pirólise em leito fixo. Os resultados indicaram que a temperatura do processo apresenta maior influência do que o tamanho das partículas sobre os rendimentos dos produtos. Verificaram que a produção de carvão diminuiu com o aumento da temperatura e que o aumento de tamanho das partículas favoreceu a produção de carvão. O rendimento de líquido pirolítico não apresentou variação significativa na faixa estudada pelos pesquisadores. Analisando as propriedades do carvão pirolítico os autores verificaram que seu poder calorífico aumentou tanto com o aumento da temperatura como com o aumento do tamanho das partículas.

Uma série de métodos e equipamentos é usada para caracterizar distribuições de tamanho de partículas. Entre as metodologias utilizadas estão difração de laser, dispersão de luz, espectroscopia acústica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), sedimentação das partículas e peneiramento. Partículas irregulares de interesse prático, na maioria das vezes não podem ser definidas de modo único. Seus tamanhos são geralmente definidos com base em certas

propriedades de referência como o diâmetro volumétrico, diâmetro superficial, diâmetro de Stokes e diâmetro de Sauter (YANG, 2003).

O método de peneiramento usando peneiras padronizadas é um dos mais utilizados para a análise do tamanhode partículade biomassasmoidas, ondeo tamanho das particulas (dp) retidas em determinada peneira é considerado como a média entre as aberturas da própria peneira e da peneira com abertura imediatamente acima dela. Esse método não diferencia a forma das partículas e não fornece informação sobre a faixa de tamanho de partículas retida em cada peneira. A medida direta da dimensão das partículas também é possível a partir de imagens fotográficas ou eletrônicas ampliadas de microscópios como o microscópio eletrônico de varredura (MEV) que geralmente é utilizado para revelar a morfologia da superfície das partículas (YANG. W-C, 2003).

A densidade do leito empacotado naturalmente é fator importantenos custos de transporte, armazenamento e manuseio da matéria prima, enquanto a densidade das partículas é parâmetro utilizado no projeto de reatores de termoconversão (BROWN, 2003).

Na Tab.2.3 sao apresentadas as massas específicas (ou densidades) relacionadas à caracterização das partículas.

Tabela 2.3–Definições de massas específicas de partículas sólidas

Massa Especifica	Características
Real (preal)	Valor da massa específica sem considerar o volume dos
	poros das partículas.
Aparente $(\rho_p)$	Valor da massa específica incluindo o volume dos
	poros.
Do leito empacotado	Valor da massa específica considerando que as
naturalmente ou	partículas são alimentadas de forma natural dentro de
Densidade $bulk(\rho_L)$	um recipiente, sem compactação adicional do material.

# 2.4 Parâmetros operacionais que influenciam o processo de pirólise

Os rendimentos e as características dos produtos de pirólise são influenciados pelas condições operacionais empregadas no processo como temperatura de reação, tempo de residência dos gases, taxa de aquecimento e tipo de atmosfera. A seguir são apresentadas as características principais destes parâmetros.

Temperatura de reação: A energia necessária para a decomposição da biomassa é um fator determinante no rendimento dos produtos gerados e nas características dos mesmos (AKHTAR; AMIN, 2012). Aumentos na temperatura permitem aumento na degradação da biomassa favorecendo a produção das frações líquidas e gasosas e desfavorecendo o rendimento da fração sólida como foi observada por Uçar e Karagoz (2009); Zhao et al. (2013); Li et al, (2008); Aguilar et al. (2008) e Xiao et al. (2007). A fragmentação da biomassa resulta na produção de vários tipos de compostos, com características próprias, gerados em reações primárias e secundárias. Os produtos gerados também estão relacionados com as faixas de temperatura de degradação de cada componente da biomassa como foi discutido anteriormente. Além disso, propriedades do carvão como teor de carbono fixo, teor de voláteis e pH são influenciados pela temperatura a qual pode ser ajustada para otimizar a produção de carvão, sendo a temperatura uma das variáveis responsáveis pela qualidade final dos produtos sólidos. No processo de pirólise existem limites para o aumento da temperatura de reação quando se pretende maximizar a produção de líquidos ou sólidos. Estudos têm mostrado que o rendimento de bioóleo permanece praticamente constante entre as temperaturas de 500 e 550 °C. Em temperaturas acima deste valor ocorre redução do rendimento do líquido e o aumento do rendimento do gás. O máximo rendimento de carvão é obtido na faixa de temperaturas de 400 e 450 °C aproximadamente (APAYDIN-VAROL; PUTUN; PUTUN, 2007; CHAIWONG et al., 2013; GERCEL, 2011). A temperatura influencia a composição do líquido de pirólise, como pode ser observado na Tab.2.4. Essa tabela mostra que a baixas temperaturas a maioria dos compostos na fração líquida são derivados dos grupos funcionais da biomassa observando a presença de álcoois, fenóis condensáveis e não condensáveis e ácidos carboxílicos. Com o aumento da temperatura é observada a formação de compostos mais estáveis como propanol e metanol. Com o aumento datemperatura a concentração de água no líquido pirolítico também aumenta. Em geral, a temperatura aumenta os teores de carbono no líquido pitolítico e reduz a concentração de compostos oxigenados causado pelas reaçoes de descarboxilação e desidratação (AKHTAR; AMIN, 2012).

Tabela 2.4– Principais compostos encontrados em óleos de pirólise para diferentes temperaturas (AKHTAR; AMIN, 2012)..

Temperatura	Biomassa	Composição qualitativa do líquido
(° <b>C</b> )		
300	Madeira	Guaiacol, acetona, levoglucosan ,metilfuranona
		(aldeído), hidroxiacetona, furano, furaldeído.
552	Madeira	Acetil-aldeído, metanol, acetona, guaiacol, 4
	depinusamarelo	metilguaiacol, acido acético, butanodial, fulfural,
	Talo de tabaco	dimetóxifenóis, furanos, propanol, fulfural,
		hidroxietilacetofenona,etilmetoxifenol.

Fempo de residência: Geralmente, curtos tempos de residência favorecem a produção de produtos líquidos, pois em condições operacionais de pirólise, os vapores liberados no processo são susceptíveis à reações secundárias e de repolimerização, o que pode levar à formação de gases não condensáveis. Assim, tempos de residência de vapores gerados no processo de até 2s são recomendados na produção de altos rendimentos de bio-óleos. (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; AKHTAR; AMIN; 2012).

Ronsse *et al.*(2013) estudaram o efeito do tempo de residência dos gases no reator e da temperatura da pirólise lenta de diferentes biomassas. Encontraram que com o aumento do tempo de residência e da temperatura, propriedades como o rendimento de carvão e teor de material volátil no carvão disminuem. Por outro lado, o teor de carbono fixo, cinzas e pH no carvão das diferentes biomassas estudadas aumentam. Foi observado que os rendimentos e as caracteristicas dos produtos foram mais afetados pelo aumento da temperatura do que pelo aumento no tempo de residência, no entanto, foi observado um efeito significativo do tempo de residênci anos rendimentos para as temperaturas de pirólise inferiores a 300 °C.

Segundo *Bahnget al.* (2009) na pirólise lenta maiores tempos de residência no reator permitem que vapores tenham maior possibilidade de continuar reagindo com outros produtos para formar carvão.

Schenkel (2008) no estudo da pirólise lenta de madeira em tempos de residência de 15 e 45 minutos observouque existe uma interação entre tempo de residência e temperatura. O tempo de residência apresenta um efeito importante em temperaturas inferiores a 400 °C, afetando o rendimento de carvão e o teor de carbono fixo no carvão.

A comparação entre os processos de pirólise em reator de leito fixo, com alimentação em batelada, e em reator de leito móvel, com alimentação contínua, foi realizada por Aylon *et al.* (2008) utilizando partículas de pneu com diâmetro de 2 mm e temperatura de processo igual a 600 °C. Os autores verificaram que a tecnologia empregada não afetou o rendimento do carvão gerado, entretanto, o reatorde leito fixo exige maior tempode residência para que a conversão completa do material seja atingida.

Bridgwater *et al.* (1999) concluíram que a otimização do tempo de residência deve ser ajustadaconsiderando uma ampla gama de variáveisna procura de melhorar os rendimentos e a qualidade dos produtos gerados.

- Faxa de aquecimento: Este fator influi nos rendimentos dos produtos obtidos após o processo de pirólise. Geralmente rápidas taxas de aquecimento são características de pirólise rápida, pois causa uma rápida fragmentação da biomassa aumentando o rendimento de voláteis principalmente devido a fatores como decomposição extra do líquido, redução das limitações de transferência de calor e de massa no processo de degradação, diminuição do tempo disponível para que reações secundárias como craqueamento e repolimerização do liquido ocorram (AKHTAR; SAIDINA AMIN; 2012). Assim, taxas de aquecimento rápidas em temperaturas ao redor de 500 °C maximizam o rendimento da fração líquida ereduzem o rendimento de carvão. Por outro lado, taxas de aquecimento baixas aumentam o rendimento de carvão. É também notável que a quantidade de água na fração líquida decresce com o aumento da taxa de aquecimento, o que melhora a qualidade do líquido gerado. Isso ocorre devido a redução de condensações sequndárias e reações de desidratação, além disso o conteúdo de oxigênio na fração líquida tambem decresce (APAYDIN-VAROL; PUTUN; PUTUN, 2007; ISAHAK et al., 2012).
- Fipo de atmosfera: A iteração de gases de pirólise com o ambiente circundante do sólido provoca reações exotérmicas que conduzem a formação de carvão. Condições de pirólise que sustentam rápida transferência de massa geralmente minimizam estas reações. A utilização de um gás inerte no processo de pirólise como N<sub>2</sub> reduz o tempo de residência dos gases, pois o gás pressiona os gases do processo fora da zona de reação o que diminui a possibilidade de reações

secundárias e inibe a possibilidade de repolimerização de vapores, maximizando o rendimento e garantindo a ausência de oxigênio no reator (AKHTAR; AMIN, 2012; HOSSAIN; DAVIES, 2013).

Pressão: Este parâmetro apresenta uma influência menor na produção de carvão, uma vez que a maioria dos sistemas na produção de carvão trabalha na pressão atmosférica. A pressão tem relação direta com o rendimento de carvão e inversa com o rendimento de alcatrão. Assim, o aumento na pressão do processo faz com que o rendimento de carvão aumente e o rendimento de líquido disminua. O mecanismo de ação da pressão está relacionado com o tempo de contato entre os reagentes, ou seja, os voláteis e o produto solido na temperatura do reator (CARNEIRO, 2013).

# 2.5 Avaliação das qualidades dos produtos sólido e líquido da pirólise

A qualidade dos produtos da pirólise é influenciada principalmente pelas condições operacionais do processo, tecnologias empregadas e características da biomassa. Esse fato gera produtos da pirólise com características variáveis. Diferentes técnicas e análises de caracterização tanto da biomassa como dos produtos da pirólise fornecem informação fundamental para avaliação da qualidade e aplicações potenciais relacionados ao uso de cada material (RONSSE *et al.*, 2013).

A avaliação de um combustível tem relação com o conhecimento de suas características químicas e térmicas. Essas características são composição elementar, composição imediata, poder calorífico e densidade energética.

Propriedades como tamanho de partícula, pH, área superficial e volume tem influência nas aplicações agrícolas do carvão produzido na pirólise. As propriedades para absorção de sustâncias com conteúdo de H e de baixo peso molecular como água, benzeno e metano podem ser determinadas por diversas propriedades morfológicas, como discutido em Lee *et al.* (2013) e Li *et al.* (2008).

# 2.5.1 Composição imediata

Refere-se aos teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas do combustível e permite a determinação da qualidade do combustível.

A umidade é a quantidade de água livre no combustível e influencia a taxa de combustão e a eficiência global do sistema de combustão. De acordo com Demirbas (2004) as propriedades térmicas da biomassa como poder específico, condutividade térmica e emissividade variam de acordo com o conteúdo de umidade. Biomassas como madeiras verdes apresentam uma umidade típica de 50 % de água, após de processo de secagem apresentam umidades de 15 a 20 %. As umidades típicas em carvões betuminosos e antracito são de 5 e 2 %, respectivamente (BORMAN; RAGLAND, 1998). A massa perdida entre 104 e 110 °C representa o teor da umidade (ASTM E871-82; ASTM D3173-11,2011).

O conteúdo de umidade dos combustíveis líquidos pode ser medido através do método Karl-Fischer, dependendo do conteúdo da umidade da matéria-prima. A água reduz o poder calorífico superior do líquido, mas é benéfica para reduzir a viscosidade e aumentar fluidez do óleo. Além disso, reduz a temperatura da chama ajudando a reduzir os teores de emissões de NOx. Para aplicação em motores, o alto teor de água não ajuda a ignição, pois afeta a temperatura local e os teores de vaporização. Também o alto teor de água causa problemas de erosão nos injetores e nos sistemas de fornecimento do combustível (HOSSAIN; DAVIES, 2013).

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. A massa perdida a 950 °C na análise elementar constitui o teor de matéria volátil dos combustíveis (ASTM D3175-11, 2011; ASTM E872-82, 2006).

As cinzas representam o resíduo sólido inorgânico resultante da queima completa do combustível. Apresentam grande importância em sistemas de combustão podendo causar problemas como formação de incrustações e corrosão. O que restou após a queima do material a 750 °C representa o teor de cinzas (ASTM E 1755-01, 2007). As características das cinzas existentes no carvão também são importantes, pois permitem determinar o potencial de utilização desse material e podem ser determinadas por técnicas como espectroscopia por dispersão de energia (EDS - Energy Dispersive Spectroscopy), conforme apresentado em Urciulo *et al.*, 2011).

Para aplicações energéticas, a umidade e cinzas representam frações que não contribuem para o teor de energia do material. O carvão com características desejáveis nos processo de combustão é aquele que apresenta elevado teor de carbono fixo, com algum conteúdo de materiais voláteis para facilitar o processo de ignição e que possua baixos teores de umidade e de cinzas.

Na Tab. 2.5 é apresentada a composição imediata de algumas biomassas selecionadas.

Tabela 2.5– Análise imediata de algumas biomassas (% base seca) (DEMIRBAS, 2003)

Biomassa	Cinzas	Voláteis	Carbono fixo
Palha de trigo	13,7	66,3	21,4
Madeira (espruce)	1,7	80,2	18,1
Palha de oliva	4,1	77,5	18,4
Serragem	2,8	82,2	15
Bagaço de cana	2,8	-	15

#### 2.5.2 Composição elementar

A composição elementar de um combustível é uma propriedade que define o conteúdo dos componentes químicos presentes. As análises mais usuais referem-se ao teor de oxigênio (O), carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N). Os resultados desta análise são geralmente apresentados em termos de percentagem de massa de uma amostra seca (base seca).

Em geral as biomassas têm mais teor de oxigênio e hidrogênio e menos carbono que os combustíveis fósseis (PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2007).

O diagrama de Van Krevelen (Fig.2.5) relaciona a razão entre a concentração molar de hidrogênio e carbono (H/C) e a razão da concentração molar de oxigênio e carbono (O/C). Na figura é mostrada a comparação entre valores obtidos para biomassas *in natura*, linhito, carvão mineral e antracito. Observa-se que carvões minerais apresentam razões H/C e O/C menores do que biomassas *in natura* e linhito. Os baixos índices H/C e O/C sugerem redução da perda de energia, formação de fumaça e vapor de água durante o processo de combustão. A biomassa que

apresenta razões O/C e H/C mais elevadas, possuem maiores teores de hemicelulose e celulose. A partir da Fig. 2.5 verifica-se que o decréscimo da razão O/C e o aumento da razão H/C provocam o aumento do poder calorífico de um combustível e melhoraram sua qualidade (LIU; BALASUBRAMANIAN, 2013;LOO; KOPPEJAN, 2008).

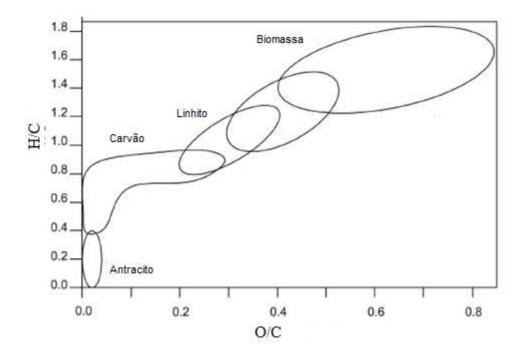


Figura 2.5 – Diagrama de van Krevelen para alguns combustíveis sólidos (adaptado de LOO; KOPPEJAN, 2008)

A composição de carvões obtidos em diferentes condições operacionais é afetada pelas características do processo de degradação térmica. A Fig 2.6 apresenta, no diagrama van Krevelen, o comportamento de carvões obtidos em processos de torrefação, pirólise lenta, pirólise rápida e gaseificação e permite representar a extensão da reação termoquímica em cada processo (BREWER, 2012).

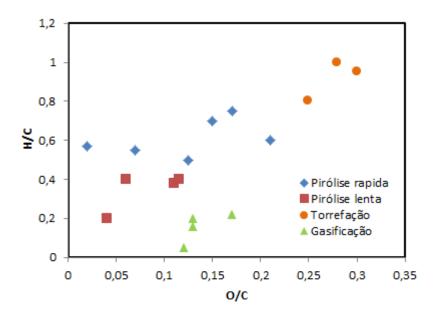


Figura 2.6– Diagrama de van Krevelen de carvões produto da torrefação, pirólise lenta, pirólise rápida e gaseificação (adaptado de BREWER, 2012).

O conteúdo de carbono nos produtos líquidos da pirólise é geralmente menor do que os conteúdos apresentados por combustíveis fósseis como o diesel. Na Tab.2.6 é apresentada uma comparação entre os teores de C, H e O obtidas em líquidos de pirólise lenta e rápida de biomassas (HOSSAIN; DAVIES, 2013).

Tabela 2.6 – Concentrações de C, H e O nos produtos líquidos de pirólise lenta e rápida de biomassas (HOSSAIN; DAVIES, 2013).

Técnica	C (% massa)	H (% massa)	O (% massa)
Pirólise lenta	70 - 80	10 - 12	10
Pirólise rápida	40 - 60	6 - 8	35 - 50

A presença de oxigênio tende a produzir um produto líquido instável. Além disso, produtos líquidos com altos conteúdos de oxigênio apresentam menor conteúdo de energia e maior dificuldade para serem misturados com combustíveis fósseis.

# 2.5.3 Potencial hidrogeniônico, pH

É uma característica dos carvões de pirólise e uma propriedade que varia com o progresso da decomposição térmica da biomassa.

Grupos funcionais orgânicos como - COOH e - OH diminuem com o aumento da temperatura. Em contraste contribuem com a formação de carbonatos (CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub>) e bases orgânicas (Na e K). Como resultado, com o aumento da temperatura aumenta significativamente o pH dos carvões produzidos na pirólise. Esta característica do carvão tem influência em aplicações como a neutralização de solos ácidos, que permite melhorar a qualidade do solo aumentando a produtividade dos mesmos, pois afeta a disponibilidade e absorção de nutrientes (LEE *et al.*, 2013).

A presença de ácidos orgânicos nos produtos líquidos, geralmente dominada por ácido acético e ácido fórmico, são responsáveis por seu pH ácido, variando entre 2,6 e 3,2. Como consequência, líquidos pirolíticos não devem ser armazenados, transportados ou atomizados em componentes feitos de aço convencional.

#### 2.5.4 Poder calorífico, PCS e PCI

O poder calorífico de um combustível fornece informação sobre seu conteúdo energético (quantidade de calor liberado no processo de combustão completa). O poder calorífico depende da composição do material, sendo que os compostos que mais contribuem para aumentar o valor da quantidade de calor liberado na queima são o carbono e o hidrogênio (DEMIRBAS, 2001).

Existem vários valores disponíveis na literatura para o poder calorífico de um combustível, dependendo da medida levar em consideração a entalpia de combustão ou a energia interna de combustão, e se, para um combustível contendo hidrogênio, é contabilizado a água gerada na fase vapor ou na fase líquida. O poder calorífico inferior (PCI) determina a energia liberada na combustão completa do material à pressão constante, estando a água gerada na combustão na fase de vapor. O poder calorífico superior (PCS) mede o variação de entalpia de combustão estando a água gerada em sua forma condensada.

Algumas correlações têm sido desenvolvidaspara estimaro poder calorifico de combustiveis, as quais estãobaseadas na composição elementar do material em unidades de massa. A fórmula empírica de Mendelev, citada por VLASSOV (2001), é uma delas:

$$PCI = 339,13 C + 1029,95H - 108,85(O - S) - 25,12W$$
 [kJ/kg] (2.1)

# 2.5.5 Densidade energética

É um fator importante no transporte e armazenamento de combustíveis. Representa o conteúdo de energia de um combustível por unidade de volume, e é calculada multiplicando o PCS do combustível por sua densidade *bulk* ou densidade do leito empacotado naturalmente ( $\rho_L$ ). A Tab.2.7 compara a densidade energética de alguns combustíveis.

Tabela 2.7 – Densidade energética de diversos combustíveis (JENKINS et al., 1998).

Combustível	Densidade bulk	Densidade energética
	$(kg/m^3)$	$(GJ/m^3)$
Etanol	790	23,5
Biodiesel	900	35,6
Gasolina	740	35,7
Resíduos agrícolas	50 - 200	0,8 - 3,6
Madeiras duras	280 - 480	5,3 - 9,1
Madeiras macias	200 - 340	4,0 - 6,8
Bagaço de cana	160	2,8
Carvão mineral	600 - 900	11 - 33

#### 2.5.6 Análises termogravimétricas

A caracterização decombustíveis como biomassas tem sido amplamente estudada por técnicas termo-analíticas. As vantagens destas análises incluem a rápida avaliação do comportamento do combustível, a determinação das temperaturas inicial e final da combustão,

bem como outras características, tais como a temperatura de máxima reatividade, a quantidade de cinzas presente na amostra e o tempo total de combustão (MAGDZIARZ; WILK, 2013).

As análises termogravimétricas podem ser definidas como um conjuntode técnicas para mediras variações de propriedadesdeumasubstância, quando submetida aumprograma de aquecimento com temperatura controlada. Técnicas termo-analíticas incluem: análise termogravimétrica (TGA), termogravimétrica derivativa (DTG), calorimetria diferencial (DSC) e análise térmica diferencial (DTA). Tais técnicas são utilizadas como uma ferramenta paracaracterizartermicamentecombustíveis ecinzas e identificar parâmetros cinéticos da reação e tem aplicações no estudo da decomposição térmicade materiais orgânicos e inorgânicos em ambientes oxidantes einertes (BAHNG et al., 2009;GREENHALF et al., 2012). Uma compilação destas técnicas é apresentada na Tabela 2.8.

Tabela 2.8– Principais técnicas de análise térmica

Técnica	Parâmetro	Medida
Termogravimétrica	Variaçãoda massa	Umidade,
(TGA)	v ariaçaoua massa	Materiais voláteis,
Termogravimétrica		cinzas
derivativa (DTG)		
Análise térmica		Temperatura inicial dos
diferencial (DTA)	Variação de temperatura	processos endotérmicos e
		exotérmicos.
Calorimetria diferencial		Entalpia, calor específico,
(DSC)	Variaçãoda entalpia	transição vítrea e ponto de
		fusão

A análise termogravimétrica (TGA) é o método de análise térmica mais utilizado e consiste numa técnica onde as variações na massa da amostra são analisadas enquanto a amostra é submetida à alterações da temperatura. Por consequência, é obtida uma curva que mede as variações contínuas da massa da amostracom a temperatura quando submetida a uma taxa de aquecimento fixa (curva TG) ou quando mantida à uma temperatura fixa. A curva DTG exibe as taxas de variações da massa (*dm/dt*) em função da temperatura. Tais curvas tem aplicações no

estudo da decomposição térmicade materiais orgânicos e inorgânicos em ambientes oxidantes einertes. Também é utilizada como uma ferramenta paracaracterizartermicamentecombustíveis ecinzas (GREENHALF *et al.*, 2012).

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que permite determinar a temperatura de transição e mudanças da entalpia causados por alterações físicas ou por reações químicas. Seu principal uso é medir qualitativamente reações exotérmicas e endotérmicas. Esta análise determina a diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre uma substância de referência (termicamente estável) e a amostra. Na análise, a amostra e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A diferença de temperatura medida é convertida em diferença de entalpia ( $\Delta H$ ) mediante fatores de conversão. O registro é a curva DTA, e as diferenças de temperatura devem ser colocadas em ordenadas, com as reações endótérmicas voltadas para abaixo e o tempo ou tempetura em abscissas, com valores crescentes da esquerda para a direita (YANG; ROY, 1999).

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, Differential Scanning Calorimetry) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à amostra e à um material de referência, quantitativa e qualitativamente em função do tempo e da temperatura. Esta técnica detecta processos endotérmicos e exotérmicos e permite observar fenômenos físicos e químicos devidos à variação de energia da amostra em função da razão de aquecimento aplicada (VERDONCK; SCHAAP; THOMAS, 1999; WENDLANDT, 1986)

A diferença entre as análises DSC e DTA consiste em que a análise DSC mede direitamente as mudanças de energia nas amostras, e a análise DTA determina a diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre uma substância de referência (termicamente estável), a qual é, em seguida, convertida em diferença de energia.

#### 2.5.7 Propriedades morfológicas do produto sólido

O processo de pirólise fornece um produto sólido com notáveis diferenças morfológicas em comparação com a biomassa *in natura* no que diz respeito à porosidade e área superficial específica. Estas propriedades têm impacto significativo sobre a magnitude da interação entre o carvão e ambiente do solo. Propriedades como tamanho de partícula, análise elementar, análise imediata, pH, área superficial da partícula e volume de poros tem influência nas aplicações de

agricultura. As propriedades para absorção de sustâncias que apresentam hidrogênio em sua composição e de baixo peso molecular como água, benzeno e metano podem ser determinadas por suas propriedades morfológicas

# Área superficial específica

A área superfícial específica é definida como a razão entre a área da superfície da partícula e sua massa, sendo fornecida, usualmente, em m²/g. A cinética dos processos de interação entre o adsorvente e o adsorvato depende diretamente da área superfícial específica e pode ser determinada pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET). Áreas de superfície BET para carvões obtidos a baixas temperaturas (T <500 °C) estão muitas vezes ao redor de 1 m²/g, o que é apenas ligeiramente maior que a da biomassa. Esse fato é atribuído à presença majoritária de macroporos no carvão. Elevadas áreas superfíciais BET de carvões ocorrem para longos tempos de permanência nas temperaturas mais elevadas do processo ou pela utilização de processos de ativação que promovem a formação de microporos na estrutura de carbono. Dependendo da matéria-prima e processo de pirólise, alguns carvões podem ter áreas de superfície de centenas de m²/g, tornando-os potencialmente adequados para aplicações como carvões ativados. No entanto, como a estrutura de microporos eventualmente colapsa em macroporos a área superfícial pode ser reduzida (BREWER, 2012).

#### > Distribuição e volume de poros

A distribuição e o volume de poros permitem avaliar a capacidade de adsorção do carvão, pois a máxima adsorção é proporcional ao tamanho da área superficial dentro dos poros que são acessíveis.

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), considerando as propriedades de adsorção do material, a distribuição de tipos de poros mostrada na Fig. 2.7 é proposta, baseada na forma e na acessibilidade do poro ao ambiente. Poros de comunicação com a superfície externa são mostrados na Fig. 2.7 (b) a (f). Alguns como os da Fig. 2.7 (b) e (f) são abertos só numa extremidade e os do tipo da Fig. 2.7 (e) são também chamados poros de transporte, pois permitem o fluxo de um fluido. Os poros isolados são chamados de poros fechados, como o mostrado na Fig. 2.7 (a), os quais são produto de evolução insuficiente da substância gasosa. Embora o poro fechado não esteja associado com a adsorção e a

permeabilidade de moléculas, ele influencia as propriedades mecânicas da partícula (ZDRAVKOV *et al.*, 2007).

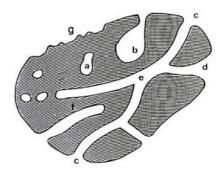


Figura 2.7 – Representação dos diferentes tipos de poros (ZDRAVKOV *et al.*, 2007) .

Outra classificação é baseada na forma dos poros, pois trata-se de uma característica relevante no processo de adsorção. Poros com formato cônico serão mais eficientes na adsorção de partículas grandes e pequenas. Poros de formato cilíndrico (carvões ativados, alumina ou magnésia) podem ser ineficientes, pois pode ocorrer obstrução na entrada por moléculas grandes. Encontra-se também poros em formato de prismas e cavidades (algumas zeólitas fibrosas), fendas (possíveis em argilas e carvões ativados), ou esferas (gel de sílica, zircónia). A combinação destas formas no poro também é usada na descrição de poros dependendo do arranjo dos elementos estruturais. O desenvolvimento do poro e sua aplicação baseiam-se na descrição do sistema poroso em termos de geometria, tamanho de poro, orientação, localização e tipo de conectividade (ZDRAVKOV *et al.*, 2007).

Quanto à dimensão a IUPAC classifica o tamanho dos poros de acordo com seus diâmetros médios em três tipos, conforme mostra a Tabela 2.9 Cada faixa de tamanho de poros contribui para uma propriedade diferente da amostra (JIMENES-CORDERO *et al.*, 2013).

Tabela 2.9 – Classificação dos poros

Poros	Diâmetros		Aplicações
	nm	A	-
Microporos	< 2	< 20	Contribuem para a maior parte da área de
Ultramicroporos	< 0,7	< 7	superfície, proporciona alta capacidade de
Supermicroporos	0,7 e 2	7 e 20	adsorção para moléculas de dimensões
			pequenas.
Mesoporos	2- 50	20 - 500	São importantes para a adsorção de
			moléculas maiores a moderadas.
Macroporos	> 50	> 500	São considerados de baixa importância
			para aplicações de adsorção, possuindo
			função de servir como via de transporte
			para moléculas que atingem outros poros,
			para aplicações de solo, em carvão afetam
			a hidrologia do solo

A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é função da pressão (gases), da concentração (líquido) e da temperatura. Quando num processo a capacidade de adsorção varia com a concentração de gás, mantendo-se a temperatura constante, é possível a obtenção das isotermas. Brunauer-Emmet-Teller (BET) propuseram uma classificação de isotermas típicas, sendo que cada tipo de isoterma está relacionada ao tipo de poro envolvido (Figura 2.8). Isotermas do tipo I estão relacionadas a adsorção em microporos; isotermas do tipo II estão relacionadas ao fenômeno de capilaridade que ocorre em mesoporos; isotermas tipo II e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos (GREGG; SING, 1982).

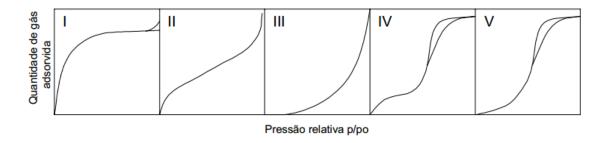


Figura 2.8 – Isotermas de adsorção (GREGG; SING, 1982).

A histerese observada na isotermas tipo IV e V, está relacionada com diferenças entre os processos de adsorção e dessorção, e está associada ao fenômeno de condensação capilar nos mesoporos. A ocorrência de histerese é função do formato do poro e do menisco do líquido (GREGG; SING, 1982; SOARES, 2001).

Carvões terão frequentemente distribuições e arranjos que dependem do tamanho dos poros característicos da estrutura da planta. Esta porosidade pode ser vista nas microfotografias eletrônicas de varredura (MEV). A distribuição de tamanho de poros em materiais sólidos pode ser medida de várias maneiras. Um método consiste na medida da absortividade de um gás sendo aplicado para carvões para a determinação de microporos. A análise por dióxido de carbono e de azoto é aplicada para a análise de mesoporos. Outro método consiste na porosimetria de mercúrio, o qual calcula o tamanho dos poros com base na pressão, a qual pode variar em função da matéria-prima e do processo (BREWER, 2012).

As propriedades morfológicas e a fração de cinzas presentes nos carvões fornecem uma base útil para a preparação de carvões ativados por diferentes métodos físicos ou químicos. Tem sido demonstrado que não só o precursor, mas também as condições de pirólise, tem um efeito importante sobre as características dos materiais resultantes, o que afeta de forma significativa a qualidade dos subsequentes carvões ativados (JIMENES-CORDERO *et al.*, 2013).

• Propriedades morfológicas mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As imagens obtidas através desta técnica permitem estudar as propriedades morfológicas como estrutura superficial externa e distribuição dos poros, permitindo de acordo como Apaydin *et al.* (2007) determinar a morfologia da biomassa antes e depois de submetê-la a um processo termoquímico. Também permite estudar a formação de poros e ondas na superfície do

material. A análise MEV permite estudar a decomposição das estruturas lignocelulosicas (tais como parede celular, fibras e poros) antes e após do processo de pirólise.

Adicionalmente, a análise EDS (Espectroscopia por dispersão de energia) permite identificar os principais elementos nas regiões destacadas do MEV. O EDS faz uso dos raios-x emitidos pela amostra sólida, quando ela é bombardeada por um jato de elétrons, para assim obter uma análise química localizada. Nesta técnica, podem ser identificados todos os elementos, que possuem um número atômico entre 4 e 92, comparando com resultados padrões para os elementos da tabela periódica (ZHOU *et al.*, 2007).

# 2.6 Aplicações de bambu em processos de termoconversão

O bambu constitui-se, cada vez mais, em importantematéria prima principalmente nos paises asiáticos e africanos, sendo fonte de biomassa para usos industriais, rurais e domésticos. Apesar do grande potencial do bambu, ele ainda é pouco utilizado industrialmente no Brasil, o que de acordo com Pereira e Beraldo (2007), é decorrente do desconhecimento da variedade de suas espécies, de suas propriedades associadas a diversos usos e aplicações. Na rota dos processo de termoconversão de biomassa e produção de carvão encontram-se algumas pesquisas descritas a seguir.

Brito, Tomazello e Salgado (1987) estudaram a carbonização de diferentes espécies de bambus (*B. Vulgaris vittata, B. Tuldoides, B. Dendrocalamous giganteus e Guadua angustifilia*) em comparação com madeira da espécie*Eucalyptus urophylla*. Estes pesquisadores encontraram que o bambu é um material mais denso que a madeira do eucalipto apresentando valores de densidade básicados colmos superiores a 41,70 %, em média. Nesse trabalho,os maiores valores de densidade básica dos colmos,determinado pelo método da balança hidrostática, foram encontrados para o *B. vulgaris* e para o B. *Dendrocalamus* (0,687 g/cm³ e 0,744 g/cm³, respectivamente). Os autores não encontraram diferenças grandes em relação ao PCS dos bambus, situados em torno de 18,6 MJ/kg.Os bambus estudados apresentaram maiores teores de extrativos totais e menores teores de lignina e holocelulose que a madeira de eucalipto. Também observaram que os bambus apresentaram maiores rendimentos em carvão, menores rendimentos de licor pirolenhoso e maiores rendimento de gases não condensáveis que a madeira

estudada. Além disso, foi observado que o carvão de bambu apresentou valores de densidadepróximos ao da madeira de eucalipto com destaques para o *B. vulgaris vittata*(1290kg/m³). O teor de cinzas das espécies de bambu estudados variou entre 3 e 12 % (base seca) enquanto que a madeira de eucalipto apresentou 0,5% de cinzas. A espécie que apresentou maior teor de cinzas foi a *G. angustifilia*.

Oyedum, Gebregzziabher e Hui (2013) contribuiram para o entendimento de processos de pirólise de bambu mediante o levantamento de parâmetros obtidos a partir de análises TGA-DTG/DT com diferentes taxas de aquecimento. Essa pesquisa observou que a degradação térmica do bambu (resíduos de construção civil) apresenta-se em estágios e varia de acordo com a taxa de aquecimento. Os estágios compreendem: secagem, liberação de extrativos e degradação da celulose, hemicelulose e lignina. Os autores verificaram que entre 230 e 400 °C ocorre a maior perda de massa devido principalmente à degradação da celulose e da hemicelulose. Reações endotérmicas e exotérmicas são observadas, sendo as reações endotérmicas atribuidas à secagem, liberação de extrativos e degradação da celulose e hemicelulose. As reações entérmicas foram mais pronunciadas nas taxas de aquecimento baixas (5 e 10 °C/min). As reações exótermicas são atribuidas principalmente à degradação dalignina, entretanto, reações exotérmicas também foram observadas na degradação da hemicelulose e celulose. As reações exotérmicas foram mais pronunciadas nas taxas de aquecimento de 20 e 30 °C/min, que correspondem aos valores mais altos estudados na pesquisa.

Outros estudos tem se focado na utilização do carvão de bambu como o trabalho de Fu et al. (2012) que estudaramo carvão de bambu (BC) como adsorvente para remoção de materiais orgânicos da águas residuais geradas na produção de TNT (2,4,6-trinitrotolueno), produtotóxico, cancerígeno, mutagênico e não é facilmente biodegradado. Os estudos foram realizados através da variação do pH, razões de diluição da solução água-TNT, tempo de contato e temperatura. As análisesindicaram que a adsorção de materiais orgânicos da solução aquosa com TNT por carvão de bambu é um processo endotérmico espontâneo e a interação entre a solução e a fração sólida aumentou em todas as temperaturas testadas de forma aleatória. Os resultados indicaram que a velocidade detransporte de materiais orgânicos a partir da fase líquida para a superfície do carvão é rápido, mostrando que o carvão de bambuapresentacaracterísticas de adsorção excelentes e pode ser utilizado na remoção de materiais orgânicos, tornando-o uma opção econômica e eficiente.

# 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta as descrições da biomassa estudada e da metodologia adotada para a caracterização das partículas alimentadas no reator de pirólise; discussão sobre testes preliminares realizados em reator de leito fixo; descrição do sistema experimental e da metodologia aplicada nos ensaios de pirólise em reator de leito mecanicamente agitado e na caracterização dos produtos sólido e líquidos obtidos.

O bambu *Dendrocalamus giganteus* Munro utilizado neste estudo foi coletado na Faculdade de Engenharia Agrícola, no campus da Universidade Estadual de Campinas, ver Figura 3.1. A idade aproximada do bambu utilizado é de5 anos. Essa idade foi escolhida porque de três a sete anos é considerado o período de vida útil de bambu, antes que comece a secar na touceira. Colmos mais novos ou imaturos possuem maior teor de umidade do que os maduros (PEREIRA; BERALDO, 2007).



Figura 3.1 – Plantação de bambu *Dendrocalamous giganteus* Munro na Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP

#### 3.1 Pré-tratamento do material

A colheita dos colmos foi feita com moto-serra em corte, rente ao solo (aproximadamente 20 cm acima do solo) e logo acima do nó, para evitar a entrada de água e o apodrecimento da parte restante do colmo (PEREIRA; BERALDO, 2007), conforme ilustrado na Fig.3.2.



Figura 3.2 – Corte do colmo de bambu na colheita

Após a colheita foi realizada a preparação da biomassa para conseguir as condições físicas adequadas para os testes de pirólise. Para esse processo foram seguidas as recomendações de Pereira e Beraldo (2007) sobre a secagem de bambus e a norma ASTM E1757-01(2007), que define diferentes procedimentos e cuidados na preparação de amostras de biomassa para análise composicional.

Inicialmente os colmos foram expostos a uma secagem ao ar durante um período aproximado de 30 dias, em temperatura ambiente de 23 °C aproximadamente. Essa présecagem teve o objetivo de facilitar o processo de moagem. Em seguida os colmos foram cortados com serra e posteriormente moídos em moinho de martelo até a obtenção de partículas com tamanho inferior a 2 mm. Esses procedimentos foram realizados no Laboratório de materiais da Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP.

Após a moagem, as amostras foram espalhadas para secagem em temperatura ambiente durante pelo menos 24 h. Na sequencia o material foi colocado na estufa a  $50 \pm 10$  °C, até

peso constante (variação máxima de 1 % em 24 horas). Em seguida o material seco foi peneirado escolhendo-se, para este estudo, a maior população dentre as faixas de tamanho disponíveis, após uma análise granulométrica preliminar.

A figura 3.3 apresenta fotografias da biomassa antes e após o processo de moagem. A Fig. 3.3(a) apresenta os colmos de bambu após do corte; a Fig.3.3 (b) apresenta o bambu cortado com serra para facilitar sua posterior moagem; e a Fig.3.3(c) apresenta as partículas de bambu após processo de moagem.

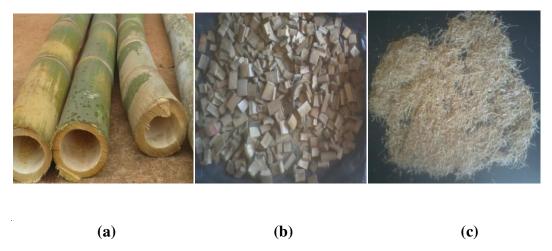


Figura 3.3–Fotografías da matéria prima estudada (a) colmos de bambu (b) colmos cortados com serra (c) partículas de bambu moído.

# 3.2 Caracterização de bambu Dendrocalamus giganteus Munro

A caracterização da biomassa estudada consistiu da determinação de: tamanho, massa específica (real, aparente e do leito), poder calorífico, composição química estrutural, composição química elementar e imediata. Foram realizadas as analises térmicas, incluindo análise termogravimétrica e diferencial termogravimétrica (TGA/DTG) e análise térmica diferencial (DTA), e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das partículas de bambu. A seguir são apresentados os métodos utilizados em cada análise.

# 3.2.1 Tamanho das partículas

A determinação da distribuição granulométrica das partículas foi realizada através da técnica de peneiramento, seguindo a norma ABNT NBR 6508, em triplicata. O diâmetro médio de Sauter ( $\bar{d}p$ ) das partículas foi calculado segundo a Eq. 3.1, onde ( $x_i$ ) é a fração de

massa retida em cada peneira i e  $(dp_i)$  é o diâmetro da partícula retida na peneira i (considerado igual à média entre a abertura da própria peneira e a abertura da peneira imediatamente superior).

$$\bar{d}p = \frac{1}{\sum_{dpi}^{xi}} \tag{3.1}$$

Os equipamentos utilizados para essa medida foram a balança analítica OHAUS GA200 (resolução de ±1 mg) e sistema vibratório Produtest. Foram realizadas 3 repetições dessa análise utilizando, em cada uma, peneiras Granutest entre Mesh 42 (0,355 mm de abertura) eMesh 12 (1,4 mm de abertura). O tempo de vibração adotado foi de .15 minutos.

# 3.2.2 Densidade real e aparente da partícula e densidade do leito empacotado naturalmente.

A massa específica ou densidade real da partícula ( $\rho_{real}$ ) foi determinada na Central Analítica do Instituto de Química (CA/IQ) da Unicamp, utilizando picnômetria a gás Hélio mediante picnômetro automático (Quantachrome Ultrapyc 1200e), a partir da determinação do volume dos poros ( $V_{poros}$ ) presentes em uma massa  $m_s$  de partículas que apresentam volume  $V_s$ . Foram realizadas 10 repetições e seu cálculo é obtido pela Eq. (3.2).

$$\rho_{real} = \frac{m_s}{(V_S - V_{poros})} \tag{3.2}$$

A massa específica ou densidade aparente das partículas  $(\rho_p)$  de bambu foi obtida pelo método de picnômetria líquida a partir do volume de água deslocado por uma massa  $(m_s)$  de partículas. O volume de líquido deslocado pelo sólido, representa o volume das partículas adicionadas  $V_s$  (incluindo seus poros) no interior do picnômetro. A densidade aparente foi calculado segundo Eq. (3.3).

$$\rho_p = \frac{m_s}{V_s} \tag{3.3}$$

Para as medidas foi utilizado picnômetro de vidro, com volume de 25 ml, uma balança analítica (OHAUS, resolução de 1mg) e termômetro analógico (Incotherm, resolução de 0,1 °C) para medição da temperatura da água contida no picnômetro. Foram realizadas 4

repetições dessa análise, calculando-se a média e o desvio padrão das medidas. As análises foram realizadas no Laboratório de Processos Térmicos e Engenharia Ambiental (PROTEA) da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

A densidade do leito ( $\rho_L$ ) foi determinada a partir da aferição de volume do leito empacotado naturalmente ( $V_L$ ) e da massa de partículas inseridas no leito ( $m_L$ ), conforme a Eq.(3.4). Foram realizadas 3 repetições dessa análise.

$$\rho_L = \frac{m_L}{V_L} \tag{3.4}$$

# 3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Pretende-se utilizar estas micrografias como um método de avaliação do processo de pirólise, utilizando-as como referência para estudar o efeito da temperatura na decomposição das estruturas lignocelulosicas, tais como parede celular, fibras e poros.

Esta análise foi realizada em microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO/MA15 (resolução de 2nm a 30 kV) do laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMEV) do Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais da FEM/UNICAMP.

#### 3.2.4 Poder calorífico superior e inferior

A determinação do poder calorífico superior (*PCS*) nesta pesquisa foi realizada utilizando-se a bomba calorimétrica modelo IKA C200pertencente ao *Institute of Chemical and Fuels from Alternative Resources* (ICFAR) da University of Western Ontario (UWO) no Canadá, local onde foram desenvolvidos os ensaios de pirólise. A análise foi realizada em triplicata e estava baseada na norma ASTM E711-87.

O poder calorífico inferior (*PCI*) foi determinado analiticamente a partir da Eq. (3.5) subtraindo-se do PCS a entalpia de vaporização da água dos formada na combustão do hidrogênio constituinte e da água presente no combustível na forma de umidade.

$$PCI = PCS - h_{fg}(9h - u) \tag{3.5}$$

Onde:

 $h_{fg}$  = entalpia de vaporização da água (2,24.  $10^6$  J/kg) à temperatura de 25 °C,. h=Teor de hidrogênio (em base seca) no combustível (kg/kg). u= Teor de umidade no combustível(kg H<sub>2</sub>0/kg de combustível seco).

# 3.2.5 **Densidade Energética**

A densidade energética é normalmente fornecida em GJ/m³ e foi calculada usando a Eq. (3.6) .Corresponde à quantidade de energia contida no combustível por unidade de volume, está informação permite avaliar e comparar o potencial energético de distintas fontes energéticas..

A densidade energética relaciona o poder calorífico e a densidade do leito do combustível.

$$d_{PCS} = PCS * \rho_L \tag{3.6}$$

# 3.2.6 Análise Imediata

A análise imediata fornece as frações em peso de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo da amostra. Esta análise foi realizada em duplicata no Laboratório de Sistemas Fluidotérmicos da FEM/Unicamp, de acordo com as normas correspondentes da ASTM para biomassas, relacionadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Técnicas para análise imediata de biomassas

Norma utilizada (ASTM)	Parâmetro
(ASTM E 1756-08) Standard Test Method for	Umidade
Determination of Total Solids in Biomass	
ASTM E (872-82) Standard Test Method for Volatile	Voláteis
Matter in the Analysis of Particulate Wood	
ASTM E1755-01 (reapproved 2007) Standard Test	Cinzas
Method for Ash in Biomass	
ASTM E (870) Standard Test Methods for Analysis of	Carbono fixo
Wood Fuels	

#### 3.2.7 Análise Elementar CHNO

A determinação dos teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) foi realizada em um analisador Flash EA 1112 (série CHNS-O) pertencente ao *Institute of Chemical and Fuels Alternative Resources* (ICFAR/UWO), de acordo com a norma ASTM E77/78-87. O teor de oxigênio (O) foi obtido por diferença, a partir da massa total da amostra. Foram realizadas três repetições para determinação da análise elementar.

#### 3.2.8 Determinação do teor de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos

Tanto o bambu como outras biomassas de origem vegetal sofrem variações na sua composição química decorrente do tipo de clima, solo, nutrientes disponíveis e espécie. As determinações dos teores de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos do material foram realizados no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa e seguiu as normas americanas TAPPI (normas da indústria de papel e cellulose – *paper and pulp industry*). As seguintes análises químicas foram realizadas em triplicata: teor de extrativos totais, lignina solúvel, insolúvel e total, relação p-hidroxila/guaiacila/siringila da lignina, carboidratos (glicanas, xilanas, galactanas, mananas, arabinanas, grupos acetila e ácidos urônicos). Os procedimentos analíticos estão relacionados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Procedimento analítico para a análise da composição química estrutural da biomassa

Parâmetros	Procedimentos
Teor de extrativos totais	TAPPI T 264 cm-97
Teor de lignina insolúvel em ácido	Gomide e Demuner (1986) TAPPI 222 om-02.
Teor de lignina solúvel em ácido	Goldschimid (1971) TAPPI UM 250
Teor de carboidratos (glicanas, xilanas,	Wallis et al. (1996)
galactanas, mananas e arabinanas)	

#### 3.2.9 Análises Térmicas (TG-DTG e DTA)

As análises termogravimétricas (TG-DTG) e DTA foram obtidas no analisador térmico marca Netzsch modelo STA 409 do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais

(LMCM) da FEM. As análises foram realizadas em atmosfera inerte (nitrogênio) com taxa de aquecimento de 10 °C/min desde temperatura ambiente até 700 °C. O software OriginPro 8 foi utilizado para as análises.

# 3.2.10 Ensaios preliminares em reator de leito fixo

Ensaios preliminares de pirólise lenta foram realizados em reator de leito fixo situado no Laboratório de Processos Térmicos e Engenharia Ambiental (PROTEA) da FEM/UNICAMP os quais são apresentados no APENDICE A juntamente com a descrição do sistema experimental utilizado.

Estes ensaios mostraram que a degradação da biomassa não ocorreu de forma homogênea, tendo um efeito significativo nos rendimentos e nas propriedades dos produtos da pirólise. Verificou-se, ao término de vários testes, a presença de partículas de bambu ainda não degradadas misturadas com partículas de carvão, no interior do reator, principalmente nos ensaios com temperaturas mais baixas e com tempos de residência de 15 min. A Fig. A.2, mostrada no apêndice A, ilustra o efeito do tempo nos rendimentos dos produtos sólidos, líquido e gás.

Em função dos resultados obtidos nesse reator, verificou-se que o fator temperatura exerceu maior influência sobre os rendimentos dos produtos que o fator tempo de residência. De uma forma geral, esses rendimentos permaneceram relativamente inalterados com o aumento no tempo de residência das partículas na temperatura final do reator de 15 para 60 minutos. Esses testes preliminares foram a base para os testes realizados no reator mecanicamente agitado da Universityof Western Ontario no Canadá que busca melhorar a transferência de calor nas partículas de biomassa melhorando a uniformidade da degradação térmica do material e as propriedades dos produtos obtidos.

#### 3.3 Ensaios de pirólise lenta em reator mecanicamente agitado

Os testes foram realizados em um reator de leito mecanicamente agitado no *Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Resources* (ICFAR), pertencente à University of *Western Ontario* (UWO) no Canadá. Testes foram realizados em uma faixa de temperatura de 300 a 500 °C com incrementos de 50°C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O reator é constituído de um cilindro de aço inoxidável com 15,2 cm de diâmetro interno e 25,4

cm de altura. A energia para o aquecimento do sistema é proveniente de duas resistências elétricas Watlow (240V, 3600W), controladas através de sistema PID (Watlow, modelo EZ Zone PM) o qual permite controlar a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de permanência na temperatura final. Um diagrama esquemático do reator de pirólise é mostrado na Fig 3.4.

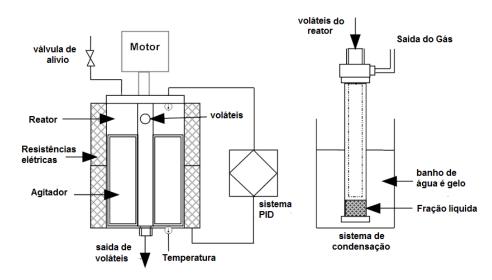


Figura 3.4 – Diagrama do reator de pirólise mecanicamente agitado.

A movimentação das partículas é propiciada por um agitador mecânico que possui dois conjuntos de hastes (Figura 3.5). Em um dos lados há um par de hastes paralelas entre si, de 0,02 m de comprimento por 0,22 m de altura. No outro lado há apenas uma haste com as mesmas dimensões (0,02 m de comprimento por 0,22 m de altura), porém apresenta ângulo de 45° em relação às outras hastes. O sistema de agitação permite manter a temperatura homogênea dentro do reator, aumentar a transferência de calor das partículas da biomassa e evitar a presença de zonas mortas dentro do reator.



Figura 3.5 – Fotografia do sistema de agitação do reator.

Os vapores produzidos saem do reator através de dois orifícios, localizados na parte superior do eixo de rotação, no qual estão fixados os agitadores. Em seguida são conduzidos ao sistema de condensador onde são coletados os líquidos. O reator opera sem a adição de gases ou materiais inertes, como nitrogênio e areia. A temperatura do sistema é medida por um termopar tipo K situado na parede do reator e que atua como sensor do sistema de controle. As medidas de segurança no reator incluem uma válvula de alívio para monitorar a pressão no reator e evitar acidentes devido ao aumento da pressão interior.

O sistema de condensação é diretamente conectado ao reator. O condensador é imerso em banho de água é gelo mantido à 5 °C.A fração de gases não condensáveis gerada no reator deixa o sistema de condensadores e é levada à linha principal de exaustão, em direção ao filtro de ar, para limpeza dos gases passantes antes de serem liberados para a atmosfera. Na Fig. 3.6 podemos observar uma foto do sistema utilizado.



Figura 3.6 – Fotografia do reator de pirólise mecanicamente agitado

No início de cada teste, os condensadores (secos e limpos) foram pesados. Após os testes, o sistema de condensadores foi novamente pesado. A quantificação de fração líquida resultante da pirólise do bambu foi obtida pela diferença entre a massa inicial e final do condensador. A quantificação da fração do carvão vegetal foi obtida pela diferença entre a massa inicial e final do reator. A massa dos gases gerados, incluindo as perdas do processo, foi obtida por diferença entre a massa de bambu alimentada inicialmente e os produtos gerados (carvão vegetal e líquido pirolítico).

# 3.3.1 Condições operacionais e planejamento experimental

Os testes experimentais no reator de pirólise foram realizados alimentando-se 100 g de bambu moído no reator e, após fechamento, a velocidade de agitação era fixada em 70 rpm. Esta velocidade foi escolhida para prevenir a elutriação de material particulado. Em seguida o aquecedor era ligado e controlado por sistema PID, uma vez que a temperatura de reação desejada era atingida. Essa temperatura era mantida durante o tempo de operação na temperatura final desejado (fixado em 30 minutos). Decorrido esse tempo, o aquecedor era desligado e resfriado naturalmente até atingir a temperatura ambiente.

As condições experimentais escolhidas para os ensaios basearam-se na análise termogravimétrica do bambu que permitiu identificar as faixas de temperatura do processo de degradação do bambu. Também os resultados obtidos nos testes preliminares feitos no reator de leito fixo ajudaram na escolha dos parâmetros operacionais. Os testes experimentais foram realizados de acordo com a Tab.3.3.

Tabela 3.3 – Parâmetros operacionais nos testes de pirólise em reator mecanicamente agitado

Parâmetro	Condição experimental
Massa de bambu alimentada no reator [kg]	0,1
Taxa de aquecimento [°C/min]	10
Tempo de operação na temperatura final [min]	30
Temperatura final de operação [°C]	300, 350, 400, 450, e 500

Foram realizadas três repetições para cada condição operacional testada. Os produtos obtidos foram coletados e posteriormente foram realizados ensaios de caracterização das frações sólida e líquida.

# 3.3.2 Rendimento dos produtos

Os rendimentos de carvão e da fração líquida ( $\eta$ car e  $\eta$ líq) gerados no processo de pirólise foram obtidos a partir do quociente entre a massa gerada de cada produto após o processo de pirólise ( $m_{carvão}$  e  $m_{líq}$ ) e a massa de biomassa alimentada no reator ( $m_b$ ) conforme a Eqs.(3.7) e (3.8).

$$\eta_{car} = \frac{m_{carv \ \tilde{a}o}}{m_b} \tag{3.7}$$

$$\eta_{liq} = \frac{m_{liq}}{m_h} \tag{3.8}$$

Os rendimentos dos gases não condensáveis foram obtidos por diferença, conforme Eq (3.9).

$$\eta_{g\acute{a}s} = 1 - \eta_{carv\~{a}o} - \eta_{l\acute{q}} \tag{3.9}$$

A fração liquida obtida durante o processo da pirólise foi heterogênea e separada por decantação em duas fases: A parte inferior (fração pesada) e a parte superior (fração aquosa).

# 3.3.3 Rendimento energético

Esse rendimento foi determinado através da Eq. 3,10 utilizando os valores dos rendimentos dos produtos. O valor representa a energia de combustão contida nos produtos comparada com a contida na biomassa.

$$\eta_{\rm e} = \eta_{\rm produto} \left( \frac{PCS_{produto}}{PCS_{bambu}} \right)$$
(3.10)

# 3.4 Caracterização das frações sólida e líquida

A caracterização dos produtos da pirólise do Bambu *Dendrocalamous giganteus* Munro foi realizada com o intuito de analisar o efeito da temperatura nas características físicas e químicas do carvão pirolítico, alem de verificar o potencial de utilização dessa biomassa como carvão vegetal em diversas aplicações. Visando a possibilidade de aproveitamento do líquido gerado no processo de pirólise foram caracterizadas algumas propriedades deste.

Os métodos utilizados para a caracterização desses produtos estão descritos a seguir.

#### 3.4.1 Caracterização das frações sólida (carvão vegetal)

A caracterização da fração sólida gerada nas diferentes temperaturas ensaiadas no reator de pirólise mecanicamente agitado foi realizada conforme análises mostradas na Tabela 3.4.

Destaca-se que a metodologia adotada para a análise elementar foi a mesma adotada para a biomassa *in natura*, já descrita no item 3.2.7.

Tabela 3.4. – Caracterização da fração sólida (carvão pirolitico)

Parâmetro	Procedimento
Densidade do leito	Descrita no item 3.2.2
Análise Imediata	ASTM D1762-84 (2013)
Análise Elementar	Flash EA 1112 Series CHNS-O analyzer
Poder Calorífico	Bomba calorimétrica modelo IKA C200,
	baseado na norma ASTM E711-87.
pН	Orion 2 Star pH baseado na norma ASTM
	D1512-05 (2012)
MEV/EDX	Microscopia eletrônica de Varredura usando
	Zeiss EVO/MAIS.
Área superficial e	NOVA 1200e
volume de poros	SurfaceAreaandporesizeAnalyzers, Técnica
	BET (Brunauer, Emmett e Teller) e Barrett-
	Joyner-Halenda (BJH) através da isoterma de
	N2 (ANEXO A).
	EDS (Espectroscopia por dispersão de energia)

#### 3.4.2 Caracterização da fração líquida

Para a caracterização da fração líquida, foi determinado o poder calorífico de cada fração utilizando a metodologia já descrita para o bambu "in natura" (item 3.2.4). Além disso, foram realizadas análises de pH, umidade, cromatografia líquida e espectrofotometria de massa. A determinação do pH do óleo foi realizada com o pH mêtro da marca *Temo scientific*, modelo Termo Orion 2, com resolução de 0,01. Antes das análises foram utilizadas soluções tampão com pH 2 ,4 e 7 para calibração do equipamento. A análise foi feita mergulhando-se o eletrodo diretamente na fração líquida em análise.

As análises de cromatografia líquida e espectrofotometria de massa (GC-MS) foram realizadas para os líquidos obtidos nas temperaturas finais de pirólise de 400, 450 e 500 °C utilizando um cromatógrafo gasoso GCMS-QP2010 (marca Shimadzu), acoplado à um detector seletivo de massa (MS), e um detector de ionização de chama (FID), com pontos de injeção *split/splitless* e injeção automática para soluções. Foi usada uma coluna capilar HP-5MS de fase estacionária 5 % fenil-poli (dimetilsiloxano) [30 m x 0,25 mm (d.i.) x 0,25 mm (f.e)]. As condições do equipamento para o teste apresentam os seguintes parâmetros operacionais.

- Injetor operou a 250°C em modo split1:25.
- A programação da temperatura do forno se iniciou a 70°C por 2 min, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min até 200°C por 10 min, de 200 a 280°C com 10°C/ min e 280 por 10 min.
  - A energia dos elétrons foi de 70 eV.
- A corrente iônica total reconstruída e os espectros de massa foram obtidos por meio de varredura automática de rádio frequência a 2,4 scan/s na faixa de massa de 40 a 520m/z.

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados relativos à caracterização da biomassa *in-natura* e aos testes realizados no reator de pirólise mecanicamente agitado, incluindo os rendimentos dos produtos obtidos e a caracterização das frações sólida e líquida obtida nas diferentes temperaturas finais do reator.

# 4.1 Caracterização das partículas de bambu *Dendrocalamous giganteus* Munro *in natura*

# 4.1.1 Caracterização física

O intervalo granulométrico das partículas de bambu a serem utilizadas nesta pesquisa está compreendido entre as peneiras 12 mesh(1,410 mm de abertura) e 42 mesh (0,355 mm de abertura). A Fig.4.1 apresenta o resultado da distribuição granulométrica do bambu, após o processo de moagem do material descrito no cap.3 (item 3.1), a repetitividade desta análise foi verificada como se apresenta no APENDICE B.

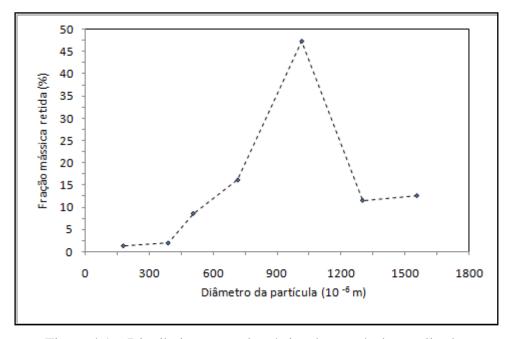


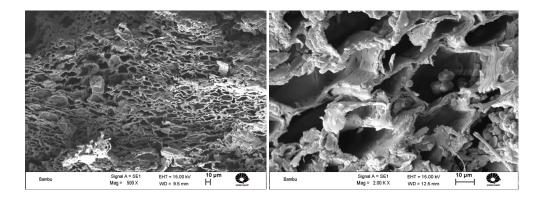
Figura 4.1 – Distribuição granulométrica das partículas analisadas

A Tabela 4.1 apresenta os valores médios das características físicas do bambu e seus respectivos desvios padrão. As propriedades medidas foram; diâmetro médio Sauter $\bar{d}_p$ , massa específica real  $(\rho_r)$ , massa específica aparente  $(\rho_p)$  e massa específica do leito empacotado livremente  $(\rho_L)$ .

Tabela 4.1– Caracterização física das partículas de bambu

PROPRIEDADE	Média ±Desvio
	Padrão
Diâmetro médio de Sauter - $\overline{d}_p~(10^{-6}~\mathrm{m})$	$826,47 \pm 82,70$
Massa específica real - $\rho_r$ (kg/m <sup>3</sup> )	1400± 10
Massa específica aparente - $\rho_p$ (kg/m <sup>3</sup> )	$1353 \pm 125$
Massa específica do leito empacotado livremente -	177 ±14
$\rho_L(\text{kg/m}^3)$	

Na Figura 4.2 são apresentadas micrografias do bambu *Dendrocalamus giganteus* Munro *in natura*. Estas micrografias mostram a estrutura das partículas antes de serem pirólisadas constituindo-se em uma referência inicial para posterior comparação com as partículas pirólisadas coletadas ao final do processo.



(a) Ampliação 500x

(b) Ampliação 2000x

Figura 4.2 – Micrografias de bambu *Dendrocalamous giganteus* Munro *in natura* 

Na Figura 4.2 (a) é possível identificar as células parenquimáticas que envolvem as fibras e vasos principais componentes estruturais do bambu. Essas células são observadas como paredes finas que, como apresentado no capitulo 2 (seção 2.2.1), constituem-se no principal componente do tecido do bambu. Representam cerca do 40 % da seção do colmo e

nelas a lignina está principalmente concentrada. Na Figura 4.2 (b) é possível identificar algumas células parenquimatosas de parede mais delgada nas quais se observa a presença de algumas perfurações na parede e a presença de grãos de amido.

## 4.1.2 Caracterização química

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da análise imediata, análise elementar e composição química estrutural do bambu *in natura*.

Tabela 4.2–Resumo dos resultados da análise imediata, elementar e composição química estrutural do bambu

Tipo de Análise	Propriedad	Média ±Desvio
	e	Padrão
	Umidade	8,82±1,73
Análise imediata	Carbono Fixo	$19,10 \pm 1,90$
(% base seca)	Voláteis	78,05±1,73
	Cinzas	2,86±0,45
Análise elementar	С	$44,258 \pm 0,534$
(% base seca livre	Н	$5,479 \pm 0,105$
de cinzas)	N	$0,457 \pm 0,075$
	O*	42,662± 0,667
	Celulose	47,5 ±0,4
Composição	Hemicelulose	$15,35 \pm 0,42$
química estrutural	Lignina	26,25±0,07
(% base seca)	Extrativos	$4,90\pm0,14$
	Sílica	0,7±0,0

<sup>\*</sup> por diferença.

Comparando os valores obtidos na Tab.4.2 com valores apresentados na Tab.1.1 observa-se que a composição química do bambu da espécie *D.giganteus* Munro é similar à composição de materiais lignocelulósicos utilizados nos processos de conversão térmica como bagaço de cana, palha de trigo e madeira. O teor de cinzas (2,86 %) obtido para o bambu é

maior que o de vários tipos de madeiras que apresentam teores de cinzas inferiores a 1,7 %,e próximos ao de bagaço de cana (2,8 %).

Entre os principais constituintes químicos do colmo de bambu estudado destacam-se os altos teores de celulose e de lignina e o baixo teor de hemicelulose. Os valores obtidos estão próximos às faixas de valores reportados por Scurlock, Dayton e Hames (2000) e por Neves *et al.*(2011) para colmos de bambu, conforme reportado na Tab.1.1. O maior afastamento observado refere-se ao teor de hemicelulose, cujo valor, medido experimentalmente para a espécie estudada, foi inferior à faixa apresentada pelos pesquisadores (20 a 30 %).

A pirólise ocorre em etapas, nas quais a hemicelulose degrada-se primeiro seguido da celulose e da lignina, sendo que a lignina é o componente que oferece maior resistência à decomposição térmica devido à sua complexa estrutura aromática, conforme já discutido no cap. 2. Logo, pode-se dizer que a lignina contribui pouco na geração de voláteis e que materiais orgânicos com maiores porções de compostos aromáticos conferem maiores rendimentos de carvão.

Os teores de carbono (C) e hidrogênio (H) ao redor de 44 % e 5 %,respectivamente, indicam que o bambu apresenta potencial como fonte energética, apresentando valores similares ao do bagaço de cana, como mostra a Tab. 1.1. O teor de umidade do bambu estudado (aproximadamente 9 % em base seca) confirma esse potencial, uma vez que biomassas com teores menores que 10 % são mais adequadas para aplicações em processos de conversão térmica como a pirólise (BRIDGWATER, 2012).

Baseando-se na análise elementar, é possível obter a fórmula química aproximada para o bambu estudado, como mostra a Eq (4.1):

$$CH_{1.47}O_{0.72}N_{0.01}$$
 (4.1)

O trabalho de Demirbas (2003) apresenta valores de carbono fixo e voláteis para madeiras a 18,1 % e 80,2 % (Tab. 2.5), respectivamente, os quais estão próximos aos resultados obtidos para bambu. O mesmo trabalho mostra um valor de 15 % para o teor de carbono fixo do bagaço de cana, valor inferior ao obtido para bambu,

#### 4.1.3 Caracterização térmica

A Tabela 4.3 apresenta os resultados de Poder Calorífico Superior (PCS) e Inferior (PCI) do bambu *Dendrocalamous giganteus* Munro.

Tabela 4.3 –	Poder	calorífico	do	bambu

Propriedade	Média ±Desvio Padrão
PCS (MJ/kg)	17,49±0,06
PCI (MJ/kg)	16,20±0,06
Densidade energética - (MJ/m <sup>3</sup> )	3095,9±14,0

Verifica-se que o PCS do bambu estudado é similar ao valor apresentado por outras biomassas como madeira (17 a 20 MJ/kg) e bagaço da cana (18 a 20 MJ/kg), apresentados na Tab. 1.1, confirmando o potencial da utilização do bambu como matéria prima para a produção de energia.

A Figura 4.3 apresenta o resultado da análise termogravimétrica usada para determinar a degradação térmica do bambu *Dendrocalamous giganteus* Munro em atmosfera inerte.

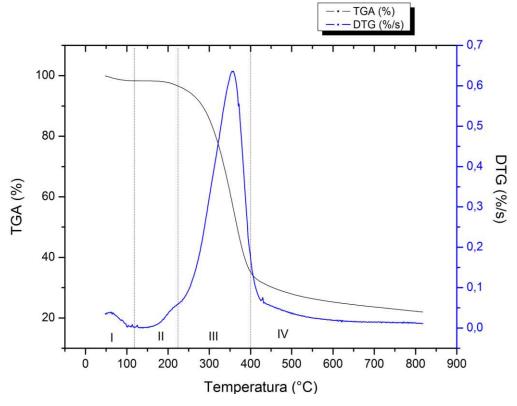


Figura 4.3– Análise termogravimétrica (TG/DTG) bambu *D.giganteus* Munro em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e taxa de aquecimento 10°C/min.

A fase I (T < 120 °C) corresponde à perda da umidade do material, que representou cerca de 1,7 % da massa inicial da amostra que havia sido previamente seca para a análise.

A fase II ( $120^{\circ}\text{C} \leq \text{T} < 220^{\circ}\text{C}$ ) corresponde à liberação dos extrativos e representou uma redução de 3,6 % na massa do material. O teor de extrativos medido para o bambu (Tab.4.2) foi de 4,2 %, o que está próximo à redução de massa observada na amostra nesta faixa de temperatura.

A fase III ( $220\,^{\circ}\text{C} \leq \text{T} < 400\,^{\circ}\text{C}$ ) corresponde, principalmente, à degradação térmica da hemicelulose e da celulose, entretanto, nessa faixa de temperatura também ocorre o início da degradação da lignina, conforme reportado na literatura (Yang *et al.*, 2007). Na fase III observou-se uma redução de 61,8 % na massa do material que é praticamente igual ao somatório dos teores de hemicelulose (15,4 %) e de celulose (47,5 %) do bambu.

A fase IV ( $400 \le T < 800$  °C) corresponde, fundamentalmente, à degradação da lignina e representou uma redução de 12,5 % na massa do material, o que mostra que nem toda a lignina foi degradada restando cerca de 20% de resíduo sólido correspondente à lignina e cinzas.

A Tabela 4.4apresenta um resumo das etapas da degradação da biomassa a partir da análise TGA do bambu, com as faixas de temperatura e a perda de massa ocorrida no material.

Tabela 4.4 – Perdas de massa verificadas na análise termogravimétrica das partículas de bambu

Etapas	Faixa de	Perda de	Fenômeno responsável
	temperatura	massa	
	(° <b>C</b> )	(%)	
I	T < 120	1,7	Perda de umidade
II	$120 \le T \le 220$	3,6	Liberação de extrativos
III	$220 \le T \le 400$	61,8	Degradação térmica da hemicelulose, celulose, e
			princípio da degradação da lignina.
IV	$400 \le T < 800$	12,5	Degradação térmica da celulose e da lignina
Massa residual 20,4		20,4	Constituída de lignina e cinzas

A Figura 4.4 mostra o resultado da análise térmica diferencial (DTA) que permite determinar qualitativamente a presença de reações exotérmicas e de reações endotérmicas. Napirólise tem se observado que os picos exotérmicos mostrados nas curvas de DTA podemser atribuídos às reações de pirólise e os picos endotérmicos à evaporação de umidade (Yang *et al.*, 2007)

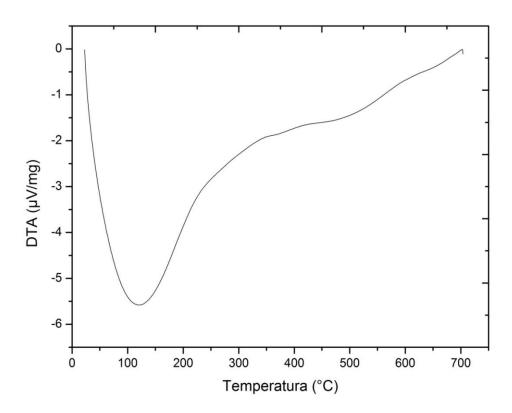


Figura 4.4 – Análise DTA do bambu D. giganteus Munro em atmosfera inerte ( $N_2$ ) e taxa de aquecimento 10 °C/min.

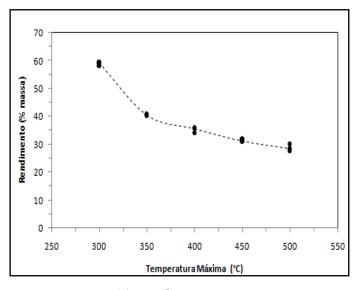
Da curva de DTA pode-se observar que não são apresentados picos exotérmicos ao longo da degradação térmica, confirmando a existência de reaçoes endotérmicas preponderantemente. O pico endotérmico observado à temperatura ao redor de 120 °C é atribuídos ao término da secagem do material. Ao redor de 220 °C verifica-se uma redução na inclinação da curva representando o início da degradação da hemicelulose, seguida pela degradação da celulose e lignina. Apesar da degradação da hemicelulose, celulose e lignina envolver reações endotérmicas e exotérmicas, conforme comentado por Oyedum, Gebregzziabher e Hui (2013), observou-se o predomínio de reações endotérmicas..

## 4.2 Rendimentos dos produtos da pirólise lenta de bambu

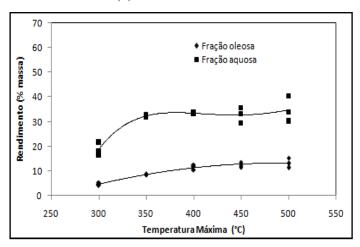
A pesagem da massa dos produtos sólidos e líquidos obtidos nos ensaios realizados no reator de pirólise mecanicamente agitado permitiram a determinação dos rendimentos desses produtos, bem como o rendimento de gases não condensáveis. Esse valor inclui as perdas do processo uma vez que foi obtido por diferença em relação à massa de biomassa adicionada ao reator.

A variação do rendimento em massa do carvão vegetal, produto líquido e gases não condensáveis em função da temperatura de operação do reator são apresentados na Fig.4.5.

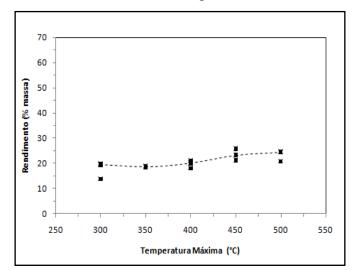
A massa da biomassa alimentada ao reator, tempo de residência na temperatura máxima e taxa de aquecimento adotado nos ensaios foram 100 g, 30 minutos e 10 °C/min, respectivamente, conforme relatado no item 3.3.



### (a) Carvão



## (b) Produto líquido



(c) Gases não condensáveis

Figura 4.5— Rendimentos dos produtos da pirólise de bambu em função da temperatura (a) carvão vegetal, (b) produto líquido, (c) gases não condensáveis.

O procedimento experimental mostrou que o rendimento do produto sólido diminui com o aumento da temperatura, fato atribuído à progressiva decomposição térmica do material. Em contraste, os rendimentos dos produtos líquidos e gás aumentaram com a temperatura, sendo mais marcante o aumento do produto líquido. Na Figura 4.5 (a) é possível observar que o rendimento de carvão diminui acentuadamente entre 300 °C e 400 °C, passando de 60 % para 35 %. Essa redução do rendimento de carvão era esperada, uma vez que a curva da análise TG/DTG do material (Fig. 4.3) mostra que a degradação térmica do bambu ocorre principalmente nessa faixa de temperatura.

Os rendimentos das frações aquosas e oleosas do produto líquido são apresentados na Fig. 4.5(b) e foram obtidos após processo de decantação, separação e pesagem de cada fração. A parte inferior (fração pesada) representa a fração oleosa e a parte superior representa a fração aquosa. A fração pesada (bio-óleo) permaneceu praticamente entre 20 e 30 % em massa do total do líquido coletado o que representa entre 4 e 13 % do rendimento total.

Durante a pirólise, a biomassa passa através de reações primarias e secundárias que envolvem mecanismos de transferência de calor e massa. A alteração na temperatura do processo afeta as reações de degradação térmica e consequentemente o rendimento dos produtos finais como pode ser verificado na Fig 4.6.

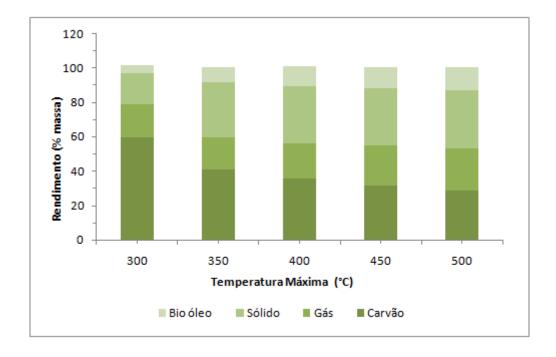


Figura 4.6 – Rendimentos dos produtos da pirólise.

A análise da Fig. 4.6 mostra que o aumento da temperatura afeta principalmente os rendimentos do produto sólido (carvão) e do líquido oleoso.

#### 4.3 Caracterização do carvão vegetal

#### 4.3.1 **Poder calorífico**

A Tabela 4.5 apresenta o efeito da temperatura final do reator sobre o poder calorífico do carvão vegetal produzido na pirólise lenta de bambu.

Tabela 4.5 – PCS do carvão pirolitico em função da temperatura final do reator

T(°C)	300	350	400	450	500
PCS (MJ/ kg)	24,979 ± 2,379	28,014 ± 1,439	29,997 ± 0,799	$29,863 \pm 0,795$	31,462 ±2 ,028

Como pode ser observado na Tab. 4.5, o poder calorífico do carvão aumentou com o aumento da temperatura final do reator. Ao aumentar a temperatura do processo de 300 para 400 °C, verificou-se um aumento médio do poder calorífico do carvão pirolítico ao redor de 16,5 %, passando de 25 MJ/kg para 30 MJ/kg. A partir de 400 °C, o valor médio obtido para o PCS do carvão permaneceu praticamente constante.

Os valores obtidos para o PCS do carvão são superiores ao do bambu *in natura*, como era esperado, uma vez que a umidade e as frações mais leves são evaporadas no processo, provocando o aumento da concentração de carbono fixo na amostra. O poder calorífico do carvão obtido à 300 °C é cerca de 34 % superior ao das partículas de bambu, enquanto que essa diferença aumenta para 43 % para o carvão obtido à 400 °C.

#### 4.3.2 Massa especifica aparente e do leito empacotado livremente do carvão de pirólise

A Tabela 4.6 apresenta os valores médios da massa específica aparente  $(\rho_p)$ , massa específica do leito empacotado livremente  $(\rho_L)$  e densidade energética do carvão pirolítico obtido nas diferentes temperaturas.

Tabela 4.6 – Massa especifica aparente e do leito empacotado livremente do carvão de pirólise

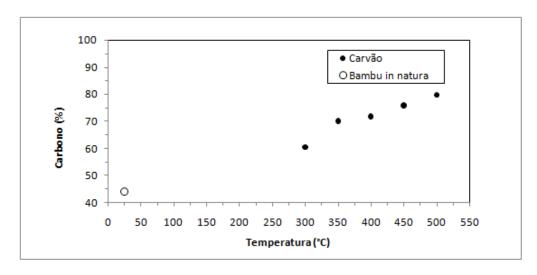
T(°C)	300	350	400	450	500
$ ho_p({ m kg/m^3})$	662±69	814±111	759 ±30	$746 \pm 45$	648 ±20
$ ho_L$ (kg/m³)	281±27	289,78±23	294 ±17	$256 \pm 4$	275 ±5
Densidade Energética - (MJ/m³)	7030	8118	8848	7649	8660

Os carvões da pirólise apresentaram maior densidade energética do que a biomassa *in natura* em função de seu maior poder calorífico e de sua maior densidade do leito. Observa-se que densidade do leito constituído de partículas de carvão é maior (44 a 67 % superior) do que a do leito constituído de partículas de bambu *in natura* (Tab. 4.1). Os resultados mostraram que o carvão produzido nas temperaturas mais baixas (300 e 350 °C) eram mais heterogêneos do que os carvões obtidos nas temperaturas mais altas mostrando a necessidade de um maior tempo de residência no reator para que os processos de transferência de calor e de massa atingissem seu equilíbrio. A maior densidade energética foi obtida para o carvão gerado à 400 °C, indicando ser esta uma temperatura adequada para a geração de carvão de bambu. A comparação com dados de carvões minerais (Tab. 2.9), mostra que a densidade energética do carvão de bambu é 19 a 73 % inferior, entretanto deve-se levar em conta que trata-se de um combustível renovável e com propriedades vantajosas do ponto de vista ambiental.

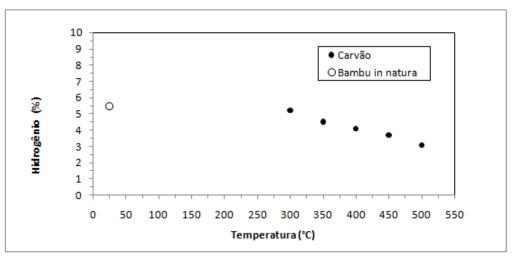
#### 4.3.3 Análises elementar e imediata do carvão vegetal

A composição elementar (C, H, O) do carvão em função da temperatura final do processo que o gerou é apresentada na Figura 4.7. O conteúdo de nitrogênio nos carvões de bambu gerados nas diferentes temperaturas de pirólise variou entre 0,4 e 0,5 %. Em função do baixo valor e da pequena variação observada, optou-se por não incluir a variação da concentração de nitrogênio da amostra, com o aumento da temperatura na Fig. 4.7.

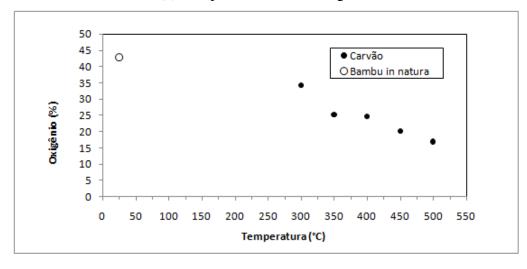
O aumento da temperatura de pirólise provoca a liberação de compostos voláteis, fato que torna o carvão mais carbonáceo, apresentando conteúdos de carbono entre 60 e 80%. É possível observar, nas figuras 4.7 (b) e 4.7 (c) que o conteúdo de hidrogênio e oxigênio diminuem com o aumento da temperatura.



# (a) Temperatura vs % carbono



## (b) Temperatura vs % hidrogênio



(c) Temperatura vs% Oxigênio

Figura 4.7 - Variação do carbono, hidrogênio e oxigênio em função da temperatura

A composição C, H e O do carvão e do bambu *in natura* foi comparada no diagrama de Van Krevelen, apresentado na Figura 4.8.

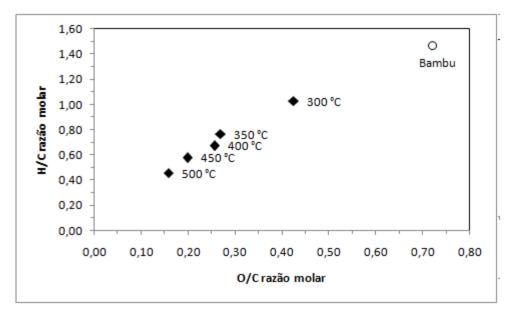


Figura 4.8 –Diagrama Van Krevelenpara o bambu e para o carvão obtido em diferentes temperaturas finais de pirólise

A composição elementar do carvão também foi usada para calcular o PCS, utilizando-se a correlação proposta por Channiwala e Parikh (2002) e dada no capítulo 2 (item 2.4).

Observa-se na Fig. 4.8 que o bambu *in natura* apresenta razões O/C e H/C mais elevadas do que os carvões gerados na pirólise. Com o decréscimo da razão O/C observa-se um aumento do poder calorífico do carvão. O PCS é dependente principalmente do conteúdo de carbono na amostra, seguido do hidrogênio e oxigênio. A comparação entre as análises elementares e imediatas do bambu in natura e dos carvões pirolíticos gerados em diferentes temperaturas confirma o aumento da concentração do carbono na amostra após o processo de pirólise e a consequente geração de um produto sólido com maior poder calorífico. Adicionalmente o teor de oxigênio removido durante a pirólise também contribui no incremento do poder calorífico do carvão.

Na Tabela 4.7 são apresentados a média dos resultados da análise imediatados carvões de bambu gerados nas cinco temperaturas ensaiadas.

Tabela 4.7 – Análise imediata do carvão de pirólise

T	Formula química	Análise imediata (% base seca)			
(° <b>C</b> )	•	Carbono fixo	Voláteis	Cinzas	Umidade
300	$CH_{1,03}O_{0,42}N_{0,006}$	38,8 ± 3,5	54,7 ± 3,8	6,5 ± 3,3	2, 4± 0,1
350	$CH_{0,76}O_{0,27}N_{0,005}$	62,8 ± 6,7	28,9 ± 5,1	8,3 ±1,6	2,9 ± 0,01
400	$CH_{0,67}O_{0,26}N_{0,005}$	66,0 ± 1,3	24,4 ± 4,0	9,6 ± 2,7	2,9 ± 1,1
450	$CH_{0,58}O_{0,20}N_{0,005}$	70,7 ± 2,3	19,2 ± 5,5	10,0 ± 5,43	$3,3 \pm 0,3$
500	$CH_{0,45}O_{0,16}N_{0,005}$	74,2 ± 3,6	13,7 ± 1,0	10,1 ± 3,43	2,6 ± 1,0

O conteúdo de cinzas presente no carvão variou entre 6 e 10 % sendo observado que os carvões produzidos nas temperaturas mais elevadas apresentaram maior conteúdo de cinzas, conforme esperado. Os valores obtidos são elevados em comparação com alguns carvões de madeira de eucalipto com teores de cinzas entre 0,59 % e 1,26 % (Oliveira, 2013). De acordo com Santos (2008), para uso siderúrgico, o teor recomendado de cinzas no carvão deve ser inferior a 1 %. A concentração elevada de cinzas reduz o poder calorífico do produto e causa desgaste no alto forno podendo comprometer a qualidade do ferro-gusa. Para aplicações do carvão como combustível em caldeiras de alta temperatura, o teor de cinzas representa frações que não contribuem para o conteúdo de energia, nestas aplicações carvões com alto conteúdo de carbono fixo e alguns voláteis para facilitar o processo de combustão são recomendados. Os teores de carbono fixo e voláteis obtidos no processo de pirólise nas temperaturas de 450 °C e 500 °C atingem os valores caraterísticos de carvões vegetaies de madeira os quais apresentam carbono fixo (70-80 %) , voláteis (25-35 %) , e estão entre as caraterísticas preferenciais de carvões vegetais atualmente utilizados em processos siderúrgicos no Brasil (Tabela 2,2).

Foi observado que o teor de voláteis diminuiu de 54 para 13 % com o aumento da temperatura. Santos (2008) relata que o teor de materiais voláteis no carvão situa-se entre 20 e 25 % e que porcentagens inferiores a 25% são desejáveis para uso siderúrgico.

#### 4.3.4 Potencial hidrogeniônico (pH)

Na Figura 4.9 são apresentados os valores medidos de pH dos carvões de bambu gerados nas diferentes temperaturas finais do reator ensaiadas.

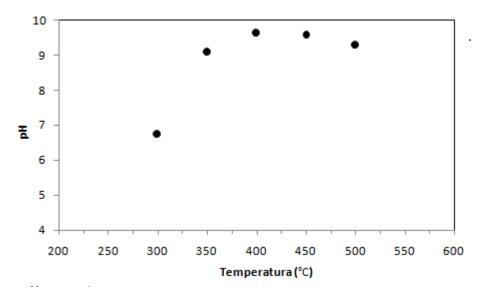


Figura 4.9 – Efeito da temperatura final de pirólise sobre o pH das amostras de carvão vegetal

Os resultados obtidos ficaram na faixa entre 6,7 (carvão obtido a 350 °C) e 9,0 (carvão obtido à 400 °C). Verificou-se um aumento considerável no pH do carvão com o aumento da temperatura de pirólise de 300 para 400 °C, fato atribuído à maior liberação de compostos ácidos da amostra com o aumento da temperatura. Este aumento do pH está de acordo com o esperado, pois na decomposição térmica da celulose e da hemicelulose são geradas sustâncias fenólicas e ácidos orgânicos o que provoca a redução do caráter acido do carvão residual. A produção de carvões alcalinos indica seu potencial para tratamento de solos ácidos (CAO; HARRIS, 2010). No entanto, os autores observaram uma correlação entre o valor do pH do carvão e o teor de cinzas, fato atribuído à variação na composição das cinzas presentes no carvão (ENDERS et al., 2012). Os autores verificaram que carvõescom teor de cinzas inferior a 7% apresentaram pH ácido, enquanto que os carvões com teor de cinzas entre 9,4 e 12,7% apresentaram pH acima de 9 sendo de tipo alcalinos. De acordo com Lee et al. (2013) o caráter alcalino do carvão pode ser influenciado pela presença de grupos funcionais tais como -COOH e -OH os quais diminuem quando a temperatura aumenta acima de determinado valor, em contraste com a formação de carbonatos como (CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub>) e materiais alcalinos inorgânicos (Na e K). Estes resultados estão de acordo com os estudos de Enders *et al.* (2012) que verificaram ainda que pHsacima de 10 foram apresentados por carvões com teores de cinzas acima de 30 %.

#### 4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.10 mostra um conjunto de imagens obtidas no MEV para os carvões obtidos na pirólise lenta de bambu nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C. Através da microscopia eletrônica de varredura procurou-se obter imagens para posterior comparação com as imagens obtidas para a biomassa *in natura*, como alterações na estrutura superficial, no tamanho de poros e presença de irregularidades. Em geral, pode-se verificar que o processo de pirólise lenta não alterou a morfologia estrutural das partículas de bambu, no entanto, observa-se um maior desenvolvimento dos poros. O aumento da temperatura final do processo de pirólise ocasionou a redução da parede de parênquima que envolve a estrutura do bambu e o aumento dos poros. Esse fato era esperado uma vez que a parênquima é composta principalmente de lignina, composto que apresenta maior resistência à degradação térmica,a qual aumentaem temperaturas mais elevadas.

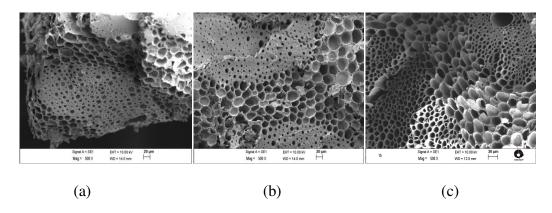


Figura 4.10 – Imagens MEV do carvão obtido da pirólise do bambu *D.giganteus* nas temperaturas finais de: (a) 300 °C, (b) 400 °C e (c) 500 °C

## 4.3.6 Análise dos elementos inorgânicos por EDS

A análise EDS forneceu a composição química das cinzas dos carvões obtidos nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C. A Fig.4.11 apresenta os resultados obtidos indicando a presença de elementos inorgânicos como o Potássio (K), Cloro (Cl), Magnésio (Mg), Silício (Si), Fósforo (P), Cálcio (Ca) e Sódio (Na).

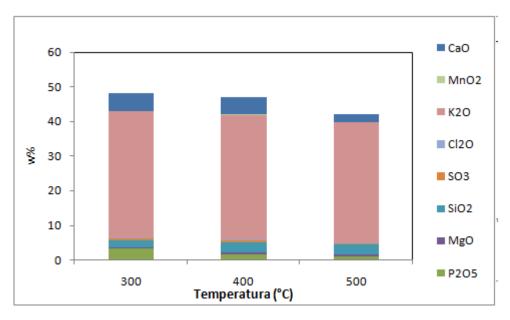


Figura 4.11– Elementos inorgânicos detectados em microanálise EDS em amostras de cinzas nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C

De acordo com o análise EDS pode-se inferir que cerca de 50 % das cinzas do carvão de bambo *D. giganteus* são constituídas pelos elementos K<sub>2</sub>O, CaO, SiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Estes compostos apresentam um baixo ponto de fusão e podem causar problemas de incrustação em equipamentos, fator que deve ser levado em conta quando o carvão for utilizado em processo de combustão. Outras aplicações que podem ser levada em consideração é uma possível aplicação das cinzas como fertilizantes.

# 4.3.7 Área superficial específica, volume e diâmetro médio dos poros

A Figura 4.12 mostra as isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> obtida para o carvão pirólitico obtido na temperatura de 500 °C. Considerando-se a classificação das isotermas recomendada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) descritas no cap. 2 (item 2.3) a forma da isotérmica de adsorção de carvão aproxima-se à do tipo IV(Fig. 2.9), entretanto análises posteriores ainda são necessárias para a classificação do tamanho dos poros. Verifica-se a presença de histerese a qual está relacionada com diferenças entre os processo de adsorção e dessorção geralmente associadas ao fenômeno de condensação capilar nos mesoporos (GREGG;SING, 1982, SOARES, 2001, JASINSKA, 2011).

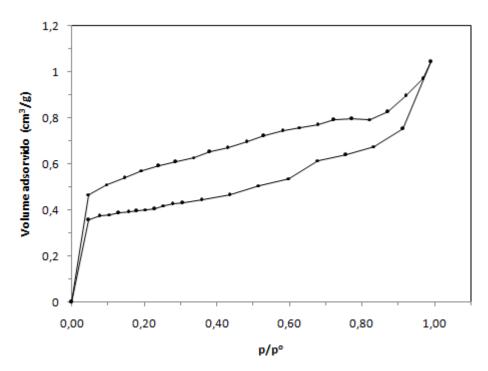


Figura 4.12 – Isoterma de adsorção-desorção de  $N_2$  a 77 K do carvão obtido na temperatura final de igual a 500 °C

A Figura 4.13 mostra a distribuição do volume de poros, determinada pelo método proposto por Barrett, Joyner e Halenda (BJH) e descrito no anexo A. distribuição do volume de poros para o carvão estudado representa poros com uma média de diâmetro inferior a 50 nm.

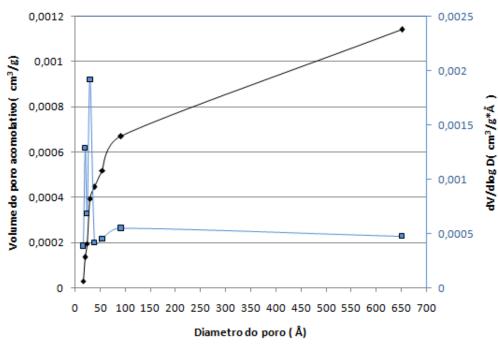


Figura 4.13– Distribuição do tamanho de poros do carvão de bambu obtido à 500 °C.

A Tabela 4.8 mostra os valores de área superficial específica (BET) seguido da área superficial específica e do diâmetro médio dos poros das amostras, determinados a partir das isotermas de adsorção de  $N_2$  a 77 K para carvão obtido na maior temperatura de pirólise estudada 500 °C.

Tabela 4.8 – Área superficial e distribuição dos poros das partículas de carvão de bambu obtido à 500 °C

Carvão	Tipo de	Área superficial	Diâmetro médio
	isoterma	específica BET (m²/g)	dos poros (Å)
500 °C	IV (Fig. 2.9)	1,291	19,250

Para o carvão obtido na temperatura de 500 °C pode ser observar uma área de superfície específica muito pouco desenvolvida pois o volume absorvido é muito baixo, apesar do fato de que a devolatilização ocorre principalmente em temperaturas mais baixas. Geralmente a presença de microporos distribuídos sobre a superfície contribui para a área de superfície específica. A pequena quantidade de poros detectados no carvão de bambu gerado à 500 °C justifica o pequeno valor da área superficial obtida.Os valores obtidos não justificam a aplicação do carvão de bambu como carvão ativado, uma vez que áreas superficiais típicas para carvões ativados estão entre 100 e 1000 m<sup>2</sup>/g, sendo que a área superficial é um dos parâmetros fundamentais para que o fenômeno de adsorção ocorra, levando à utilização do carvão na remediação do solo. Os resultados indicam ser necessário realizar etapas de ativação do carvão pirólitico visando aumentar a porosidade interna e tornar sua área superficial maior. Para aplicações como adsorvente, áreas entre 400 e 1000 m²/g são tipicamente utilizados, com uma grande distribuição de poros na superfície (CAO; HARRIS, 2010). Segundo Ronsee et al., (2013) existe uma correlação entre o conteúdo de cinzas e a área superficial de carvões não ativados, o que pode ser explicado pela presença de cinzas nos poros, fato que não permite que o tamanho do poro seja medido corretamente. Outro fator que pode ter afetado o desenvolvimento da área superficial foia taxa de aquecimento utilizada (10 °C / min).Os pesquisadores estudaram carvões de diferentes espécies de biomassa (madeira, palha, resíduos vegetais e algas) e determinaram suas áreas superficiais (23,16, 17 e 14 m<sup>2</sup>/g respectivamente) relacionando-as com seus teores de cinzas (0,2, 7,9, 3,5 e 38,4 %, respectivamente). Logo, o elevado teor de cinzas presente no carvão de bambu (10 % para o carvão gerado à 500 °C) pode ter contribuído para a reduzida área superficial encontrada no presente trabalho.

#### 4.4 Caracterização da fração líquida

A fração liquida coletada em cada teste mostrou-se heterogêneo. Sendo separada numa fração aquosa e numa fração pesada chamada de bio-óleo como foi mostrado no análise dos rendimentos. Neste contexto serão apresentados os resultados das análises da fração líquida pesada (bio -óleo) obtido.

## 4.4.1 Efeito da temperatura nas propriedades da fração líquida

A Figura 4.14 apresenta o resultado da análise elementar. bio-óleo, pode ser notado que o maior teor de carbono foi obtido entre as temperaturas de 450 e 500°C, verificando nestas temperaturas menor conteúdo de oxigênio,(38%) do bio-óleo, comparado com (45,93%) da matéria-prima original (42,66%), sendo uma vantagem uma vez que o teor de oxigênio alto não é atraente para a produção de combustíveis de transporte.

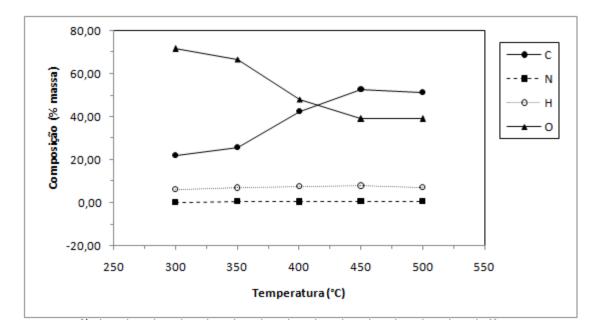


Figura 4.14 – Temperatura vs. análise elementar do bio-óleo

A Tabela 4.9 apresenta o PCS, pH e equação química da fração mais pesada obtida no processo da pirólise.

Tabela 4.9 – Propriedades do liquido produzido a 300, 350,400,450 e 500 °C

T(°C)	PCS Teórico (MJ/kg)	PCS Experimental (MJ/kg)	рН	Formula química
300	7,66	5,20 ± 0,15	2,80 ± 0,01	$CH_{3,38}O_{2,44}N_{0,004}$
350	10,22	8,28 ± 1,13	2,89 ± 0,01	$CH_{3,19}O_{1,94}N_{0,022}$
400	19,15	16,14 ± 1,84	2,92 ± 0,01	$CH_{2,10}O_{0,85}N_{0,005}$
450	23,53	21,38 ± 2,63	2,97 ± 0,16	$CH_{1,75}O_{0,55}N_{0,008}$
500	22,49	23,58 ± 0,90	3,05 ± 0,03	$CH_{1,63}O_{0,57}N_{0,010}$

O PCS do bio-óleo é menor do que outros combustíveis como o diesel cujo PCS é de aproximadamente 43 MJ/kg. O bio-óleo, apresenta um considerável número de compostos oxigenados e um considerável conteúdo do água o que diminui seu poder calorífico.

O *pH* da fração liquida variou na faixa de 2,8 a 3,1 verificando-se, portanto, o caráter ácido do bio-óleo o qual tem relação com a formação de ácidos orgânicos provenientes da degradação dos biopolímeros. Tais ácidos no bio-óleo podem causar problemas como corrosão durante seu armazenamento (BRIDGWATER, 2012).

A análise de cromatografia GC-MS foi efetuada para identificar compostos do bio-oleo do bambu *Dendrocalamous giganteus* Munro nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C. Os resultados das áreas cromatográficas (% da área total) são apresentados na Tabela 4.9para os compostos identificados no bio-oleo. Os compostos foram ordenados de acordo com seus tempos de retenção

Tabela 4.9 – Resultado da análise cromatográfica do bio-óleo de bambu D.giganteus Munro

Formula	R.T	Componente		Area (%)	
	(min)		300	400	500
$C_3H_4O_3$	5,281	Acido acético, com acido fórmico anidro	nd	0,293	0,414
$C_3H_6O_2$	5,285	Acetona	0,155	nd	nd
$C_4H_6O_2$	5,832	Acido butênico	nd	0,293	0,491
$C_5H_8O_2$	6,083	Acido pentenóico	1,700	1,288	1,653
$C_7H_{12}O_2$	7,735	AcidoHeptenóico	0,240	nd	nd
$C_7H_8$	8,258	Tolueno	nd	0,428	1,152
$C_5H_8O$	9,193	Ciclopentanona	0,359	0,657	0,532
$C_5H_4O_2$	10,741	Fulfural	2,960	3,161	2,698
$C_5H_6O_2$	11,56	Metil furanona (aldeido)	2,902	2,488	2,500
$C_6H_{12}O_3$	12,551	Furano, tetrahidrodimetoxi	nd	nd	0,227
$C_6H_8O$	13,615	Metilciclopentanona	0,582	nd	nd
$C_4H_6O_2$	13,854	Butanodial (alcois )	1,764	1,358	2,061
$C_5H_8O_2$	15,911	Pentanodiona( aldeidos)	0,609	nd	nd
$C_6H_6O$	16,357	fenol	4,769	4,692	5,890
$C_5H_{10}O_2$	17,418	Hidroxipentanona	2,204	1,540	1,700
$C_6H_8O_2$	18,113	MetilCiclopentanodiona (aldeidos )	1,241	nd	1,990
$C_7H_8O$	19,081	o-Cresol	1,290	nd	0,210
$C_7H_8O$	19,829	p-cresol	2,137	1,734	2,885
$C_7H_8O2$	20,348	Guaiacol	4,965	5,128	4,600
$C_8H_10O$	22,415	Fenol	0,635	nd	0,934
$C_9H_{10}O$	22,689	Metil Dihidrobenzofurano (esteres)	0,417	nd	nd
$C_8H_{10}O$	22,903	4etil fenol	4,332	4,377	3,897
$C_8H_{10}O_2$	23,795	Metoxicresol (esters)	0,725	0,828	1,064
$C_8H_8O$	24,569	Dihidrobenzofurano(esters)	8,600	4,445	5,060
$C_9H_{12}O$	25,198	Metil dihidrobenzofurano (esters)	0,340	nd	0,551
$C_9H_{12}O_2$	26,445	Etilmetoxifenol	1,966	2,111	1,610
$C_9H_{10}O_2$	27,562	Hidroxietilacetofenona	0,425	1,824	0,302
$C_8H_{10}O_3$	28,589	Dimetóxi fenol	4,447	4,412	3,628
$C_{10}H_{12}O_2$	31,468	Metoxipropenifenol	1,450	nd	0,847

nd = não detectado

Em geral pode-se verificar os mesmos compostos nas diferentes temperaturas, e os compostos em maior proporção no bio-óleo foram dimetóxifenol, etilmetoxifenol, dihidrobenzofurano (esters), 4 etil fenol, Guaiacol, p-cresol,fenol, metifuranona (aldeido),

fulfural, ácido pentenóico. Os resultados mostraram variedade de ácidos carboxílicos e compostos fenólicos de baixo peso molecular presentes na amostra. Pode-se observar nos resultados que a técnica de análise por cromatografia só identificou uma parte dos compostos voláteis.

#### 4.5 Rendimento Energético dos produtos da pirólise

A Figura 4.15 mostra o rendimento energético ( $\eta_e$ ) do carvão e bio-óleo obtidos no processo de pirólise, quando diferentes temperaturas são aplicadas, segundo a Eq. (3.10).

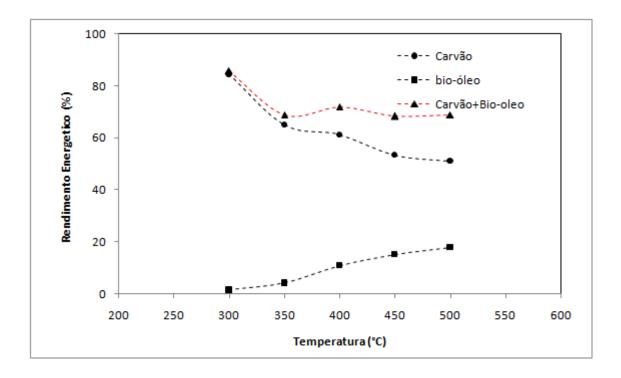


Figura 4.15 – Rendimento energético do carvão e bio-óleo

Embora o PCS do carvão aumente com o aumento da temperatura do processo em que foi gerado, é observada a redução no rendimento energético com o aumento da temperatura, causada pela redução de seu rendimento em massa quando a temperatura aumenta. O rendimento energético do carvão foi de cerca de 90% a 300 ° C diminuindo para 50 % a 500 °C.

Os resultados indicam que o carvão produzido a 300 °C pode ser usado como combustível em aplicações onde biomassas *in natura* são utilizadas, pois seu poder calorífico

é superior ao desses materiais (Tab. 4.3 e 4.5) e adicionalmente apresenta menor teor de umidade (Tab. 4.2 e Tab. 4.7) e maior densidade energética (Tab 4.3 e 4.6). Os resultados indicaram que a temperatura de 400 °C é a mais recomendada para a produção do carvão pirolítico pois apresenta um rendimento energético de aproximadamente 70% (Fig. 4.15), maior teor de carbono fixo, poder calorifico e densidade energética (Tab. 4.7). Além disso, as possibilidade de sua aplicação na recuperação de solos degradados e a produtividade das plantações de bambu reforçam sua utilização.

# **CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

As análises iniciais de caracterização da biomassa (composição química elementar e imediata, poder calorífico) permitiram comparar as propriedades fisicas, químicas e estruturais dos colmos de bambu *Dendrocalamous giganteus* Munro com outras biomassas usadas na matriz energética brasileira, como a madeira e o bagaço de cana. Verificou-se que não existe grandes diferenças nas suas principais propriedades (poder calorífico, composição elementar e imediata, composição química estrutural). Logo, conclui-se que o bambu tem potencial para ser empregado como biomassa complementar as já aplicadas na geração de energia. Entretanto, estudos técnico-econômicos ligados à produtividade e adequação de equipamentos utilizados no processo de pirólise ainda são necessários.

Estudos prévios demonstraramque os rendimentos dos produtos da pirólise dependem principalmente das condições operacionais do processo, sendo a temperatura um dos fatores que tem maior influência no rendimento e nas características dos produtos. No presente estudo observou-se que o rendimento do carvão e do bio-oleo é sensível à temperatura de pirólise na faixa estudada. Com o aumento da temperatura de 300 para 500 °C observou-se uma redução do rendimento de carvão de aproximadamente 25 %, enquanto o rendimento da fração líquida foi favorecido (aumento de 24 %) apresentando um aumento no rendimento de bio-oleo de 10 %.

As características físicas e químicas dos produtos sólidos e líquidos gerados na pirólise de bambu também apresentaram alterações com o aumento da temperatura final da pirólise, as quais são comentadas a seguir.

O aumento da temperatura final de pirólise levou à produção de carvões com maiores teores de carbono fixo e cinzas e menores teores de voláteis. Verificou-se um aumento considerável no pH do carvão com o aumento da temperatura de pirólise fato atribuído à maior liberação de compostos ácidos da amostra e à contribuição de grupos funcionais tais como –COOH- e –OH, em contraste com a formação de carbonatos como (CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub>) e materiais alcalinos inorgânicos (Na e K). Este caráter alcalino junto com os compostos minerais presentes nas cinzas do carvão (composto por magnésio, sódio, potássio e silício) mostraram que esse produto obtido através do processo de pirólise tem potencial para ser utilizado como fertilizante.

O aumento da temperatura torna o carvão mais carbonáceo, apresentando conteúdos de carbono entre 60 e 80%. Sendo que o conteúdo de hidrogênio e oxigênio no carvão é inferior ao do material natural, refletindo em um produto sólido com maior poder calorífico.

Foi observado que com o aumento da temperatura o poder calorífico e o rendimento energético no bio-óleo aumentaram Além disso, verificou-se que os compostos em maior proporção no bio-óleo foram dimetóxifenol, etilmetoxifenol, dihidrobenzofurano (esters), 4etil fenol, Guaiacol, p-cresol, fenol, metil furanona (aldeido), fulfural e ácido pentenóico verificando-se a presença de acetonas, acido heptenoico, pentanodiona só nas temperaturas de 300 °C.

O carvão pirolítico de bambu apresentou maior densidade energética do que a apresentada pelo bambu *in natura* em função de seu maior poder calorífico e de sua maior densidade do leito, o que permite supor que o carvão apresenta maior possibilidade de ser aplicado em processos energéticos como a gaseificação.

O carvão obtido na temperatura de 500 °C apresentou uma área de superfície específica muito pouco desenvolvida, indicando sua baixa capacidade de atuação como material absorvente. Conclui-se ser necessário realizar as etapas do ativação do carvão pirolítico visando aumentar sua área específica e sua porosidade interna.

A tecnologia envolvendo o reator de leito mecanicamente agitado permitiu obter melhores rendimentos da fração líquida e uma degradação mais homogênea da fração sólida nas diferentes temperaturas estudadas em comparação com um reator de leito fixo estudado nos testes preliminares.

Os resultados deste trabalho mostraram que a pirólise lenta de resíduos de bambu na produção de carvão, líquido e gases, pode ser avaliada como uma alternativa para a geração de produto com valor energético considerável como o carvão vegetal, e na geração de coprodutos líquidos que podem ser utilizados como fonte de produtos químicos após aplicação de processos de extração.

Os resultados obtidos permitiram determinar que a melhor temperatura final do processo de pirólise para produção de carvão aplicado na geração de energia é de 400 °C em função da maior densidade energética e maior poder calorífico. Propriedades como teor cinzas, teor de voláteis, teor de carbono fixo e massa especifica estão em concordância com carvões vegetais de madeira produzidos no Brasil (Tabela 2.2) cuja principais aplicações são o uso siderúrgico.

Como sugestões para trabalhos futuros seguem os seguintes itens:

- Identificar outras espécies de bambu presentes no Brasil que apresentem elevada produtividade visando a comparação entre suas propriedades e identificação de suas potenciais aplicações comerciais;
- Medir a distribuição de poros nos carvões mediante a implementação de experimentos de adsorção que são mais específicos para carvões;
- Desenvolver pesquisas nas áreas de ativação de carvões de bambu que permitam melhorar as propriedades do bambu e aumentar seu valor econômico;
- Melhorar o projeto do reator existente na Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp de modo a permitir um melhor controle das taxas de aquecimento e a realização de experimentos de ativação do carvão gerado;
- Avaliar a viabilidade técnico-econômica ligada com a produtividade e adequação de equipamentos para processos de pirólise de bambu;
- Desenvolver pesquisas que permitam coleta fracionada dos diferentes produtos líquidos gerados na pirólise.

# Referências Bibliográficas

ABRAF-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. Anuário Estatístico ABRAF 2013 (Ano base 2012). Brasilia, DF, 2013.

ADEGBOYE, Mary Omolola. **Continuous sepaartion and removal of biochar in a lab scale bubbling fluidized bed pyrolyzed**.2004. Dissertação (Mestrado) – Engineering Science Chemical and Biochemical Engineering, Western University, London, Canada.

AGUILAR, L.F.; MASQUE-MORTESINOS, A.; GONZALO, J.L.; SÁNCHEZ, E J.; ARAUZO,J. Influence of Temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. **Journal of Analitical and Applied Pyrolysis**, v.83, p.124-130, 2008.

ANSELMO FILHO, P.; BRAD, O. Biomass resources for energy in north-eastern Brazil. **Applied Energy**, v. 77, p. 51-67, 2003.

APAYDIN-VAROL, E.; PUTUN, E.; PUTUN, A. Slow pyrolysis of pistacho shell . **Fuel**, v. 86, p. 1892-1899, 2007 .

ASTM-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS .**ASTM E1757-01:** Standart Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis. ASTM International, 2007.

ASTM-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.E **1755-01**: Standard Test Method for Ash in Biomass. ASTM International, 2007.

ASTM-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **E1757-01**:Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis. ASTM International, 2007.

ASTM- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.**D1762-84**: Standard test method for chemical analysis of wood charcoal. ASTM International, Pennsylvania, USA, 2013.

ASTM- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6556-10**: Standart Test Method for Carbon Black-Totan and External Surface Area by Nitroge Adsoption. West Conshohocken,PA. United States: ASTM International, 2010.

ASTM- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.**ASTM E870-82**:Standard Test Method for Analysis of Wood Fuelds." ASTM International, 2006.

ASTM- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.. **ASTM D1512-05**, Standard Test Method for Carbon Black-pH Value. ASTM International, Reaproved 2012.

ASTM- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.**E1756-09**, Standard Test Method for Determination of Total Solid in Biomass . ASTM International, 2008 .

AVILA, C.; PANG, C. H.; WU,T.; LESTER, E. Morphology and reactivity characteristics of char biomass particles. **Bioresource Technology**, v.102, p. 5237-5243, 2011.

AYLÓN, E.; FERNÁNDEZ-COLINO, M.V.; NAVARRO, R.; MURILLO, T.; GARCÍA, T.; MASTRAL, A.M. Waste Tire Pyrolysis: Comparison between Fixed Bed Reactor and Moving Bed Reactor. **Applied Chemistry**, v. 47, p. 4029-4033, 2008.

BAHNG, M.; CALVIN, M.;ROBICHAUD, D.; NIMLOS, M.R. Current Technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 651, p. 117-138, 2009.

BAILIS, R.; RUJANAVECH, C.; DWIVEDU, P.; OLIVEIRA VILELA, A.; CHANG, H.; CARNEIRO DE MIRANDA, R.Inovation in charcola production: A Comparative lifecicle assessment of technologies in Brazil. **Energy for sustainable Development**, v. 17, p. 189-200, 2013.

BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. **Part 1: Pyrolysis Systems.**, v.50,p. 3147-3157, 2009.

BREWER, Catherine Elizabeth. **Biochar characterization and engineering.** 2012 .197 p Tese (Doutorado) –Phylosophy, Iowa State University, Ames,Iowa.

BRIDGEMAN, T.G.Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops. **Fuel**, v.86,p.60-72,2007.

BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v.91, p. 87-102, 2003.

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.

—.Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Energy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. Fast pyrolysis processe for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v.4, p. 1-73,2000.

BROWN, Robert C. Biorenewable Resources-Engineering New Products from Agriculture, Iowa:**Iowa State Press**, 2003.

CAO, X.; WILLIE, H. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. **Bioresourse Tecnology.** v. 101,p. 5222-5228, 2010.

CARDOSO, C.R.; OLIVEIRA, T.J.P.; SANTANA JUNIOR, J.A.; ATAÍDE, E.C. Physical characterization of sweet sorghum bagasse, tobacco residue, soy hull and fiber sorghum bagasse particles: Density, particle size and shape distributions. **Powder Technology**, v. 245, p. 105-114, 2013.

CHAIWONG, K.;KIATSIRIROAT,T.; VARAYOS,T.;THARARAX,E.C. Study of bio oil and bio-char production algae by slow pyrolysis. **Biomass and bioenergy**, v.56,p.600-606,2013.

CHANNIWALA, S.A.; PARIKH, E.P.P. A unified correlatio for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **FUEL**, v.81, p.1051-1063, 2002.

CHOY, K .;BARFORD,J.; GORDON MCKAY,E. Production of activated carbon from bamboo scaffolding waste-process design, evaluation and sensitivity analysis. **Chemical Engineering Journal**, v.109,p.147-165, 2005.

CORDELLA, M.; TORRI, C.; ADAMIANO, A.; FABBRI, D.; BARONTINI, F.; COZZANI, V. Bio-Oils from biomass slow pyrolysis: A chemical and toxicological screening. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231, p. 26-35, 2012.

CRUZ-CEBALLOS, Diana C. **Production of bio-coal and activated carbon from biomass**.2013. Dissertação (Mestre)— Engineering Science Chemical and Biochemical Engineering, Western University, London, Canada, 2013.

DEMIRAL, I.; KUL, S. Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed bed reactor: Characterizatio of bio-oil and char. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**,V.107, p.17-24, 2014.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in energy and Combustion science**, v.30, p.219-230, 2003.

—. "Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals." **Energy conversion and management**, p.1357-1378, 2001.

DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yield of compound existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p.591-597, 2007.

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.

ENDERS, A.; THEA,K. H.; WITHMAN, S.J.; LEHMANN, J. Characteristics of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 644-653, 2012.

FU, D.; ZHANG,Y.; FENGZHUV, L.; CHU, P.; SHANG, J. Removal of organic materials from TNT red water by Bamboo Charcoal adsorption. **Chemical Engineering Journal**,v. 193-194,p.39-49, 2012.

GERCEL, H.F. Bio-oil production from Onopordum acanthium L by slow pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied pyrolysis**, v. 92,p.233-238.2011.

GIL, M,; TERUEL, E.; ARAUZO,I. Analysis of standard sieving method for milled biomass through image processing. Effects of particle shape and size for poplar and corn stover. **Fuel**,v 116,p. 328-340 2014.

GONZALVES M, Andréia. **Influência da dispersão de nanopartículas de paládio na atividade de catalizadores suportados em carvão ativo para sítese de aminas**. 2009. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Quimica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GREENHALF, C.E.; NOWAKOWSKI, D.J.;BRIDGWATER, A.V.;TITILOYE,J.; RICHE,A.; SHIELD,I.Thermochemical characterisation of straws and high yielding perennial grasses. **Industrial Crop and Products**, v.36,p.449-459, 2012.

GREGG, S.J.;SING,S.J. Adsorption, surface area and pororsity. London: Academic Press, 1982. 303p.

HE, M..; WANG, J.; QIN, H.; SHUI, Z.; ZHU, Q.; WU, B.; TAN, F.; PAN, K.; HU, Q.; DAI, L.; WANG, W.; TANG, X.; HU, G. Bamboo: A new source of carbohydrate for biorefinery. **Carbohydrate Polymers,**v. 111,p.645–654, 2014.

HOOGWIJK, M.; FAAIJ, A.; VAN DER BROEK, R.; BERNDES, G.; GIELEN, D.; TURKENBURG, W. Exploration of the ranges of the potential of biomass for energy. **Biomass and Bioenergy**, v.25, p.119-133, 2003.

HOSSAIN, A.K.; DAVIES, E.P. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines-A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**,v. 21,p.165-189, 2013.

ISAHAK, W.; HISHAM, M.; YARMO, M.; YUN HIN, T.A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and sustainable Energy Review**, v, 16, p.5910-5923, 2012.

JENKINS, B.M.; BAXTER, L.L.; MILES J, TR.; MILES, T.R. Combustion properties of biomass. **Fuel processing Technology**, v. 54,p.17-46, 1998.

JIMENES-CORDERO, D.; HERAS, F.; ALONSO-MORALES,N.; GUILARRANZ,M.; RODRIGUEZ, J.J. Porous structure and morphology of granular chars from flash and conventional pyrolysis of grape seeds. **Biomass and bioenergy,v.** 54,p.123-132, 2013.

JUNG, S.; KANG,B.; KIM, J. Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.82, p.240-247, 2008.

LEE, Y.; PARK.J.; RYU,C.; GANG,K.; YANG,W.; PARK,Y.; JUNG,J.; HYUN,S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis in 500 C. **Bioresource Technology**,v.148, p.196-201, 2013.

LEE, Y.; EUM,P.; RYU,C.; PARK,Y.; JUNG,J.; HYUN, S. Characteristics of biochar produced from slow paralysis of Geodae-Uksae. **Bioresource Technology**, v.130, p.345-350, 2013.

LI, A.M.; LI, X.D.; REN, Y.; SHAN, N.; CHI, Y.; YAN, J.H.; CEN, K.F. Experimental studies on municipal solid waste pyrolysis in a Laboratory-scale rotary kiln. **Energy**,v. 24,p.209-218., 1999:

- LI, Xiaobo. Physical, chemical and mechanical properties of bamboo and its utilization potential for fiberboard manufacturing. 2002. Dissertação (Mestrado) —The School of Renewable Natural Louisiana Resources. State University and Agriculture and Mechanical College.
- LI, W.; YANG, K.; JINHUI, P.; ZHANG, L.; GUO, S.; XIA, H. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shells chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. **Industrial Crops and Products**, v. 28, p. 190-198, 2008.
- LIRA, C.; BERRUTI,F.; PALMISANO,P.; BERRUTI,F. Fast pyrolysis of Amazon tucumã (Astrocaryumaculeatum) seeds in a bubbling fluidized bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.99, p. 23-31, 2012.
- LIU, Z.;BALASUBRAMANIA, R. A comparison of thermal behaviors of raw biomass, pyrolytic biochar and their blend with lignite. **Bioresourse Technology**,v.146, p.371-378, 2013.
- LOO, S,V.; KOPPEJAN, J. The handbook of biomass combustion and co-firing .Lomdon.UK: Earthscan , 2008 .
- LOPEZ, Hidalgo. Bambú- su cultivo y aplicaciones en: fabricacion de papel.2003.
- LU, H.; Ip, E.; SCOTT, J.; FOSTER, P.; VICKERS, M.; BAXTER, L.Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle. **Fuel,**v.89,p.1156-1168.,2008
- LYBEER, Bieke. Age-related anatomical aspects of some temperate and tropical bamboo culms (Poaceae: Bambusoideae). **Universiteit Gent-Faculteit Wetenschappen**, 2006.
- MAGDZIARZ, A.; MALGOZATA, W. Thermogravimetric study of biomass, sewage sluge and coal combustion. **Energy Conversion and Management**, v. 75, p. 425-430, 2013.
- MMA . Brasil com Florestas . Oportunidades para o desenvolvimento de uma economia florestal e a reestruturação necessária do sector . **Serviço florestal brasileiro**, 2012 .
- MOHAN, D.; SARSWAT, A.; Sik,O,Y.; PITTMAR Jr, C. Organic and Inorganic contaminats removal from water with biochar, a renewable, low cost and suitainable adsorbent- **A critical review.Bioresource Thecnology**,v.160,p.191-202, 2014.

NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO,L.;GÓMEZ-BAREA,E.A.Characteristization and prediction of biomass pyrolysis products . **Progress in Energy and Combustion Science**, v.37, p.611-630, 2011.

ONAY, O.; KOÇKAR, M. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus L*). **Biomass and Bioenergy**, v.26,p. 289-299,2004.

PARICKH, J.;CHANNIWALA,S.A.; GHOSAL,E.G.K.A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v.86,p.1710-1719,2007

PARK, J.; LEE, Y.;RYU,C.; PARK,E. Y. Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of product properties, carbon and energy yields. **Bioresource Technology**,v.155, p.63-70,2014.

PENG, H.; WANG, N.; HU, Z.; ZIPING, Y.; LIU, Y.; ZHANG, J.; RUAN, R,Phisicochemical characterization of hemicelluloses from bamboo (Phyllostachys pubescens Mazel)stem. **Industrial crops and products**, v.37,p.41-50, 2012.

PEREIRA, M. A.; BERALDO, A. Bambu de corpo e alma.Bauru, SP: Canaló, 2007.

PHAN, A.; CHANGKOOK, R.; VIDA SHARIFI, E., SWITHENBANK, J. Characteristics of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v.81, p.65-71, 2008.

ROCHA, G.J.; GONÇALVES, A.R.; OLIVEIRA,B.R.; OLIVAREZ, E.G.;ROSELL, C.E.V. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a piloted scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. **Industrial crops and Products**, v.35, p.274-279, 2012.

RODRIGUES, T.;ROUSSET, P. Effect of torrefaction on energy properties of Eucalyptus grandis Wood. **Cerne**,v. 15 (4) ,p.446-452,2009.

RONSSE, 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.

ROUSSET, P.;AGUIAR,C.; LABBÉ, N.; JEAN-MICHEL,E. Commandré. Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction. **Bioresource Technology**, v.96, p. 8225-8231,2011.

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.

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

SCURLOCK, J.M.O.; DAYTON,D.C.; HAMES,E.B.Bamboo: an overlooked biomass resource? **Biomass and Energy**, p.;229-244, 2000.

SHADDIX, C.R.; HARDESTY, E.D.R. Combustion properties of biomass flash pyrolysiis oils: Final project report. California : Sandia Report , 1999.

SOARES, A.G. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. Universidad Estadual de Campinas, , SP: Tese (Doutorado)-Instituto de fisica "Gleb Wataghin" , 2001.

SODERSTROM, T.;CLEOFE, R.E.; CALDERON,E. A Commentary on the Bamboos (Poaceae: Bambusoideae). Edição: **The Association for Tropical Biology and Conservation. Biotropica**, v.11, n. 3, 1979.

UÇAR, S.; KARAGOZ,S.The slow pyrolysis of pomegranete seeds: The effect of temperature on the product yields and bio-oil properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.84, p.151-156, 2009.

URCIUOLO, M.; SOLIMENE, R.; SALATINO, R.C. Particle comminution phenomena of a wet sewage sludge during fluidized bed pyrolyis and combustion. **Anais 7th Mediterranean Combustion Symposium**. Cagliari-Italy: MCS, 2011, p. 11-15.

VELDEM, M.; A INGRAM.;FAN,X.; BAEYENS,E.X. Fast pyrolysis of biomass in a circulating fluidized bed . **AnaisThe 12th International conference on Fluidization-New Horizons in Fluidization Engineering**, 2007 .

VLASSOV, D. Combustíveis, combustão e câmaras de combustão. Curitiba: Editora da UFPR,2 001.

WILD, Paulus. Biomass pyrolysisi for chemicals. Rijkuniversiteit Groningen, 2011.

YAMAN, S. Pyrolysiis of biomass to produce fuels and chemical feedstock. **Energy conversion and Managemet**, v. 45, p. 651-671 2004.

YANG, H.; RONG, Y.; HANPING, C.; DONG HO, L.; CHUGUANG, Z. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, p.1781-1788,2007.

YANG, J.; ROY,E.C. Using DTA to quantitatively determine enthalpy change over a wide temperature range by the "mass-difference baseline method **Thermochemical Acta**,v.333,p.131-140,1999.

YANG, W.C. **Handbook of fluidization and fluid particle systems**. Pittsburgh: Marcell Dekker. Inc, 2003.

YUAN, JIN-HU.; XU, R.; ZHANG, J. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperature. **Bioresource Technology** .v.102,p.3488-3497, 2011.

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.

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.

ZHOU, B.; FU, M.; XIE,J.; YANG, X.; LI,Z. Ecological functions of bamboo forest: Research and Application. **Journal of Forestry Research,v.** 16(2),p.143-147, 2005.

## ANEXO A - Determinação da área superficial dos sólidos

A obtenção da isoterma, ou seja o volume de nitrogênio absorvido na temperatura de nitrogênio liquido em diversas pressões, seguido pela aplicação da teoria de Brunauer-Emmet- Teller (BET) é o método aplicado na determinação de área da superfície do carvão, incluindo microporos, diâmetros de poros inferior a 2 nm (20 A) (ASTM D6556, 2010).

A equação BET permite calcular o volume(Va) de nitrogênio absorvido por grama de amostra.

$$V_a = \frac{Volume \ de \ N_2(cm^3)}{massa \ da \ amostra \ (g)}$$
 (A.1)

A Eq. A.2 representa o cálculo em relação ao peso.

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)}{CV_m} * \frac{P}{P_0}$$
(A.2)

Onde:

Po = pressão nas condições normais, kPa

P = pressão aplicada, kPa

Vm=Volume de  $N_2$  por grama que cobre uma monocamada padrão,  $cm^3/g$ .

C = constante B.E.T, depende da energia da energia de adsorção

Fazendo-se o gráfico 1/[W(Po/P)-1] (eixo y )vs P/Po (eixo x) obtém-se um gráfico linear entre  $0.05 \le P/P0 \le 0.30$ . Os pontos de dados (três ou mais) que dão a melhor linha reta nesta faixa são usados para calcular a inclinação da reta e intercepção com o eixo-y, Esta inclinação e intercepção são usados para calcular a área de superfície S através da equação

$$S\left(\frac{m^2}{q}\right) = VmA \tag{A.3}$$

Onde:

$$Vm = \frac{1}{B+M} \tag{A.4}$$

B=Interceção com eixo-Y, ±10<sup>-5</sup>

M=inclinação da linha reta, , ±10<sup>-5</sup>

 $A = \text{Área ocupara por } 1 \text{ cm}^3 \text{ de } N_2$ 

$$A = \frac{N \text{ Acs}}{22400} = 4,25 \tag{A.5}$$

N = número de Avogadro (6,023.10<sup>23</sup> moléculas.mol<sup>-1</sup>)

A<sub>cs</sub>= área do nitrogênio (1,62.10<sup>-19</sup> m<sup>2</sup>.moléculas<sup>-1</sup>)

22400 = Volume ocupado por uma mol de gás na CNTP (cm<sup>3</sup>)

Determinação do volume dos poros

A determinação do volume de poros pode ocorrer por diversos métodos: líquido inerte, porosimetria e condensação de nitrogênio líquido. Neste último, o volume total de poros é derivado da quantidade adsorvida de nitrogênio, na temperatura do nitrogênio líquido, operando-se a pressões P/P0 próximasaunidade, havendo assim uma condensação do nitrogênio dentro dos poros do catalisador. O volume de nitrogênio adsorvido (V<sub>ads</sub>) recalculado para volume de nitrogênio líquido (V<sub>liq</sub>) condensado dentro dos poros, é o volume dos poros, conforme equação (GONZALVES, 2009).

$$V_{liq} = \frac{Pa \ V_{ads}}{RT} \tag{A.6}$$

Po = pressão nas condições ambiente (MPa)

T = temperatura nas condições ambientes (K)

Vads = volume molar do líquido adsorvido (34,7 cm<sup>3</sup>/mol de nitrogênio)

R = constante dos gases (8,314 cm<sup>3</sup>.MPa.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

Conforme a Eq. (A.7) a média do diâmetro dos poros (rp) é calculada a partir do volume total dos poros e da área superficial S obtida pelo método BET, desde que a contribuição dos poros que não são preenchidos pelo nitrogênio a uma pressão menor ou próxima da relação  $P/P0 \approx 1$  seja insignificante

$$rp = \frac{2V_{liq}}{S} \tag{A.7}$$

A distribuição do volume de poros, determinada pelo método proposto por Barrett, Joyner e Halenda (BJH), considera que a pressão relativa inicial (P/P0) é próxima da unidade, estando assim todos os poros preenchidos com o nitrogênio condensado. Oprimeiro poro a

dissolver o nitrogênio que é o de maior raio (rp1), possui uma camada de espessura t1, fisicamente adsorvida de moléculas de nitrogênio. Dentro dessa camada existe uma capilaridade interna com raio rk, conforme Eq. (A.8).

$$rk = \frac{-2\Upsilon V_m}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \tag{A.8}$$

Onde:

 $\Upsilon = (8.85.10^{-7} \text{ MPa/cm}^3 \text{à } 77 \text{ K})$ 

Vm = volume molar do nitrogênio líquido (34,7 cm<sup>3</sup>/mol)

R = constante dos gases (8,314 cm<sup>3</sup>.MPa.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

T = Temperatura de evaporação do nitrogênio (77K)

P/P0 = pressão relativa do nitrogênio

rk = raio Kelvin do poro

$$Vpn = \left[\frac{r_{pn}}{r_{kn}\frac{\Delta t_n}{2}}\right]^2 \left[\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} Ac_j\right]$$
(A.9)

A distribuição mencionada naEq. (A.2)não é utilizada na determinação de poros com diâmetros menores que 20Å. Para isso, utiliza-se o cálculo da equação da reta linear entre dois pontos, conforme metodologia interna Evonik(GONZALVES, 2009).

### ANEXO B Trabalhos apresentados em congressos no decorrer desta pesquisa

Os seguintes trabalhos foram científicos foram elaborados e apresentados durante a realização desta dissertação de mestrado:

- PÉCORA,A.A.B.; HERNÁNDEZ-MENA, L.E..; NAKASHIMA,F. M.: D. A. RAMÍREZ-QUINTERO, D. A..; GENARI,E. R. Estudo da velocidade de mínima fluidização para misturas binárias biomassa-areia. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, ENEMP 2013, Maceió, AL, 20 a23/10/2013.
- 3.2.PÉCORA, A.A.B..; HERNÁNDEZ-MENA, L. E..; GENARI, E. R..;. Characterization Of Bamboo Biomass And Pyrolysis Product Aiming To Energy Applications. 22<sup>th</sup>Interntional Congress of Mechanical Engineering, COBEM 2013. RibeirãoPreto, SP, 3 a 7/11/2013.
- 4.3.HERNÁNDEZ-MENA, L. E..;. PÉCORA, A.A.B..;. BERALDO, A.L. Slow Pyrolysis Of Bamboo Biomass: Analysis Of Biochar Properties. Chemical Engineering Transactions, v.37,2014
- 6.4. PÉCORA, A.A.B.; HERNÁNDEZ-MENA, L. E..;. JIMENEZ-CHACON ,S.;RAMÍREZQUINTERO,A. Physicochemical properties and yields of the pyrolyticbiochar oil produced from bamboo biomass, 5Th International conference Engineering for waste and Biomass Valorisation-August 25-28,2014-Rio de Janeiro, Brazil

### APENDICE A Ensaios preliminares de pirólise lenta em reator de leito fixo

Ensaios preliminares de pirólise lenta foram realizados em reator situado no Laboratório de Processos Térmicos e Engenharia Ambiental (PROTEA) da FEM/UNICAMP. A Figura A.1mostra o fluxograma do sistema experimental. Os testes foram realizados em duplicata para uma faixa de temperatura de 300 até 500°C com incremento de 100 °C. A taxa de aquecimento foi cerca de 10 °C/min e os tempos de residência na temperatura final do reator foram de 15 minutos e de 60 minutos.

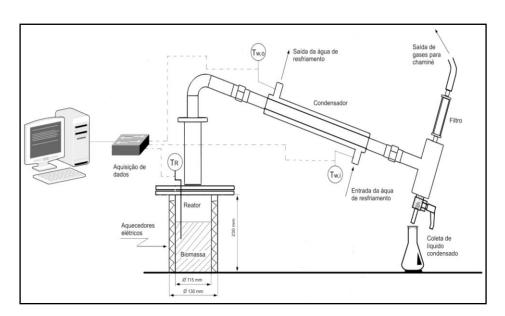


Figura A.1 - Reator de pirólise de leito fixo

A Figura A.2 apresenta os valores médios dos rendimentos dos produtos gerados em função da temperatura de operação do reator nos tempos de residência de 15 e 60 minutos.O rendimento do gás produzido foi obtido através do balanço de massa no reator.

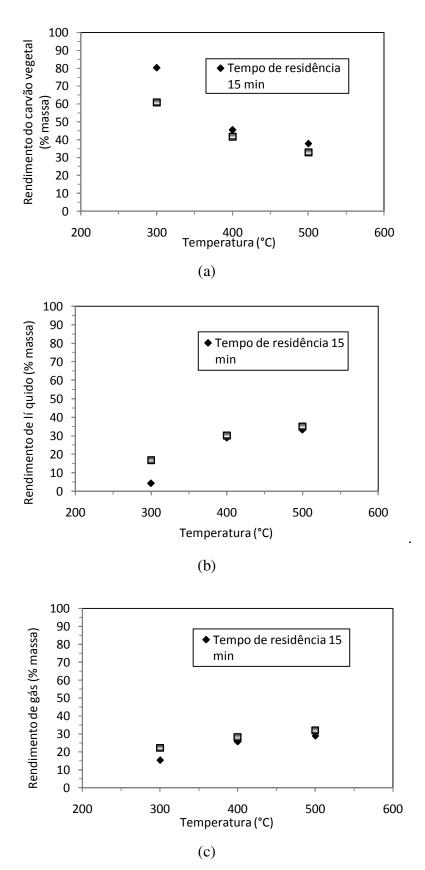


Figura A.2 - Rendimento dos produtos de pirólise em leito fixo (testes preliminares) em função da temperatura final do reator (a) sólido, (b) líquido (c) gás.

Na Fig. A.2 verifica-se que o incremento no tempo de residência de 15 para 60 minutos não resultou em grandes diferenças nos rendimentos obtidos para as maiores temperaturas testadas, no entanto foi observadauma diferença maior nos rendimentos obtidos na menor temperaturatestada (300 °C). Rendimentos menores de líquido e de gás foram obtidos para o tempo de residência de 15 min provavelmente devido a que a degradação térmica não ter sido completada, indicando a necessidade de um maior tempo na temperatura final de pirólise.

# APENDICE B Resultados das análises Granulométricas das partículas de bambu moído

Foram realizados três análises granulométricas para a biomassa. Os resultados das análises granulométricas são apresentados nas tabelas B.1 a B.3. O diâmetro médio de Sauter foi considerado como a média dos 3 testes realizados.

Tabela B.1 - Resultados da primeira análise granulométrica das partículas de bambu Dendrocalamous giganteus Munro

Tyler	Abertura da Malha (mm)	dpi (μm)	Massa (g)	хі (%)	Fração acumulativa X(%)	xi/dpi
12	1,410	1555	13,5	13,60	100,00	8,7429E-05
14	1,190	1300	13,7	13,80	86,40	0,00010613
20	0,840	1015	34,9	35,15	72,61	0,00034627
28	0,590	715	19,8	19,94	37,46	0,00027888
35	0,420	505	12,5	12,59	17,52	0,00024927
42	0,355	387,5	2,1	2,11	4,93	5,4576E-05
	Fundo	178	2,8	2,82	2,82	0,00015886
	Soma		99,3	100,00		
Diâmet	ro médio (μm)				837,54	

Tabela B.2 - Resultados da segunda análise granulométrica das partículas de bambu Dendrocalamous giganteus Munro

Tyler	Abertura da Malha (mm)	dpi (μm)	Massa (g)	хі (%)	Fração acumulativa X(%)	xi/dpi
12	1,410	1555	13,5	11,32	100,00	7,2772E-05
14	1,190	1300	11,7	9,81	100,00	7,544E-05
20	0,840	1015	48,5	40,65	90,19	0,00040053
28	0,590	715	21,7	18,19	49,54	0,0002544
35	0,420	505	18,3	15,34	31,35	0,00030375
42	0,355	387,5	3,3	2,77	16,01	7,1384E-05
F	undo	178	2,3	1,93	13,24	0,00010861
;	Soma		119,3	100,00		
Diâmetr	o médio (μm)				823,64	

Tabela B.3 - Resultados da terceira análise granulométrica das partículas de bambu Dendrocalamous giganteus Munro

Tyler	Abertura da Malha (mm)	dpi (μm)	Massa (g)	xi (%)	Fração acumulativa X(%)	xi/dpi
12	1,410	1555	20,2	12,7	100,00	8,1598E-05
4	1,190	1300	18,5	11,6	100,00	8,9389E-05
20	0,840	1015	75,5	47,4	90,19	0,00046724
28	0,590	715	25,8	16,2	49,54	0,00022666
35	0,420	505	13,8	8,7	31,35	0,00017165
42	0,355	387,5	3,2	2,0	16,01	5,1872E-05
Fundo		178	2,2	1,4	1,38	7,7854E-05
Soma			159,2	152	100,00	
Diâmetro m	édio (μm)				921,95	

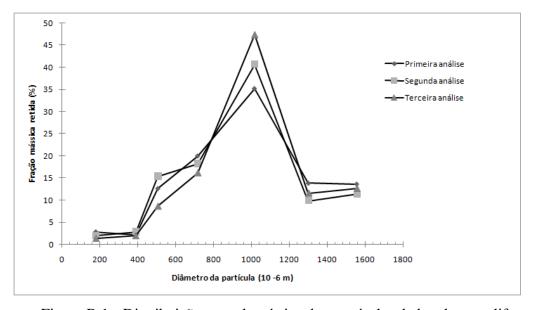


Figura B.1.- Distribuição granulométrica das partículas de bambu nas diferentes repetiçoes

## APENDICE C Resultados da análises de massas específicas (real, aparente e do leito) para o bambu *in natura* e carvão pirolítico

As massas específicas real ( $\rho_{real}$ ), aparente ( $\rho_p$ )e do leito empacotado naturalmente ( $\rho_L$ ) são apresentadas nas tabelas C.1 a C.2, Nessas tabelas também são apresentados o desvio padrão e o valor médio a cada um dos testes realizados.

Os valores apresentados na Tab C.1 representam a média de 10 determinações, enquanto que nas Tabs. C.2e C.3 são apresentadas as planilhas de cálculo contendo os valores obtidos em cada etapa das análises.

Tabela C.A- Massas específicas reais das partículas de bambu e de carvão pirolítico

Material	$\rho_{real}$ (kg/m <sup>3</sup> )
Bambu in natura	$1400 \pm 10$
Carvão gerado à500 °C	$1740 \pm 10$

Tabela C.2 - Massa específica aparente das partículas de bambu in natura

Medidas realizadas	Teste 1	Teste 2	Teste 3
Massa picnômetro (g)	35,3994	35,3965	35,3965
Massa picnômetro + massa água (g)	61,0515	61,0355	61,0355
Massa água inicial (g)	25,6521	25,639	25,639
Temperatura da água (°C)	25	25,5	26
Massa específica da água (g/cm³)	0,9971	0,9969	0,9968
Volume do picnômetro (cm³)	25,7274	25,7180	25,7217
Massa de bambu	1,4786	1,6625	1,9
Massa picnômetro + Massa bambu (g)	36,8780	37,059	37,2965
Massa picnômetro + Massa bambu + Massa água (g)	61,5290	61,3435	61,5457
Massa água após adição de partículas sólidas(g)	24,651	24,2845	24,2492
Volume da água (V) adicionada no picnômetro sem bambu (cm³)	25,72742	25,71799	25,72174
Volume da água (V´) adicionada no picnômetro com bambu (cm³)	24,72338	24,35932	24,32745
Volume das partículas de bambu (cm³)	1,00404	1,35867	1,39428
Massa específica do bambu(g/cm³)	1,47265	1,22362	1,36271
Massa específica do bambu (kg/m³)	1473	1224	1363
Valor médio ρp [kg/m³]			1353
Desvio padrão (kg/m³)			125

A determinação da densidade aparente das partículas de carvão foi realizada para os carvões gerados em cada temperatura final do reator ensaiada, com pelo menos 2 repetições para cada análise. Apenas as medidas finais obtidas na análise são mostradas na tabela C.3.

Tabela C.3 - Massa específica aparente das partículas de carvão pirolítico

T (°C)	Teste	Massa de carvão no picnometr o (g)	Volume de carvão no picnômetro (cm³)	$ ho_p$ (kg/m <sup>3</sup> )	Média ρ <sub>p</sub> (kg/m³)	Desvio padrão (kg/m³)
300	1	1,23	2,00	613,58	662,65	69,39
	2	1,36	2,97	459,21		
350	1	1,99	2,7	735,56	814,44	111,56
	2	1,49	1,66	893,32		
400	1	1,64	2,23	733,03		
	2	1,54	1,96	785,64		
	3	1,29	1,64	785,58	759,34	37,29
450	1	0,77	1,03	746,70		
	2	0,21	0,30	693,17	746,70	45,95
	3	1,31	1,67	784,64		
500	1	1,12	1,69	661,79		
		1,29	2,03	634,37	648,08	19,39

Na massa especifica do leito empacotado naturalmente foram feitas três repetições para cada análise no bambu e duas repetições para os carvões nas diferentes temperaturas testadas.

Tabela C.4- Massa específica do leito de partículas de bambu empacotado naturalmente

Massa de bambu no leito (g)	Volume do leito (cm³)	Massa especificado leito empacotado naturalmente, $\rho_L$ (kg/m <sup>3</sup> )
168,6	1000	168,6
168,1	1000	168,1
193,4 Média (kg/	1000 m <sup>3</sup> )	193,4 177
Desvio padrão	$(kg/m^3)$	14

Tabela C.5-Massa específica do leito de partículas de carvão empacotado naturalmente

Temperatura (°C)	Massa do carvão no leito (g)	Volume (cm <sup>3</sup> )	$ ho_L  ho_{ m kg/m}^3$ )	Média ρ <sub>L</sub> (kg/m³)	Desvio padrão (kg/m³)
300	7,8656	30	262,19	281,47	27,27
	9,0228	30	300,76		
350	9,1989	30	306,63	289,78	23,83
	8,1877	30	272,92		
400	9,2282	30	307,61	294,97	17,87
	8,4700	30	282,33		
450	7,7887	30	259,62	256,15	4,92
	7,5800	30	252,67		
500	8,3790	30	279,30	275,25	5,73
	8,1360	30	271,20		

#### APENDICE D Resultados da análise química estrutural da biomassa

A constituição química do bambu realizada no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa é apresentado na Tabela D.1.Foram feitas duas repetições e calculada a média dos valores, sendo determinado o teor de celulose, hemicelulose, lignina extrativos e sílica.

Tabela D.1- Constituição química estrutural do bambu *Dendrocalamous giganteus* Munro

	1	2	Média
Celulose (%)	47,2	47,8	47,5
Glicanas	47,2	47,8	47,5
Hemicelulose (%)	15,1	15,6	15,35
Xilanas	13,9	14,5	14,2
Galactanas	0,5	0,4	0,45
Mananas	0	0	0
Arabinanas	0,7	0,7	0,7
Lignina Total(%)	26,3	26,2	26,25
Lignina Insolúvel	25,3	25,2	25,25
Lignina solúvel	1	1	1
Extrativo total (%)	5	4,8	4,9
Silica	0,7	0,7	0,7

#### **APENDICE E** Resultados das análises de poder calorífico superior

O poder calorífico superior (PCS) obtido experimentalmente é apresentado nas tabelas E.1 a E.3, contendo o desvio padrão e o valor médio. Foram feitas três repetições para o PCS do bambu e do carvão. Para a análise da fração líquida foram feitas duas repetições.

Tabela E.1 – Poder calorífico superior do bambu *Dendrocalamou giganteus* Munro

Teste	PCS (MJ/ kg)	PCS (MJ/ kg) Média	Desvio padrão (MJ/ kg)
1	17,533		_
2	17,427	17,514	0,056
3	17,514		

Tabela E.2- Poder Calorífico Superior do líquido pirolítico

Temperatura	Amostras	PCS	Média
(° <b>C</b> )		(MJ/kg)	
300	1	5,31	5,20
		5,09	
	2	nd	
		nd	
350	1	9,86	9,05
		8,24	
	2	7,21	
		7,83	
400	1	14,20	14,59
		14,98	
	2	17,98	
		17,40	
450	1	23,68	21,38
		23,62	
	2	19,26	
		18,96	
500	1	22,90	22,80
		22,71	
	2	24,29	
		24,43	

Tabela E.3 - Poder Calorífico Superior do carvão

Temperatura (°C)	Teste	PCS (MJ/ kg)	PCS (MJ/ kg) Média	Desvio padrão (MJ/ kg)
300	1	24,138		
		26,762		
	2	22,638	24.070	2,379
		22,159	24,979	2,010
	3	26,113		
		28,034		
350	1	27,639		
		31,706	20.04.4	
	2	26,906	28,014	1,439
		27,278		
	3	27,368		
400	1	29,310		
		29,178		0,799
	2	33,558	29,997	
		28,113		
	3	31,882		
		29,480		
450	1	29,330		
		29,639	29,863	
	2	29,538	25,005	0,795
		29,119		
	3	31,516		
		30,038		
500	1	32,234		
		30,892		2.020
	2	35,175	31,462	2,028
		31,702		
	3	28,930		
		29,840		

## APENDICE F Resultados das análises elementares do bambu, carvão e bio-óleo

O analise elementar obtido experimentalmente é apresentado nas tabelas F.1 a F.3. Foram feitas três repetições para o análise elementar do bambu e do carvão, e duas repetições para a análise elementar da fração líquida. Todos os resultados são apresentados em base seca sem cinza, e oxigênio obtido por diferença.

Tabela F.1-Análise elementar do bambu (% base seca sem cinzas)

Teste	N	С	Н	0
1	0,380536	43,7973597	5,3591384	42,6623726
2	0,530127	44,1328862	5,5552412	43,1694298
3	0,461232	44,8431664	5,52461481	42,4902649
Média	0,457298	44,2578041	5,4796648	42,7740224
Desvio	0,074873	0,53397682	0,10549623	0,35308002

Tabela F.2-Análise elementar do carvão (% base seca, sim cinza)

T (°C)	N	С	Н	0
'-	0,465308	60,46621	5,202813	33,86567
300	0,381806	60,10987	5,225228	34,2831
	0,444873	73,62787	4,476696	21,45056
350	0,440016	66,36793	4,520566	28,67149
'	0,435392	70,95425	4,089685	24,52067
400	0,462416	73,70526	3,73847	22,09386
	0,448156	70,28963	4,070548	25,19167
450	0,480831	75,15273	3,616208	20,75023
	0,475218	76,34508	3,755115	19,42459
500	0,525172	80,0552	3,055996	16,36363
	0,500454	79,14322	3,031911	17,32441

Tabela F.3 Análise elementar do bio-óleo (% base seca sem cinza)

T (°C)	Amostras	Nitrogênio	Carbono	Hidrogênio
300	1	0,491964	60,24958038	3 5,178662
		0,452799	60,49916077	
		0,451160	60,64988327	
	2	0,392606	59,64242554	
		0,366678	60,06129837	
		0,386133	60,62588501	5,177906
350	1	0,465662	73,39346313	3 4,548214
		0,380402	73,4120012	4,352549
		0,488554	74,07814941	4,529326
	2	0,489168	66,83994293	4,575292
		0,491061	66,4576649	4,50814
		0,339819	65,80618558	4,478268
400	1	0,423387	71,0276909	4,145113
		0,368848	70,97971838	4,00482
		0,513942	70,85534668	3 4,11912
	2	0,521164	74,08951263	3,82479
		0,446193	73,68791962	3,28669
		0,419892	73,33834076	4,10391
	3	0,664639	74,4285965	3,71379
		0,628842	74,26662445	3,86429
	3	0,381868	70,28962708	3,97601
		0,494094	70,53035736	4,27044
		0,468507	70,2497534	4,07054
450	1	0,385637	64,30432129	3,37428
		0,404924	63,67873001	3,3632
		0,541078	64,62425232	3,46742
	2	0,475656	75,51654053	3,60228
		0,541603	74,79919434	3,701289
		0,425234	75,14246368	3,545049
	3	0,472318	76,02926636	3,767649
		0,462962	76,83765411	3,724889
		0,490374	76,16831207	3,77280
500	1	0,615241	80,07527161	2,993990
		0,448887	80,25159454	3,13177
		0,511388	79,83874512	3,04221
	2	0,512650	78,99228668	3,03697
		0,530989	79,57557678	2,884367
		0,457724	78,86180818	3,03191
	3	0,433331	74,39417726	2,834419
		0,342832	75,36295319	2,725886
		0,389407	74,14449692	

#### **APENDICE G** Resultados das análises imediatas

Os resultados da análise imediata obtida experimentalmente são apresentados nas tabelas G.1 eG.2. Foram feitas quatro repetições para a determinação de umidade, duas para a determinação de voláteis e duas para a determinação de cinzas na análise do bambu. Para o carvão foram feitas duas repetições nas diferentes temperaturas estudadas. Todos os resultados são apresentados em base seca.

Tabela G.1 Análise imediata do bambu Dendrocalamou sgiganteus Munro

Teste	Umidade (b.s %)	Voláteis (b.s%)	Cinzas (b.s%)	Carbono fixo*(b.s%)
1	9,96%	77,58%		
2	10,18%	78,51%		
3	9,78%		3,18%	
4	8,20%		2,54%	
Média (%)	9,53%	78,05%	2,86%	19,09%

<sup>\*</sup>Por diferença

Tabela G.2- Análise Imediata do carvão

T (°C)	Umidade	Carbono fixo* ( b.s %)	Cinzas (b.s %)	Voláteis (b.s %)
	2,46%	37,99	52,22	9,78
300	2,26%	39,62	57,13	3,25
	2,83%	58,08	32,48	9,44
350	2,90%	67,59	25,29	7,11
	2,16%	66,87	21,60	11,54
400	3,78%	65,08	27,25	7,67
	3,05%	72,32	13,81	13,87
450	3,55%	69,13	24,68	6,19
	1,89%	74,21	13,08	12,72
500	3,26%	78,49	14,32	7,19

<sup>\*</sup>Por diferença

### APENDICE H Resultados na análise de área superficial específica e volume dos poros

#### H.1 Area superficial especifica determinada método BET

Quantachrome NovaWin -,

Sampleweight: 0.7886 g Sample Volume: 0.7886 cc SampleDensity:1 g/cc

Outgas Time: 3.0hrs Outgas Temp: 300.0 C

Analysisgas:NitrogenBathTemp: 77.3 K AdsorbateNitrogenTemperature77.350K

Molec. Wt.: 28.013 g Cross Section: 16.200 Å<sup>2</sup> LiquidDensity: 0.808 g/cc Relative|Pressure Volume @ STP 1 / [ W((Po/P) - 1) ]

4.66750e-02	0.3562	1.0999e+02
7.62870e-02	0.3732	1.7704e+02
1.04478e-01	0.3805	2.4531e+02
1.31009e-01	0.3859	3.1256e+02
1.56586e-01	0.3903	3.8056e+02
1.80254e-01	0.3964	4.4385e+02
2.04155e-01	0.4016	5.1110e+02
2.30100e-01	0.4039	5.9210e+02
2.54662e-01	0.4193	6.5202e+02
2.78045e-01	0.4247	7.2560e+02
3.06747e-01	0.4294	8.2444e+02

**BET** summary

Slope = 2735.532

Intercept = -3.743e+01

Correlation coefficient, r = 0.998672

C constant= -72.091

SurfaceArea =  $1.291 \text{ m}^2/\text{g}$ 

#### H.2 Isoterma de adsorção

QuantachromeNovaWin - Data AcquisitionandReductionfor NOVA instrument ©1994-

2007, QuantachromeInstrumentsversion 10.01

AnalysisReport

Analysis Report Sample weight: 0.7886 g Sample

Volume: 0.7886 cc Sample Density:1 g/cc

Outgas Time: 3.0 hrs Outgas Temp: 300.0 C Analysis gas: Nitrogen Bath Temp: 77.3 K

Press. Tolerance:0.100/0.100 (ads/des)Equil time: 60/60 sec (ads/des) Equil timeout: 240/240

sec (ads/des)

Relative|Pressure Volume @ STP cc/g ()

4.66750e-02		0.3562	
	7.62870e-02		0.3732
	1.04478e-01		0.3805
	1.31009e-01		0.3859
	1.56586e-01		0.3903
	1.80254e-01		0.3964
	2.04155e-01		0.4016
	2.30100e-01		0.4039
	2.54662e-01		0.4193
	2.78045e-01		0.4247
	3.06747e-01		0.4294
	3.58088e-01		0.4441
	4.35269e-01		0.4636
	5.17169e-01		0.5064
	5.98422e-01		0.5366
	6.78954e-01		0.6142
	7.57029e-01		0.6394
	8.33526e-01		0.6756
	9.13547e-01		0.7532
	9.91832e-01		1.0451
	9.67518e-01		0.9706
	9.20166e-01		0.8943
	8.71530e-01		0.8253
	8.22871e-01		0.7932
	7.72101e-01		0.7961
	7.22488e-01		0.7920
	6.77519e-01		0.7684
	6.29566e-01		0.7579
	5.81478e-01		0.7440
	5.29927e-01		0.7226
	4.81952e-01		0.6943
	4.29108e-01		0.6704
	3.80472e-01		0.6530
	3.35262e-01		0.6286
	2.86881e-01		0.6080
	2.41348e-01		0.5914
	1.94350e-01		0.5711
	1.45661e-01		0.5401
	9.55890e-02		0.5109
	4.67500e-02		0.4676