

TESE DEFENDIDA POR José Dilcio Rocha
E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 16/06/97
Carlos Alberto Luengo
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Bio-óleo Obtido por Hidropirólise de Biomassa como Precursor de Materiais Carbonosos

Autor: **José Dilcio Rocha**

Orientador: **Carlos Alberto Luengo**

Co-orientadora: **Maria Helena Robert**

06/97

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO

Bio-óleo Obtido por Hidropirólise de Biomassa como Precursor de Materiais Carbonosos

Autor: **José Dilcio Rocha**

Orientador: **Carlos Alberto Luengo**

Co-orientadora: **Maria Helena Robert**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1997
S.P. - Brasil



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	R582b
V.	Ex
TOMBO	BC/31718
PROC.	281/97
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	18/09/97
N.º CPD	

CM-00100509-8

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

R582b

Rocha, José Dilcio

Bio-óleo obtido por hidropirólise de biomassa como precursor de materiais carbonosos / José Dilcio Rocha.-- Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientadores: Carlos Alberto Luengo, Maria Helena Robert.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Alcatrão de madeira. 2. Biomassa. 3. Pirólise 4. Compostos de carvão. 5. Ressonância magnética nuclear. I. Luengo, Carlos Alberto. II. Robert, Maria Helena. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO

TESE DE DOUTORADO

**Bio-óleo Obtido por Hidropirólise de
Biomassa como Precursor de Materiais
Carbonosos**

Autor: José Dilcio Rocha

Orientador: Carlos Alberto Luengo

Co-orientadora: Maria Helena Robert



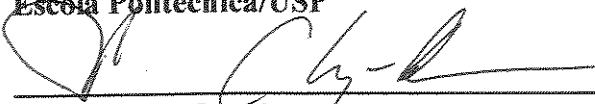
Prof. Carlos Alberto Luengo , Presidente

IFGW/UNICAMP



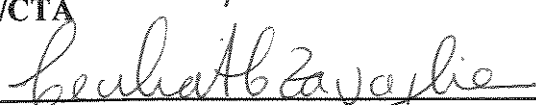
Prof. Priscila Aya Shimizu Gunther

Escola Politécnica/USP



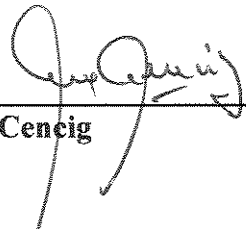
Prof. Choyu Otani

ITA/CTA



Prof. Cecília Amélia Carvalho Zavaglia

FEM/UNICAMP



Prof. Mário Oscar Cencig

FEM/UNICAMP

Campinas, 16 de junho de 1997

Dedicatória:

Dedico este trabalho à Paula, ao Octávio e à Adélia.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Carlos Alberto Luengo pela orientação nesse trabalho e pela oportunidade que me deu nos últimos anos em seu laboratório, desde à graduação até hoje, de compartilhar das atividades de pesquisa, das amizades, cursos, alegrias e tristezas...

Aos meus colegas no Laboratório de Combustíveis Alternativos da UNICAMP pelo carinho e pelos momentos compartilhados ao longo desses anos.

Agradeço também a Profa. Maria Helena Robert da Faculdade de Engenharia Mecânica e minha co-orientadora por ter permitido a realização desse trabalho em seu departamento.

“I thank Prof. Colin Edward Snape my supervisor at University of Strathclyde in Glasgow for his brilliant guidance. I also thank everybody in his lab C63, people from Scotland and from different parts in the world for their friendship, good discussions and research environment, and for the beers, the time we spent together in the pubs.”

Agradeço aos meus pais, Dircio e Terezinha e a todos os meus irmãos pelo incentivo para continuar sempre buscando novos caminhos, mesmo que sejam distantes e a Paula, ao Octávio e a Adélia por percorrê-los comigo.

Agradeço aos professores da banca de qualificação e da tese pelas correções e sugestões para aprimorar este trabalho.

É muito bom e gratificante poder começar e terminar um trabalho, sentir que aprendi e valeu a pena, mas que acima de tudo não o realizei sozinho, tive contribuição de muita gente e a muitos eu tenho que agradecer...

Expresso também a minha gratidão à CAPES que financiou essa pesquisa.

*“Os maiores patrimônios de um homem
são seus conhecimentos e suas amizades”*

Índice

	Pág.
1 Introdução	01
1.1 Objetivos	02
1.2 Metodologia da Pesquisa	02
1.3 A Biomassa como Fonte de Carbono	03
1.4 Os Materiais à Base de Carbono	04
2 A Biomassa e os Processos de Conversão Termquímicos	06
2.1 Composição da Biomassa	08
2.1.1 Celulose	09
2.1.2 Hemicelulose	09
2.1.3 Lignina	10
2.1.4 Extrativos	10
2.1.5 Minerais	12
2.2 Processos Termquímicos de Conversão de Biomassa	12
2.2.1 Combustão	13
2.2.2 Gaseificação	15
2.2.3 Liquefação	17
2.2.4 Pirólise	17
2.3 Classificação dos Processos de Pirólise	18
2.4 Tecnologias dos Reatores de Pirólise	20
2.5 Processos Catalíticos	22
2.6 Mecanismos da Pirólise	23
3 Os Materiais Carbonosos	25
3.1 Definição	25
3.2 Histórico	26
3.3 Matérias primas (Precursores)	27
3.4 Processos de Fabricação	28
3.4.1 Fibras de carbono a partir de PAN	29
3.4.2 Fibras de Carbono a partir de Piche Mineral	30
3.4.3 Fibras de Carbono a partir de Piche de Bio-óleo (Alcatrão Vegetal)	35
3.4.4 Outros Processos	38
3.5 Estrutura e Propriedades das Fibras de Carbono	41
3.6 Produção Mundial, Preços e Consumo das Fibras de Carbono	42
3.7 Aplicações das FC	46
4 Parte Experimental	48
4.1 Descrição do Reator em Estágio Simples	49
4.2 Descrição do Reator em Dois Estágios	51

4.3	Sistemas Catalíticos	51
4.3.1	Preparação do Catalisador Homogêneo de FeS	51
4.3.2	O Catalisador Comercial de Ni-Mo/P: γ -Al ₂ O ₃	53
4.4	Preparação das Amostras	54
4.4.1	Celulose	54
4.4.2	Madeira de Eucalipto	54
4.4.3	Bagaço de Cana	55
4.5	Condições Operacionais para Obtenção das Amostras	55
4.5.1	Pirólise da Celulose, Madeira de Eucalipto e Bagaço de Cana	55
4.5.2	Hidropirólise em Diferentes Temperaturas	56
4.5.3	Hidropirólise em Diferentes Pressões	56
4.5.4	Hidropirólise com Diferentes Taxas de Aquecimento	57
4.5.5	Hidropirólise com Catalisador Homogêneo de FeS	57
4.5.6	Hidropirólise com Catalisador Comercial de Ni-Mo/P: γ -Al ₂ O ₃ (Dois Estágios)	57
4.6	Balanço de Massa	58
4.7	Caracterização das Amostras	59
4.7.1	Análise Imediata Para as Matérias-Primas	59
4.7.2	Medida da Quantidade de Água no Bio-óleo	60
4.7.3	Análise Elementar para o Bio-óleo e o Carvão	61
4.7.4	Cromatografia Gasosa para os Gases	61
4.7.5	Ressonância Magnética Nuclear do ¹ H e do ¹³ C em Solução para o Bio-óleo	64
4.7.6	RMN ¹³ C em Estado Sólido para o Carvão (CP-MAS)	66
4.7.7	Infra-vermelho para o Bio-óleo	67
5	Resultados Experimentais e Discussão	69
5.1	Análise Elementar e Imediata para as Matérias-Primas	69
5.2	Pirólise da Celulose Pura, Madeira de Eucalipto e Bagaço de Cana	70
5.3	Hidropirólise da Celulose Pura em Diferentes Temperaturas	72
5.4	Hidropirólise da Celulose em Diferentes Pressões	74
5.5	Hidropirólise da Madeira de Eucalipto em Diferentes Temperaturas	77
5.6	Hidropirólise da Madeira de Eucalipto em Diferentes Pressões	80
5.7	Hidropirólise do Bagaço de Cana em Diferentes Temperaturas	82
5.8	Hidropirólise do Bagaço de Cana em Diferentes Pressões	83
5.9	Hidropirólise com Catalisadores	85
5.9.1	Hidropirólise para a Celulose em Estágio Simples com Catalisador Homogêneo de FeS e em Dois Estágios com Catalisador de Ni-Mo/P: γ -Al ₂ O ₃ .	86

5.9.2 Hidropirólise para a Madeira de Eucalipto e o Bagaço de Cana em estágio Simples com Catalisador Homogêneo de FeS e em Dois Estágios com Catalisador de Ni-Mo/P: γ -Al ₂ O ₃ .	90
5.9.3 Hidropirólise com Aquecimento Lento e Catalisador Homogêneo FeS	92
5.10 Análise de Infra vermelho para os Bio-óleos	95
5.11 Ressonância Magnética Nuclear ¹³ C em Solução para os Bio-óleos	96
5.12 Ressonância Magnética Nuclear ¹³ C em Estado Sólido para os Carvões	96
5.13 Desativação Catalítica	99
6 Conclusões	101
Sugestões para Próximos Trabalhos	105
Referências Bibliográficas	107
Apêndice	115

Resumo

ROCHA, José Dilcio, *Bio-óleo Obtido por Hidropirólise de Biomassa como Precursor de Materiais Carbonosos*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 120 p. Tese (Doutorado)

O principal objetivo foi reduzir o conteúdo de oxigênio no bio-óleo obtido da conversão termoquímica de biomassa visando seu emprego como precursor de fibras de carbono. Celulose pura, madeira de eucalipto e bagaço de cana foram pirolisados em um reator de leito fixo com altas pressões de hidrogênio. A celulose foi usado como composto modelo, madeira e bagaço como matérias primas abundantes no meio rural brasileiro. O processo estudado foi a hidropirólise com e sem catalisador. Variaram-se a temperatura final de tratamento térmico, a pressão de hidrogênio e a taxa de aquecimento. Também foram realizados experimentos com dois catalisadores de desoxigenação. O catalisador de ferro foi disperso na própria matéria prima na forma de sulfeto de ferro (catálise homogênea). O catalisador de níquel-molibdênio suportado em γ -alumina modificado com fósforo agiu em dois estágios, pelo qual o bio-óleo passou ainda na fase vapor. Ambos os catalisadores indicaram que podem diminuir o teor de oxigênio dos bio-óleos. Os produtos líquidos, sólidos e gasosos foram analisados. Para cada experimento os rendimentos foram calculados. O bio-óleo foi analisado por ressonância magnética nuclear do próton e de carbono em solução, análise elementar, infra-vermelho e teor de água utilizando o método de Dean-Stark. O carvão foi analisado por ressonância magnética nuclear do carbono em estado sólido e análise elementar. Os gases hidrocarbonetos foram analisados por cromatografia gasosa em termos de C_1 - C_4 . É feita uma avaliação do processo e da utilização do bio-óleo na produção das fibras de carbono, assim como uma revisão dos processos e precursores tradicionais. Mostram-se também as variações da pirólise de biomassa, tecnologias de reatores e outros processos pirolíticos para se obter bio-óleos.

Palavras Chave

- Alcatrão de madeira, Biomassa, Pirólise, Compostos de carvão, Ressonância magnética nuclear.

Abstract

ROCHA, José Dilcio, *Bio-oil from biomass hydropyrolysis as a carbon material precursor*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 120 p. Thesis (Doctorate)

The main objective is oxygen reduction in bio-oils from biomass thermochemical conversion for carbon fibres precursor. Pure cellulose, eucalyptus wood and sugar cane bagasse were pyrolysed under high hydrogen pressure in a fixed bed reactor. Cellulose was a model compound, wood and bagasse as natural raw materials in Brazilian rural areas.

Hydropyrolysis with and without catalyst was applied for biomass conversion. Heat treatment final temperature, hydrogen pressure and heating rate were operating variables changing. Two hydrodeoxygenation catalysts were also applied. A dispersed iron sulphided catalyst and two-stage Ni-Mo/P: γ -Al₂O₃ catalyst. In the last one, the bio-oil passed through it in vapour phase. Both catalyst were able to decrease the oxygen in bio-oils. Liquid, solid and gases products were yielded and analyzed after each experiment. Bio-oil was analyzed by solution state ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance, elemental analysis, infra-red spectroscopy and water content by Dean-Stark method, the residual charcoal by solid state ¹³C nmr and elemental analysis and hydrocarbon gases by GC-FID in terms of C₁-C₄. It is presented a literature review concerning about carbon fibres fabrication processes and traditional precursors and suggested a bio-oil-based carbon fibre process. It is showed all thermochemical biomass conversion processes, pyrolysis reactor technologies and catalysts used to upgrade bio-oils.

Key Words

- wood tar, biomass, pyrolysis, carbon materials, nuclear magnetic resonance.

FORMAÇÃO ACADÊMICA DO CANDIDATO

-Graduação em Engenharia Química

Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, 1990

Aluno de Iniciação Científica de 1987-1990, Grupo de Combustíveis Alternativos,
Departamento de Física Aplicada - UNICAMP.

-Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos

Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP, 1993

Título da Dissertação: “Potencial dos Subprodutos da Obtenção Pirolítica de Coques para a Siderurgia.”

Orientador: Prof. Carlos Alberto Luengo

-Doutorado em Engenharia Mecânica

Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP, 1993-1997

Department of Pure & Applied Chemistry - University of Strathclyde, Glasgow, Reino Unido, outubro 1994 até outubro de 1996. Bolsista CAPES de doutorado sanduíche, sob a orientação do Prof. Colin E. Snape.

PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM ESSA PESQUISA

C.A.Luengo, **J.D.Rocha**, J.T.Julião, Y.Martin, R.Garcia, S.R.Moinelo, "Electrode grade carbons prepared with different pitch binders." *Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science*, volII, 1995, Oviedo, Espanha, p.1173-1176.

J.D.Rocha, C.A.Luengo, C.E.Snape, "Hydrodeoxygenation of oils from cellulose in single and two-stage hydropyrolysis." *Proceedings of World Renewable Energy Congress IV*, vol II, junho 1996, Denver, EUA, p.950-953.

M.M.Maroto-Valer, J.M.Andrésen, **J.D.Rocha**, C.E.Snape, "Quantitative Solid State ^{13}C NMR Measurements on Cokes, Chars and Coal Tar Pitch Fractions." *Fuel*, v.75, No.15, p.1712-1726.

J.D.Rocha, S.D.Brown, G.D.Love, C.E.Snape, "Hydropyrolysis: A versatile technique for solid fuel liquefaction, sulphur speciation and biomarker release." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 12p., (aceito para publicação). Resumo publicado nos Anais do *12th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis*, PYROLYSIS'96, Veneza, Itália, 1996.

J.D.Rocha, C.A.Luengo, C.E.Snape, "Low oxygen content bio-oils from cellulose two-stage catalytic hydropyrolysis with Ni-Mo/P: γ - Al_2O_3 catalyst." (submetido para publicação na *Fuel*).

J.D.Rocha, J.M.Andrésen, C.A.Luengo, C.E.Snape, "Product yields and catalytic upgrading of bio-oils from cellulose hydropyrolysis" (submetido para publicação na *Fuel*).

J.D.Rocha, C.A.Luengo, C.E.Snape, "Estudo por RMN ^{13}C em Estado Sólido de Carvões da Hidropirólise de Celulose." Anais do VI Encontro dos Usuários de Ressonância Magnética Nuclear, Angra dos Reis, RJ, maio de 1997. (aceito para publicação)

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 2.1 - Segmento da estrutura polimérica da celulose.	09
Figura 2.2 - Exemplo de estrutura da lignina.	11
Figura 2.3 - Processos termoquímicos de conversão da biomassa.	14
Figura 2.4 - Configurações de Reatores de Pirólise.	21
Figura 3.1 - Lâmpada de Edison usando fibra natural carbonizada.	27
Figura 3.2 - Processo de fabricação das fibras de carbono de PAN.	29
Figura 3.3 - Transformações sofridas pela PAN durante o processo de produção das fibras.	30
Figura 3.4 - Esquema do processamento de piche mineral para fibras de carbono.	31
Figura 3.5 - Esferas de mesofase em estágio inicial de formação.	33
Figura 3.6 - Esferas de mesofase em processo de coalescência.	33
Figura 3.7 - Esquema do processo de coalescência da mesofase, proposto por Brooks e Taylor, em 1965.	34
Figura 3.8 - Fiação das fibras de PAN, processos úmido e seco.	34
Figura 3.9 - Esquema da orientação da mesofase para fiação.	35
Figura 3.10 - Esquema proposto para obtenção das fibras de carbono a partir de piche vegetal.	36
Figura 3.11 - Esquema de obtenção de fibra de carbono a partir de lignina.	38
Figura 3.12 - Tensão de ruptura em função da temperatura de tratamento térmico para fibras de de piche e de lignina.	39
Figura 3.13 - Densidade aparente da fibra de lignina em função da temperatura de tratamento térmico.	39
Figura 3.14 - Resistência elétrica específica em função da temperatura de tratamento térmico para as fibras de piche e de lignina.	40

Figura 3.15 - Esquema do processo de obtenção de fibra de carbono a partir de rayon.	41
Figura 3.16 - Evolução do preço e consumo das fibras de carbono.	42
Figura 3.17 - Consumo anual de fibras de carbono no mundo.	43
Figura 4.1 - Diagrama Esquemático do reator de leito fixo.	50
Figura 4.2 - Diagrama Esquemático do reator de leito fixo em dois estágios.	52
Figura 5.1 - Espectro de CP-MAS ^{13}C rmn de carvões da série de pressões.	97
Figura 5.2 - Espectro de CP-MAS ^{13}C rmn de carvões da série de temperaturas.	98
Figura A.1 - Conversão total de reação e rendimento de bio-óleo para as séries temperatura.	117
Figura A.2 - Conversão total de reação e rendimento de bio-óleo para as séries pressão.	118
Figura A.3 - Conteúdo de carbono e oxigênio em bio-óleos para a série temperatura.	119
Figura A.4 - Conteúdo de carbono e oxigênio em bio-óleos para a série pressão.	120
Figura A.5 - Dados de rmn ^1H para os bio-óleos da série temperatura.	121
Figura A.6 - Dados de rmn ^1H para os bio-óleos da série pressão.	122
Figura A.7 - Análise elementar dos bio-óleos obtidos com catalisadores à 100 atm e 520°C.	123
Figura A.8 - Dados de rmn ^1H para as três matérias primas com catalisadores.	124
Figura A.9 - Espectro de rmn ^1H do bio-óleo da hidropirólise da celulose obtido a 520°C e 100 atm com catalisador de FeS.	125
Figura A.10 - Espectro de rmn ^1H do bio-óleo da hidropirólise da celulose obtido a 520°C e 100 atm em dois estágios com catalisador de Ni-Mo/P: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.	125
Figura A.11 - Espectro de rmn ^1H do bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto obtido a 300°C e 5 atm.	126
Figura A.12 - Espectro de rmn ^1H do bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto obtido a 520°C e 150 atm.	126
Figura A.13 - Espectro de rmn ^1H do bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto obtido a 520°C e 100 atm com taxa de aquecimento lenta de 5°C.min $^{-1}$.	127

Figura A.14 - Espectro de $\text{rmn } ^1\text{H}$ do bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto obtido a 520°C e 100 atm com catalisador de FeS.	127
Figura A.15 - Espectro de $\text{rmn } ^1\text{H}$ do bio-óleo da hidropirólise do bagaço de cana obtido a 350°C e 5 atm.	128
Figura A.16 - Espectro de $\text{rmn } ^{13}\text{C}$ do bio-óleo da hidropirólise da celulose obtido a 520°C e 5 atm (em cima) e a 520°C, 100 atm e com catalisador de FeS (em baixo).	128
Figura A.17 - Espectro de infra vermelho do bio-óleo da hidropirólise de bagaço de cana obtido a 520°C, 100 atm com catalisador de FeS.	129
Figura A.18 - Espectro de infra vermelho do bio-óleo da hidropirólise de bagaço de cana obtido a 520°C, 100 atm em dois estágios com catalisador de Ni-Mo/P: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.	129
Figura A.19 - Espectro de infra vermelho do bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto obtido a 520°C, 100 atm em dois estágios com catalisador de Ni-Mo/P: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.	130
Figura A.20 - Espectro de infra vermelho do bio-óleo da hidropirólise da celulose obtido a 520°C, 100 atm com aquecimento lento de 5°C.min ⁻¹ .	130
Figura A.21 - Espectro de infra vermelho do bio-óleo da hidropirólise da celulose obtido a 520°C, 100 atm com aquecimento lento de 5°C.min ⁻¹ e com catalisador de FeS.	131
Figura A.22 - Espectro de $\text{rmn } ^{13}\text{C}$ em estado sólido da madeira de eucalipto <i>in natura</i> .	131
Figura A.23 - Espectro de $\text{rmn } ^{13}\text{C}$ em estado sólido do bagaço de cana <i>in natura</i> .	132
Figura A.24 - Cromatograma dos gases pirolíticos.	132

Lista de Tabelas

	Pág.
Tabela 2.1- Tipos de pirólise.	19
Tabela 3.1 - Propriedades de tração das fibras de carbono.	32
Tabela 3.2 - Consumo de fibras de carbono de PAN em 1987, por país/região e setor industrial, em toneladas e porcentagem.	44
Tabela 3.3 - Consumo anual e taxa de crescimento de fibras de carbono de PAN, por região, em toneladas.	44
Tabela 3.4 - Produtividade Mundial de fibras de carbono baseadas na PAN.	45
Tabela 3.5 - Produtividade mundial de fibras de carbono baseada em piche.	46
Tabela 4.1 - Resumo dos experimentos para a série de pressões.	56
Tabela 4.2 - Composição da mistura gasosa padrão.	63
Tabela 4.3 - Tipos de hidrogênio presentes no bio-óleo e suas faixas espectrais.	65
Tabela 4.4 - Sub-divisão aproximada do espectro de $\text{rmn } ^{13}\text{C}$.	66
Tabela 4.5 - Atribuição das principais bandas de iv para a lignina e o bio-piche.	68
Tabela 5.1 - Análise elementar e imediata para a celulose, a madeira e o bagaço.	70
Tabela 5.2 - Conversão e rendimentos para a pirólise.	71
Tabela 5.3 - Análise elementar para o bio-óleo obtido na pirólise.	71
Tabela 5.4 - Dados de $\text{rmn } ^1\text{H}$ para o bio-óleo obtido na pirólise.	72
Tabela 5.5 - Conversão e rendimentos para os produtos da hidropirólise da celulose em diferentes temperaturas.	73
Tabela 5.6 - Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da celulose. em diferentes temperaturas.	73
Tabela 5.7 - Dados de $\text{rmn } ^1\text{H}$ para o bio-óleo da hidropirólise da celulose. em diferentes temperaturas.	74
Tabela 5.8 - Conversão e rendimentos da hidropirólise da celulose em diferentes pressões e baixa velocidade de hidrogênio.	75

Tabela 5.9 - Conversão e rendimentos da hidropirólise da celulose em diferentes pressões e alta velocidade de hidrogênio.	75
Tabela 5.10 - Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da celulose em diferente pressões e baixa velocidade de hidrogênio.	76
Tabela 5.11 - Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da celulose em diferentes pressões e alta velocidade de hidrogênio.	76
Tabela 5.12 - Dados de rmn ^1H para o bio-óleo da hidropirólise da celulose em diferentes pressões e baixa velocidade de hidrogênio.	77
Tabela 5.13 - Dados de rmn ^1H para o bio-óleo da hidropirólise da celulose em diferentes pressões e alta velocidade de hidrogênio.	77
Tabela 5.14 - Conversão e rendimentos para os produtos da hidropirólise da madeira de eucalipto em diferentes temperaturas.	78
Tabela 5.15 - Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto em diferente temperaturas.	79
Tabela 5.16 - Dados de rmn ^1H para o bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto em diferente temperaturas.	79
Tabela 5.17 - Conversão e rendimentos para os produtos da hidropirólise da madeira de eucalipto em diferentes pressões.	80
Table 5.18 - Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto em diferentes pressões.	81
Tabela 5.19 - Dados de rmn ^1H para o bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto em diferentes pressões.	81
Tabela 5.20 - Conversão e rendimentos para os produtos da hidropirólise do bagaço de cana em diferentes temperaturas.	82
Tabela 5.21 - Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise do bagaço de cana em diferente temperaturas.	83
Tabela 5.22 - Dados de rmn ^1H para o bio-óleo da hidropirólise do bagaço de cana em diferente temperaturas.	83
Tabela 5.23 - Conversão e rendimentos para os produtos da hidropirólise do bagaço de cana em diferentes pressões.	84
Table 5.24 - Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise do bagaço de cana em diferentes pressões.	84

Tabela 5.25 - Dados de $\text{rmn } ^1\text{H}$ para o bio-óleo da hidropirólise do bagaço de cana em diferentes pressões.	85
Tabela 5.26 - Conversão e rendimentos para a hidropirólise da celulose com catalisador de FeS.	87
Tabela 5.27 - Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da celulose com catalisador de FeS.	88
Tabela 5.28 - Dados de $\text{rmn } ^1\text{H}$ para o bio-óleo da hidropirólise da celulose com catalisador de FeS.	88
Tabela 5.29 - Conversão e rendimentos para a hidropirólise da celulose em dois estágios com catalisador de Ni-Mo/P:γ-Al_2O_3.	89
Tabela 5.30 - Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da celulose em dois estágios com catalisador de Ni-Mo/P:γ-Al_2O_3.	89
Tabela 5.31 - Dados de $\text{rmn } ^1\text{H}$ para o bio-óleo da hidropirólise da celulose em dois estágios com catalisador de Ni-Mo/P:γ-Al_2O_3.	90
Tabela 5.32 - Conversão e rendimentos para a hidropirólise da madeira de eucalipto e do bagaço de cana com catalisador de FeS e em dois estágios com catalisador Ni-Mo/P:γ-Al_2O_3.	90
Tabela 5.33 - Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto e do bagaço de cana em estágio simples com catalisador homogêneo de FeS e em dois estágios com catalisador comercial de Ni-Mo/P:γ-Al_2O_3.	91
Tabela 5.34 - Dados de $\text{rmn } ^1\text{H}$ para o bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto e do bagaço de cana em estágio simples com catalisador homogêneo de FeS e em dois estágios com catalisador comercial de Ni-Mo/P:γ-Al_2O_3.	92
Table 5.35 - Conversão e rendimentos para a hidropirólise com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, pressão e vazão de hidrogênio de 100 atm e 10 l/min, para a celulose, a madeira de eucalipto e o bagaço de cana, com e sem catalisador de FeS.	93
Tabela 5.36 - Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.	94
Tabela 5.37 - Dados de ^1H rmn para o bio-óleo da hidropirólise com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.	95

Nomenclatura

Letras Latinas

P, pressão	[atm]
R, constante dos gases ideais	[cm ³ atm.mol ⁻¹ K ⁻¹]
A, área da secção transversal do reator	[cm ²]
L, comprimento do reator	[cm]
t, tempo	[min]
D, diâmetro do reator	[cm]
T, temperatura	[°C] ou [K]
v, velocidade do gás no interior do reator	[cm.min ⁻¹]

Letras Gregas

α , tipo de hidrogênio, H _{α}	
γ , tipo de alumina	
ϕ , vazão volumétrica	[l.min ⁻¹]
μ m, micrometro, unidade equivalente a 10 ⁻⁶ m	
π , 3,14	

Subscritos

H _{α} , hidrogênio ligado ao primeiro carbonode uma cadeia lateral do anel

H_{não- α} , os demais hidrogênios da cadeia lateral, ou hidrogênios alifáticos

H_{OCH₃}, hidrogênio ligado a oxigênio, ex:, álcool, aldeído, ácido.

H_{ar1}, hidrogênios aromáticos em anel sinples, inclui hidrogênio fenólico

H_{ar2}, hidrogênio poliaromático

Abreviações

ppm, parte por milhão (por exemplo, p.12, primeiro parágrafo)

ppm, número adimensional em RMN, expressa a relação entre frequências.

FC, fibra de carbono

PVC, policloreto de vinila

PAN, poliacrilo nitrila

TTT, temperatura de tratamento térmico

rmn ¹H, ressonância magnética nuclear protônica

rmn ¹³C, ressonância magnética nuclear do carbono

CP-MAS (inglês), polarização cruzada - giro de ângulo mágico

DCM, dicloro metano

IV-FT ou iv, infra vermelho com transformada de Fourier

H/C, razão atômica entre o hidrogênio e carbono

O/C, razão atômica entre oxigênio e carbono

C₁-C₄, hidrocarbonetos com um carbono até quatro carbonos

Siglas

ICCTC, International Committee for Characterization and Terminology of Carbon

HDO, hidrodessoxigenação

HDN, hidrodennitrogenação

HDS, hidrodessulfurização

CNTP, condições normais de temperatura e pressão

Capítulo 1

Introdução

1.1 Objetivos

Esta pesquisa avalia o emprego do bio-óleo, proveniente da celulose pura, da madeira de eucalipto e do bagaço de cana como precursor de materiais carbonosos, particularmente as fibras de carbono. A redução do teor de oxigênio nesses óleos é o ponto de partida para se chegar a um bom precursor. Tal objetivo foi perseguido desde o primeiro experimento. A sistemática experimental baseou-se em variar as condições do processo (temperatura final, pressão de hidrogênio, taxa de aquecimento e catalisadores) e obter diferentes amostras. A caracterização do bio-óleo obtido em diferentes condições operacionais indicou o efeito da variação dessas condições sobre suas propriedades químicas.

As matérias-primas escolhidas, celulose, como modelo, a madeira e o bagaço, como materiais abundantes no cenário rural brasileiro, são renováveis e constituem uma opção viável como alternativa às tradicionais fontes fósseis de carbono.

O processo usado foi a hidropirólise (pirólise em atmosfera redutora de hidrogênio) que não é convencional e não é barato por causa do emprego de altas pressões de hidrogênio. Entretanto, existem outras alternativas tecnológicas. Por exemplo, a pirólise para obter o bio-óleo ainda com alto teor de oxigênio seguida da hidrogenação (catalítica ou não) na fase líquida (WILLIAMS e HORNE, 1995). Os catalisadores promotores da hidrogenação, simultaneamente com a eliminação de

oxigênio (hidrodeoxigenação) podem ser “emprestados” da indústria petroquímica, como foi feito nessa pesquisa (BALDAUF et alii, 1994; JONES et alii, 1995).

1.2 Metodologia da Pesquisa

Toda a parte experimental, incluindo obtenção e análises do bio-óleo, foi desenvolvida durante os dois anos de permanência na Universidade de Strathclyde, em Glasgow, Reino Unido. Inicialmente, escolheu-se a celulose, um componente puro das plantas, para ser usado como modelo e duas amostras de biomassa brasileiras como matérias-primas “reais”: a madeira de eucalipto e o bagaço de cana. A primeira foi escolhida por já ser carbonizada em larga escala para a produção de carvão vegetal metalúrgico e em alguns casos até mesmo gerar bio-óleo; a segunda por ser um resíduo agro-industrial, também em larga escala, muitas vezes com excedentes não utilizados.

A hidropirólise foi escolhida como processo devido à necessidade de se fazer a hidrogenação dos líquidos, sendo que esta aconteceu na fase vapor. Outra rota de processamento, que é a pirólise mais a hidrogenação em fase líquida nos moldes da petroquímica, tem algumas desvantagens:

- aumento do número de operações,
- arraste e maior depósito de carbono (desativador) no catalisador,
- requer grandes quantidades de amostras, da ordem de kg.

A temperatura final de hidropirólise, a pressão de hidrogênio e a taxa de aquecimento foram as variáveis de processo utilizadas. Além delas, utilizaram-se dois diferentes catalisadores, um à base de ferro disperso na própria amostra de biomassa e o outro de níquel e molibdênio suportado em alumina. Este último catalisador é industrialmente empregado na petroquímica para hidrogenação de frações pesadas do petróleo. Em cada condição operacional, pelo menos três medidas experimentais foram executadas e a média calculada, juntamente com o erro experimental. Os valores mostrados nas tabelas do Capítulo 4 - Parte Experimental - são médios. O

balanço de massa em base seca serviu para evidenciar os rendimentos de cada produto líquido, sólido e gasoso com vistas a aproveitar de forma integral a matéria-prima.

Todas as amostras produzidas foram caracterizadas. Assim, fez-se a correlação das características do bio-óleo com as variáveis de processo. O bio-óleo foi caracterizado por análise elementar, ressonância magnética nuclear protônica e do carbono em solução e infra-vermelho. Os hidrocarbonetos gasosos também foram analisados por cromatografia gasosa, para calcular seus rendimentos no balanço de massa, e o carvão residual foi analisado por ressonância magnética nuclear do carbono no estado sólido, porque esta é uma técnica importante para caracterizar os materiais carbonosos de uso final.

1.3 A Biomassa como Fonte de Carbono

A biomassa é uma fonte alternativa e renovável de carbono, que é a base dos combustíveis fósseis e dos materiais carbonosos. As chamadas fontes não renováveis de carbono, petróleo e carvão mineral, principalmente, possuem graves problemas nos seus diversos usos. Elas são esgotáveis, poluentes, caras e controladas por poucos países que detêm minas e poços e as tecnologias de transformação. Apesar das controvérsias, um dia, carvão e petróleo acabarão. A emissão de gases poluentes tem sido cada vez mais controlada por órgãos ambientais devido à pressão social crescente. Os preços do petróleo e do carvão não têm mostrado ultimamente comportamento instável, porém não há garantias de estabilidade. Tanto o processo de destilação do petróleo, quanto o de pirólise do carvão são de domínio público, no entanto, quando se trata de produção de intermediários para a indústria química, como por exemplo, os piches, o segredo industrial é mantido num circuito muito restrito.

A importância da biomassa como fonte alternativa de carbono é muito grande para um país como o Brasil. As condições de grandes extensões de terras cultiváveis e climáticas são favoráveis para a produção de biomassa, o que pode ser ilustrado por alguns dados. Em 1995, a produção de carvão vegetal foi de 8,3 milhões de toneladas, consumindo-se 34,5 milhões de toneladas de lenha. Com rendimento médio inferior a

25% em carvão, mais de 75% da madeira é perdida em forma de gases e vapores para a atmosfera. No caso do bagaço de cana, a produção, no mesmo ano, foi de 72,9 milhões de toneladas, segundo dados do Balanço Energético Nacional, sendo parcialmente utilizado para geração de energia (BEN, 1996).

O bio-óleo para gerar os precursores finais dos materiais carbonosos necessita de destilação e polimerização. Nesses processos, óleos leves serão eliminados e poderão ser queimados como combustíveis tornando-se substitutos para a gasolina e o diesel. A fração residual, o piche, é a que serve para produzir as fibras de carbono e outros artefatos, por ser poliaromática e a mais rica em carbono. As possibilidades para a biomassa são extremamente vastas e várias estão discutidas aqui, juntamente com o estado da arte das tecnologias envolvidas.

1.4 Os Materiais à Base de Carbono

A complexidade das aplicações tem demandado desenvolvimentos de novos materiais carbonosos e suas produções industriais. A base dessas pesquisas e da indústria vem da petroquímica e da carboquímica mineral. O petróleo, como grande fonte de combustíveis líquidos, e o carvão mineral, como fonte de coque siderúrgico, produzem resíduos pesados, os quais deixaram de ser um empecilho para tornarem-se matérias primas precursoras de produtos acabados de grande valor agregado (STADELHOFFER et alii, 1981; NEWMAN, 1975).

A partir dos piches de petróleo, piches de alcatrão de carvão mineral e outros óleos, como por exemplo, óleo antracênico e naftalênico, são produzidos mesofase ou diretamente fibras de carbono, compósitos carbono/carbono, eletrodos, micro-esferas de meso-carbono, negro-de-fumo, coques especiais (premium, agulha, etc), grafites, fulerenos, pigmentos para tintas, impermeabilizantes, refratários, etc. No caso das fibras de carbono, utiliza-se principalmente como precursor a PAN, poliacrilonitrila (EDWARDS, 1989).

A mesofase é a transformação que ocorre com os piches minerais quando tratados termicamente acima dos 400°C, seu comportamento é de cristal líquido e serve para fabricar as fibras de carbono de alto desempenho (BROOKS e TAYLOR, 1965; JOHNSON, 1989).

O Brasil é o único país no mundo a manter parque siderúrgico utilizando carvão vegetal como termo-redutor. Cerca de 30% da produção nacional de aço e 100% das ligas de ferro utilizam carvão vegetal. Apesar da longa existência de toda essa indústria baseada na madeira, não existe nenhum processo em larga escala para recuperação dos condensáveis e aproveitamento dos seus produtos e frações. Esta realidade justifica os estudos e tentativas de se buscar melhores rendimentos com novas aplicações para os produtos líquidos da pirólise da biomassa. A proposta desta pesquisa é a utilização do bio-óleo, um sub-produto da agro-indústria carvoeira, como um novo precursor para materiais carbonosos e tentar igualá-lo aos precursores comerciais (PASA, 1994; ROSILLO-CALLE et alii, 1996).

No tocante à aplicabilidade das fibras de carbono e também os demais materiais carbonosos, é interessante notar que além do emprego em áreas estratégicas, eles têm encontrado outros campos de aplicação, como por exemplo: equipamentos de esporte, próteses e instrumentos cirúrgicos, na área médica, filtros ativados e suportes de catalisadores, no saneamento básico, etc, (FITZER, 1989; LIN, 1990).

Capítulo 2

A Biomassa e os Processos Termoquímicos

A biomassa tem um potencial muito grande como substituinte do petróleo e do carvão mineral nos seus vários modos de uso, seja como combustível, fonte de insumos químicos, materiais carbonosos, etc. Verifica-se que a “Crise da Lenha”, comparável às “Crises do Petróleo” dos últimos anos, assola principalmente os países pobres, devido a baixa eficiência no uso dos recursos naturais, provocando a rápida devastação das florestas e do solo (GOLDEMBERG et alii, 1988). A necessidade de novas tecnologias de aproveitamento das fontes naturais tem impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de conversão da biomassa, tanto nos países desenvolvidos quanto naqueles em desenvolvimento. Nas sociedades industrializadas a demanda é por crescentes quantidades de hidrocarbonetos combustíveis e materiais carbonosos. O petróleo e o carvão mineral ainda são suas principais fontes de suprimentos. Entretanto, pelo fato dessas fontes não serem renováveis existe a perspectiva de esgotamento. As previsões para o carvão indicam mais longos prazos de exaustão do que para o petróleo. Outros problemas relacionados com essas duas fontes de carbono são as emissões de poluentes e os preços (AEDENAT, 1993).

A poluição do meio ambiente, principalmente nos grandes centros urbanos, juntamente com outros efeitos globais, tais como a mudança climática, efeito estufa e os altos níveis de emissão, estão diretamente relacionados com o uso de materiais fósseis e são o foco dos debates nos fóruns internacionais. Para a grande maioria dos

países pobres, não produtores de petróleo nem de carvão mineral, as divisas gastas com importação desses produtos são geralmente o item preponderante na Balança Comercial (AEDENAT, 1993).

O carvão mineral tem uma classificação internacionalmente aceita, que vai desde o lignito, o mais pobre em carbono e rico em cinzas e enxofre, até o antracito, o carvão de qualidade superior, passando por sub-betuminoso e betuminoso. De uma forma ou de outra, todos eles são utilizados. Os primeiros são geralmente queimados nas usinas termoeletricas para gerar eletricidade, aqueles de alto teor de carbono e baixos teores de cinzas e enxofre, são de uso siderúrgico. Nos fornos da coqueria o carvão mineral siderúrgico é transformado em coque, que é a fonte de carbono para a produção de aço. A transformação do carvão em coque produz uma grande quantidade de líquidos e gases. A fase líquida é o alcatrão de carvão mineral. Ele pode ser usado como fonte de energia ou como precursor de materiais carbonosos. Sua composição tem muitas semelhanças com o petróleo (CENCIG, 1989).

O petróleo produz, durante o refino, frações combustíveis mais leves que são destiladas primeiro e um resíduo asfáltico remanescente. A fração residual pode ser usada para produzir coque de petróleo, com várias aplicações industriais e também como precursor para materiais carbonosos (MORIYA et alii, 1984; DICKAKIAN, 1983).

As tecnologias de processamento de ambos os insumos são praticadas em larga escala industrial. Os estudos para melhorar os rendimentos e aperfeiçoar estas tecnologias são vastos. Pode-se citar na indústria petroquímica o desenvolvimento de novos catalisadores para craqueamento, hidrogenação e dessulfurização e novas aplicações para as frações residuais, etc. Para o carvão mineral, estudam-se processos de pirólise em atmosferas reativas, como por exemplo hidrogênio e uso de catalisadores para obtenção de melhores alcatrões (BRITISH COAL, 1987).

A biomassa, por sua vez, não tem classificação padronizada e de aceitação internacional. No entanto, ela pode substituir esses dois insumos de uma forma

satisfatória. Até o início do século, o carvão vegetal era o agente redutor para a siderurgia (MANTOUX, 1985) e é usado até hoje para esse fim no Brasil. Os líquidos orgânicos provenientes da pirólise da madeira eram a principal fonte de produtos químicos e supriam a necessidade de solventes e outros materiais para a indústria, como pode ser notado no clássico trabalho de Hawley, 1923. Com o advento do carvão mineral e do petróleo, as fortes indústrias carboquímica e petroquímica substituíram quase que totalmente a carboquímica vegetal.

Sob a denominação de biomassa entendem-se as várias formas de madeira e lenha, capim, resíduos urbanos, dejetos animais, resíduos agrícolas e florestais, tais como: bagaço, palhas e cascas. A pirólise da madeira é praticada desde longo tempo com a principal finalidade de produzir carvão vegetal. Grande quantidade de alcatrão de madeira pode ser recuperada durante o processo, mas ao contrário do que acontece com o carvão mineral, geralmente não se faz o aproveitamento (ANTAL, 1985).

O alcatrão de madeira ou bio-óleo consiste de uma complexa mistura orgânica rica em oxigênio e isenta de enxofre. Estas são as duas diferenças básicas, se comparado ao petróleo e ao alcatrão de carvão mineral. Também pode-se ressaltar que, em termos de presença de anéis aromáticos simples e condensados, os derivados fósseis apresentam maior grau de aromaticidade. A ausência de enxofre é provavelmente o ponto mais positivo para os derivados líquidos de biomassa. Já o alto conteúdo de elemento oxigênio não pode ser visto como benéfico. Para as aplicações cogitáveis, a redução de oxigênio é imperativa (HAWLEY, 1923).

2.1 Composição da Biomassa

A madeira e todas as outras formas de biomassa são compostas basicamente de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e minerais. Os resíduos agrícolas são mais ricos em celulose e hemicelulose do que a madeira, que apresenta maior quantidade de lignina. Os minerais, tecnologicamente tratados como cinzas, também são mais abundantes nos resíduos agrícolas.

2.1.1 Celulose

A celulose é o principal componente da parede das células das plantas, é um polímero natural chamado $\beta(1,4)$ -D-glucopiranoose de fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, com cadeia linear (não apresenta ramificações) e estrutura cristalina. Cada monômero é um anidroglicose (açúcar) hexagonal cíclico, com cinco átomos de carbono e um de oxigênio; o principal grupo funcional presente é a hidroxila. O grau de polimerização da celulose, que representa o número de unidades monoméricas por molécula, pode variar enormemente. No algodão foi estimado na faixa de 2.000 a 6.000 na parede primária das células, chegando a 14.000 na parede secundária e neste caso, atinge o comprimento de 7 μm para a microfibrila. Em alguns tipos de madeira tem sido encontrado o típico valor de 14.000 e o mais alto valor de 18.000 em alguns tipos de algas. O peso molecular médio da celulose é de 100.000. A estrutura celulósica é a mesma para todas as plantas, está mostrada na figura 2.1 (ANTAL, 1983; HAIGLER, 1985; DEGLISE e MAGNE, 1987).

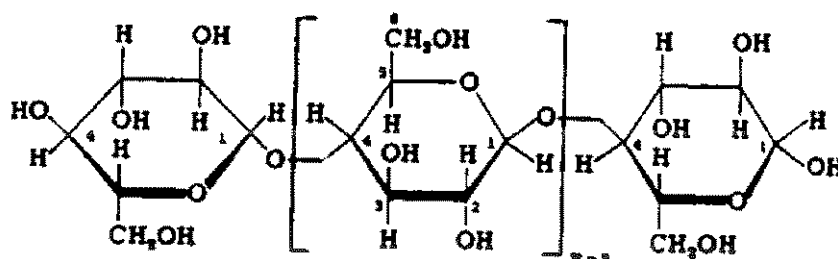


FIGURA 2.1 - Segmento da estrutura polimérica da celulose (ANTAL, 1983).

2.1.2 Hemicelulose

A hemicelulose é também formada por açúcares, só que por uma grande variedade deles. Sua estrutura não é cristalina e possui ramificações ao longo da cadeia principal. O número e a composição das cadeias laterais são muito variáveis e dependem da espécie e do grau de maturidade da célula, dentre outros fatores. Em termos de grau de polimerização, a hemicelulose possui valores bem mais baixos, na maioria das plantas varia entre 50 e 400 e apresenta peso molecular médio bem

inferior à celulose, menor que 30.000. Ela constitui entre 20 a 35% da massa das madeiras em geral. A celulose e a hemicelulose juntas recebem o nome de holocelulose (ANTAL, 1983; HAIGLER, 1985).

2.1.3 Lignina

A lignina, possui estrutura aromática não condensada, composta de unidades fenil-propano, mas também pode ter outras como: guaicil-propil ou siringil-propil, dependendo da espécie. Apresenta peso molecular de aproximadamente 11.000. É um material refratário (mau condutor térmico) e insolúvel na maioria dos solventes e sua estrutura não é cristalina. É mais abundante e tem maior grau de polimerização nas madeiras moles (coníferas) do que nas madeiras duras (decíduas), sua composição nesses dois tipos de madeira também apresenta algumas variações. A lignina não tem cadeia plana e sim tri-dimensional. O conteúdo de lignina na madeira de coníferas está entre 24 a 30% e na madeira de decíduas, como o eucalipto, varia entre 17 e 24%, a figura 2.2 é uma das suas possíveis estruturas (ANTAL, 1983; GORING, 1989; LINDBERG et alii., 1989; DEGLISE e MAGNE, 1987; CHUM et alii, 1983).

2.1.4 Extrativos

Os componentes extrativos das madeiras incluem: compostos alifáticos, aromáticos, alicíclicos, hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, vários ácidos, ésteres, compostos fenólicos, esteróis, taninos, óleos essenciais, resinas, terpenos, etc. Eles são facilmente extraídos da madeira usando solventes orgânicos e até mesmo água. Eles são muito importantes como fonte de produtos químicos, com aplicações industriais (ANTAL, 1983).

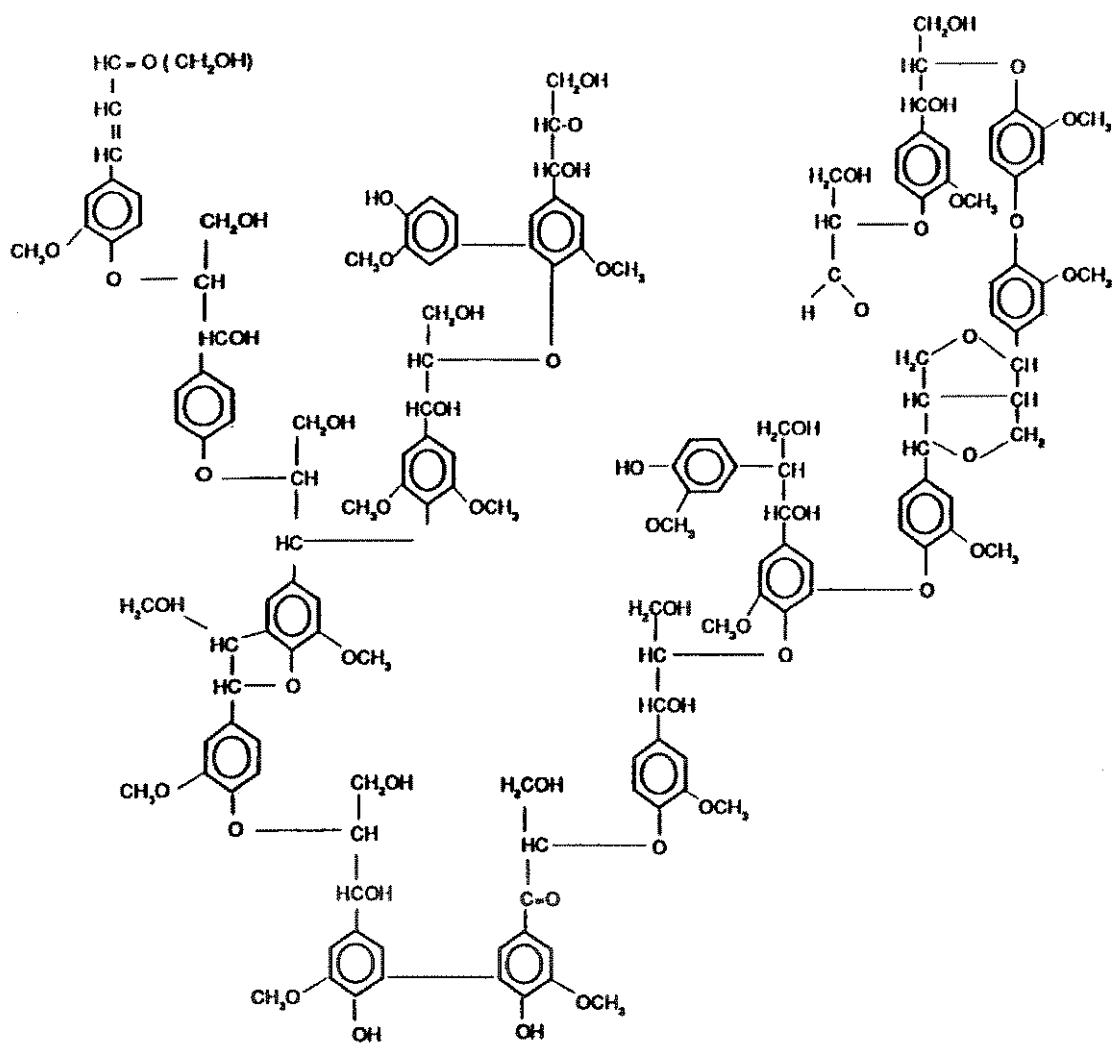


Figura 2.2 - Exemplo de estrutura da lignina (GORING, 1989).

2.1.5 Minerais

Os minerais, conhecidos tecnologicamente como cinzas, constituem-se de matéria inorgânica encontrada entre as cadeias carbônicas. Sua ocorrência é praticamente negligenciável em madeiras, com valores de concentração da ordem de 0,3 a 1% em massa. Entretanto, para os resíduos agrícolas, pode ser significativa e atingir cerca de 23% em casca de arroz, menos de 3% no bagaço de cana ou apenas 0,7% na casca de coco. Os principais elementos químicos constituintes das cinzas em biomassa são: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg, com pequenas quantidades de S, Co, Cr, Cu, Ni, Mn e Zn. Eles ocorrem na forma de óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, cloretos e fosfatos. Um estudo detalhado do efeito desses minerais na pirólise e da quantificação (faixa de ppm's) de cada um deles, em 13 diferentes resíduos agrícolas da região de Bombaim, na Índia, pode ser encontrado na referência Raveendran et alii, 1995, e o comportamentos deles durante a pirólise em Raveendran et alii., 1996.

Sabe-se muito pouco a respeito do efeito das cinzas nos rendimentos durante a conversão termoquímica da biomassa. O papel catalítico desempenhado por alguns desses constituintes naturais pode ser importante. A referência acima mostra e compara resultados de pirólise das matéria-primas *in natura* e desmineralizadas.

A ausência ou baixa incidência de cinzas na biomassa é uma das principais diferenças positivas entre as fontes renováveis e as não-renováveis de carbono. Na composição elementar encontra-se outra diferença entre a biomassa e as fontes fósseis: enxofre e nitrogênio praticamente não existem na biomassa, enquanto quantidades significativas deles são encontradas em carvões e petróleo, variando de acordo com a procedência (ANTAL, 1983).

2.2 Processos Termoquímicos de Conversão de Biomassa

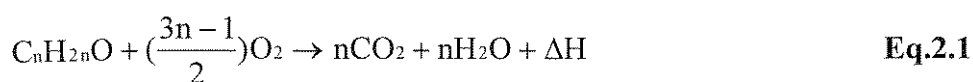
Provavelmente a biomassa seja uma das mais antigas matérias-primas utilizadas pela humanidade, não somente como fonte de alimentos, mas também como fonte de energia e materiais. Vários processos de conversão de biomassa são

igualmente antigos. Com a evolução da humanidade e a diversificação das suas necessidades, um grande número de novos processos apareceram e continuam aparecendo e sendo modificados para novas aplicações e obtenção de novos produtos.

Sob a denominação de processos termoquímicos, podem-se listar: combustão, gaseificação, liquefação e pirólise. Todos esses processos utilizam calor para provocar reações químicas e obter produtos sólidos, líquidos, gasosos ou energia. Processos biológicos a baixas temperaturas, por exemplo a fermentação, recebem particular interesse nos dias atuais. Neste estudo, o processo utilizado foi a pirólise, porém será dada uma visão geral nos processos termoquímicos, sendo os demais processos omitidos devido à sua grande variedade e principalmente por fugir ao escopo desta pesquisa. Na figura 2.3 listam-se os processos termoquímicos e seus possíveis produtos (BRIDGWATER e BRIDGE, 1991).

2.2.1 Combustão

A queima ou combustão de lenha, capim e outros tipos de biomassa é de longo tempo praticada pelo homem. Objetivava inicialmente a produzir calor para o aquecimento de ambientes e mais recentemente gerar vapor nas caldeiras e mover turbinas geradoras de eletricidade. Consiste na reação da fonte de carbono com oxigênio, uma oxidação altamente exotérmica. A equação 2.1 ilustra a reação química estequiométrica genérica envolvida.



Como reagente tem-se uma fonte de carbono, que pode ser desde a mais simples, quase que exclusivamente carbono, como o carvão vegetal, o coque de carvão mineral, os hidrocarbonetos ou compostos oxigenados como são a maioria dos constituintes das plantas. A combustão de compostos nitrogenados, sulfonados, halogenados ou com algum outro heteroátomo gera produtos bem diferentes daqueles

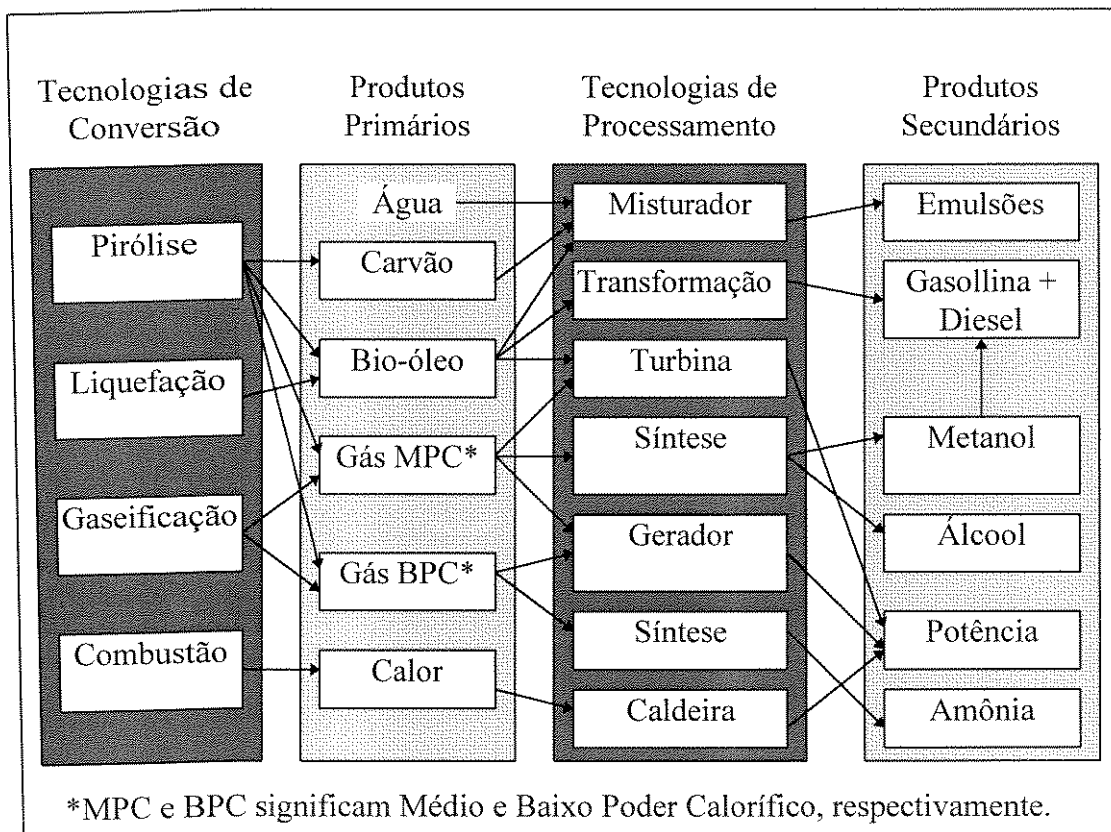


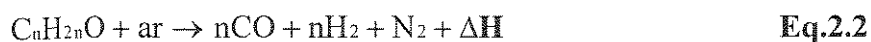
Figura 2.3 - Processos termoquímicos de conversão da biomassa (BRIDGWATER e BRIDGE, 1991)

previstos na equação 2.1. O outro reagente é o oxigênio, que em geral é fornecido pelo ar. A combustão completa de um hidrocarboneto ou de compostos oxigenados, deve produzir apenas dióxido de carbono, conhecido como gás carbônico, vapor de água e gerar uma grande quantidade de energia, representada na equação acima como a variação de entalpia. O que se observa na prática é a deficiência de oxigênio na câmara de combustão e consequente formação de monóxido de carbono, CO e particulados do tipo fuligem. Outro subproduto é a cinza. Este requer modificações nas tecnologias empregadas e depende do tipo de combustível sólido queimado. Os combustíveis fósseis como o carvão mineral, lignito e sub-betuminoso, os mais empregados na combustão, produzem grande quantidade de cinzas (BOYLES, 1984).

2.2.2 Gaseificação

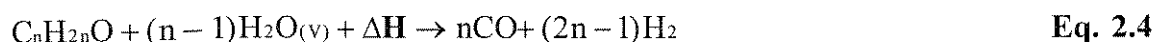
Os processos térmicos de gaseificação usam calor para converter biomassa ou outros sólidos em uma mistura gasosa que inclui entre outros gases, hidrogênio, monóxido de carbono e metano. O poder calorífico do gás e seus potenciais usos dependem de como ele foi produzido. A gaseificação com ar resulta em gases de baixo poder calorífico e servem para serem queimados em turbinas ou caldeiras de vapor. Outros tipos de gaseificação podem produzir gases com médio poder calorífico, que podem ser substitutos do gás natural ou gás de síntese para produzir, por exemplo, metanol.

Gases de baixo poder calorífico são gerados pela combustão incompleta da biomassa com ar. A reação com os principais produtos encontra-se abaixo, equação 2.2. A oxidação parcial produz uma mistura composta primariamente de monóxido de carbono, hidrogênio, nitrogênio proveniente do ar, pequenas quantidades de outros compostos tais como: vapor de água, dióxido de carbono, metano, etano e outros traços de gases orgânicos, além de calor (ΔH), que possibilita a continuação das reações químicas.



O ar atmosférico é uma mistura gasosa de oxigênio e nitrogênio, principalmente. A fração de nitrogênio no ar é de aproximadamente 80% e ele dilui os produtos gasosos, por esta razão os gases têm baixo poder calorífico, da ordem de 3,5 a 7,8 MJ/Nm³. Os gaseificadores devem ser localizados bem perto do equipamento que irá utilizá-los para evitar excessivas perdas de calor. A diluição com nitrogênio também torna esses gases impróprios para síntese catalítica.

A eliminação do nitrogênio eleva o poder calorífico dos gases para 11 a 20 MJ/Nm³. Esses gases podem ser resfriados e comprimidos para serem transportados. Após adequada purificação, eles podem ser usados para síntese de líquidos, tais como: metanol ou gasolina sintética. As tecnologias, nesse caso, são mais complexas do que aquelas para produzir gases de baixo poder calorífico. Necessita-se injetar oxigênio para promover a oxidação parcial da matéria-prima, como ilustrado na equação 2.3, ou aquecer a matéria prima e injetar vapor, neste último caso, o processo é pirolítico, ilustrado na equação 2.4.



O oxigênio substitui o ar e elimina o nitrogênio dos produtos, o que eleva a energia dos mesmos. A desvantagem desse método é a necessidade de uma fonte supridora de oxigênio, fator de encarecimento do processo.

Devido a sua alta reatividade, a biomassa pode ser gaseificada por processo pirolítico, como o da equação 2.4. Os carvões minerais não são, em geral, reativos o suficiente para isto. A pirólise é endotérmica e o calor deve vir de uma fonte externa. A produção de metano é também significativa. São também geradas quantidades de alcatrão em todos os casos relatados, isto tem implicações ambientais que devem ser consideradas. Gaseificação de biomassa e suas principais tecnologias estão relatadas por Stevens, 1994.

2.2.3 Liquefação

A transformação da biomassa, ou outras fontes fósseis de carbono, em produtos majoritariamente líquidos recebe o nome de liquefação. A liquefação pode ser direta ou indireta. Esta última consiste em produzir gás de síntese, $\text{CO} + \text{H}_2$, por gaseificação e com catalisador transformá-lo em metanol ou hidrocarboneto. Já o processo direto se dá em atmosfera redutora de hidrogênio ou mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, sendo portanto, uma forma de pirólise. Usam-se altas pressões, 100 a 200 atm e temperaturas de 400 a 600°C. A biomassa é triturada em uma faixa granulométrica escolhida e misturada com algum solvente, formando uma suspensão com 10 a 30% de sólidos. O líquido mais comum é a água, entretanto, podem-se empregar meios orgânicos, como por exemplo, óleo creosoto (que é uma fração do bio-óleo), óleo antracênico, etileno glicol ou tetralina (tetrahidroxi-naftaleno), um excelente doador de hidrogênio. Um catalisador pode ser adicionado à suspensão e a agitação da massa reativa é frequentemente praticada. O tempo de residência é difícil de ser mensurado devido à recirculação dos produtos para assegurar altas conversões, mas estima-se em minutos e, em alguns casos, poucas horas (BOYLES, 1984; SOLTES, 1986).

2.2.4 Pirólise

A palavra pirólise é derivada do grego e significa fragmentação (*lisis*) térmica (*piros*). Aplicada à biomassa, é também conhecida como carbonização, quando o produto principal é o carvão vegetal, e destilação seca, quando se quer produzir principalmente líquidos (DEGLISE e MAGNE, 1987).

A pirólise e a hidropirólise produzem gases, sólidos e líquidos. Os gases são constituídos de hidrocarbonetos tais como: metano (CH_4), etano (C_2H_6), eteno (C_2H_4), propano (C_3H_8), propeno (C_3H_6), alguns isômeros com quatro carbonos, CO e CO_2 . O carvão vegetal é a fração residual sólida, rica em carbono e pode ser considerado o coque de madeira. Os líquidos são produzidos em meio aquoso, que recebe o nome de licor pirolenhoso. Este se divide em duas fases: uma mais densa, chamada de alcatrão

insolúvel ou bio-óleo, rica em aromáticos e a outra aquosa que recebe o nome de ácido pirolenhoso, devido ao seu caráter ácido. Nesta fração encontram-se compostos oxigenados e o alcatrão solúvel (LUENGO e CENCIG, 1991).

Com excessão da combustão, que acontece em presença de oxigênio, os demais processos termoquímicos têm uma componente pirólítica. As reações envolvidas na pirólise são complexas e acontecem em atmosfera inerte e, no caso de hidropirólise, em atmosfera redutora de hidrogênio (H_2). Gás nitrogênio (N_2) e gases nobres, como hélio (He) e argônio (Ar), ou vácuo, são empregados em pirólise de pequena escala, em laboratórios de pesquisa ou na indústria para obter determinados produtos de aplicações específicas. Em escala industrial, para produzir carvão vegetal, não se usa nenhum deles, devido aos altos custos envolvidos. Nesse caso, a matéria prima é pirolisada à pressão ambiente. Permite-se também a entrada de quantidades controladas de ar para alimentar a combustão de parte da matéria-prima, gerando-se assim, o calor necessário do processo de pirólise (DEGLISE e MAGNE, 1987).

A hidropirólise, como uma variação da pirólise, por sua vez ocorre em atmosfera redutora de hidrogênio e objetiva produzir líquidos de alta qualidade. Verifica-se significativa redução na quantidade de oxigênio e maior hidrogenação do bio-óleo. Neste caso, o hidrogênio participa da reação. Esta é uma rota alternativa à hidrogenação do alcatrão obtido por pirólise. Consiste em produzir o bio-óleo por pirólise (atmosfera inerte) e realizar sua hidrogenação e desoxigenação em outro tipo de reator com atmosfera de hidrogênio e catalisador. A diferença nesse caso é que as reações acontecem em fase líquida. O inconveniente maior é o aumento no número de operações para se obter o produto final (BRIDGWATER e BRIDGE, 1991; WILLIAMS e HORNE, 1995).

2.3 Classificação dos Processos de Pirólise

A pirólise, como processo termoquímico de conversão de biomassa, possui variações de acordo com as condições empregadas. A variação da temperatura, da pressão e do tipo de atmosfera, do tempo de residência, da taxa de aquecimento, do

catalisador, etc., determina a qualidade dos produtos e sub-produtos da pirólise. Um exemplo de classificação está na tabela 2.1.

Tradicionalmente a carbonização da madeira visa a obter carvão como principal produto e requer vários dias para completar o ciclo de aquecimento e resfriamento

Tabela 2.1- Tipos de pirólise (BRIDGWATER e BRIDGE, 1991).

	Tempo de residência	Taxa de Aquecimento	Temperatura Máxima (°C)	Principais Produtos
1. Carbonização	horas-dias	muito baixa	400	carvão
2. Pirólise Convencional	5-30 min	baixa	600	bio-óleo, carvão e gás
3. Pirólise Rápida	0,5-5s	relativamente alta	650	bio-óleo
4. Pirólise Flash - Líquidos - Gases	<1s <1s	alta alta	<650 <650	bio-óleo produtos químicos e gases combustíveis
5. Ultrapirólise	<0,5s	muito alta	1000	produtos químicos e gases combustíveis
6. Pirólise em Vácuo	2-30s	média	400	bio-óleo
7. Hidropirólise	<10s	alta	<500	bio-óleo e produtos químicos
8. Metanopirólise	<10s	alta	>700	produtos químicos

da carga e acontece com baixas taxas de aquecimento e modestas temperaturas da ordem de 400-600°C. Esse é o processamento da madeira de eucalipto praticado no Brasil em fornos de alvenaria (CEMIG, 1988).

Os processos desenvolvidos mais recentemente, empregando reatores equipados com controle automatizado, possuem, em alguns casos, plantas comerciais, semi-comerciais ou piloto funcionando, ou estão a nível de laboratório (MATTUCCI et alii, 1987). Como mostrado na tabela 2.1, suas características básicas são o curto tempo de residência e altas taxas de aquecimento, objetivando principalmente a produção de líquidos. Acontece à pressão atmosférica, à vácuo, em atmosfera redutora de hidrogênio ou metano (geralmente em elevadas pressões) ou mesmo em atmosfera de nitrogênio. Alguns processos têm utilizado vapor de água. Além disso, existem diversas tecnologias de reatores e leitos catalíticos (BRIDGWATER e BRIDGE, 1991).

2.4 Tecnologias dos Reatores de Pirólise

Existem variadas configurações de reatores para pirólise de biomassa. O trabalho de Bridgwater e Bridge, 1991, apresenta uma completa revisão dos processos e tecnologias praticadas ou em desenvolvimento na Europa, Estados Unidos e Canadá.

Os reatores de pirólise já empregados até hoje são classificados em leitos estacionários, fluidizados e transportados. Na figura 2.4 os esquemas de (1)-(6) são exemplos de leitos estacionários, sendo (1) e (2) leitos fixos, (3) leito fixo sobre correia circulante, (4) alto-forno, (5) leito fixo com agitação múltipla, (6) forno rotativo e (7) leito vibrante ou pulsante. Na sequência tem-se exemplos de (8)-(11) leitos fluidizados, sendo (8) o tipo mais tradicional, (9) o circulante, (10) de jorro e (11) leito de queda livre. Os dois últimos são leitos transportados, (12) é de transporte pneumático e (13) o leito ciclônico (DEGLISE e MAGNE, 1987).

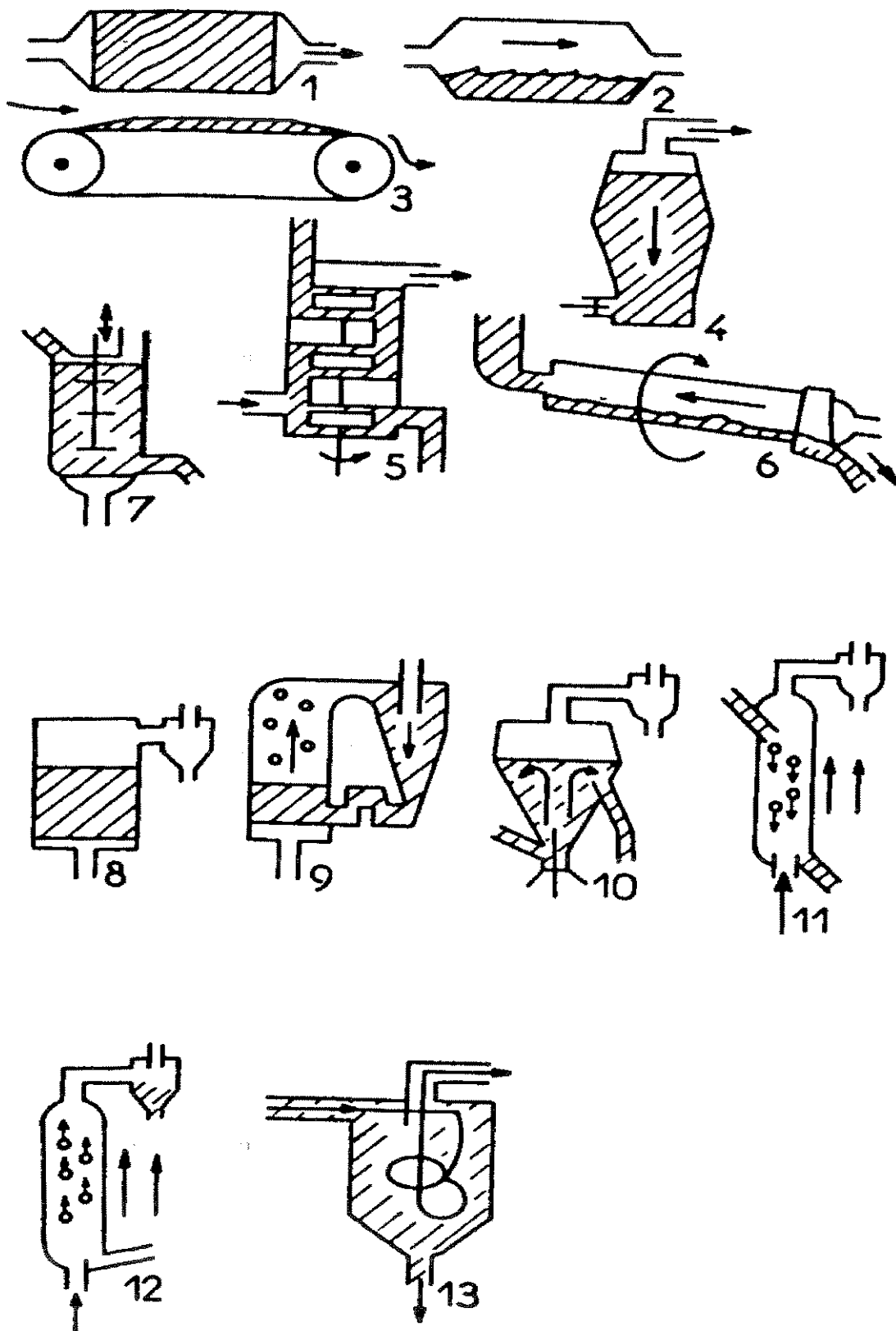


Figura 2.4 - Configurações de Reatores de Pirólise (DEGLISE e MAGNE, 1987).

2.5 Processos Catalíticos

Os catalisadores são largamente empregados na indústria petroquímica. Toneladas e uma grande variedade deles são utilizadas anualmente pelas refinarias de petróleo. Eles são responsáveis pelo aumento de rendimentos das frações de maior valor comercial e síntese de novos compostos. O craqueamento catalítico do petróleo é uma importante operação que processa resíduos pesados em produtos de mais baixo peso molecular. Considerando a experiência de mais de quarenta anos da indústria petroquímica utilizando catalisadores, eles têm sido testados com sucesso em alcatrão de carvão mineral e em alcatrão proveniente da pirólise de biomassa (SOYER et alii, 1988; BAKER e ELLIOTT, 1988; ELLIOTT e SCHIEFELBEIN, 1989).

Catalisadores do tipo zeólita ZMS-5 foram, e ainda são, intensamente estudados nos processos de refinamento de óleos derivados de biomassa. Suas características particulares de porosidade e acidez se mostraram adequadas na desoxigenação e formação de produtos semelhantes à gasolina, com alto teor de aromáticos (WILLIAMS e HORNE, 1995; ADJAYE e BAKHSHI, 1995a, 1995b; SAMOLADA e VASALOS, 1997; HORNE et alii, 1997).

O catalisador de Ni-Mo/Al₂O₃, por ser de larga aplicação na hidrodessoxigenação e hidrocrackeamento de correntes pesadas de petróleo e por ser produzido em escala comercial e de custo relativamente baixo, tem despertado grande interesse no processamento de bio-óleo com resultados satisfatórios. Outro catalisador com ação similar ao de Ni-Mo é o de Co-Mo/Al₂O₃, o qual tem sido estudado e comparativamente tem dado bons resultados na eliminação de heteroátomo (CHURIN et alii, 1988; CENTENO et alii, 1995; KLOPRIES et alii, 1990; BAKER e ELLIOTT, 1988; CONTI et alii, 1997).

Há também muitos relatos de outros catalisadores metálicos suportados em sílica e alumina e suas aplicações na conversão de bio-óleo, platina (Pt), cromo (Cr), paládio (Pd), ferro (Fe), etc. Alguns desses catalisadores, devido aos altos custos, como é o caso da platina e do paládio, têm restrições no seu emprego (MEIER e

FAIX, 1988; KATIKANENI et alii, 1995; SOLTES et alii, 1987; ESKAMANI, 1988).

Quanto à utilização dos suportes catalíticos, tem se proposto o carvão por apresentar certas vantagens em relação aos suportes comumente utilizados, quais sejam, alumina e sílica. O carvão apesar de seu caráter neutro, que diminui a conversão da reação, comparado ao caráter ácido da alumina e da sílica, apresentou melhor seletividade, ou seja, menos gases são produzidos devido ao menor craqueamento. Ele apresentou, também, menor envenenamento pela formação de coque e maior estabilidade em relação à água formada durante a desoxigenação. Há também outra vantagem na utilização do carvão como suporte catalítico: ele é um subproduto da pirólise e pode ser usado dentro do próprio círculo do processo. (MAGGI e ELLIOTT, 1997; CENTENO et alii, 1997; MARTIN-MARTINEZ e VANNICE, 1989)

2.6 Mecanismos da Pirólise

Ainda são pouco conhecidos os mecanismos de reações que ocorrem durante a pirólise (atmosfera inerte) de biomassa. Tal desconhecimento é decorrente da alta complexibilidade das reações envolvidas nesses processos. Existem propostas recheadas de incertezas, baseadas nas condições de aplicabilidade de pressão e temperatura. Quando utiliza-se atmosfera redutora, como a de hidrogênio, tais mecanismos devem sofrer alterações. Os mecanismos catalíticos dependem do tipo de catalisador empregado. A atividade e eficiência deles estão relacionadas com fatores geométricos do reator. Assim, a descrição de mecanismos para a formação dos produtos pirolíticos depende de cuidadosos estudos do comportamento de compostos modelo sob controladas condições e das análises qualitativa e quantitativa dos resultados. (ANTAL e VARHEGYI, 1995)

Além dos mecanismos, o estudo cinético das reações envolvidas e a avaliação das constantes de reação são dados importantes na modelagem da pirólise e no

dimensionamento dos reatores (DI BLASI, 1994; MILOSAVLJEVIC e SUUBERG, 1994).

Capítulo 3

Os Materiais Carbonosos

O átomo de carbono, com sua capacidade de ligação em cadeia, possibilita um número infinito de combinações para formação de moléculas. O hidrogênio é o elemento mais frequente na combinação com o carbono, embora heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, enxofre, cloro, etc, também sejam encontrados nas cadeias carbônicas.

A importância dos materiais produzidos com base no carbono é crescente. O grafite e o diamante, como formas naturais dos materiais carbonosos, têm muitas aplicações. Novos materiais, e até mesmo novas estruturas carbonosas, são objetos de estudos e desenvolvimentos industriais para fins que exigem alta resistência e leveza de estrutura simultaneamente.

Apesar da grande variedade dos materiais carbonosos disponíveis atualmente e suas variadas aplicações, conforme listadas no Capítulo 1 - Introdução - vamos focalizar as fibras de carbono (FC) por ser o objetivo final de aplicação do bio-óleo.

3.1 Definição

Segundo o ICCTC, 1987 (International Committee for Characterization and Terminology of Carbon) e publicado periodicamente na revista Carbon, “as fibras de

carbono são **fibras**, filamentos ou fios, consistindo de pelo menos 92% (fração em massa) de **átomos** de carbono, regularmente no estado não-grafítico”. O termo Fibras Grafíticas é **justificado** somente se a ordem cristalográfica tridimensional for confirmada por **medidas** de difração de raio-X.

3.2 Histórico

Pode-se citar como a primeira fibra de carbono produzida, o filamento da lâmpada de Thomas Edson, há mais de cem anos. Esta fibra foi, inicialmente, produzida a partir de fibras de bambu e, posteriormente, de celulose regenerada. A figura 3.1 é o desenho histórico com manuscrito e a foto da lâmpada de Edson (FITZER, 1989).

Cerca de 80 anos após o invento da lâmpada, a Union Carbide Corporation (UCC), produziu fibras de carbono similares, a partir de rayon. Desde então, o desenvolvimento não parou. Outro marco histórico foi a descoberta da mesofase carbonácea por Brooks e Taylor em 1965. Eles identificaram a formação de heterogeneidades numa matriz carbonácea, quando submetida a tratamentos térmicos em torno dos 400°C, suas estruturas foram definidas como de cristal líquido e são a base das FC de alto desempenho (FITZER, 1989).

Segundo relato de Otani, em 1963, na tentativa de produzir carvão ativado com lignina a 500°C, no seu laboratório no Japão, verificou-se a formação de filamentos nas paredes do frasco. Ele se interessou pelo fenômeno e fez experimentos para obter amostras mais significativas e as submeteu a estabilização a 300°C e carbonização a 1000°C, em atmosfera de nitrogênio, conseguindo fibras de carbono. Mais tarde, em 1967, a Nihon Kayaku Co. industrializou o processo de fibras de carbono baseado na lignina e o abandonou em 1973. Otani pesquisou também, na mesma época, o piche de PVC como precursor de fibras; este foi o primeiro piche a ser utilizado na confecção de FC. Outros piches (não mais os de PVC) são responsáveis por boa parte da produção de fibras de carbono, vide tabelas 3.4 e 3.5.

Atualmente, o mercado mundial das fibras de carbono é dominado por empresas japonesas (OTANI, 1981).

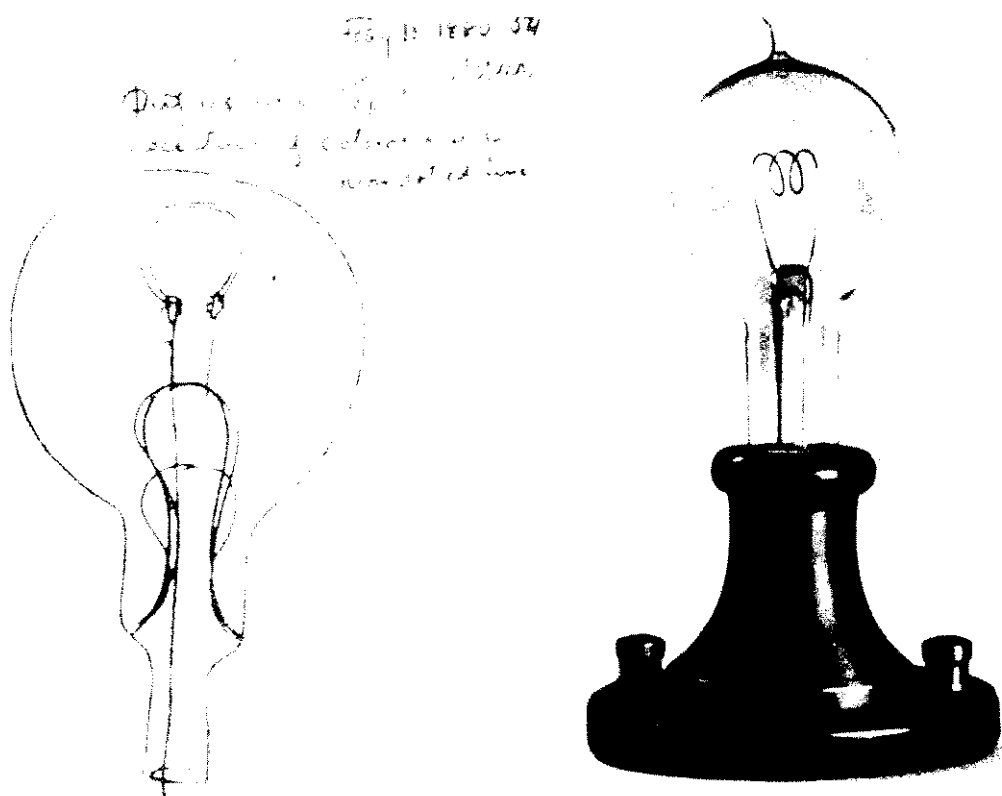


Figura 3.1- Lâmpada de Edison usando fibra natural carbonizada (FITZER, 1989).

3.3 Matérias primas (Precursores)

As fibras de carbono podem ser produzidas a partir de várias fontes de carbono. As principais, e comercialmente exploradas, são poliacrilonitrila (PAN), piche de carvão mineral e piche de petróleo. Pode-se também utilizar rayon, celulose, lignina, piches de naftaleno, antraceno e etileno e de bio-óleo (alcatrão vegetal) proveniente da pirólise de biomassa, que é discutida aqui (WATT, 1985; YANG et alii, 1992; MOCHIDA et alii, 1995).

O grande volume da produção industrial de FC é com PAN, em segundo lugar vêm os piches de carvão mineral e de petróleo, que podem ser utilizados na forma de piche isotrópico ou anisotrópico (mesofásico). A mesofase carbonácea é o precursor

que produz fibras com maiores módulos de elasticidade e elevada resistência (JOHNSON, 1989).

A PAN é um polímero sintético de cadeia linear com grupos CN (nitrila) ao longo da cadeia principal. O piche de carvão mineral, uma mistura complexa de numerosos hidrocarbonetos aromáticos e heterocíclicos, é obtido como fração residual na destilação do alcatrão produzido durante a pirólise do carvão mineral metalúrgico. O piche de petróleo é também uma mistura complexa de hidrocarbonetos aromáticos com substituições alquila e aromáticos sem substituições, proveniente do refino do petróleo (ICCTC, 1985). Ele pode ser produzido com óleo decantado da unidade de craqueamento catalítico, resíduo asfáltico (RASf) da destilação à vácuo, do asfalto duro das unidades de desasfaltamento por solvente e do resíduo de fundo, tipo alcatrão, da pirólise da nafta e do gasóleo (NEWMAN, 1985; JULIÃO, 1997).

Comparativamente aos precursores residuais, ou seja, os piches de origem fóssil, o piche produzido com bio-óleo, que pode ser denominado “bio-piche”, constitui-se de uma mistura complexa. O bio-piche já foi produzido com alcatrão vegetal de unidades de carbonização, constituídas de fornos de alvenaria equipados com recuperadores e alcatrão proveniente de planta piloto do tipo retorta. A caracterização desses materiais seguiu principalmente normas técnicas para piches minerais usados como ligantes em eletrodos e algumas experiências para fabricação de fibras curtas de carbono ativado. Pode-se afirmar que tais pesquisas são genuinamente brasileiras (ROCHA et alii, 1988; 1993; COUTINHO et alii, 1989, 1992a, 1992b; LUENGO et alii, 1994, 1995; PASA et alii, 1994, 1997; OTANI et alii, 1990, 1993).

3.4 Processos de Fabricação

Existem diferentes processos de fabricação das fibras de carbono. Diferentes precursores significam diferentes processos e para um mesmo precursor ainda existem diferentes processos, dependendo do fabricante e também da aplicação do produto

final. Tentaremos, a seguir, dar uma visão geral dos processos de fabricação para algumas matérias primas.

3.4.1 Fibras de carbono a partir de PAN

O processo de fabricação de fibras de carbono baseado em PAN segue os esquemas das figuras 3.2 e 3.3. O polímero é ciclizado e dehidrogenado através de reações químicas. Em seguida, sofre oxidação, processo denominado estabilização. Depois de estabilizado é submetido à carbonização a baixas temperaturas, da ordem de 500 a 700°C e finalmente à carbonização a altas temperaturas, acima de 1500°C. Na figura 3.3, pode-se acompanhar o enriquecimento da fibra em termos de carbono, chegando ao valor teórico de 100% (FITZER, 1989). A figura 3.2 mostra os diversos estágios com as respectivas faixas de temperatura, materiais descartados e atmosferas utilizadas (CHAWLA, 1987).

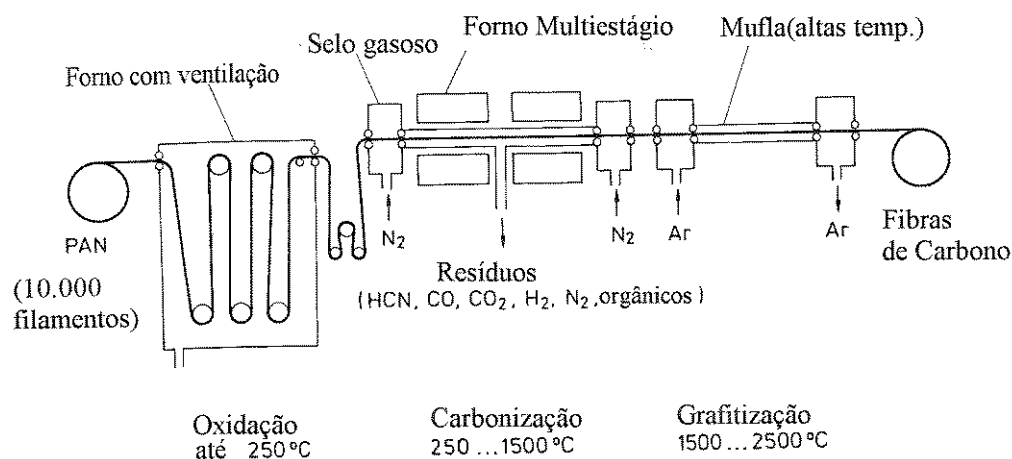


Figura 3.2- Processo de fabricação das fibras de carbono de PAN (CHAWLA, 1987).

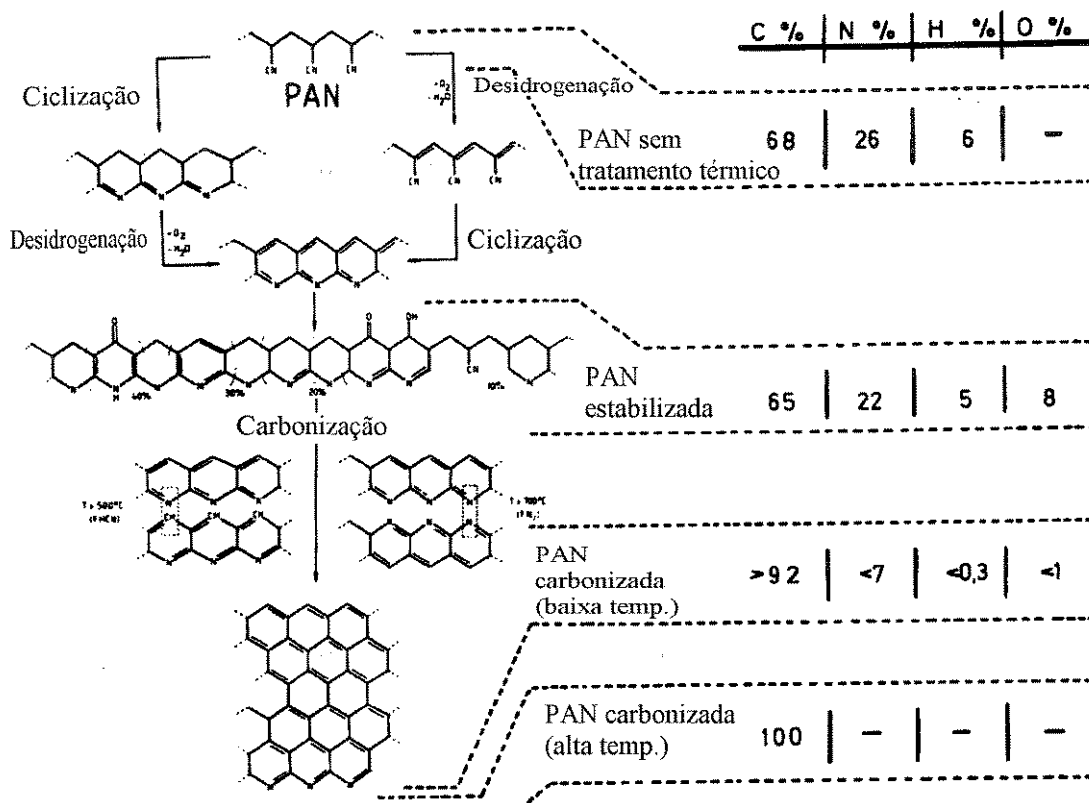


Figura 3.3- Transformações sofridas pela PAN durante o processo de produção das fibras (FITZER, 1989).

3.4.2 Fibras de Carbono a partir de Piche Mineral

Para o processamento de FC a partir de piche, seguem-se passos semelhantes aos processos com base na PAN, ou seja, oxidação, estabilização e carbonização, mas também torna-se necessário filtrar o piche antes de usá-lo, para extrair partículas insolúveis em quinolina (IQ), que são indesejáveis ao produto final. A figura 3.4 esquematiza os passos de processamento do piche, inclusive, a obtenção de fibras gráficas (SINGER, 1981).

Os dois tipos de fibras de carbono obtidas de piche de carvão mineral (ou de petróleo), a saber, fibras de piche isotrópico e fibras de mesofase (ou anisotrópicas) apresentam características distintas, como é mostrado na tabela 3.1. As fibras de mesofase despertam maior interesse, atualmente, devido ao seu melhor desempenho (JOHNSON, 1989).

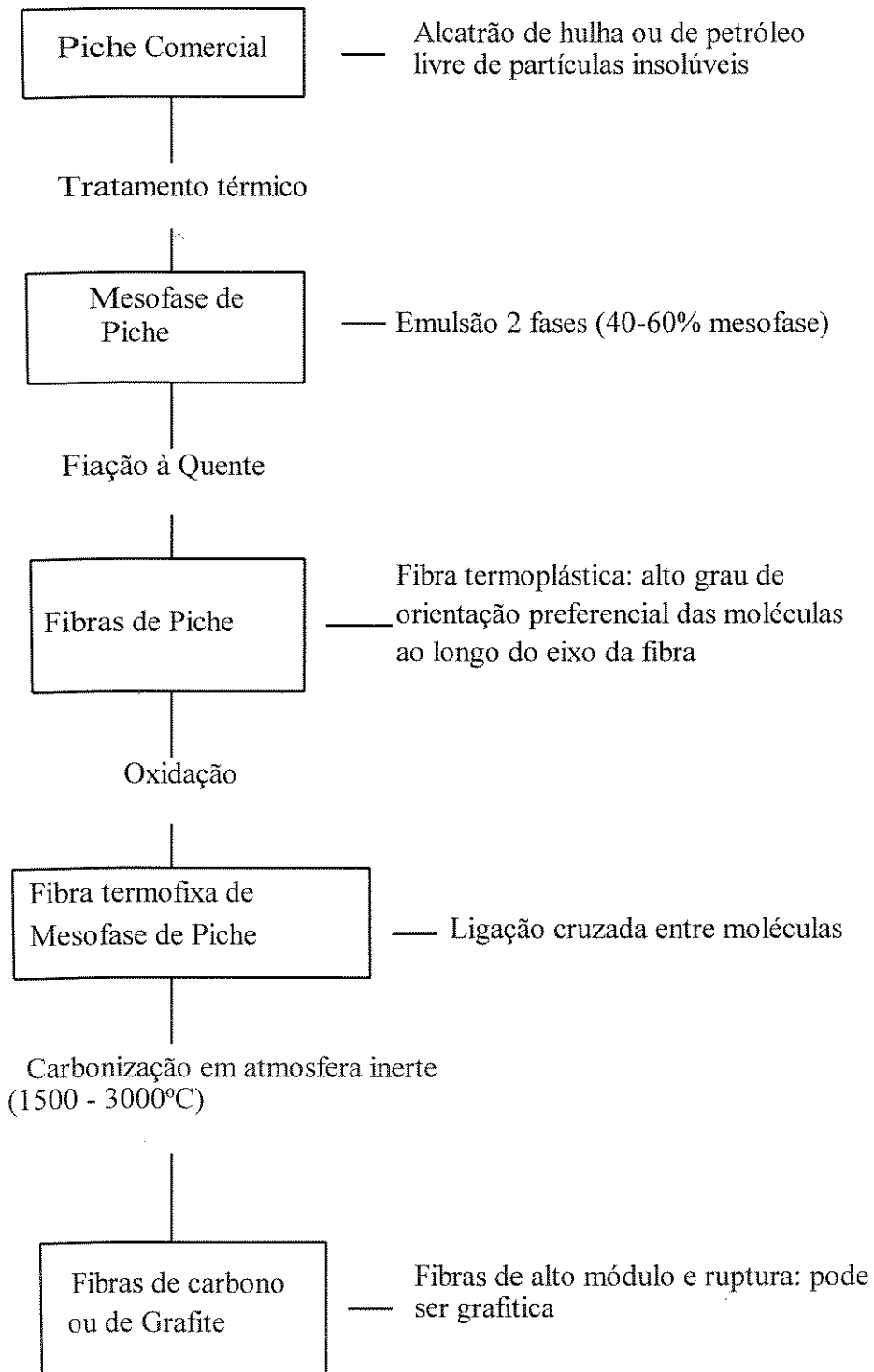


Figura 3.4- Esquema do processamento de piche mineral para fibras de carbono (RAND et alii, 1989).

A mesofase, fase intermediária, foi descoberta em 1965 pela dupla de cientistas neozelandeses, Brooks e Taylor, sendo caracterizada como uma estrutura de cristal líquido, que se forma na matriz carbonosa tornando-a anisotrópica sob condições apropriadas de tratamento térmico, temperatura acima de 400°C. São esferas que coalescem e vão aumentando de tamanho gradativamente. A figura 3.5 mostra as esferas de mesofase no seu estágio inicial de formação e a figura 3.6 mostra as esferas já coalescidas. O esquema da figura 3.7 foi proposto por Brooks e Taylor para explicar o fenômeno (BROOKS e TAYLOR, 1965; SINGER, 1981).

A figura 3.8, ilustra dois processos de fiação, o processo úmido e o processo seco, que são utilizados para fiação de polímeros (PAN. Já a figura 3.9, esquematiza a orientação da mesofase na matriz carbonosa, durante a fiação (FITZER, 1989; SINGER, 1981).

Tabela 3.1 - Propriedades de tração das fibras de carbono (JOHNSON, 1989, FITZER, 1989).

Fabricante	Fibra	E (GPa)	σ (GPa)	e(%)
PAN HM				
Celanese	Celion GY-70	517	1,86	0,4
Hercules	HM-S Magnamite	345	2,21	0,6
Hysol Grafil	Grafil HM	370	2,75	0,7
Toray	M 50	500	2,50	0,5
	Rayon	~500	~2,5	nd
	Piche Isotrópico	~100	~1	nd
Mesophase				
Union Carbide	Thornel P-25	140	1,40	1,0
	Thornel P-55	380	2,10	0,5
	Thornel P-75	500	2,00	0,4
	Thornel P-100	690	2,20	0,3
	Thornel P-120	820	2,20	0,2

E, módulo de elasticidade ou de Young; σ , resistência de tração, e, deformação, HM, alto módulo, nd, não determinado.

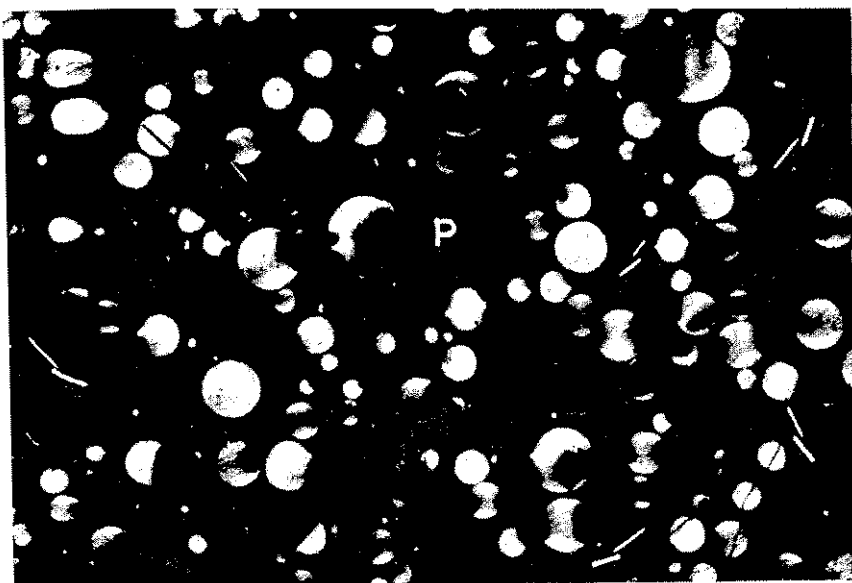


Figura 3.5- Esferas de mesofase em estágio inicial de formação (BROOKS e TAYLOR, 1965).



Figura 3.6- Esferas de mesofase em processo de coalescência (BROOKS e TAYLOR, 1965).

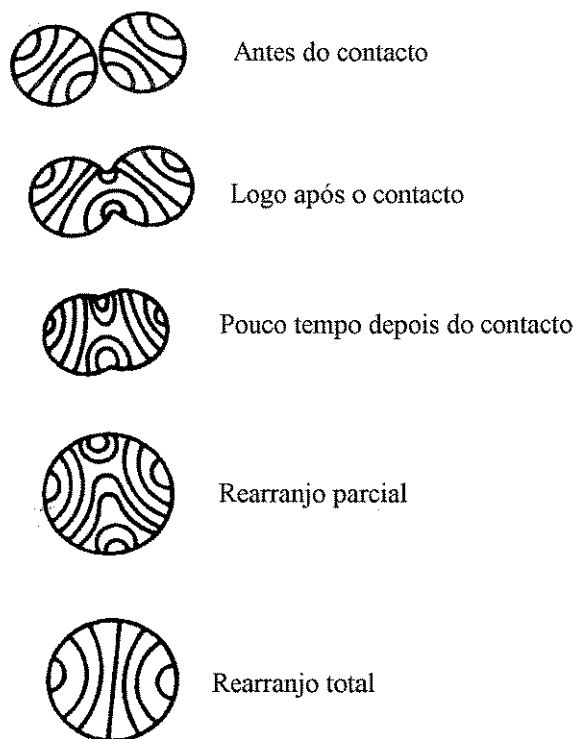


Figura 3.7- Esquema do processo de coalescência da mesofase, proposto por BROOKS e TAYLOR, 1965.

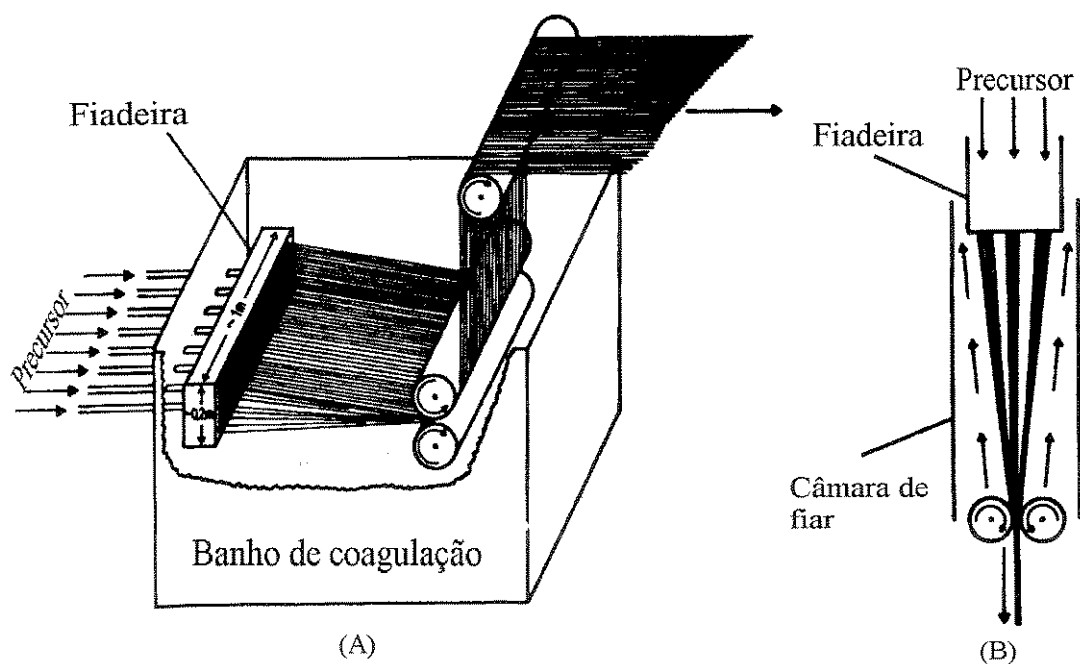


Figura 3.8 - Fiação das fibras de PAN, (A) processos úmido e (B) seco com ar quente na câmara de fiação (FITZER, 1989).

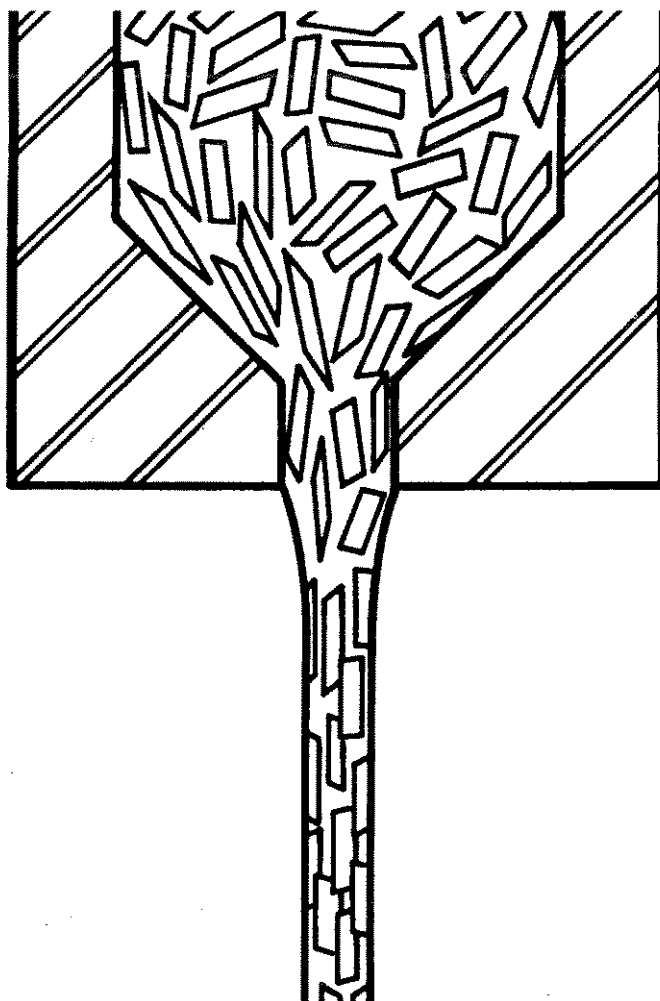


Figura 3.9 - Esquema da orientação da mesofase para fiação (SINGER, 1981).

3.4.3 Fibras de Carbono a partir de Piche de Bio-óleo (Alcatrão Vegetal)

Os estudos para o aproveitamento do alcatrão vegetal como precursor das fibras de carbono começaram no Brasil e têm recebido grande atenção devido ao potencial de se produzir razoável quantidade desse produto aqui. Como único país a produzir aço usando carvão vegetal, a agro-indústria carvoeira baseada 50% em reflorestamentos de eucalipto e 50% em mata nativa, processa 32 milhões de toneladas de lenha anualmente para obter 8,5 milhões de carvão vegetal metalúrgico. O rendimento médio é de 24% e a tecnologia empregada são os fornos de alvenaria (BEN, 1995; ABRACAVE, 1995).

Pode-se obter rendimento médio de 7,5% de piche em relação à massa inicial de lenha. Estima-se que, com a atual capacidade brasileira instalada de carvão vegetal, cerca de 200 mil toneladas de piche podem ser produzidos anualmente, além de quantidades similares de óleos leves e outros produtos destilados do alcatrão bruto (PASA et alii, 1997; OTANI et alii, 1993).

Tem sido feita a caracterização desses piches e comparação com piches minerais. Eles são bem mais oxigenados do que piches fósseis, apresentando grupos hidroxila, carboxila, carbonila e metoxila, principalmente. O carbono residual desses piches, medido pelo método Conradson, é cerca de 35% contra os mais de 50% dos piches fósseis, sendo os últimos muito mais aromáticos. Porém os bio-piches não apresentam enxofre e insolúveis em quinolina (IQ), partículas sólidas indesejáveis na produção de fibras de carbono (ROCHA, 1993; PASA, 1994).

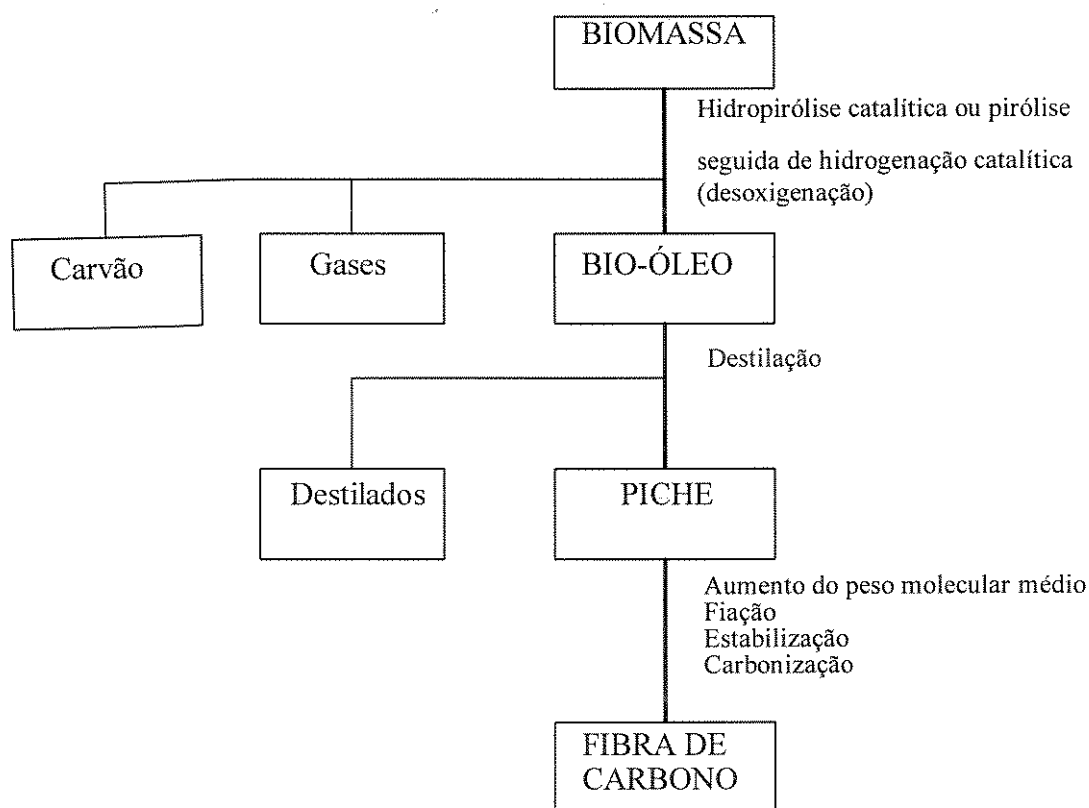


Figura 3.10 Esquema proposto para obtenção das fibras de carbono a partir de piche vegetal.

Uma possibilidade para o processo de obtenção das fibras de carbono baseado no bio-óleo está ilustrada na figura 3.10. Inicia-se com a biomassa, madeira, bagaço, etc, obtém-se o bio-óleo, em seguida o piche e finalmente a fibra. Algumas etapas são críticas. A desoxigenação do bio-óleo, seja em fase gasosa ou líquida, além de aumentar o conteúdo de carbono relativamente aos demais elementos, diminui a reatividade e os riscos de coqueificação indesejável durante o processamento do piche. A destilação deve eliminar frações leves, preservando constituintes aromáticos no piche residual. Temperaturas máximas em torno de 270°C são ideais para a obtenção de piches à pressão ambiente. No entanto outros processos podem utilizar diferentes condições, por exemplo, destilação a vácuo (ROCHA, 1993). O aumento do peso molecular médio do piche poderá acontecer sob condições moderadas de temperatura, abaixo do ponto para se evitar a infusibilidade do material. A agitação é muito importante e pode-se empregar baixa pressão e atmosfera inerte (N₂ por exemplo) para evitar oxidação com o ar e perda de monômeros. As explicações dos fenômenos que ocorrem nesse processo são ainda especulativas, entretanto, devido à presença dos grupos oxigenados, a reatividade do bio-óleo e do piche dele oriundo é suficiente para que aconteçam reações de condensação entre os componentes e ligações cruzadas com o oxigênio. A formação de cadeias longas com segmentos repetidos, processo de polimerização, talvez não ocorra.

Todas estas etapas de pré-tratamento do precursor, anteriores à produção da fibra de carbono, são importantes para o controle da qualidade do produto final. As fases de fiação, estabilização e carbonização e ativação de fibras curtas do piche vegetal da ACESITA estão relatadas e discutidas em termos de problemas encontrados no manuseio desses materiais. O grupo de Otani fiou o piche obtido do alcatão vegetal dos fornos convencionais apresentando as seguintes características: ponto de amolecimento 98°C, conteúdo de oxigênio 25% e isento de insolúveis em quinolina (OTANI et alii, 1993).

3.4.4 Outros Processos

As fibras obtidas a partir de lignina isolada da madeira têm seu processo de obtenção ilustrado na figura 3.11, e algumas características plotadas nas figuras 3.12, 3.13 e 3.14 (YOKOYAMA et alii, 1990).

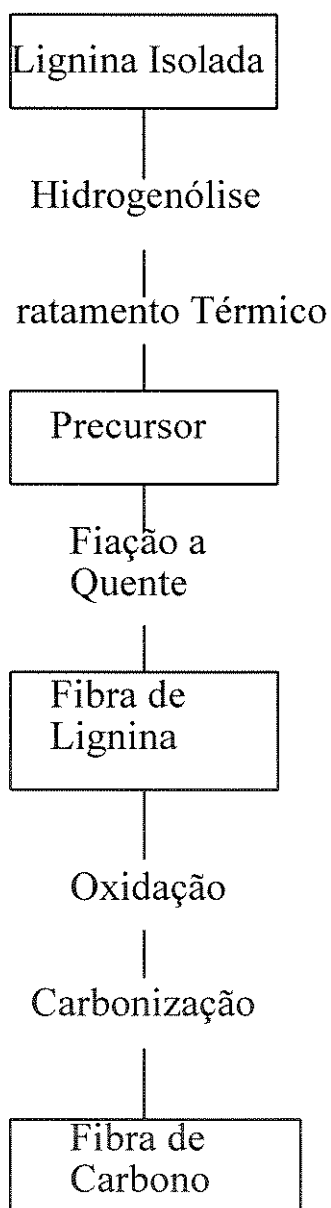


Figura 3.11 -Esquema de obtenção de fibra de carbono a partir de lignina (YOKOYAMA et alii, 1990).

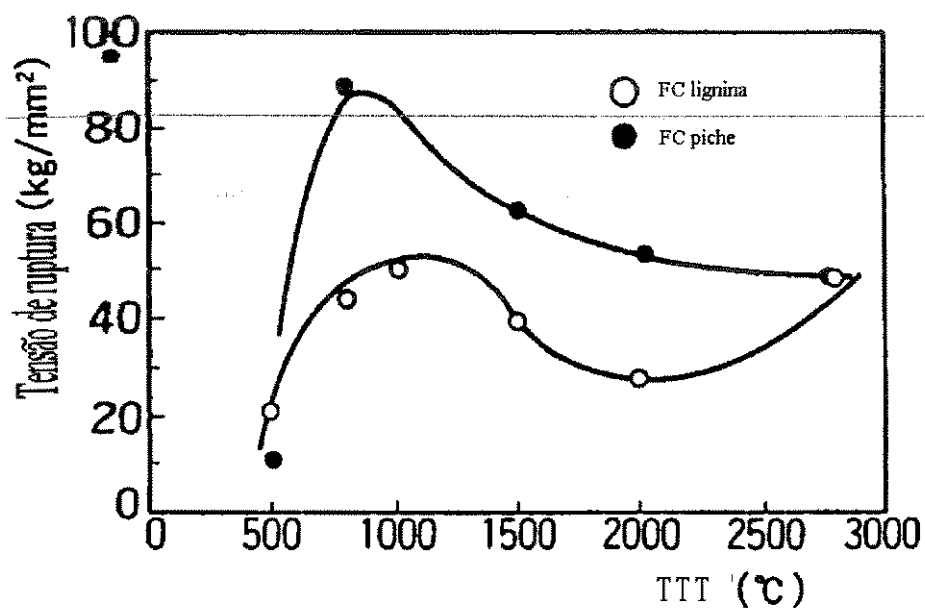


Figura 3.12 - Tensão de ruptura em função da temperatura de tratamento térmico para fibras de piche e de lignina (YOKOYAMA et alii, 1990).

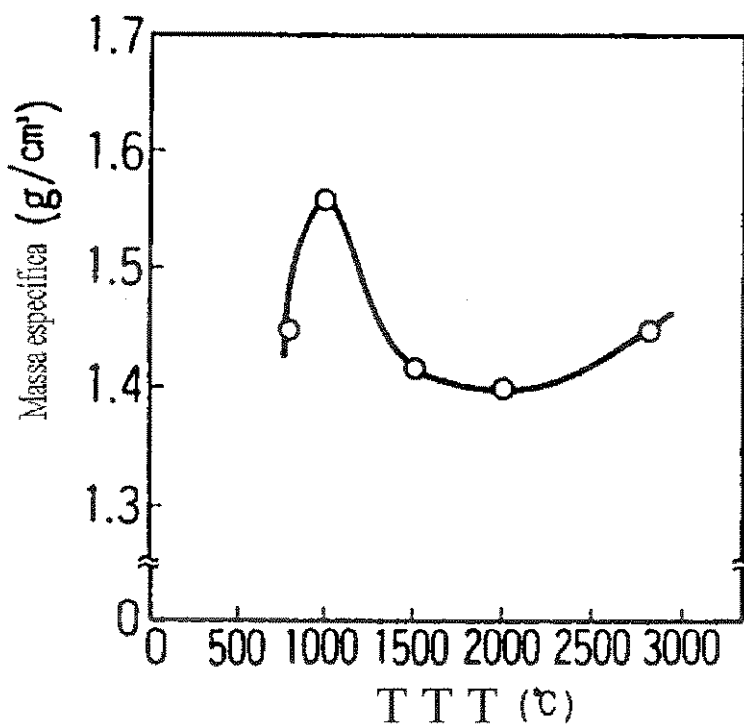


Figura 3.13 - Massa específica da fibra de lignina em função da temperatura de tratamento térmico (YOKOYAMA et alii, 1990).

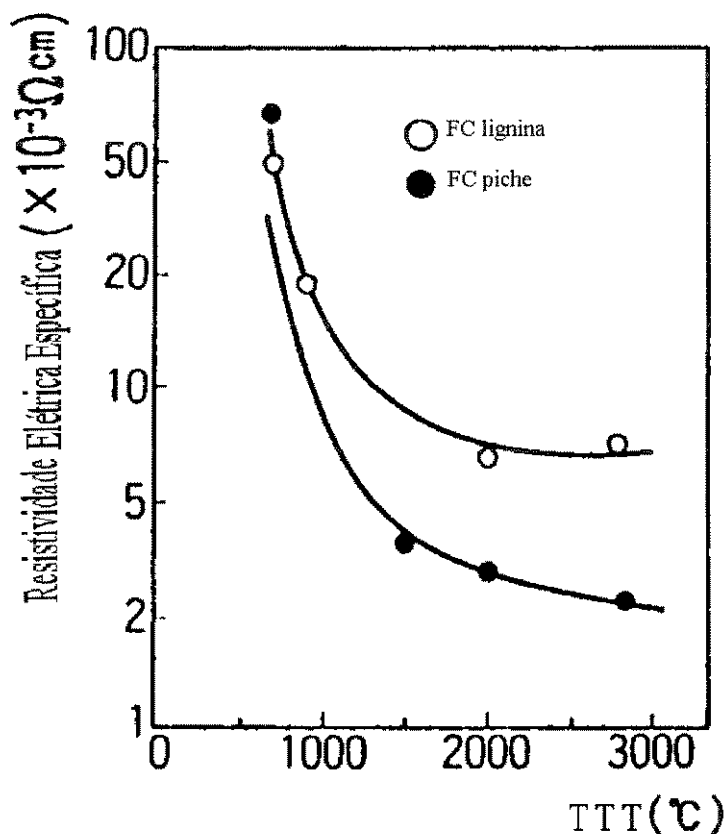


Figura 3.14 - Resistividade elétrica específica em função da temperatura de tratamento térmico para as fibras de piche e de lignina (YOKOYAMA et alii, 1990).

As figuras 3.12 e 3.14 comparam fibras de lignina e de piche em termos de tensão de ruptura e resistividade elétrica em função do tratamento térmico. A tensão de ruptura das fibras de piche é superior em toda a faixa de tratamento térmico estudada, de 500 a 3000°C, sendo que por volta do limite superior de temperatura, ambas apresentam o mesmo valor, da ordem de 55 kg/mm². Nessa temperatura as duas apresentam estruturas que se aproximam do grafite. Para ambas a resistividade elétrica cai com o aumento da temperatura de tratamento térmico, sendo que para as fibras de piche a diminuição é mais acentuada. A figura 3.13 mostra o comportamento da massa específica da fibra de lignina com o tratamento térmico (YOKOYAMA et alii, 1990).

O processo de produção de fibras de carbono a partir de rayon é ilustrado na figura 3.15. O rayon como precursor de fibras de carbono não é mais usado (CHAWLA, 1987).

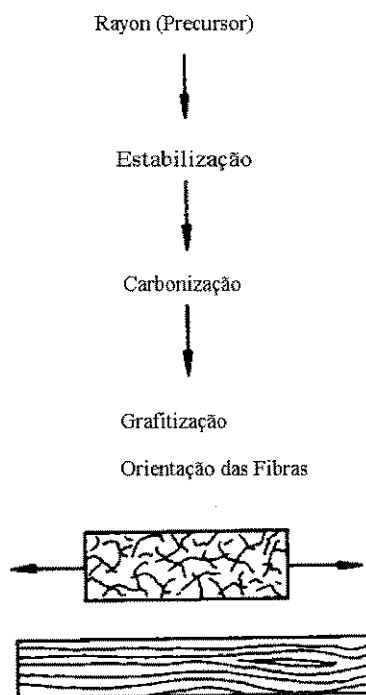


Figura 3.15 - Esquema do processo de obtenção de fibra de carbono a partir de rayon (CHAWLA, 1987).

3.5 Estrutura e Propriedades das Fibras de Carbono

A qualidade do precursor é responsável pelas características finais da fibra. Então, devem-se estudar suas propriedades físico-químicas a fim de se iniciar o processo com uma matéria prima adequada. As propriedades físicas dos precursores geralmente medidas são: densidade, insolúveis em quinolina e tolueno e ponto de amolecimento (NAIR, 1978). Quanto às propriedades químicas, a caracterização se efetua com análise elementar (C,H,O,N,S), ressonância magnética nuclear em solução e no estado sólido (RMN ^1H e ^{13}C), microscopia óptica de luz polarizada, extrografia (fracionamento por polaridade de solvente seguido de análise cromatográfica), cromatografia, infra-vermelho, etc, (ZANDER, 1987; BARTLE et alii, 1979; GRANDA et alii, 1990).

As fibras de carbono são diretamente estudadas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, difração de raios X, técnicas de caracterização de superfícies tais como: espectroscopia eletrônica Auger, porosimetria, isothermas de absorção, etc (HAYS et alii, 1983; BENNETT e JOHNSON, 1979). As propriedades mecânicas medidas são: módulo de elasticidade, resistividade elétrica, deformação, tração de ruptura, coeficiente de expansão térmica, etc, (EDWARDS, 1989).

3.6 Produção Mundial, Preços e Consumo das Fibras de Carbono

A implantação de plantas comerciais tem sido viável devido ao aumento das aplicações das fibras de carbono e, em consequência do aumento de escala, há a queda gradativa do preço. Praticamente em toda década de 70, as fibras tinham preços altíssimos devido à inexistência de produção em escala e também porque as pesquisas não tinham ainda resultado em produtos comercializáveis. Na década de 80 o preço médio chegou à casa dos 50 dólares por quilograma e o consumo apresentou-se crescente, dando mostras de promissor.

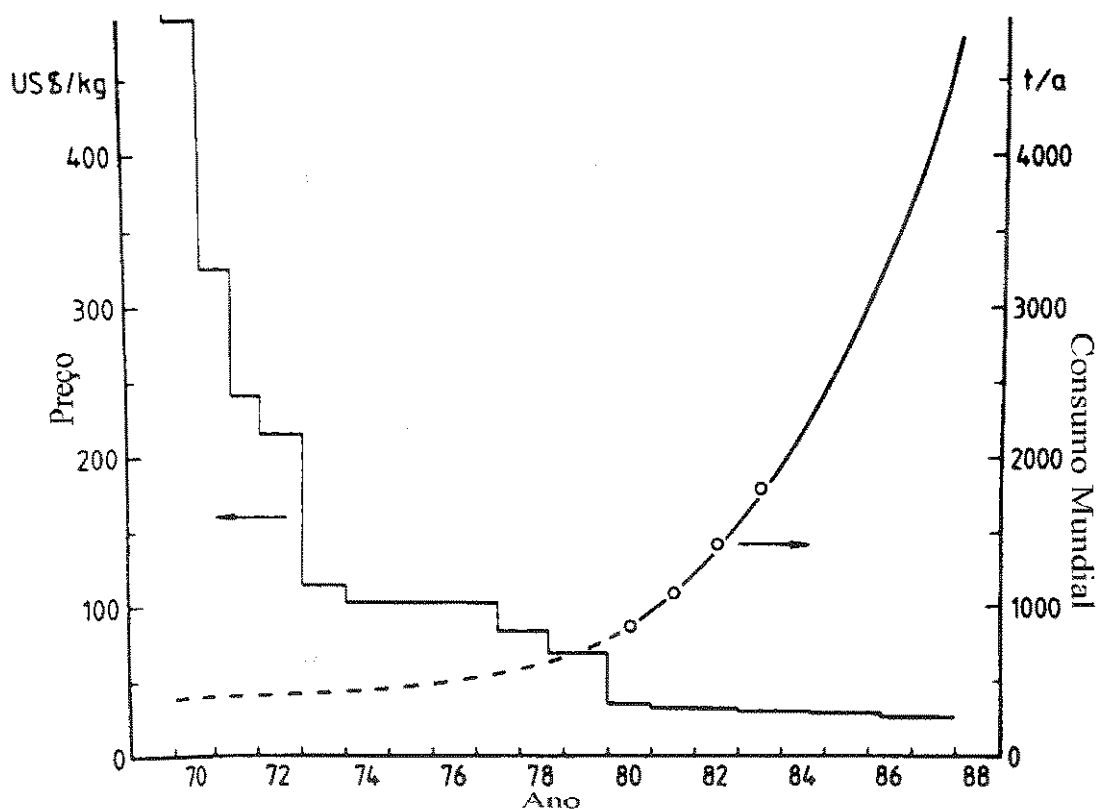


Figura 3.16 Evolução do preço e consumo das fibras de carbono (FITZER, 1989).

Nos dias de hoje, compra-se o quilograma da fibra por preços bem inferiores, mas aquelas FC com características excepcionais e para aplicações especiais podem chegar facilmente aos setenta dólares por quilograma. Na figura 3.16 nota-se a tendência na queda dos preços médios e o aumento exponencial no consumo. Pelo gráfico, o consumo chegou no ano de 1988 a mais de 4000 t/a. Na figura 3.17, mostra-se a evolução do consumo mundial das fibras de carbono até 1992, verifica-se o crescimento rápido do mercado, alcançando a cifra de 8000 t/a nos primeiros anos da década de 90 (FITZER, 1989; YOKOYAMA et alii, 1990).

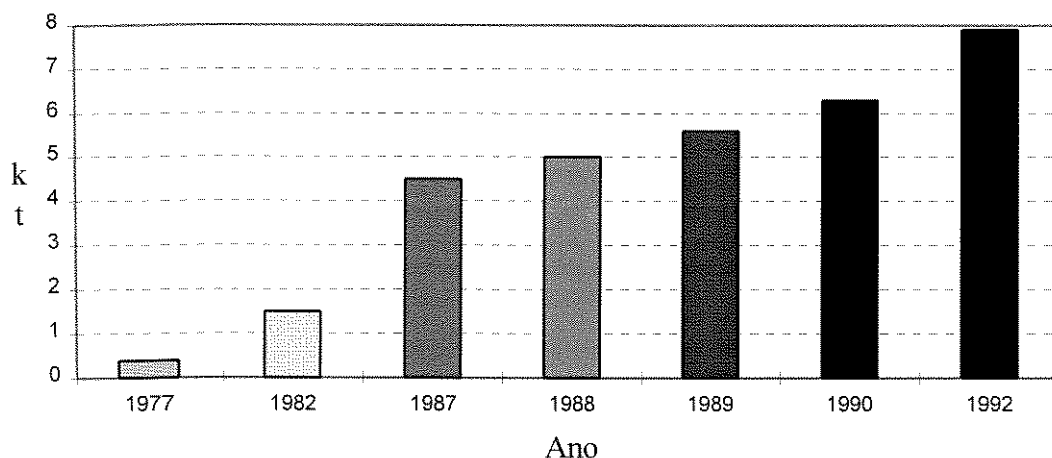


Figura 3.17 Consumo anual de fibras de carbono no mundo (LIN, 1990).

Os números da tabela 3.2 mostram o consumo de FC nos principais setores industriais e nas regiões. Dentre os países europeus destacam-se o Reino Unido, a Alemanha e a França. Na Ásia, além do Japão, destaca-se Taiwan. As indústrias que mais consomem são a aeroespacial e a de materiais esportivos, (LIN, 1990).

Tabela 3.2 - Consumo de fibras de carbono de PAN em 1987, por país/região e setor industrial, em toneladas e porcentagem (LIN, 1990).

	Japão	E.U.A.	Europa	Taiwan	Outros	Total
Indústria Mat. Esportivos	540 (63%)	180 (9%)	160 (20%)	550 (100%)	180 (90%)	1610 (36%)
Indústria Aeroespacial	20 (2%)	1605 (81%)	440 (55%)	0	0	2065 (46%)
Outras Indústrias	300 (35%)	255 (10%)	200 (25%)	0	20 (10%)	775 (18%)
Total	860	2040	800	550	200	4450

A taxa de crescimento anual no consumo das fibras de carbono para os anos de 1987, 88, 89 e 90 são mostradas na tabela 3.3 para os mesmos países e regiões da tabela anterior, assim como seus consumos em toneladas. Pode-se concluir que, um consumo médio um pouco superior a 10% foi verificado nesses anos (LIN, 1990).

Tabela 3.3 - Consumo anual e taxa de crescimento de fibras de carbono de PAN, por região, em toneladas (LIN, 1990).

	1987	1988	1989	1990
E.U.A.	2040	2300	2680	3040
Europa	800	900	1035	1190
Japão	860	950	1050	1160
Taiwan	550	600	700	750
Outros	200	200	150	190
Total	4450	5010	2610	6330
Taxa de crescimento(%)	24	13	12	13

A tabela 3.4 dá a relação das empresas que produzem fibras de carbono a partir de PAN em todo o mundo e a tabela 3.5 mostra os produtores mundiais de fibras de

Tabela 3.4 - Produtividade Mundial de fibras de carbono baseadas na PAN (LIN, 1990).

Região	Produtor	Localização	Nome Comercial	Capacidade (t/a)	Fornecedor da matéria-prima
Ásia	Toray Industries	Ehime, Japão	TORYCA	1500 (+750/'90)	a própria
(45%)	Toho Rayon	Mischima, Japão	BESFIGHT	1420 (+600/'90)	a própria
	Asahi Kasei Carbon Fiber	Fuji, Japão	HI-Carbolon	360 (+150/'89)	a própria
	Mitsubishi Rayon	Ohtake, Japão	Pyrofil	360 (+330/'89)	a própria
5760 t	Nippon Carbon	Yokohama, Japão	Carbolon	60	Asahi
	Formosa Plastic	Kaohsiung, Taiwan	Tairyfil	100 (+130/'90)	a própria
(planej.+ 2010 t)	Korea Steel Chemical	Pohan, Korea	KOSCA	150	Courtaulds-Grafil
3750 t	AFIKM Carbon	Hayarden, Israel	ACIF	100	Courtaulds-Grafil
E.U.A. (41%)	Hercules	Bacchus, UT	Magnamite	1715	Sumikz-Hercules
	BASF Structural Materials	Rockhill, SC	Celion	453(+900/'90)	Toho Rayon
	Amoco Performance Products	Greenville, SC	Thornel	360(+450/'90)	a própria
4740 t	AKZO	Rockwood, TN	Fortafil	455	Du Pont
	Courtaulds-Grafil	Sacramento, CA	Grafil	400	a própria
(planej.+ 1350 t)	BPAC	Gardena, CA	HITEX	125	Mitsubishi Rayon
	Zoltek	Losell, MA	PANEX	113	Courtaulds-Grafil
Europa	Courtaulds-Grafil	Coventry, UK	Grafil	350	a própria
(14%)	ENKA	Oberbruch, Alem.	TENAK	500	Toho Rayon
(1300 t)	SOFICAR	Abidos, França	FILKAR	300(+150/'90)	Toray
	SIGRI	Ausborg, Alem.	Sigrafil	220	Courtaulds-Grafil
(planej.+ 150 t)	R.K.Carbon	Muir of Ord, UK		150	Courtaulds-Grafil

piches, assim como suas localizações, nomes comerciais, capacidade instalada e planejada e respectivos fornecedores de matérias-primas. A significativa participação das empresas japonesas fica bem evidenciada. Em 1990, a capacidade industrial instalada de produção de fibras de carbono a partir de PAN era 8290 toneladas anuais, com um aumento planejado de 3510 toneladas para os próximos anos, distribuída de acordo com a tabela 3.4. Para o mesmo ano, a capacidade de produção a partir de piches foi de 2106 toneladas com mais 50 toneladas planejadas para os anos subsequentes, tabela 3.5 (LIN, 1990).

Tabela 3.5 - Produtividade mundial de fibras de carbono baseada em piche (LIN, 1990).

Região	Produtor	Localização	Nome Comercial	Capacidade (t/a)	Fornecedor da matéria-prima
Asia	Kureha Chemical	Isaki, Japão	Kureca	900	Petro
	Mitsubishi Kasei	Sakaide, Japão	Dialead	500	Coal
	DONAC	Osaka, Japão	Donacarbo	250	Coal
	Nippon Petrochemicals	Yokohama, Japão	Granoc	50('89)	Petrolse
1686 t	Nippon Carbon	Yokohama, Japão	Carbolon-P	36	Coal
E.U.A.	Amoco Performance Products Textron Inc.	Greenville	Thornel	230	Petrol
	Textron Inc.	Lowell, MA	Panex	50	Petrol
420 t	Ashland Petroleum Cia.	Ashland, KY	Carboflex	140	Petrol

3.7 Aplicações das FC

As fibras de carbono são muito usadas como fibras de reforço devido à sua baixa densidade e alta resistência. Elas foram originariamente desenvolvidas para o uso aeroespacial na construção de plataformas de lançamento de foguetes, partes do motor, discos de freios de fricção, controles e estruturas de sustentação de aeronaves, cadeiras e narizes de aviões e foguetes, hélices de helicóptero, estrutura de satélites

artificiais, isolantes térmicos, etc. Seu uso hoje já é bem generalizado. Elas têm grande consumo na indústria de equipamentos esportivos (raquetes de tênis, tacos de golfe, remos, mastro de barcos, armações de bicicletas, varas de pesca, "skis e poles", arcos e flechas, etc), instrumentos musicais (violinos, corpos de guitarras, etc), automobilística (baterias, volantes, partes da carroceria, limpadores de pára-brisa de carros, carros de Fórmula 1), eletro-eletrônica (partes de computadores, componentes eletrônicos, válvulas) e como biomateriais para implantes cirúrgicos (CHAWLA, 1987; SINGER, 1981).

Capítulo 4

Parte Experimental

A parte experimental desse trabalho consistiu na produção das amostras em um reator de leito fixo localizado no Departamento de Química Pura e Aplicada da Universidade de Strathclyde, em Glasgow, a partir de matérias primas apropriadas e subsequente caracterização dos produtos. Mais de 200 experimentos de pirólise em atmosfera de hidrogênio (hidropirólise) foram feitos (alguns de pirólise em atmosfera inerte de nitrogênio, para comparação) utilizando-se como amostras; a celulose pura, a madeira de eucalipto e o bagaço de cana, nas diversas condições de temperatura e pressão, com taxas de aquecimento variadas e dois sistemas catalíticos.

A hidropirólise em leito fixo foi escolhida por permitir trabalhar com amostras menores e priorizar a eliminação de oxigênio do bio-óleo pela formação de água. Os dois sistemas catalíticos exemplificam o comportamento da biomassa empregando catálise homogênea (catalisador de ferro) e catálise heterogênea (catalisador de níquel-molibdênio). Também por serem catalisadores com capacidade de hidrodesoxigenação comprovada para outros óleos minerais, serem relativamente baratos e disponíveis no mercado (somente o catalisador de níquel-molibdênio é comercial). O balanço de massa permitiu conhecer a eficiência do processo. A análise dos produtos correlacionou as suas características, em termos de composição química, com as variáveis de processo da pirólise.

4.1 Descrição do Reator em Estágio Simples

O reator utilizado é de leito fixo, construído em aço inox 316, tendo como medidas um metro de comprimento e 8 mm de diâmetro interno (SNAPE et alii, 1994). Um condensador em forma de serpentina refrigerado com gelo seco (CO_2 sólido) é conectado na base do reator a fim de recuperar o alcatrão. A amostra sólida é fixada no interior do reator, na altura de sua metade, com auxílio de lã de aço (aproximadamente 2 g), sendo que o carvão remanescente fica ali retido após a reação.

Os gases formados (hidrocarbonetos) misturados com o hidrogênio ou nitrogênio, fornecido em excesso durante a reação por um cilindro conectado no topo do reator, passam por um rotâmetro e um gasômetro e são recuperados numa câmara previamente evacuada. Posteriormente são analisados “off line” por cromatografia gasosa.

O controle da pressão é feito por dois manômetros posicionados no topo e na base do reator, o que assegura que a pressão seja constante em toda a extensão do reator e na amostra durante o tempo de duração da reação. A temperatura é monitorada e controlada por um termopar do tipo K, introduzido a partir do topo no interior do reator, perto da amostra, que está ligado a uma unidade de potência e a um controlador de taxa de aquecimento. O sistema de aquecimento é do tipo arco voltaico, consistindo-se de dois eletrodos posicionados ao longo do reator ligados a uma fonte. Quando o circuito é fechado, ocorre o aquecimento do conjunto e a temperatura desejada é alcançada seguindo a taxa de aquecimento estipulada durante o tempo pré-estabelecido (tempo de residência). O equipamento conta também com uma série de válvulas de segurança e uma bomba pneumática para regular a pressão. O esquema do reator é mostrado na figura 4.1.

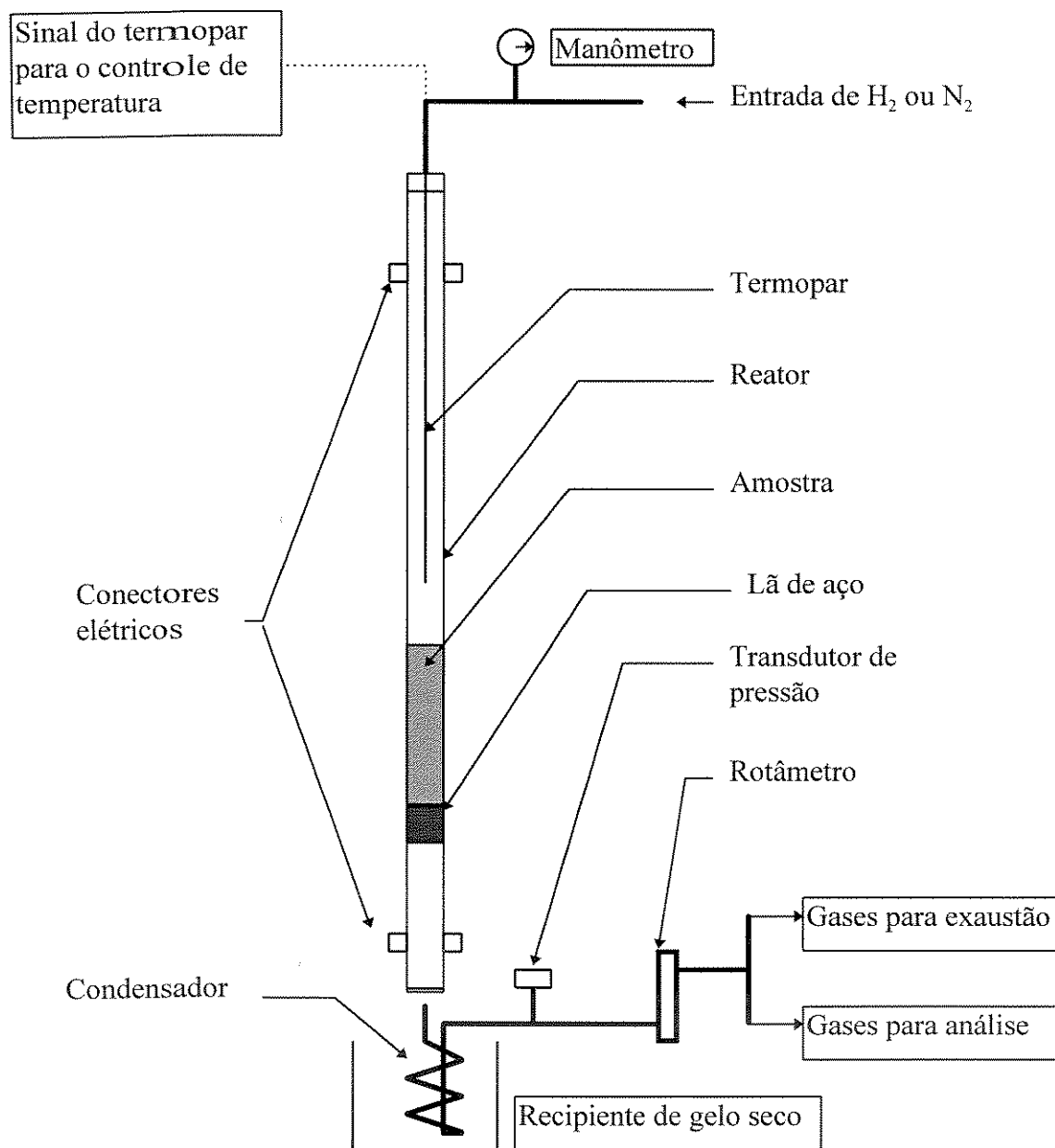


Figura 4.1 Diagrama Esquemático do reator de leito fixo.

4.2 Descrição do Reator em Dois Estágios

O mesmo reator foi usado como um sistema de dois estágios. Um forno resistivo posicionado na base do reator, logo acima do condensador para os líquidos, equipado com controlador de temperatura, funcionou como segundo estágio. A temperatura foi mantida constante em 400°C durante toda a reação. Nesta zona permaneceu o catalisador de Ni-Mo/P:γ-Al₂O₃ (níquel-molibdênio, suportado em gama alumina modificada com fosfato), fixado por lã de aço. A amostra (primeiro estágio) foi deslocada para o topo do reator também fixada com lã de aço.

A temperatura de 400°C foi escolhida para o leito catalítico baseada em trabalhos anteriores, que a indicam como temperatura ótima de funcionamento para este tipo de catalisador (BRITISH COAL, 1987). Um esquema do reator com dois estágios pode ser visualizado na figura 4.2.

4.3 Sistemas Catalíticos

Experimentos com dois tipos de catalisadores foram realizados para a celulose pura, a madeira de eucalipto e o bagaço de cana. Um catalisador à base de ferro, disperso com a amostra (catálise homogênea), e outro à base de níquel e molibdênio, suportado em alumina, foram testados.

4.3.1 Preparação do Catalisador Homogêneo de FeS

O catalisador de ferro foi preparado a partir de sulfato de ferro hepta hidratado, FeSO₄.7H₂O, em solução aquosa. Hidróxido de sódio, NaOH, foi adicionado para manter o pH básico, em torno de 10. Uma mistura gasosa de hidrogênio com gás sulfídrico, H₂/ H₂S, na proporção de 5% v/v, foi borbulhada na solução durante 15 minutos sob constante agitação. Um precipitado negro, sulfeto de ferro, FeS, se formou, em seguida, fez-se a filtração desse precipitado sob vácuo, lavando-o com várias porções de água destilada para eliminar o hidróxido de sódio. O sulfeto de ferro é a forma final do catalisador. Ele foi misturado com a amostra em solução aquosa

numa proporção de 5% em massa. A equação 4.1 mostra a síntese do catalisador de sulfeto de ferro.

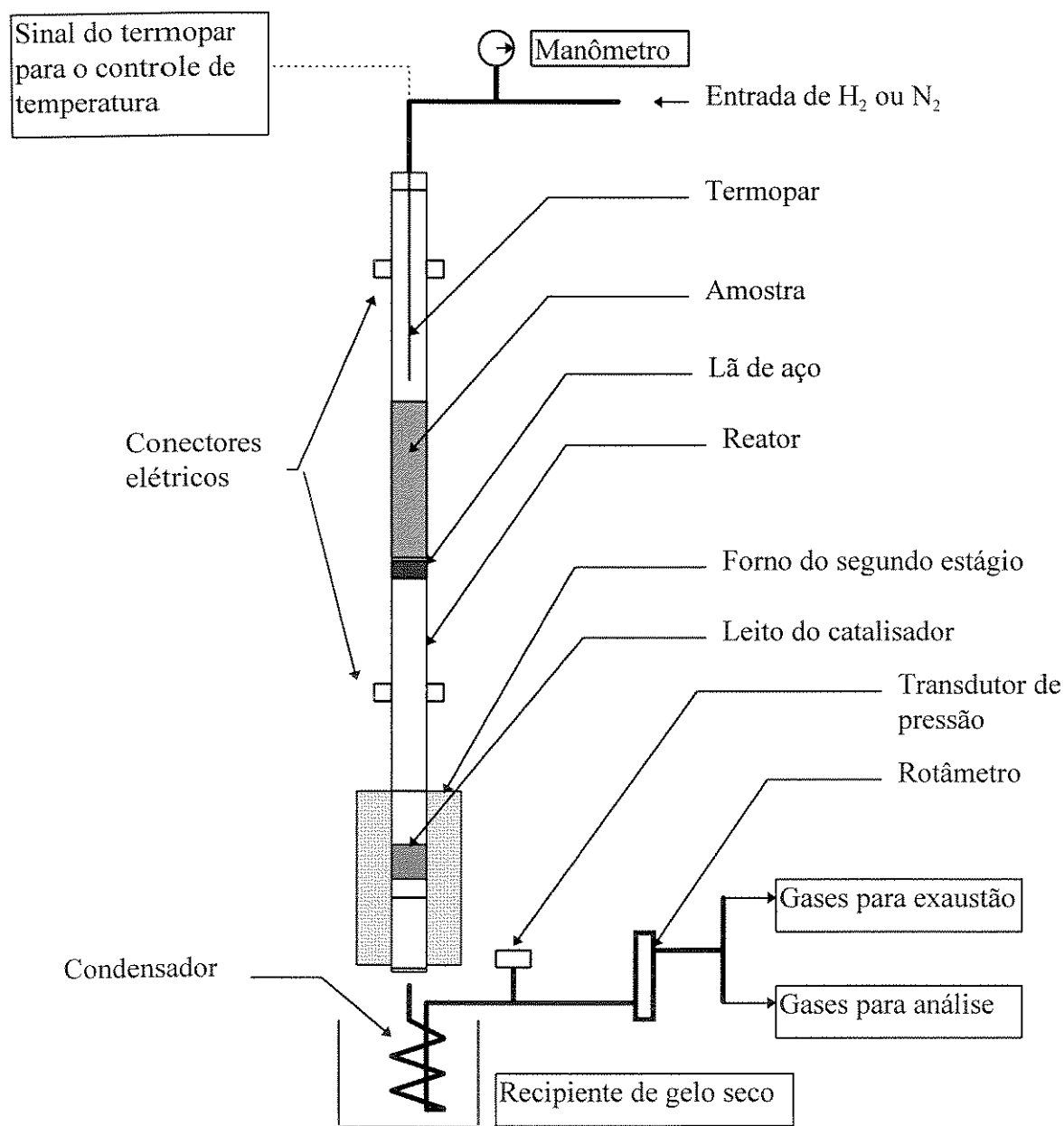
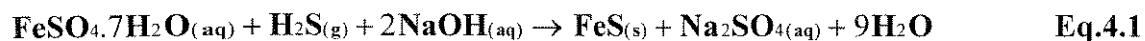


Figura 4.2 Diagrama Esquemático do reator de leito fixo em dois estágios.

Este catalisador é do tipo homogêneo, ou seja, está misturado com a amostra, que ao mesmo tempo serve de substrato e reagente. Os experimentos foram feitos no reator de leito fixo em estágio simples, com a mesma quantidade de amostra usada nos experimentos sem catalisador. Após a preparação das amostras e sua pirólise, procedeu-se a análise do conteúdo de cinzas para verificar a proporção de catalisador realmente fixada e calcular os rendimentos em base livre de cinzas.

Detalhes da preparação e aplicações na conversão de carvão mineral podem ser encontrados em Mastral et alii, 1995 e nas referências lá contidas.

4.3.2 O Catalisador Comercial de Ni-Mo/P:γ-Al₂O₃

O outro sistema catalítico utilizado partiu de um catalisador industrial empregado na indústria petroquímica. Trata-se de níquel e molibdênio suportados em gama alumina modificada com fósforo, Ni-Mo/P:γ-Al₂O₃, nas seguintes proporções: 4% de níquel, 19,5% de molibdênio e 8% de fósforo. A ativação do catalisador se dá transformando a forma oxidada inicial (óxidos de níquel e molibdênio) em sulfetos. Procedeu-se, então à sulfetação dos metais Ni e Mo, transformando-os de NiO e MoO₂ em NiS e MoS₂ respectivamente. Esses metais são cataliticamente efetivos na forma reduzida de sulfetos, como mostram as equações (4.2) e (4.3).



Na sulfetação empregou-se uma mistura gasosa de H₂/ H₂S, 5% v/v de H₂S, excedendo cinco vezes o volume estequiométrico requerido à temperatura de 400°C no segundo estágio do reator mostrado na figura 4.2. Em cada experimento empregou-se 1 g de catalisador extrudado na forma de pequenos cilindros. Em aproximadamente 7 minutos, o catalisador estava sulfetado, com uma vazão de 0,1 l/min de gás. Visualmente, pode-se identificar a sulfetação pela mudança de cor de verde claro para negro, a cor característica dos sulfetos, mas a análise elementar comprovou a eficiência da sulfetação. Só então dava-se início à reação fazendo-se o aquecimento do

primeiro estágio, no qual se encontrava a amostra de biomassa. A modificação do catalisador com fósforo aumenta sua atividade (JONES et alii, 1995).

4.4 Preparação das Amostras

Três amostras foram utilizadas: a celulose pura, a madeira de eucalipto e o bagaço de cana. A celulose foi usada como um composto modelo, os outros dois são matérias primas naturais. Madeira de eucalipto e bagaço de cana são abundantes no meio rural brasileiro, conforme relatado no Capítulo 3.

4.4.1 Celulose

A amostra de celulose pura foi fornecida pela Aldrich, com granulometria menor que 200 μ . Os experimentos com celulose foram feitos para comparação dos resultados com as outras amostras. Experimentalmente, empregou-se uma mistura de celulose e areia na proporção de 1:3, que em massa seria, 5 g de celulose para 15 g de areia. A adição de areia evitou bloqueios durante o rápido aquecimento do reator. Essa relação foi otimizada para se utilizar a menor quantidade possível de areia. Com 5 g de celulose verificou-se uma boa reprodutibilidade dos resultados de rendimentos e razoáveis quantidades de produtos para serem analisados.

4.4.2 Madeira de Eucalipto

A madeira de *Eucalyptus saligna* foi doada pela Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, ESALQ, em Piracicaba. Primeiramente a madeira foi triturada, em seguida secada por 12 horas em estufa com vácuo à temperatura de 80°C. Depois de seca, a amostra foi peneirada, obtendo-se uma granulometria entre 75 e 250 μ m.

Como não se verificaram bloqueios durante a reação com esta amostra, a areia não foi adicionada. Além disso, 3 g de madeira foram suficientes para cada

experimento, resultando em rendimentos confiáveis e suficiente quantidade de material para análise.

4.4.3 Bagaço de Cana

O bagaço de cana foi doado pelo Centro de Tecnologia da Copersucar, CTC, em Piracicaba. O mesmo procedimento para preparação da amostra de madeira foi empregado na preparação do bagaço. Também 3 g foram usados em cada experimento, sem adição de areia.

4.5 Condições Operacionais para Obtenção das Amostras

As reações foram conduzidas em diferentes temperaturas, pressões e taxas de aquecimento. As diferenças em termos de rendimentos e qualidade dos produtos são relatadas na parte de resultados e discussão (Capítulo 5). Faz-se necessário ressaltar a utilização da temperatura de 520°C na maioria dos experimentos, como uma tentativa de padronização e para possibilitar comparações com a conversão de carvão mineral. Tais comparações não são traçadas nesse trabalho, mas podem ser encontradas no artigo de Rocha et alii, 1996.

4.5.1 Pirólise da Celulose, Madeira de Eucalipto e Bagaço de Cana

Poucos experimentos de pirólise, em atmosfera de nitrogênio, foram realizados, comparativamente com os de hidropirólise. Os resultados da pirólise das três matérias-primas serviu como mais um parâmetro de análise e comparação com a hidropirólise.

A pirólise aconteceu em pressão de nitrogênio de 5 atm e vazão de nitrogênio de 1 l.min⁻¹. A temperatura máxima foi de 520°C mantida durante 10 minutos, com taxa de aquecimento de 300°C.min⁻¹.

4.5.2 Hidropirólise em Diferentes Temperaturas

A série de temperaturas compreendeu 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 520°C e 700°C, sendo que esta última temperatura não foi usada para a celulose. A pressão de hidrogênio para todos os experimentos foi de 5 atm e vazão de gás na saída do reator de 2 l.min⁻¹, que resulta em 2,3 cm.min⁻¹ para a velocidade do gás. A taxa de aquecimento foi de 300°C.min⁻¹ e a reação foi mantida por 10 minutos na temperatura máxima.

4.5.3 Hidropirólise em Diferentes Pressões

Escolheu-se, para os experimentos da série de pressões: 5, 25, 50, 75, 100 e 150 atm, à temperatura máxima de 520°C por 10 minutos e taxa de aquecimento de 300°C.min⁻¹. Para a celulose, duas velocidades de gás foram empregadas, 460 cm.min⁻¹ e 2.300 cm.min⁻¹; tentou-se, desta forma, verificar o efeito da transferência de massa durante a reação. Para as outras duas amostras somente a velocidade mais baixa foi empregada, 460 cm.min⁻¹. Na alta velocidade, parte dos líquidos foi arrastada junto com os gases, dificultando o balanço de massa. As vazões de gás para a baixa velocidade ficaram da seguinte forma: 0,4, 2, 4, 6, 8 e 12 l.min⁻¹, respectivamente para a ordem crescente das pressões; e 2, 10, 20, 28, 40 e 60 l.min⁻¹, na mesma ordem crescente das pressões. Os cálculos das velocidades do gás estão mostrados no apêndice. Na tabela 4.1 tem-se um esquema dos experimentos realizados para a série de pressões.

Tabela 4.1 Resumo dos experimentos para a série de pressões.

	Pressão (atm)/Vazão de H ₂ (l.min ⁻¹)	Velocidade do H ₂ (cm.min ⁻¹)
Celulose	25/2, 50/4, 75/6, 100/8	460 (baixa)
	5/2, 25/10, 50/20, 100/40	2.300 (alta)
madeira de eucalípto	25/2, 50/4, 75/6, 100/8	460
Bagaço de cana	25/2, 50/4, 75/6, 100/8	460

4.5.4 Hidropirólise com Diferentes Taxas de Aquecimento

Para estudar o efeito da taxa de aquecimento foram escolhidas duas condições: $300^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Todos os experimentos anteriores foram feitos com a taxa de aquecimento alta, isto proporcionou um tipo de hidropirólise rápida com brusca redução no tempo total de residência. Por exemplo, para a temperatura de 520°C e o tempo de 10 minutos nessa temperatura, o tempo total de reação foi de 11,7 minutos, para o aquecimento lento e 10 minutos na temperatura final, o tempo total foi de 1 hora e 54 minutos. Nas condições lentas foram feitos apenas experimentos a 100 atm e $8 \text{ l}.\text{min}^{-1}$ de vazão de hidrogênio e nessas mesmas condições para o catalisador de ferro.

4.5.5 Hidropirólise com Catalisador Homogêneo de FeS

As condições operacionais para os experimentos com o catalisador homogêneo de ferro foram a pressão de 100 atm e $8 \text{ l}.\text{min}^{-1}$ nas duas taxas de aquecimento, $300^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Para a celulose foram também realizados em outras condições de pressão (atm) e vazão de H_2 ($\text{l}.\text{min}^{-1}$): 25/10, 50/20 e 100/40, além da de 100/8.

4.5.6 Hidropirólise com Catalisador Comercial de Ni-Mo/P: γ - Al_2O_3 (Dois Estágios)

Os experimentos em dois estágios com o catalisador de Ni-Mo/P: γ - Al_2O_3 tiveram lugar a pressão de 100 atm e $8 \text{ l}.\text{min}^{-1}$ de vazão para o hidrogênio. Para a celulose também foram realizados experimentos nas seguintes condições de pressão (atm) e vazão de H_2 ($\text{l}.\text{min}^{-1}$): 25/2, 50/4, 75/6 e 100/8.

4.6 Balanço de Massa

Para todos os experimentos procedeu-se o balanço de massa. Calculou-se a conversão da reação e os rendimentos dos produtos sólido, líquidos (bio-óleo e água) e gases, em base seca e livre de cinzas.

As seguintes fórmulas foram usadas:

$$\text{Conversão(\%)} = 100 - \text{Carvão(\%)}$$

$$\text{Carvão(\%)} = \frac{\text{Massa de Carvão}}{\text{Massa de Amostra}} \times 100$$

$$\text{Bio-óleo(\%)} = \frac{\text{Massa de Bio-óleo}}{\text{Massa de Amostra}} \times 100$$

$$\text{Gases (\%)} = \frac{\text{Massa de Gases}}{\text{Massa de Amostra}} \times 100$$

A massa de amostra em todos os casos foi devidamente determinada antes de cada experimento. A massa de carvão (sólido residual) foi achada subtraindo da massa total do reator após a reação a massa do reator vazio, a massa da lâ de aço, a massa da amostra e as massas de areia e catalisador, quando utilizados. A massa de bio-óleo foi o resultado do condensador após a reação, ou seja, com o bio-óleo e água, menos a massa do condensador vazio. A massa de água foi medida pelo método Dean-Stark (descrito na seção 4.7.2) e subtraída da massa total de líquidos. Os gases foram analisados por cromatografia gasosa e com o espectro obtido comparou-se com o espectro de um padrão, as massas para o metano (CH_4), etano (C_2H_6), etileno (C_2H_4), propano (C_3H_8), propileno (C_3H_6), butano (C_4H_{10}) e mais três isômeros do buteno (C_4H_8) foram calculadas e somadas. Um espectro é mostrado no apêndice, esta mistura gasosa será geralmente denominada no texto como $\text{C}_1\text{-C}_4$, por simplificação.

Os balanços de massa apresentados no Capítulo 5 não fecham em 100% devido aos erros experimentais. Cada rendimento apresentado é o resultado de uma

média entre duas ou três medidas. Os rendimentos de sólido (carvão) teve os menores erros, entre 1 e 2%, porque a amostra era pouco manuseada, apenas pesada ainda dentro do reator. Nos rendimentos dos líquidos (bio-óleo + água) houve erros maiores, em torno de 4%, decorrentes das várias operações praticadas (pesagem, extração com solvente, perdas nas paredes do condensador, etc). Contudo, as incertezas no cálculo dos gases foram ainda maiores, inerentes ao próprio método cromatográfico e a comparação com o padrão externo.

4.7 Caracterização das Amostras

As matérias-primas sofreram análise elementar (C,H,N,O) e imediata para determinação do conteúdo de cinzas e umidade.

Os produtos gasosos foram caracterizados em termos de hidrocarbonetos, C_1 até C_4 , por cromatografia gasosa. Para o carvão foi feita análise elementar, análise imediata, quando se misturou areia para pirolisar e para algumas amostras ^{13}C em estado sólido. O bio-óleo foi primeiramente desidratado e determinada a quantidade de água, seguido de análise elementar, infra-vermelho, 1H e ^{13}C .

4.7.1 Análise Imediata das Matérias-Primas

A biomassa e seus produtos da transformação termoquímica, ao contrário dos similares derivados de matérias-primas fósseis, não possuem muitos padrões de caracterização com ampla aceitação pela comunidade científica. É comum a adaptação das normas de carvão mineral e petróleo para a biomassa. Nesse trabalho foram usadas as normas BS 1016 Parte 3 (padrão britânico) para análise imediata de carvão mineral.

Análise imediata completa consta de medir o conteúdo de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas. Para as três matérias-primas e seus carvões mediu-se a umidade e as cinzas, que são os dados necessários para se calcular os rendimentos e conteúdo de carbono em base seca e livre de cinzas. As análises imediatas para os carvões não

são apresentadas nesta tese por ser muito extenso e fugir ao escopo do trabalho que é a análise dos bio-óleos.

Seguindo a norma para a determinação da umidade, pesou-se aproximadamente 1g de amostra em um recipiente de alumínio com tampa, previamente tarado e deixou-se por uma hora em estufa à 108°C. Após este tempo, retirou-se a amostra da estufa, tampou-se o recipiente e deixou-se por cerca de 20 minutos esfriando dentro de um dessecador. Pesou-se a amostra fria e a diferença de massa é o conteúdo de umidade.

A determinação do conteúdo de cinzas, segundo a mesma norma acima, foi feita queimando-se aproximadamente 1 g de amostra em um cadinho de sílica previamente tarado, à uma temperatura de 900°C durante uma hora. Decorrido esse tempo, o cadinho foi esfriado num dessecador e pesado. O resíduo é a cinza da amostra, sua constituição já foi discutida na introdução deste trabalho.

Para os carvões de celulose, que foi processada com areia para evitar bloqueios no reator, a determinação de sua concentração era necessária para saber o real conteúdo de carbono na amostra.

4.7.2 Medida da Quantidade de Água no Bio-óleo

A recuperação do bio-óleo se fez lavando-se o condensador com porções de aproximadamente 20 ml de diclorometano (DCM) e transferindo a solução para um funil de separação. O DCM é um bom solvente para o bio-óleo e imiscível com água, que por ser menos densa se deposita na superfície da solução, facilmente separada da fase orgânica. A fase orgânica, DCM e bio-óleo, foram evaporados em um evaporador rotativo sob pressão reduzida e a água (com alguns compostos dissolvidos) foi para o aparelho de Dean-Stark. Esse aparelho é constituído por um balão de fundo redondo, que contém a amostra aquosa em tolueno, um frasco em forma de sifão graduado em mililitros, que é adaptado no balão e um condensador refrigerado a água. Uma manta elétrica aquece o tolueno e a amostra numa temperatura inferior à de ebulição da água,

o tolueno evapora e a arrasta. Ao se liquefazer novamente no condensador, as gotas de água são armazenadas no sifão e o seu volume é medido. O refluxo é mantido por cerca de uma hora.

4.7.3 Análise Elementar para o Bio-óleo e o Carvão

Análise elementar para o bio-óleo e para o carvão foi feita em um analisador Perkin Elmer Series II 2400. Os elementos detectados foram carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (para os catalisadores), oxigênio foi calculado por diferença pela equação 4.4:

$$\text{O}(\%) = 100 - \text{C}(\%) - \text{H}(\%) - \text{N}(\%) \quad \text{Eq.4.4}$$

A eliminação de oxigênio no bio-óleo, deu-se principalmente em forma de moléculas de água, proporcionalmente ao aumento do conteúdo de carbono e hidrogênio da amostra. O carbono é proveniente da matéria prima, no caso a biomassa e o hidrogênio pode ser originário da biomassa ou do gás reacional, fixado durante reações de hidrogenação. Este último efeito foi mais acentuado com a utilização dos catalisadores. A celulose não contém nitrogênio e pequenas quantidades foram detectadas na madeira de eucalipto, no bagaço de cana e nos seus produtos, carvão e bio-óleo. Os gases com nitrogênio não puderam ser detectados.

4.7.4 Cromatografia Gasosa dos Gases

Os gases foram recolhidos durante os experimentos em uma câmara de borracha previamente evacuada. Teve-se uma mistura de hidrogênio e hidrocarbonetos para a hidropirólise e uma mistura de nitrogênio e hidrocarbonetos para a pirólise. Volumes da ordem de 20 l para a mais baixa vazão e de 400 l para a mais alta foram produzidos. A capacidade total da câmara de recuperação era de cerca de 120 l, quando o volume de gás excedia, utilizava-se o procedimento da amostragem em intervalos regulares. Nesse caso, várias amostras eram obtidas durante o experimento e analisadas individualmente, construía-se uma curva de concentração e calculava-se a

média. Os gases recuperados na câmara eram injetados diretamente no cromatógrafo e indicavam a composição média da mistura.

Um volume de 200 µl era injetado com uma seringa num cromatógrafo CP-9001 CHROMPACK equipado com uma coluna Plot de sílica fundida medindo 10m x 0,53 mm, PORAPLOT Q, com He como gás de arraste numa pressão de 50 kPa e um detector de ionização de chama. Os espectros eram acumulados num programa de computador, JCL 6000 e impressos quando necessário, com as devidas áreas de picos calculadas. Usou-se um programa de temperatura de 50°C isoterma por 5 minutos e uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 160°C, permanecendo nessa temperatura por 5 minutos. O programa total durava 21 minutos. A separação era muito eficiente com os picos de metano, eteno e etano aparecendo durante a parte isotérmica e propeno e propano em torno de 60°C e butano e isômeros em 90°C. Para o cálculo da concentração de cada componente, comparou-se o espectro da amostra com o espectro de um padrão nas mesmas condições. Partindo dos dois espectros e da concentração conhecida do padrão, chegou-se a concentração da amostra e a massa total de hidrocarbonetos produzida durante o experimento analisado, utilizando as equações 4.5 e 4.6:

$$m_i = \frac{C_{ip} \cdot Pm_i \cdot A_{iA} \cdot V_t}{A_{ip} \cdot 100 \cdot 22,4} \quad \text{Eq.4.5}$$

$$M_t = \sum m_i \quad \text{Eq.4.6}$$

Onde m_i é a massa de cada componente gasoso da mistura, C_{ip} , a concentração do componente i na mistura padrão, Pm_i , o peso molecular de i, A_{iA} , a área de i no espectro da amostra, V_t , o volume total de gás recuperado no experimento, A_{ip} , a área de i no espectro padrão. A divisão por 100 é devido a concentração do gás que foi dada em %v/v e 22,4 l é o volume molar nas condições normais. A massa total de hidrocarbonetos está representada pela somatória das massas individuais de cada componente da mistura gasosa. A concentração da mistura padrão é mostrada na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Composição da mistura gasosa padrão.

Componente	Fórmula Molecular	Peso Molecular	Concentração %v/v
metano	CH ₄	16	0,0297
etileno	C ₂ H ₄	28	0,010
etano	C ₂ H ₆	30	0,020
propeno	C ₃ H ₆	42	0,010
propano	C ₃ H ₈	44	0,0198
butano	C ₄ H ₁₀	56	0,0040
cis-2-buteno	C ₄ H ₈	58	0,0192
trans-2-buteno	C ₄ H ₈	58	0,0299
buteno-1	C ₄ H ₈	58	0,0125
monóxido de carbono	CO	28	0,0401
dióxido de carbono	CO ₂	44	0,0504
nitrogênio, gás de balance	N ₂	28	-

Inclui-se CO e CO₂ na mistura para quantificar a formação desses gases durante o processo, porque são também formas de eliminação de oxigênio juntamente com a formação de água, porém a coluna cromatográfica usada não era apropriada para separar estes componentes e o detector de condutividade térmica registrava apenas um pico para ambos, junto com o gás de balance ou no caso das amostras junto com o hidrogênio ou o nitrogênio usados na pirólise.

O que se verificou com outro método de detecção para esses gases, tubos detectores, é que na hidropirólise a formação de CO e CO₂ não é significativa como na pirólise. Sob pressão de hidrogênio a eliminação de oxigênio da biomassa se dá preferencialmente por eliminação de água.

Assim como os carvões, os gases pirolíticos não são o objeto de estudo principal nesse trabalho. Porém, como todos os produtos foram quantificados e analisados, algumas seções são dedicadas a eles. Não serão mostradas todas as

análises em detalhes, tal qual se fará com o bio-óleo. O motivo para se estudar todos os produtos da hidropirólise foi a realização do balanço de massa e a tentativa de sugerir aplicações para eles, como uma forma de se minimizar a produção de resíduos sólidos e poluentes atmosféricos, além de aumentar a rentabilidade do processo. Esse método cromatográfico teve incertezas relacionadas com a grande diluição da amostra (crescente com a vazão) e a utilização de um padrão externo. Um cromatograma típico dos gases pirolíticos é mostrado na figura A.24 do Apêndice.

4.7.5 Ressonância Magnética Nuclear do ^1H e do ^{13}C em Solução para o Bio-óleo

A ressonância magnética nuclear (rmn) tem se mostrado uma poderosa ferramenta de estudo dos materiais carbonosos derivados das fontes fósseis ou de biomassa. Como os óleos são constituídos principalmente pelos elementos carbono e hidrogênio, a ressonância nuclear desses dois núcleos são aplicadas, embora possa-se utilizar a do oxigênio, que seria particularmente útil no caso dos bio-óleos ou outros núcleos para se estudarem as cinzas (MCKINLEY et alii, 1988; SNAPE, 1989).

A rmn protônica para as amostras de bio-óleo foi uma das principais análises praticadas nesse trabalho. Ela se mostrou extremamente útil na identificação do tipo de hidrogênio contido em cada amostra, sua proporção relativa e como essa relação variou com as condições operacionais.

Experimentalmente, usou-se cerca de 20 mg de amostra dissolvida em dicloro metano deuterado, CDCl_3 e um espectrômetro BRUKER WM250. A faixa de detecção do próton compreende de 0 a 10 ppm (esta unidade está em termos de uma razão entre frequências). A obtenção dos espectros durava aproximadamente 10 minutos, numa sequência simples de pulsos para o próton, mais o tempo de manipulação e integração. O espectro era integrado na sua totalidade e foi dividido em faixas para identificação dos vários tipos de prótons presentes, apresentados na tabela 4.3. No Capítulo 5, os resultados de rmn são exibidos em forma percentuais em tabelas, mas exemplos de espectros estão no Apêndice (figuras A.9 a A.15) (SILVERSTEIN et alii, 1979).

Em se tratando de uma mistura complexa como são os bio-óleos torna-se praticamente impossível a identificação pico-a-pico. Uma técnica que pode ser empregada é o fracionamento prévio com solventes apropriados e posterior análise, isto não foi feito nessa pesquisa, os espectros representam a amostra na sua composição total. O fracionamento simplifica os espectros e facilita a interpretação dos mesmos.

Tabela 4.3 Tipos de hidrogênio presentes no bio-óleo e suas faixas espectrais.

Tipo de hidrogênio	Símbolo	Faixa de deslocamento químico (ppm)
alifático em posição não α a anel aromático	$H_{\text{não-}\alpha}$	0,8 a 2,0
alifático em posição α a anel aromático	H_{α}	2,0 a 3,4
alifático ligado a grupos oxigenados	$H_{\text{-OCH}_n}$	3,4 a 7,3
aromático de um anel, incluindo fenol	H_{ar1}	6,5 a 7,3
aromático com dois ou mais anéis condensados	H_{ar2}	7,3 a 8,0

Os hidrogênios em posição α são aqueles ligados ao primeiro carbono da cadeia lateral de um anel aromático. Estas estruturas são aquelas típicas constituintes da lignina, tais como o fenil-propano, guaiacil-propil ou siringil-propil. Os demais hidrogênios da cadeia lateral, denominados β , γ , δ , etc, foram agrupados como não- α . Também como hidrogênios não- α podem ser considerados os alifáticos cíclicos ou acíclicos que não são cadeias laterais, por exemplo, os hidrogênios do ciclo-hexano, uma estrutura derivada da celulose (CHEN e ROBERT, 1988).

Sob a denominação de hidrogênios oxigenados, estão o da hidroxila, mas não fenólico, os metoxílicos e cetônicos. Os aromáticos de um anel, incluindo o fenol, são possivelmente originários da lignina. Os poliaromáticos são formados pela condensação de anéis e podem ser antracênicos, fenantrênico ou naftalênico, de 2 ou 3 anéis (CHEN e ROBERT, 1988).

Tabela 4.4 - Sub-divisão aproximada do espectro de $\text{rmn } ^{13}\text{C}$ (MCKINLEY et alii, 1988).

Região do deslocamento Químico (ppm)	Estrutura
0-50	Alquila
50-100	C-O-alquila or C-O-aril
100-163	Aromático e vinila
100-110	Siringil
112-125	Guaiacil
125-156	Aromático quaternário
163-210	Carboxílico/aldeídico

A ressonância magnética nuclear do ^{13}C não teve estudo tão sistemático devido a dificuldade de se obterem espectros com boa resolução. Cada experimento necessitava de mais de 12 horas de acumulação o que nem sempre era possível numa máquina com muita demanda de análise. Os espectros de $\text{rmn } ^{13}\text{C}$ foram obtidos em CDCl_3 com adição de tris-acetoacetato de crômio, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, substância paramagnética responsável pela diminuição do tempo de relaxação do carbono, o que na prática significava redução no tempo de aquisição do espectro (MOONEY, 1989).

A largura do espectro de carbono é compreendida de 0 a 250 ppm e o pico de referência usual é o TMS (tetrametil silano, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). Uma sub-divisão aproximada do espectro para bio-óleos em geral é mostrada na tabela 4.4 e dois espectros podem ser vistos na figura A.16 do Apêndice (MCKINLEY et alii, 1988).

4.7.6 RMN ^{13}C em Estado Sólido para o Carvão (CP-MAS)

A técnica de ressonância magnética nuclear do carbono-13 em estado sólido empregada no estudo das matérias-primas e dos carvões quantificou os carbonos aromáticos e alifáticos. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro BRUKER MSL 100, com frequência de ressonância de 100 MHz para o próton e 25 MHz para o carbono. Apenas algumas amostras de carvão obtidas em diferentes temperaturas e

pressões foram selecionadas para esta análise. A sequência de pulso utilizada foi a polarização cruzada (CP), que consiste na transferência de energia do núcleo de hidrogênio, abundante, para o de carbono, pouco abundante. Juntamente com a CP foi aplicado o ângulo mágico de giro (MAS) a uma velocidade de 5 KHz, que é a rotação da amostra sobre seu eixo em um ângulo de 54,7°, eliminando a falta de mobilidade das moléculas do sólido. Esta técnica não destrutiva desenvolvida há cerca de 20 anos é rápida e de alta resolução empregando quantidades de 100 mg de amostras (SCHAEFER e STEJSKAL, 1976; MAROTO-VALER et alii, 1996).

4.7.7 Infra-vermelho para o Bio-óleo

Os espectros de IV-FT foram obtidos em um equipamento **NICOLET Impact 400D** usando um programa **OMNIC/QuickIV** para processamentos dos espectros. Esta técnica analítica tem a vantagem de ser rápida mas a complexidade da amostra a limita. Ocorre a superposição de bandas e a análise qualitativa, que é a principal informação do espectro, fica comprometida. A limitação da complexidade do bio-óleo pode ser alcançada com o fracionamento por solventes de diferentes polaridades, tipo extrografia ou cromatografia preparativa em coluna empacotada com sílica. Apesar das limitações, algumas informações foram extraídas.

Uma pequena gota do bio-óleo era colocada entre duas placas de cloreto de sódio (NaCl) formando uma fina película; este conjunto adaptado no porta-amostras e colocado no caminho do feixe infra vermelho. Em alguns minutos o espectro era acumulado e apresentado na forma de gráfico (número de ondas, em cm^{-1} versus transmitância, em %). O programa faz a subtração automática do “background” produzido pelo experimento com as placas de NaCl sem amostra (branco), obtido previamente (SILVERSTEIN et alii, 1979).

Tabela 4.5 - Atribuição das principais bandas de IV para lignina e o bio-piche (PASA et alii, 1997).

Lignina (cm ⁻¹)	Bio-piche (cm ⁻¹)	Grupo Químico
3400	3450-3400	hidroxila (OH)
3000-2850	2940-2830	C-H aromático e alifático
1720-1690	1720-1700	C=O não conjugado
1660-1650	1660-1650	C=O conjugado
1600	1600	C-C aromático
1505-1510	1500	C-C aromático
1470-1460	1470-1440	C-H metílico e metilênico
1430-1415	1430-1410	C-C aromático e C-H metílico
1330-1325	-	C-O siringil e OH alcoólico primário e secundário
1275	-	C-O guaiacil
1240-1230	1240-1220	C-O guaiacil e siringil
1140-1120	1120	C-H guaiacil e siringil
1085	-	C-O álcool secundário e éter alquil-aril
1035-1030	1035-1030	C-O éter alquil, éter alquil-aril, álcool primário e guaiacil
915-815	915-815	C-H aromático

A faixa espectral do infra vermelho cobriu desde 4000 até 666 cm⁻¹, sendo que a principal informação apareceu na banda de 3400 cm⁻¹ atribuída à ligação OH. Os espectros de todas as amostras em todas as condições foram obtidos e apresentaram perfis muito semelhantes. Alguns exemplos de espectros de infra-vermelho são apresentados no Apêndice (figuras A.17 a A.21). A comparação com dados da literatura mostram bandas similares à lignina e ao piche de alcatrão vegetal obtido por carbonização convencional da madeira de eucalipto (SCHUBERT, 1965; PASA et alii, 1997).

Capítulo 5

Resultados Experimentais e Discussão

Técnicas analíticas foram empregadas na análise dos bio-óleos. Elas são rotineiras na identificação de compostos químicos puros, assim, uma metodologia adaptada para estudar as misturas orgânicas foi empregada nesse estudo. Os resultados e interpretações das análises dos bio-óleos são relatados a seguir. Todos os resultados de rendimentos e conversão estão em base seca e livre de cinzas.

5.1 Análises Elementar e Imediata para as Matérias-Primas

Na tabela 5.1 são mostrados os resultados das análises elementar e imediata para a celulose pura, madeira de eucalipto e bagaço de cana *in natura*. Os valores de cinzas e umidade servirão para calcular todos os rendimentos em base seca e livre de cinzas.

Como era esperado, a celulose não apresenta nitrogênio e cinzas. O conteúdo de nitrogênio nas outras matérias-primas é também muito baixo e a madeira não apresentou cinzas. Algumas outras matérias primas analisadas podem ser comparadas. Por exemplo, na *Euphorbia rigida*, uma planta abundante na região semi-árida da Turquia, o conteúdo de nitrogênio encontrado foi de 2% e o teor de cinzas de 5,4% (GERÇEL et alii, 1993) e para o bagaço de girasol 4,4% de nitrogênio e 6,9% de

cinzas (PÜTÜN et alii, 1996); ambas já foram estudadas e submetidas aos mesmos processos que a celulose, madeira de eucalipto e bagaço de cana.

O conteúdo de carbono é ligeiramente superior na madeira e bagaço do que na celulose pura, que tem valores mais elevados de hidrogênio e oxigênio. A razão atômica hidrogênio com carbono (H/C) e oxigênio com carbono (O/C) relaciona a incidência desses elementos.

Tabela 5.1 Análise elementar e imediata para a celulose, a madeira e o bagaço.

Matéria- prima	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Razão atômica H/C	Razão atômica O/C	Cinzas (%)	Umidade (%)
celulose pura	44,2	7,3	-	48,5	1,98	0,82	-	2,8
madeira de eucalipto	49,4	5,9	0,3	45,3	1,45	0,69	-	1
bagaço de cana	49,1	6,2	0,4	44,3	1,51	0,68	3,5	1,3

5.2 Pirólise da Celulose Pura, Madeira de Eucalipto e Bagaço de Cana

A conversão e os rendimentos da pirólise, experimentos em atmosfera de nitrogênio, das três matérias-primas estão na tabela 5.2.

A celulose teve a mais alta conversão e o bagaço de cana a mais baixa, no entanto, a diferença não foi muito grande, menos de 3%. A celulose também teve maior produção de bio-óleo e maior formação de água. A madeira e o bagaço apresentaram rendimentos similares de bio-óleo e o bagaço gerou menos água e mais gases do que a madeira. O rendimento de gases foi o mesmo para a celulose e para o bagaço, se considerado o erro experimental. Isso indica que a celulose e o bagaço têm mais voláteis do que a madeira.

A análise elementar dos bio-óleos obtidos em atmosfera inerte de nitrogênio indicam a madeira originando um produto com quantidades maiores de carbono e hidrogênio, em detrimento de oxigênio, do que a celulose. O bio-óleo de bagaço de cana, devido à sua alta volatilidade, perdeu massa rapidamente e dificultou a análise, assim os valores referentes a ele não são confiáveis. Provavelmente, o carbono e o hidrogênio estão subestimados. Ainda, de acordo com a literatura, o conteúdo de oxigênio para óleos da pirólise de biomassa está entre os 30 e 50%, até mesmo nos processos mais recentes, Bridgwater e Bridge, 1991.

Tabela 5.2 Conversão e rendimentos para a pirólise.

Matéria-prima	Conversão (%)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Água (%)	Gases (%)
Celulose pura	76,3	23,7	41,8	19,6	0,9
Madeira de eucalipto	75,1	24,9	38,0	15,8	0,3
Bagaço de cana	73,8	26,2	38,4	14,2	1,0

Tabela 5.3 Análise elementar para o bio-óleo obtido na pirólise.

Matéria prima	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Razão atômica H/C	Razão atômica O/C
Celulose pura	56,8	5,4	-	37,8	1,14	0,50
Madeira de eucalipto	58,8	6,6	-	34,6	1,35	0,44
Bagaço de cana ^a	44,5	5,1	0,8	49,6	1,37	0,83

^a a amostra perdeu massa quando foi analisada.

Dos dados de ¹H rmn para o bio-óleo da tabela 5.4, verifica-se grande ocorrência de hidrogênio α (H_{α}) significando a existência de cadeias laterais a anéis aromáticos. Também o alto conteúdo de oxigênio é confirmado por rmn, com a existência de grande número de hidrogênios ligados a grupos oxigenados; tais estruturas são provenientes da celulose, principalmente.

As duas frações aromáticas não apresentam grandes disparidades, apenas a fração referente aos poliaromáticos da celulose, que é bem maior do que as demais frações das outras matérias primas. Com a celulose ocorreu maior polimerização, condensação de anéis e aromatização, uma vez que a celulose não apresenta caráter aromático. Como já foi dito anteriormente, os hidrogênios fenólicos estão incluídos nos monoaromáticos. Os fenóis e seus derivados estão presentes nos bio-óleos e são responsáveis pela sua acidez. A inspeção dos espectros, mostrados nos anexos, indica, na região entre 6,5 a 7,3 ppm, pequenos picos característicos de fenóis.

Tabela 5.4 Dados de ^1H rmn para o bio-óleo obtido na pirólise.

Matéria- prima	$\text{H}_{\text{não-}\alpha}$ (%)	H_{α} (%)	H_{OCH_n} (%)	H_{ar1} (%)	H_{ar2} (%)
Celulose pura	15,9	30,5	36,0	11,3	6,3
Madeira de eucalipto	21,6	30,9	35,2	11,7	0,6
Bagaço de cana	21,8	28,6	38,2	9,5	1,8

5.3 Hidropirólise da Celulose Pura em Diferentes Temperaturas

Aumentando-se a temperatura de 300 para 520°C, a conversão total da reação aumentou substancialmente de 14 para mais de 80%. A produção de líquidos, quais sejam, bio-óleo e água, e também a de gases cresceram. A partir de 350°C o bio-óleo teve grande incremento em relação à temperatura de 300°C, mas aumentou de 32 para 38% apenas para a temperatura limite de 520°C. A produção de água também não teve comportamento linear.

O experimento de pirólise da celulose teve conversão de 76% (tab.5.2) contra 82% (tab.5.5) da hidropirólise na mesma temperatura de 520°C, porém o rendimento de bio-óleo foi menor na hidropirólise devido à maior formação de água. A eliminação de oxigênio na atmosfera reativa de hidrogênio pode ser evidenciada comparando-se a razão atômica O/C, que é de 0,50 na pirólise com apenas 0,23 na

hidropirólise, na tabela 5.6. Ainda na tab.5.6, o aumento de temperatura até 450°C não resultou em aumento significativo de carbono no bio-óleo, no entanto com a temperatura de 520°C cresceu rapidamente, chegando a quase 73%. A comparação entre as conversões de reação e rendimentos de bio-óleo na hidropirólise com a variação da temperatura encontram-se na figura A.1 do Apêndice, para todas as matérias primas. A mesma comparação para a análise elementar e ^1H estão nas figuras A.3 e A.5, respectivamente.

Tabela 5.5 Conversão e rendimentos para os produtos da hidropirólise da celulose em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Conversão (%)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Água (%)	Gases (%)
300	14,0	86,0	8,2	6,9	0,01
350	63,8	36,2	32,5	31,5	0,05
400	68,6	31,4	32,8	28,4	0,2
450	74,8	25,1	37,7	28,4	0,6
520	82,5	17,5	38,6	25,4	1,0

Tabela 5.6 Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da celulose. em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	C (%)	H (%)	O (%)	Razão atômica H/C	Razão atômica O/C
300	56,7	5,2	38,1	1,11	0,50
350	57,6	5,4	37,0	1,12	0,48
400	59,3	5,5	35,2	1,11	0,44
450	59,3	5,6	35,1	1,14	0,44
520	72,7	5,1	22,2	0,84	0,23

Tabela 5.7 Dados de ^1H rmn para o bio-óleo da hidropirólise da celulose, em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$\text{H}_{\text{não-}\alpha}$ (%)	H_{α} (%)	$\text{H}_{\text{-OCH}_n}$ (%)	H_{ar1} (%)	H_{ar2} (%)
300	20,3	18,9	49,3	7,9	3,5
350	13,9	24,7	52,6	7,2	1,6
400	17,0	29,7	40,1	9,3	3,8
450	19,1	29,2	36,3	10,2	5,3
520	15,1	40,0	18,6	13,8	12,4

As principais observações extraídas das análises de rmn, da tab.5.7, são o aumento na aromaticidade do bio-óleo à temperatura de 520°C, a ocorrência de hidrogênios em posição α nas cadeias ramificadas e a redução de hidrogênios ligados a oxigênio, também no bio-óleo obtido a 520°C, este último reduzido por eliminação de água.

5.4 Hidropirólise da Celulose em Diferentes Pressões

Para a “Série Pressão” da celulose duas velocidades de gás foram empregadas, 0,46 cm.min⁻¹, denominada aqui de baixa velocidade, e 2,3 cm.min⁻¹, alta velocidade. Tentou-se, desta forma, verificar o efeito da transferência de massa durante a reação, conforme relatado no Capítulo 4. Experimentalmente, o problema verificado foi arraste de parte dos líquidos junto com os gases quando a vazão de hidrogênio era muito alta para atingir altas velocidades, dificultando o balanço de massa.

O aumento da pressão de hidrogênio aumentou as conversões em ambos os casos, para a baixa e alta velocidades do gás, tab.5.8 e 5.9. A formação de água não pode ser bem monitorada para a alta velocidade de gás, mas na baixa velocidade mostrou níveis acima de 25%, mesmo sem comportamento proporcional à pressão. Atingiu o pico de 33% a 50 atm e decresceu para 28% em 100 atm. Em geral, o rendimento de bio-óleo cresceu com a pressão. Este fato não foi observado a 50 atm para a baixa velocidade do gás (tab. 5.8), que apresentou formação de água muito

elevada e a 100 atm com alta velocidade de gás (tab. 5.9), devido ao arraste de líquidos. A comparação entre as conversões de reação e rendimentos de bio-óleo na hidropirólise com a variação da pressão encontram-se na figura A.2 do Apêndice, para todas as matérias primas e as figuras A.4 e A.6 apresentam as comparações de resultados para a análise elementar e $\text{rmn } ^1\text{H}$, respectivamente.

Tabela 5.8 Conversão e rendimentos da hidropirólise da celulose em diferentes pressões e baixa velocidade de hidrogênio.

Pressão (atm)	Conversão (%)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Água (%)	Gases (%)
25	75,1	24,9	35,2	25,9	2,8
50	74,9	25,1	27,8	33,1	2,4
75	77,9	22,1	31,1	29,6	2,7
100	86,8	13,2	36,8	27,9	5,2

Tabela 5.9 Conversão e rendimentos da hidropirólise da celulose em diferentes pressões e alta velocidade de hidrogênio.

Pressão (atm)	Conversão (%)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Água (%)	Gases (%)
5	82,5	17,5	38,6	25,4	1,0
25	83,0	17,0	38,6	25,4	1,9
50	87,8	12,2	42,1	22,7	3,8
100	87,1	12,9	32,8	nd	7,5

Em termos de composição elementar, vazões e velocidades mais altas de hidrogênio originaram bio-óleos ligeiramente mais ricos em carbono e hidrogênio, como pode ser constatado pela observação das tabelas 5.10 e 5.11. A exceção ficou por conta do teor de hidrogênio no óleo obtido a 25 atm (na tabela 5.11). Nesse caso o valor de 3,8 está abaixo dos demais, porém a razão atômica O/C nesta mesma temperatura ficou imutável, igual a 0,36, tanto com altas quanto com baixas vazões.

Tabela 5.10- Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da celulose em diferentes pressões e baixa velocidade de hidrogênio.

Pressão (atm)	C (%)	H (%)	O (%)	Razão atômica H/C	Razão atômica O/C
25	64,1	5,0	30,9	0,94	0,36
50	69,1	5,7	25,2	0,99	0,27
75	71,2	5,8	23,0	0,98	0,24
100	74,2	5,9	19,9	0,95	0,20

As pressões de 100 atm em ambos os casos apresentaram os mais altos teores de carbono e hidrogênio e, conseqüentemente, os mais baixos índices de oxigênio. Estas condições foram também escolhidas para os ensaios com catalisadores que serão relatados nas seções 5.9 a 5.11.

Tabela 5.11- Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da celulose em diferentes pressões e alta velocidade de hidrogênio.

Pressão (atm)	C (%)	H (%)	O (%)	Razão atômica H/C	Razão atômica O/C
5	72,7	5,1	22,2	0,84	0,23
25	65,2	3,8	31,0	0,70	0,36
50	70,1	6,0	23,8	1,03	0,25
100	80,7	6,3	13,0	0,93	0,12

Os dados de rmn protônica das tabelas 5.12 e 5.13 não indicam um efeito uniforme na qualidade do bio-óleo no que diz respeito aos grupos funcionais. O que sugere é o efeito benéfico da elevação da velocidade de hidrogênio na formação de fração poliaromática, H_{ar2} , e a diminuição da monoaromática, H_{ar1} . Sendo os fenóis incluídos nos monoaromáticos e tendo-se a redução de oxigênio com o aumento de pressão, pode-se esperar menor quantidade desta última.

Tabela 5.12 Dados de ^1H rmn para o bio-óleo da hidropirólise da celulose em diferentes pressões e baixa velocidade de hidrogênio.

Pressão (atm)	$\text{H}_{\text{não-}\alpha}$ (%)	H_{α} (%)	$\text{H}_{\text{-OCH}_n}$ (%)	H_{ar1} (%)	H_{ar2} (%)
25	24,8	34,3	20,3	12,4	7,1
50	18,1	35,8	19,9	14,0	12,1
75	25,4	38,8	8,8	13,7	11,9
100	17,5	32,3	22,7	11,6	17,3

Os outros hidrogênios de grupos funcionais oxigenados, mas não fenólicos, representados nas tabelas 5.12 e 5.13 por $\text{H}_{\text{-OCH}_n}$, tiveram valores mínimos de 8,8% na pressão de 75 atm em baixa velocidade de hidrogênio e 5,2% em 100 atm para alta velocidade de hidrogênio. A presença de cadeias laterais a anéis aromáticos, fração H_{α} , foi em média superior nas baixas velocidades do gás, sugerindo maior cisão ou craqueamento quando usadas velocidades de gás mais altas.

Tabela 5.13 Dados de ^1H rmn para o bio-óleo da hidropirólise da celulose em diferentes pressões e alta velocidade de hidrogênio.

Pressão (atm)	$\text{H}_{\text{não-}\alpha}$ (%)	H_{α} (%)	$\text{H}_{\text{-OCH}_n}$ (%)	H_{ar1} (%)	H_{ar2} (%)
5	15,1	40,0	18,6	13,8	12,4
25	20,2	26,7	29,3	11,1	12,6
50	14,7	35,7	23,0	8,7	17,4
100	23,9	28,7	5,2	9,9	30,8

5.5 Hidropirólise da Madeira de Eucalipto em Diferentes Temperaturas

O balanço de massa da hidropirólise da madeira de eucalipto, tabela 5.14, apresenta conversão, produção de água e de gases ($\text{C}_1\text{-C}_4$) crescentes com a temperatura final de reação. A produção de líquidos, bio-óleo + água, manteve-se constante em torno de 50%, a partir de 350°C, registrando a redução gradativa de bio-óleo na medida em que a produção de água aumentava. A temperatura de 700°C foi

praticada na tentativa de se alcançar a conversão de 82% obtida para a celulose a 520°C (tab.5.5). A quantidade de água produzida também ficou inferior aos experimentos da celulose com mais de 25% a partir dos 350°C, contra os valores inferiores a 14% para a madeira, nas mesmas condições (vide figuras A.1, A.3 e A.5 do Apêndice para comparação com celulose e bagaço).

Tabela 5.14 Conversão e rendimentos para os produtos da hidropirólise da madeira de eucalipto em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Conversão (%)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Água (%)	Gases (%)
300	31,8	68,2	22,8	2,4	0,01
350	70,6	29,4	48,1	9,7	0,02
400	74,3	25,7	45,9	10,8	0,04
450	75,7	24,3	43,8	11,6	0,2
520	76,9	23,1	41,3	12,3	1,4
700	80,6	19,4	40,7	14,0	1,6

As análises elementares, tabela 5.15 e de rmn protônica, tabela 5.16, revelaram bio-óleos mais hidrogenados, mais oxigenados e menos aromatizados do que aqueles de celulose (tab.5.6 e 5.7).

O teor de carbono variou na faixa de 50 a 55%, hidrogênio entre 5,9 e 6,7% e oxigênio entre 38 e 43%, que são níveis encontrados facilmente nos processos de pirólise (BRIDGWATER e BRIDGE, 1991). Também foi detectada a presença de nitrogênio compreendido na faixa de 0,2 e 0,4%. O carvão produzido nesses experimentos não apresentou nitrogênio na sua composição elementar (dados não mostrados nessa tese) e como os gases não foram analisados sob o aspecto dos compostos nitrogenados, conclui-se que a outra parte do nitrogênio foi eliminada na forma gasosa. O teor de nitrogênio na matéria prima de partida (tab.5.1) é de 0,3%.

Tabela 5.15 Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Razão atômica H/C	Razão atômica O/C
300	53,6	6,7	0,4	39,8	1,50	0,56
350	53,3	6,2	0,4	40,1	1,39	0,57
400	52,8	6,2	0,2	40,8	1,41	0,58
450	55,4	6,2	0,3	38,1	1,34	0,52
520	50,5	5,9	0,3	43,3	1,40	0,64
700	52,5	5,9	0,3	41,2	1,35	0,59

Pode-se notar uma pequena diminuição da quantidade de hidrogênio ligado ao oxigênio, com o aumento da temperatura de 300 para 700°C, exceto em 520°C. As demais frações variaram de forma não muito constante, impossibilitando uma conclusão mais precisa. As porcentagens de aromaticidade, representada por H_{ar1} e H_{ar2} , não tiveram diferenças significativas com as mesmas frações obtidas da celulose (tab.5.7), principalmente no caso dos monoaromáticos.

Tabela 5.16 Dados de 1H rmn para o bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$H_{n\alpha-\alpha}$ (%)	H_{α} (%)	H_{-OCH_n} (%)	H_{ar1} (%)	H_{ar2} (%)
300	13,0	28,0	47,8	8,6	2,5
350	9,8	30,2	46,9	9,1	4,0
400	18,2	28,9	43,8	8,0	1,1
450	16,7	29,4	41,1	10,8	1,9
520	14,2	27,2	46,0	10,6	1,9
700	15,8	36,8	37,8	8,0	1,5

5.6 Hidropirólise da Madeira de Eucalipto em Diferentes Pressões

O efeito da pressão de hidrogênio pode ser avaliado como mais benéfico do que o da temperatura no que se refere ao aumento de conversão e à eliminação de água. O balanço de massa da hidropirólise da madeira de eucalipto, em diferentes pressões, está relatado na tabela 5.17 abaixo.

A excessiva formação de gases hidrocarbonetos foi um efeito indesejável que aconteceu, chegando a quase 10% de gases para a pressão mais alta (150 atm), que pode ser traduzida como uma perda de carbono e diminuição da seletividade do processo em relação ao bio-óleo, o produto alvo (vide figuras A.2, A.4, A.6 do Apêndice para comparação dos resultados em diferentes pressões para as três matérias primas).

Tabela 5.17 Conversão e rendimentos para os produtos da hidropirólise da madeira de eucalipto em diferentes pressões.

Pressão (atm)	Conversão (%)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Água (%)	Gases (%)
25	76,5	23,5	39,1	17,2	2,7
50	76,4	23,6	32,0	20,3	4,6
75	77,3	22,6	39,3	14,0	6,1
100	80,0	20,0	36,7	17,3	7,4
150	81,2	18,7	32,5	22,9	9,9

A conversão da madeira também foi inferior a da celulose nas mesmas condições de pressão (tab.5.8, baixa velocidade de gás). Isto pode ser atribuído à diferença de tamanho de partículas, que no caso da celulose foi menor que 200 μ e para a madeira, assim como para o bagaço, esteve entre 75 e 250 μ .

Os bio-óleos produzidos na variação de pressão, assim como na variação de temperatura, são mais hidrogenados e oxigenados do que aqueles obtidos nas mesmas condições a partir de celulose. A análise elementar dos bio-óleos da madeira em

diferentes pressões é mostrada na tabela 5.18. O elemento nitrogênio apareceu apenas nos óleos obtidos a 25 e 100 atm na proporção de ~1%.

Table 5.18 Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto em diferentes pressões.

Pressão (atm)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Razão atômica H/C	Razão atômica O/C
25	62,4	6,8	1,0	29,8	1,31	0,36
50	65,2	6,9	-	27,9	1,27	0,32
75	65,9	6,8	-	27,3	1,24	0,31
100	64,0	6,5	0,9	28,5	1,22	0,33
150	66,6	7,0	-	26,4	1,26	0,30

Tabela 5.19 Dados de ^1H rmn para o bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto em diferentes pressões.

Pressão (atm)	$\text{H}_{\text{não-}\alpha}$ (%)	H_{α} (%)	$\text{H}_{\text{-OCH}_n}$ (%)	H_{ar1} (%)	H_{ar2} (%)
25	12,9	34,5	38,4	13,8	0,5
50	17,6	42,7	25,1	14,6	0
75	22,9	38,0	19,7	15,4	3,9
100	21,6	37,6	22,3	12,2	6,3
150	24,2	34,9	14,5	19,0	7,3

O aumento de aromaticidade e redução dos grupos oxigenados torna-se evidente por rmn protônica, como visto na tabela 5.19, sendo a pressão de 150 atm a condição com melhores resultados nessas duas características e no aumento de hidrogênio alifático não α .

5.7 Hidropirólise do Bagaço de Cana em Diferentes Temperaturas

O bagaço deu resultados muito similares aos da madeira, como pode ser concluído da comparação do balanço de massa de ambos com a variação de temperatura, tabela 5.14 e tabela 5.20, abaixo (vide figuras A.1, A.3 e A.5 do Apêndice).

Tabela 5.20 Conversão e rendimentos para os produtos da hidropirólise do bagaço de cana em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Conversão (%)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Água (%)	Gases (%)
300	32,4	67,5	21,6	2,1	0,01
350	70,6	29,4	50,6	3,4	0,1
400	71,1	28,8	43,8	4,7	0,5
450	74,2	25,8	47,9	5,5	0,2
520	77,0	23,0	45,5	9,1	1,6
700	82,9	17,1	46,8	10,7	2,2

Com o bagaço chegou-se à mesma conversão da celulose, 82-83%, só que foi necessária temperatura de 700°C, quando para a celulose, a temperatura foi de apenas 520°C. No tocante à formação de água, o bagaço foi o que menos produziu água, em comparação com a celulose e a madeira, em função da temperatura final.

A pouca eliminação de água pelo bagaço resultou em bio-óleos mais oxigenados, também com bases comparativas nos óleos da madeira e da celulose, conforme os dados de análise elementar da tabela 5.21. Nitrogênio foi detectado em todos os óleos e apresentou menos de 1% da composição total. A hidrogenação atingiu mais de 6% para todas as temperaturas, sendo a mais alta dentre as matérias primas pesquisadas.

Tabela 5.21 Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise do bagaço de cana em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Razão atômica H/C	Razão atômica O/C
300	55,1	6,3	0,6	38,0	1,37	0,52
350	55,5	6,3	0,4	37,8	1,36	0,51
400	52,8	6,1	0,7	40,4	1,39	0,57
450	50,9	6,0	0,8	42,3	1,41	0,62
520	58,1	6,6	0,8	34,5	1,36	0,44
700	56,0	6,3	0,7	37,0	1,35	0,49

Tabela 5.22 Dados de ^1H rmn para o bio-óleo da hidropirólise do bagaço de cana em diferente temperaturas.

Temperatura (°C)	$\text{H}_{\text{não-}\alpha}$ (%)	H_{α} (%)	$\text{H}_{\text{-OCH}_n}$ (%)	H_{ar1} (%)	H_{ar2} (%)
300	21,8	31,1	34,3	9,6	3,1
350	22,7	37,1	23,4	14,3	2,4
400	20,9	29,2	37,7	10,9	1,2
450	20,0	34,0	35,5	9,2	1,3
520	25,8	33,0	27,1	12,1	1,9
700	19,8	32,5	38,3	7,7	1,6

5.8 Hidropirólise do Bagaço de Cana em Diferentes Pressões

A variação de pressão de hidrogênio aplicada ao bagaço resultou em conversão máxima de 85% e gaseificação de 8,4% a 150 atm, visualizados na tabela 5.23, ambos os valores são melhores do que aqueles encontrados para a madeira. A conversão cresceu com a pressão principalmente a partir de 100 atm e a formação de água atingiu o máximo de 20% a 75 atm, na temperatura de 520°C (vide figuras A.2, A.4 e A.6 do Apêndice).

Tabela 5.23 Conversão e rendimentos para os produtos da hidropirólise do bagaço de cana em diferentes pressões.

Pressão (atm)	Conversão (%)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Água (%)	Gases (%)
25	77,7	22,3	39,3	13,0	1,5
50	77,9	22,1	36,9	12,6	2,5
75	77,6	22,4	33,9	20,1	5,2
100	79,0	21,0	41,0	17,5	7,9
150	85,2	14,8	41,5	15,3	8,4

A tabela 5.24 evidencia a crescente fixação de carbono com o aumento da pressão de hidrogênio, além da crescente hidrogenação, ultrapassando a cifra dos 7% (75 atm). Nitrogênio foi encontrado em quase todos os bio-óleos, exceto na pressão de 75 atm, não chegando a 1%. A razão H/C caiu com a pressão indicando maior crescimento de carbono, comportamento igual em relação ao oxigênio, explicitado na razão O/C.

Table 5.24 Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise do bagaço de cana em diferentes pressões.

Pressão (atm)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Razão atômica H/C	Razão atômica O/C
25	57,8	6,5	0,8	34,9	1,35	0,45
50	53,7	6,2	0,5	39,6	1,38	0,55
75	69,3	7,4	-	23,3	1,28	0,25
100	68,7	6,7	0,9	23,7	1,16	0,26
150	72,4	6,9	0,9	19,8	1,14	0,20

O resultado da análise de rmn, tabela 5.25, mostra redução de hidrogênio ligado a oxigênio. Quando se eleva a pressão e aumentam-se as frações aromáticas, tais resultados são bem compatíveis com a madeira e com a celulose.

Tabela 5.25 Dados de ^1H rmn para o bio-óleo da hidropirólise do bagaço de cana em diferente pressões.

Pressão (atm)	$\text{H}_{\text{não-}\alpha}$ (%)	H_{α} (%)	$\text{H}_{\text{-OCH}_3}$ (%)	H_{ar1} (%)	H_{ar2} (%)
25	21,1	31,1	40,7	7,1	0
50	21,7	32,7	29,4	15,2	1,0
75	31,5	39,9	8,4	17,2	2,9
100	18,8	33,3	19,7	18,8	9,3
150	29,8	35,1	11,4	14,5	9,2

Até aqui, o intuito foi analisar o comportamento das três matérias primas: celulose pura, como composto modelo, madeira de eucalipto e bagaço de cana. São matérias primas reais, no sentido de disponibilidade a baixo custo e abundância no cenário brasileiro, sob variadas condições de pirólise. O objetivo principal é de obter óleos com reduzido teor de oxigênio, com produção maximizada e geração mínima de subprodutos.

Para atingir os objetivos propostos, foi usada como caracterização básica a análise elementar e a ressonância magnética nuclear de próton em solução, além do balanço de massa. Outras análises serão mostradas no final deste capítulo como uma complementação. Elas foram descritas no Capítulo 4 - Parte Experimental.

5.9 Hidropirólise com Catalisadores

Com os mesmos objetivos anteriores, a aplicação de catalisadores visou a aprimorar os óleos obtidos da biomassa. A catálise é uma prática comum na indústria petroquímica, aumentando os rendimentos e aproveitando frações residuais. Dentre uma infinidade de catalisadores, foram escolhidos dois para avaliar seus efeitos sobre a biomassa.

A catálise homogênea está cada vez mais se popularizando nas aplicações de conversão térmica de biomassa, conforme relato de Elliott & Maggi, 1997,

principalmente quando se trata de catalisadores metálicos de baixo preço e não agressivos ao homem e ao meio ambiente, como é o caso do ferro, utilizado nesse trabalho.

O outro sistema catalítico utilizado é composto de Ni e Mo como componentes ativos, suportados em alumina. É comercialmente usado na indústria petroquímica com múltiplas funções: craqueamento de correntes pesadas, hidrogenação combinada com eliminação de heteroátomo, oxigênio (HDO), nitrogênio (HDN) e enxofre (HDS). Tem sido constatada a inconveniência de se utilizar alumina como suporte catalítico no processamento dos bio-óleos, devido à instabilidade desse material na presença de umidade (ELLIOTT e MAGGI, 1997). Como já mencionado (Cap.4), a umidade em bio-óleos é proveniente da umidade natural da matéria prima e da geração de água durante a reação de eliminação de oxigênio (síntese). A prática sugerida é a substituição dos suportes tradicionais por carvão ativado. Isto dá uma grande aplicação para o carvão vegetal, subproduto do processo.

Outro problema é a desativação do catalisador por formação de coque. Este assunto será discutido na sequência, à luz dos resultados obtidos e em comparação com outras cargas de origem fóssil.

5.9.1 Hidropirólise para a Celulose em Estágio Simples com Catalisador Homogêneo de FeS e em Dois Estágios com Catalisador de Ni-Mo/P: γ -Al₂O₃.

A tabela 5.26 sumariza o balanço de massa para os experimentos de hidropirólise da celulose com o catalisador de ferro. Deve ser ressaltado que nestes experimentos usou-se alta velocidade de hidrogênio, 2,3 cm.min⁻¹. Para a última linha, marcada com asterisco, a velocidade do gás foi de 0,46 cm.min⁻¹, ou seja, uma velocidade considerada baixa.

Para todas as condições experimentais, as conversões foram bem elevadas, sempre maiores que 90% e sem o catalisador foi de no máximo 87,8% (ver tabela 5.9). Na outra extremidade da tabela 5.26, observa-se que os gases produzidos

ostentam números também altos, quase 20% a 100 atm, prejudicando a seletividade do processo. O arraste de parte dos líquidos ocorreu, principalmente nas pressões de 50 e 100 atm, prejudicando o balanço de massa. Na verdade, estes experimentos poderiam ter sido feitos com velocidade e vazão de gás baixas, facilitando a análise e o trabalho experimental.

Para não se repetirem todos os experimentos, escolheu-se a condição de 100 atm e obteve-se resultado com baixa velocidade do gás. Tal resultado está compatível com os demais, houve uma pequena redução na conversão devido à eliminação do efeito de maior transferência de massa com alta vazão. A quantidade de gás hidrocarboneto produzida diminuiu consideravelmente para 5,5%. Os líquidos não foram arrastados e o balanço foi facilmente fechado. A quantidade de água produzida foi alta e praticamente igual a do experimento sem catalisador, tabela 5.8 (última linha).

Embora tenha havido melhora na composição do óleo com o aumento de pressão, o melhor produto foi obtido a 100 atm com a baixa velocidade de gás. Nesta última condição, obteve-se a menor quantidade de oxigênio, 11,6% e a maior de carbono, 81,4%, tabela 5.27.

A melhor qualidade do óleo também foi confirmada por rnm da tabela 5.28. Ocorreu a desoxigenação progressiva com o aumento da pressão, atingindo o máximo na condição de 100 atm com baixa velocidade de gás e, nesta mesma condição, observou-se também aumento da fração alifática.

Tabela 5.26 Conversão e rendimentos para a hidropirólise da celulose com catalisador de FeS.

Pressão (atm)	Conversão (%)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Água (%)	Gases (%)
25	91,0	9,0	57,1	19,8	4,8
50	92,6	7,4	54,5	14,0	10,1
100	95,7	4,2	26,2	3,3	19,4
100*	94,9	5,1	45,0	27,6	5,5

Tabela 5.27 Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da celulose com catalisador de FeS.

Pressão (atm)	C (%)	H (%)	O (%)	Razão atômica H/C	Razão atômica O/C
25	71,0	6,5	22,5	1,10	0,24
50	74,4	6,6	19,0	1,06	0,19
100	78,9	6,8	14,3	1,03	0,14
100*	81,4	7,0	11,6	1,03	0,19

Tabela 5.28 Dados de ^1H rmn para o bio-óleo da hidropirólise da celulose com catalisador de FeS.

Pressão (atm)	H _{não-α} (%)	H _{α} (%)	H _{-OCH_n} (%)	H _{ar1} (%)	H _{ar2} (%)
25	25,6	33,5	22,0	9,2	9,7
50	23,4	35,7	16,0	9,0	11,5
100	25,5	36,8	11,8	9,7	16,0
100*	35,7	35,5	3,6	9,6	14,4

Os experimentos em dois estágios com o catalisador comercial de Ni e Mo apresentam conversões inferiores àquelas do catalisador homogêneo de ferro e aos experimentos sem catalisador sumarizados na tabela 5.8. Este fato foi atribuído à temperatura de 400°C do leito catalítico, inferior aos 520°C, que foi a temperatura final de pirólise. Na zona de mais baixa temperatura ocorreu condensação de parte da corrente gasosa, acrescentando massa ao reator e ao peso do carvão remanescente. Outro item que pode ter contribuído para a diminuição da conversão foi a contaminação do catalisador com a formação de coque, apesar de ter sido pequena.

A tabela 5.29, mostra ainda muito bom desempenho do catalisador na eliminação de água com pouca formação de gases hidrocarbonetos. Os rendimentos de bio-óleos não foram altos, ficando na faixa de 20-26%. Contudo suas qualidades foram muito boas, como podem ser vistas pela análise elementar, tabela 5.30 e rmn, tabela 5.31. O mais baixo índice de oxigênio até agora encontrado, 9,8% para a

condição de 100 atm e alto valor de carbono, 82%, sinaliza um processo adequado e promissor para obtenção de bons materiais. A hidrogenação foi também uma das mais altas até agora, passando de 8% a 100 atm. A fração oxigenada foi reduzida, como esperado, houve também pequena redução das frações aromáticas e cresceram as frações alifáticas, tudo isto com o aumento da pressão de hidrogênio.

Tabela 5.29 Conversão e rendimentos para a hidropirólise da celulose em dois estágios com catalisador de Ni-Mo/P:γ-Al₂O₃.

Pressão (atm)	Conversão (%)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Água (%)	Gases (%)
25	71,7	28,3	26,6	28,8	1,7
50	73,4	26,6	20,4	31,6	2,5
75	77,4	22,6	20,9	31,8	3,0
100	84,0	16,0	24,6	33,8	6,3

Este catalisador foi estudado no hidrotratamento do composto modelo 4-propilguaiaacol, que é um dos componentes do bio-óleo e apresentou bom desempenho na quebra das cadeias laterais (desalquilação) e na desoxigenação de grupos fenólicos (RATCLIFF et alii, 1987).

Tabela 5.30 Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da celulose em dois estágios com catalisador de Ni-Mo/P:γ-Al₂O₃.

Pressão (atm)	C (%)	H (%)	O (%)	Razão atômica H/C	Razão atômica O/C
25	62,0	6,3	31,8	1,22	0,38
50	70,4	7,0	22,6	1,19	0,24
75	77,9	7,7	14,4	1,19	0,14
100	81,9	8,3	9,8	1,22	0,09

Tabela 5.31 Dados de ^1H rmn para o bio-óleo da hidropirólise da celulose em dois-estágios com catalisador de Ni-Mo/P: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Pressão (atm)	$\text{H}_{\text{não-}\alpha}$ (%)	H_{α} (%)	$\text{H}_{\text{-OCH}_n}$ (%)	H_{ar1} (%)	H_{ar2} (%)
25	25,1	37,8	17,0	13,4	6,7
50	30,0	40,2	7,4	13,4	8,9
75	37,8	35,5	2,9	12,7	11,2
100	37,9	40,3	4,1	8,6	9,0

5.9.2 Hidropirólise para a Madeira de Eucalípto e o Bagaço de Cana em Estágio Simples com Catalisador Homogêneo de FeS e em Dois Estágios com Catalisador de Ni-Mo/P: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O comportamento da madeira e do bagaço sob as condições de hidropirólise catalítica está sintetizado na tabela 5.32. Os catalisadores são os mesmos utilizados para a celulose. Para a madeira e o bagaço, os experimentos foram a 100 atm de pressão de hidrogênio com baixa velocidade do gás, sempre a 520°C como temperatura máxima.

Tabela 5.32 Conversão e rendimentos para a hidropirólise da madeira de eucalípto e bagaço de cana com catalisador de FeS e em dois estágios com catalisador Ni-Mo/P: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,

	Sistema Catalítico	Conversão (%)	Carvão (%)	Bio-óleo (%)	Água (%)	Gases (%)
madeira de Eucalípto	FeS	82,7	17,3	44,2	9,1	5,9
	Ni-Mo/P: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	71,6	28,4	29,8	19,5	6,1
Bagaço de cana	FeS	93,0	7,0	48,0	15,7	9,1
	Ni-Mo/P: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	73,0	27,0	30,7	17,0	7,5

O catalisador de ferro aumentou a conversão e o de Ni e Mo diminuiu, tanto para a madeira quanto para o bagaço, comparativamente aos experimentos sem catalisador. Igual efeito foi observado para a celulose.

A tabela 5.32 mostra também diminuição nos rendimentos de bio-óleo com o catalisador de Ni e Mo, mas aumento da produção de água para ambas matérias primas. A produção de gás diminuiu para a madeira com o uso dos catalisadores. Para o bagaço a produção de gás aumentou ligeiramente com o catalisador de ferro, e diminuiu com o de Ni e Mo.

O catalisador de Ni e Mo promoveu a redução de oxigênio na madeira e o catalisador de ferro teve ação eficiente com o bagaço. A tabela 5.33, permite fazer esta análise. O grau de hidrogenação foi aumentado com ambos os catalisadores, para todas as matérias primas, inclusive para a celulose, como discutido.

Tabela 5.33 Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto e do bagaço de cana em estágio simples, com catalisador homogêneo de FeS e dois estágios, com catalisador comercial de Ni-Mo/P: γ -Al₂O₃.

Sistema Catalítico	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Razão atômica H/C	Razão atômica O/C
Madeira de eucalipto com FeS	58,7	6,4	0,8	34,1	1,31	0,43
Madeira de eucalipto com Ni-Mo/ P: γ -Al ₂ O ₃	67,5	8,4	1,0	23,1	1,50	0,26
Bagaço de cana com FeS	73,4	7,5	0,6	18,5	1,23	0,19
Bagaço de cana com Ni-Mo/ P: γ -Al ₂ O ₃	67,0	8,1	0,5	24,9	1,45	0,28

O valor mínimo de oxigênio foi alcançado com o catalisador de ferro aplicado ao bagaço, 18,4%. Os bio-óleos de bagaço provenientes do processamento com os dois catalisadores apresentaram desnitrogenação, e isto não foi observado para a madeira, na qual os níveis de nitrogênio foram mantidos quase que inalterados.

Tabela 5.34 Dados de ^1H rmn para o bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto e do bagaço de cana em estágio simples, com catalisador homogêneo de FeS e dois estágios, com catalisador comercial de Ni-Mo/P: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Sistema Catalítico	$\text{H}_{\text{não-}\alpha}$ (%)	H_{α} (%)	$\text{H}_{\text{-OCH}_n}$ (%)	H_{ar1} (%)	H_{ar2} (%)
Madeira de eucalipto com FeS	20,3	42,5	25,6	9	2,6
Madeira de eucalipto com Ni-Mo/ P: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	48,4	29,2	8,2	12,3	1,8
Bagaço de cana com FeS	33,2	39	6,6	11,6	9,5
Bagaço de cana com Ni-Mo/P: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	45,5	31,7	12,6	8,9	1,2

Os resultados obtidos das análises por rmn, tabela 5.34, reafirmam os da análise elementar. A menor quantidade de hidrogênio ligado ao grupo oxigenado é encontrada na madeira com o Ni e Mo e no bagaço com o ferro. Em todos os casos, as frações alifáticas não oxigenadas foram aumentadas, devido ao craqueamento do óleo pelos catalisadores. As frações aromáticas também tenderam a diminuir com o uso dos catalisadores, em relação aos experimentos sem catalisador nas mesmas condições. A comparação dos resultados com os catalisadores para celulose, madeira e bagaço pode ser vista no Apêndice, figura A.7, dados de análise elementar e figura A.8, dados de rmn ^1H .

5.9.3 Hidropirólise com Aquecimento Lento e Catalisador Homogêneo FeS

Com a taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, considerada lenta para os procesos de pirólise, as conversões aumentaram para a madeira e o bagaço, tabela 5.35, e tiveram uma pequena redução com a celulose, quando comparadas com as conversões

na taxa de aquecimento de $300^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ (tabelas 5.8, 5.17 e 5.23). A combinação de aquecimento lento e o uso de catalisador de ferro permitiu atingir a conversão total. O significado prático foi a não formação de carvão residual, restando apenas o próprio catalisador e as cinzas, quando existente na matéria prima de partida.

Table 5.35 Conversão e rendimentos para a hidropirólise com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, pressão e vazão de hidrogênio de 100 atm e 10 l/min, para a celulose, a madeira de eucalipto e o bagaço de cana, com e sem catalisador de FeS.

		Conversão	Carvão	Bio-óleo	Água	Gases
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Celulose	Sem catalisador.	83,8	16,2	36,9	20,7	4,8
	Pura Com catalisador de FeS	99,8	0,2	51,7	20,9	3,1
Madeira de eucalipto	Sem catalisador.	83,8	16,2	40,1	11,4	5,4
	Com catalisador de FeS	100	0	62,5	9,2	7,0
Bagaço de cana	Sem catalisador.	84,6	15,4	39,9	5,4	7,1
	Com catalisador de FeS	100	0	51,8	4,1	3,4

A formação de água no aquecimento lento foi, em geral, mais baixa do que no aquecimento rápido e o rendimento em bio-óleo aumentou. Era de se esperar uma maior incidência de oxigênio nos mesmos, confirmada pela análise elementar, cujos resultados são apresentados na tabela 5.36. A formação de gases foi menor para todos os experimentos com aquecimento lento do que naqueles com aquecimento rápido, com o catalisador de ferro a diminuição da formação de gases foi ainda maior para a celulose e o bagaço, no caso da madeira houve um pequeno aumento, de 5,4 para 7%.

Apesar dos altos rendimentos de bio-óleo, sua composição elementar, tabela 5.36, não teve melhoria na qualidade, ou seja; carbono decresceu ligeiramente, menos oxigênio foi eliminado, a hidrogenação foi menor e o nitrogênio ficou praticamente inalterado, tudo isto com uma alta taxa de aquecimento. Entretanto, o ferro funcionou como fixador de carbono, eliminando oxigênio e hidrogenando o bio-óleo durante o aquecimento lento.

O esperado aumento das frações oxigenadas, H_{-OCH_n} e da parte fenólica da H_{ar1} , está explicitado na tabela 5.37 (comparando com resultados à alta taxa de aquecimento). Esta tabela também confirma a ação do catalisador de ferro na diminuição dessas frações oxigenadas. No caso da celulose diminuiu a fração monoaromática, que inclui o fenol, para a madeira e bagaço o oxigênio foi reduzido dos alifáticos. O ferro aumentou também os hidrogênios alifáticos não α , provavelmente por craqueamento de cadeias laterais. Os poliaromáticos foram afetados pelo ferro somente na celulose, ficando intacto ou até mesmo crescendo, na madeira e no bagaço. Os espectros de rmn para a madeira e o bagaço, ambos com ferro, são comparáveis com aqueles obtidos com taxa de aquecimento de $300^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabela 5.36 Análise elementar para o bio-óleo da hidropirólise com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

		C	H	N	O	Razão	Razão
		(%)	(%)	(%)	(%)	atômica	atômica
						H/C	O/C
Celulose Pura	Sem catalisador.	64,7	5,6	-	29,7	1,04	0,34
	Com catalisador de FeS	67,2	6,4	-	26,4	1,15	0,29
Madeira de eucalipto	Sem catalisador.	58,8	6,8	0,7	33,6	1,39	0,43
	Com catalisador de FeS	62,4	6,8	0,4	30,4	1,31	0,36
Bagaço de cana	Sem catalisador.	60,4	6,7	0,9	31,9	1,33	0,40
	Com catalisador de FeS	64,8	7,4	0,9	26,7	1,38	0,31

Tabela 5.37 Dados de ^1H rmn para o bio-óleo da hidropirólise com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

		$\text{H}_{\text{não-}\alpha}$	H_{α}	$\text{H}_{\text{-OCH}_n}$	H_{ar1}	H_{ar2}
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Celulose Pura	Sem catalisador.	9,7	39,9	20,9	16,0	13,5
	Com catalisador de FeS	22,6	41,0	22,6	6,8	6,8
Madeira de eucalipto	Sem catalisador.	17,2	35,0	34,7	9,7	3,1
	Com catalisador de FeS	21,9	38,8	25,6	8,0	3,8
Bagaço de cana	Sem catalisador.	24,4	36,8	20,5	13,0	5,2
	Com catalisador de FeS	36,9	33,6	14,2	10,1	5,2

5.10 Análise de Infra vermelho para os Bio-óleos

Todos os bio-óleos foram analisados por espectroscopia de infra vermelho. A análise foi apenas qualitativa indicando o tipo de grupo funcional existentes nos bio-óleos. Por ser este tipo de material uma mistura multicomponente altamente complexa, nos espectros de infra-vermelho ocorreram superposições de bandas. Praticamente as mesmas bandas e perfis apareceram em todas as amostras. O monitoramento da qualidade dos óleos, por IV, se resumiu à inspeção da banda larga em 3400 cm^{-1} , atribuída ao grupo hidroxila (OH). Esse grupo pode ser uma contribuição de álcool, ácido ou fenol.

A utilização de ambos catalisadores mostrou que a desoxigenação foi mais efetiva em álcoois e ácidos do que em fenóis, o que pode ser verificado nos espectros de ressonância do ^1H e de ^{13}C (vide Apêndice), os picos na região de hidrogênios ligados a OCH_n praticamente desapareceram. A banda em 3400 cm^{-1} no espectro de IV persiste, sendo atribuída à hidroxila fenólica. Os picos referentes a ligações C-H aromáticas e alifáticas, C-O, C=C e outras listadas na parte experimental aparecem

também em todos os espectros. Exemplos de espectros de IV estão no Apêndice (figuras A.17 a A.21).

5.11 Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C em Solução para os Bio-óleos

A análise por $\text{rmn } ^{13}\text{C}$ não foi sistemática, como para a $\text{rmn } ^1\text{H}$. Em geral, as informações do carbono serviram para confirmar os dados obtidos para o hidrogênio. A aromaticidade e as frações oxigenadas e alifáticas do bio-óleo apareceram de forma bem definida nos espectros e o efeito de desoxigenação dos catalisadores foi evidenciado. Dois espectros com e sem o catalisador de FeS foram incluídos no Apêndice (figura A.16).

5.12 Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C em Estado Sólido para os Carvões

Os experimentos de ressonância em estado sólido, utilizando a técnica de CP-MAS aplicada aos carvões residuais exemplificaram o grande potencial desse tipo de análise. A proporção entre alifáticos e aromáticos está ilustrada nas figuras 5.1 e 5.2.

Foram escolhidas amostras de carvões de celulose hidropirolisadas em diferentes pressões e em diferentes temperaturas. Na figura 5.1, em baixo é mostrado o espectro do carvão obtido à pressão de 5 atm e em cima à 100 atm, com ambas amostras hidropirolisadas à temperatura de 520°C. A fração alifática, que deve aparecer entre 0 e 50 ppm é praticamente inexistente para as duas amostras. A fração aromática aparece no pico localizado entre 100 e 160 ppm e representa a quase totalidade de carbono.

Na figura 5.2, de baixo para cima, são mostrados os espectros a temperaturas crescentes de 300, 350 400 e 450°C, a pressão empregada foi de 5 atm. É clara a evolução da estrutura aromática com o aumento da temperatura. O resíduo sólido obtido à 300°C, o qual não pode ser considerado carvão, teve um perfil espectral semelhante à celulose. A comparação aproximada pode ser feita com os espectros da madeira e do bagaço *in natura* apresentados no Apêndice. Na temperatura de 350°C ainda subsistem algumas daquelas estruturas celulósicas, representadas pelo pico entre

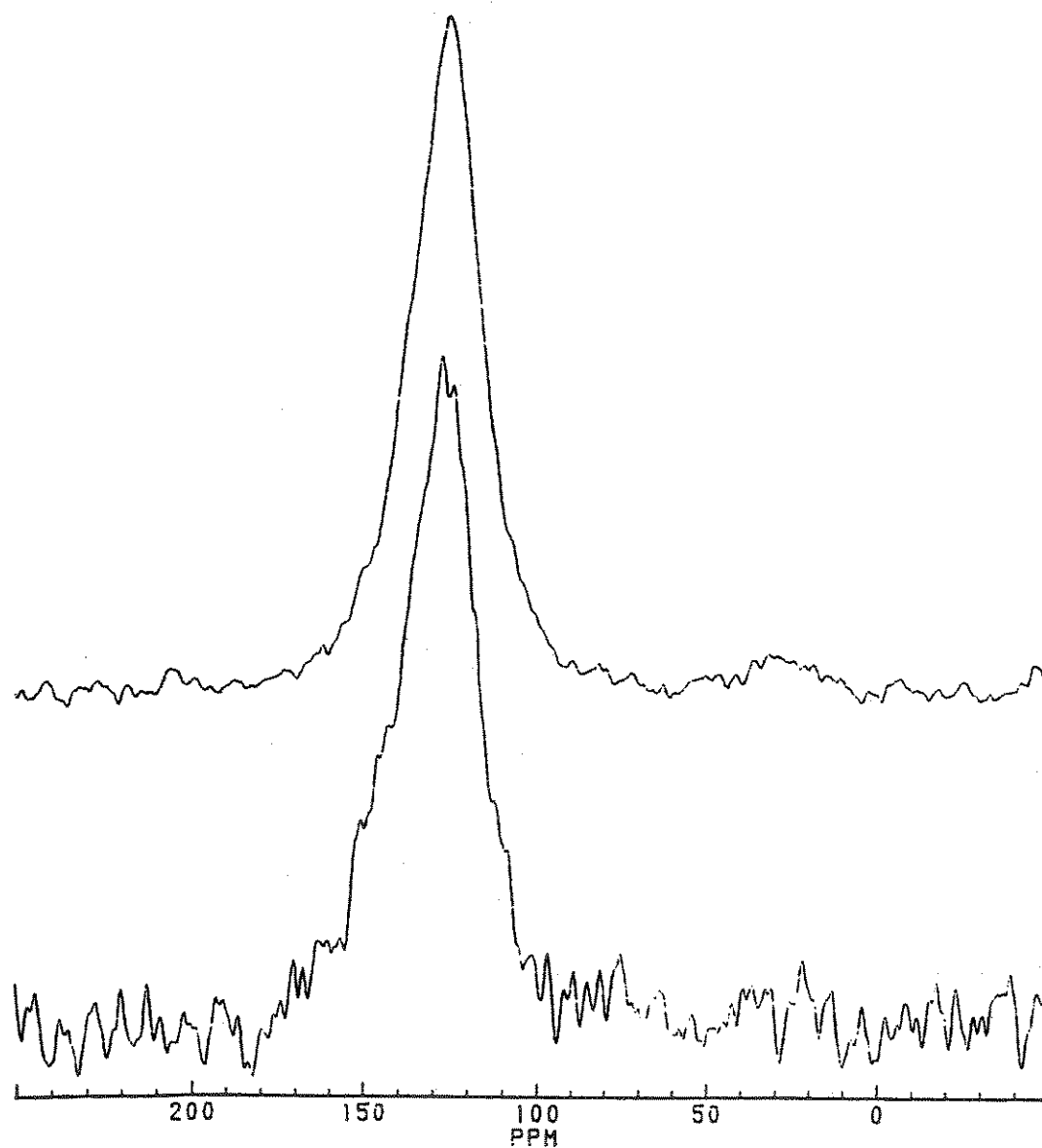


Figura 5.1 - Espectro de CP-MAS ^{13}C rmn de carvões da série de pressões, em baixo carvão obtido à 5 atm e em baixo 100 atm de hidrogênio, ambos na temperatura de 520°C.

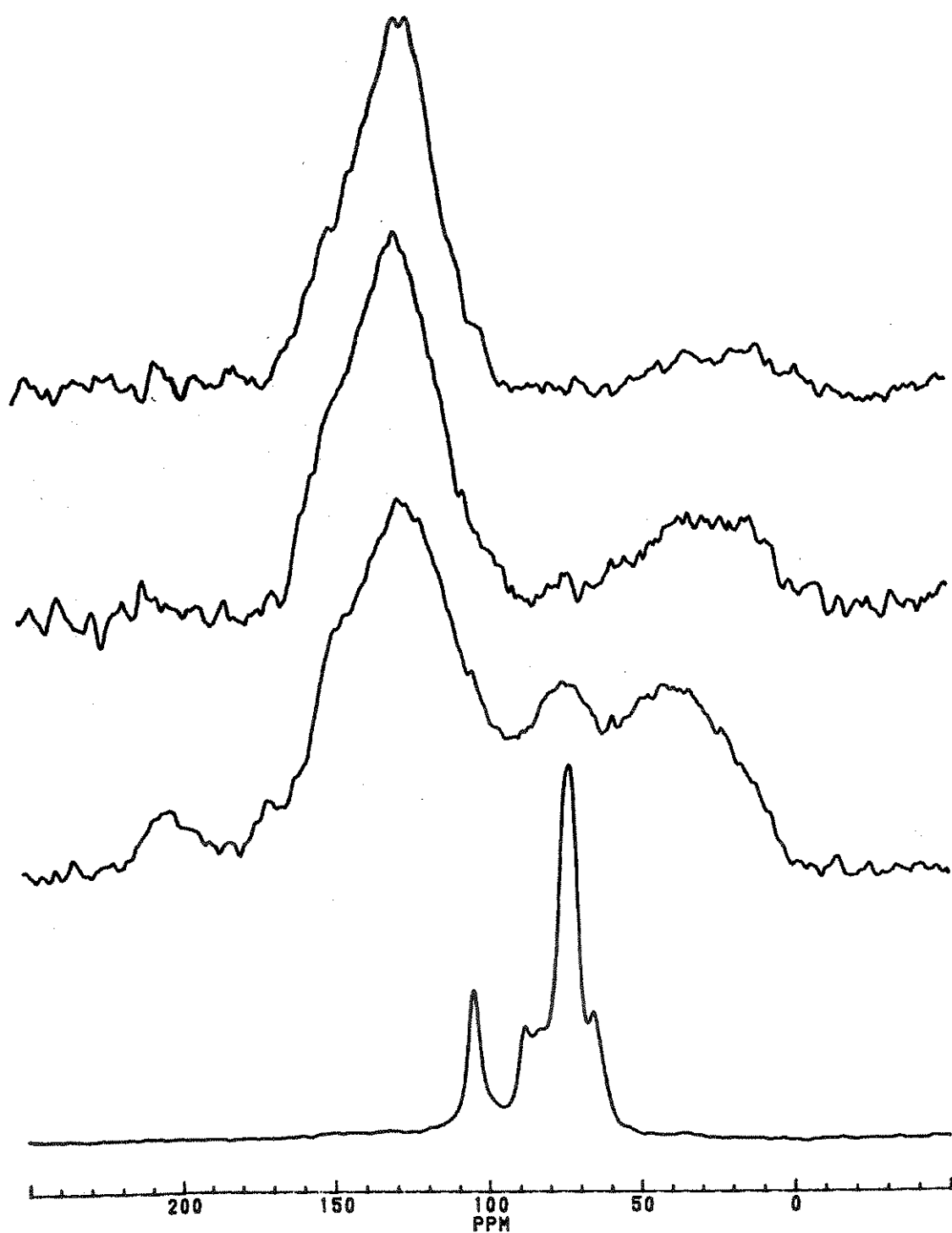


Figura 5.2 - Espectro de CP-MAS ^{13}C rmn de carvões da série de temperaturas, de baixo para cima: temperatura de 300, 350, 400 e 450°C respectivamente, sendo todos à pressão de 5 atm de hidrogênio.

60 e 80 ppm, aparecem os alifáticos em quantidades máximas (0-50 ppm); também foram detectados carbonos carboxílicos na faixa de 200 ppm e os aromáticos representados pelo pico grande. Em 400°C O pico dos aromáticos cresce e o pico dos alifáticos tem redução, praticamente somem as estruturas celulósicas que remanesceram nas temperaturas inferiores e quase nada de carbono carboxílico aparece (pode ser apenas ruído). Finalmente, a amostra de carvão obtida em 450°C apresentou apenas o pico dos aromáticos e um pequeno pico de alifáticos. Esse último espectro tem muitas semelhanças com aqueles da figura 5.1. Os “ombros” à esquerda dos picos dos aromáticos podem ser atribuídos à presença de fenóis.

No Apêndice, a figura A.22 é o espectro de $\text{rmn } ^{13}\text{C}$ em estado sólido da madeira de eucalipto e a figura A.23 é o espectro para o bagaço de cana.

5.13 Desativação Catalítica

A desativação dos catalisadores é um problema industrial sério que envolve altos custos e necessita de soluções para o descarte de metais pesados e outros produtos poluentes. Na indústria petroquímica a desativação ocorre principalmente por deposição de coque sendo que a regeneração é praticada.

Nessa pesquisa foi realizado um estudo por análise elementar para verificar o grau de desativação do catalisador de Ni-Mo/P: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ após o processamento do bio-óleo. Os experimentos com a celulose à 25 e 50 atm não apresentaram deposição de carbono e à pressão de 75 e 100 atm foi encontrado 1% de carbono. Um experimento à 100 atm com catalisador usado na mesma condição apresentou cerca de 2% de carbono, ou seja, dobrou a contaminação. Os experimentos com a madeira de eucalipto e o bagaço de cana, ambos à 100 atm, apresentaram 0,7 e 1,6% de carbono respectivamente. Estes níveis de envenenamento por formação de coque ficaram bem abaixo daqueles encontrados no processamento de carvão mineral. Nos experimentos com carvão mineral realizados no mesmo reator, nas mesmas condições e com as mesmas quantidades de amostras, tiveram contaminação de 5% no catalisador. A menor contaminação com o bio-óleo pode ser devido ao caráter menos aromático

desses materiais em relação aos derivados de carvão mineral (BRITISH COAL, 1987).

Capítulo 6

Conclusões

Esta pesquisa abordou dois temas amplos; os materiais carbonosos e os processos de conversão termoquímica da biomassa. A conexão dada a ambos sinaliza uma alternativa de aproveitamento da biomassa e de geração de novos materiais. Os materiais carbonosos, especificamente tratando da produção das fibras de carbono, ainda tem baixo consumo e nenhuma produção a nível nacional, existe, porém, grande interesse e potencial de mercado para esses materiais. A ampliação dos campos de aplicações das fibras de carbono é responsável pelo crescente aumento da popularização e do consumo. Os precursores tradicionais têm a vantagem de já serem testados e possuírem processos bem definidos industrialmente, mas têm suas produções controladas por poucas empresas. A busca de novas fontes de matérias primas e processos de fabricação se torna necessário para permitir amplo acesso aos produtos de uso final a custos mais baratos.

Produzir fibras de carbono utilizando biomassa tem explicação num país com grande disponibilidade desse recurso natural. A lignina e a celulose, principais constituintes da biomassa, foram precursores pioneiros das fibras de carbono juntamente com o rayon e o piche de PVC. No Brasil existe potencial de produção de precursores baratos com resíduos de petróleo ou alcatrão de carvão mineral apesar de serem total ou parcialmente produzidos a partir dos suplementos importados e não são renováveis. O bio-óleo, por sua vez, pode ser completamente produzido no país.

A conversão termoquímica da biomassa dentro da realidade brasileira tem, pelo menos, dois caminhos possíveis:

- recuperar o bio-óleo na ago-indústria carvoeira já estabelecida e utilizá-lo para a produção das fibras de carbono, dando aproveitamento mais racional para este setor.
- implantar uma nova tecnologia de pirólise ou hidropirólise para produzir principalmente bio-óleo de resíduos agro-florestais incluindo o bagaço de cana, madeiras finas e recusadas para produzir carvão.

Esse estudo minucioso da hidropirólise de biomassas abundantes e baratas gerou resultados que podem subsidiar futuros empreendimentos nos caminhos propostos acima.

A variação da temperatura final de hidropirólise deu conversões crescentes com a temperatura, assumindo um patamar em aproximadamente 400°C e a mesma tendência foi verificado para a produção do bio-óleo. Considerando as demais condições, esta temperatura pode ser adotada como o limite superior, não necessitando empregar valores mais altos. Na conversão de carvões minerais a máxima temperatura aplicada é geralmente a de 520°C, na qual a conversão e o rendimento de óleo são maximizados. A maior reatividade da biomassa é benéfica na simplificação do processo.

O conteúdo de oxigênio no bio-óleo decresceu com o aumento da temperatura para a celulose e variou em torno de 40% para a madeira e o bagaço sem uma tendência regular. Isto porque o carbono foi gradativamente fixado no bio-óleo com o aumento da temperatura.

Os dados de $\text{rmn } ^1\text{H}$ indicaram grande existência de compostos oxigenados para as três amostras, mesmo com o aumento da temperatura, diminuindo nas mais

altas, nas quais verificou-se aumento das frações alifáticas. A temperatura teve certo grau de craqueamento na composição final do bio-óleo.

O aumento da pressão de H_2 aumentou a conversão, passando dos 80% no caso da celulose à 100 atm e para o bagaço e a madeira à 150 atm. Nessas pressões o consumo de hidrogênio foi elevado, porém a grande oferta desse reagente minimizou os efeitos de difusão na matéria prima explicando maiores conversões.

O bio-óleo sofreu desoxigenação com o aumento da pressão de H_2 , o conteúdo de oxigênio atingiu cerca de 20% para a celulose e bagaço nas pressões máximas e 26,4% para a madeira. Nesse caso a disponibilidade de hidrogênio incrementou a produção de água e maiores quantidades de oxigênio foram eliminadas.

A desoxigenação com aumento da pressão foi também confirmada por $rmn\ ^1H$, que mostrou ao mesmo tempo aumento das frações aromáticas ramificadas. Opostamente ao aumento de temperatura, o aumento de pressão não craqueou os vapores durante o processamento.

Os catalisadores reduziram o oxigênio em bio-óleos da celulose, aumentando carbono e hidrogênio. O mais baixo teor de oxigênio em todas as amostras de bio-óleo, foi registrado para a celulose obtida em dois estágios com o catalisador de Ni-Mo à 100 atm de pressão, o valor de 10%. O catalisador da Ni-Mo também hidrogenou e desoxigenou a madeira e o de FeS teve igual efeito sobre o bagaço. Isto pode ser atribuído a diferença de composição da madeira e do bagaço, em termos de lignina, celulose e hemicelulose, ou até mesmo a ocorrência de cinzas no bagaço, como um efeito auto-catalítico.

A fração oxigenada (H_{OCH_n}) foi reduzida em todas matérias primas com o uso dos catalisadores, exceto para a madeira com FeS, que permaneceu constante, também as frações aromáticas foram reduzidas com o uso dos catalisadores. Eles tiveram atuação sobre compostos alcoólicos, ácidos e aldeídicos, que são detectados como fração oxigenada, sendo os fenóis mais resistentes.

A conversão diminuiu nos experimentos em dois estágios comparativamente com aqueles em estágio simples nas mesmas condições (520°C e 100 atm) devido à temperatura de 400°C utilizada no segundo estágio (catalisador). Esse efeito físico foi comprovado com um teste branco em dois estágios sem catalisador.

O aquecimento lento (5°C.min⁻¹) combinado com o catalisador de FeS beneficiou a conversão, os rendimentos de bio-óleo e a redução de oxigênio. A conversão chegou a 100% para todas as matérias primas. Esse tipo de experimento demandou maiores quantidades de hidrogênio por causa do longo tempo de reação. A otimização da taxa de aquecimento não foi tentado, mas pode ser que essa mesma conversão possa ser atingida em tempo menor, ou seja, taxas mais elevadas.

RMN ¹³C em estado sólido dos carvões residuais indicou forte dependência da aromatização com a temperatura e pouca dependência com a pressão. Esta técnica poderá ser mais explorada para estudar as frações pesadas provenientes da destilação e aumento de peso molecular do bio-óleo, os piches.

A técnica de infra vermelho serviu como ferramenta complementar no estudo e entendimento do bio-óleo e poderá ser utilizada rotineiramente por ser rápida. Com ela foi possível identificar a existência (qualitativa) dos grupos OH em todas amostras. O fracionamento prévio do óleo por polaridade de solventes poderá evidenciar outras informações estruturais por infra vermelho e também com as outras técnicas analíticas empregadas nesses experimentos.

Os poucos, mas ilustrativos, experimentos de pirólise confirmaram os rendimentos médio em torno de 25% de carvão obtidos em escala industrial e os teores de oxigênio nos bio-óleos superiores a 30%. Pode-se concluir que a hidropirólise em larga escala vai gerar os mesmos altos níveis de conversão e rendimentos de bio-óleo apresentados nos melhores resultados obtidos no reator experimental. Apesar de ser esperado o efeito de tamanho de partícula, ele poderá ser minimizado em larga escala com a trituração parcial da lenha, aumento da turbulência no reator, etc.

A existência de razoável quantidade de aromáticas nos bio-óleos e a possibilidade de redução do oxigênio os credenciam como precursores de matérias carbonosas. As frações alifáticas eliminadas por destilação poderão ser aproveitadas como combustíveis líquidos ou fonte de fármacos e insumos químicos, os gases queimados no próprio processo e o carvão residual com elemento ativado, termoreductor, suporte catalítico, energético, etc. Assim, a integralidade do uso dos recursos será garantida.

A hidropirólise catalítica é um processo que pode transformar de forma eficiente a biomassa em materiais ricos em carbono. A aplicação da hidropirólise para produção de bio-óleos com baixo teor de oxigênio mostrou-se uma técnica viável na escala laboratorial. A utilização de catalisadores aumenta o número de possibilidades e indica que o processamento do bio-óleo pode ter refinarias aos moldes da petroquímica e da carboquímica mineral.

A escolha da madeira de eucalipto e do bagaço de cana como matérias primas tem grande significado no cenário brasileiro por serem de grande abundância e estarem bem localizadas em relação aos centros consumidores. Ambos podem ser geradores de bons precursores para as fibras de carbono.

Tendo em vista a potencialidade da agro-indústria de carvão vegetal brasileira, já estabelecida, de produzir bio-óleo com altos teores de oxigênio (~40-50%) a sua utilização deve ser enfatizada. Nesse caso, deve-se fazer a hidrogenação catalítica ou a hidrogenação simples em reatores do tipo leito fluidizado ou auto-claves.

Sugestões para Próximos Trabalhos

Tratou-se principalmente da obtenção de precursores para as fibras de carbono e dos métodos para obtê-los, a sequência natural é produzir as fibras usando tais precursores. Para isto é necessário amostras maiores que poderão ser produzidas em equipamentos com maior capacidade do que aquele utilizado aqui.

Ainda objetivando maior conhecimento estrutural dos componentes do bio-óleo, será necessário o fracionamento por solvente e posterior análise das frações . A sequência de solventes; n-heptano, clorofórmio, tolueno, piridina, tem capacidade para separar com eficiência os constituintes do bio-óleo de acordo com suas funcionalidades químicas.

Catalisadores suportados em carvão, como por exemplo, o de Ni-Mo, deverão ser avaliados e comparados com os convencionais suportes de alumina e sílica levando-se em conta a eficiência, seletividade, envenenamento por formação de coque e estabilidade.

Um avaliação econômica detalhada da produção de bio-óleo será feita para se chegar aos valores dos investimentos necessários para implantação de significativa produção de bio-óleo. Serão avaliadas tanto as tecnologias de recuperação do bio-óleo nos atuais fornos de alvenarias usados industrialmente, quanto as tecnologias de processamento contínuo da biomassa que visa maximizar a produção de líquidos. No primeiro caso a desvantagem é a grande dispersão das baterias de fornos no meio rural e geralmente longe dos centros consumidores e a necessidade de reprocessamento do óleo para reduzir os altos índices de oxigênio do bio-óleo, resultado do lento aquecimento, típico da carbonização para produção de carvão vegetal. No segundo caso, o investimento deverá ser iniciado com a construção de plantas metálicas equipadas com reatores, linhas de gases, trocadores de calor, etc, constituindo se numa refinaria carboquímica vegetal.

Referências Bibliográficas

ABRACAVE, (1995), Anuário Estatístico da Associação Brasileira de Carvão Vegetal, 20p.

ADJAYE, J.D., BAKHSHI, N.N., (1995a), "Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. part I: conversion over various catalysts." *Fuel Processing Technology*, v.45, p.161-183.

ADJAYE, J.D., BAKHSHI, N.N., (1995b), "Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: comparative catalyst performance and reaction pathways." *Fuel Processing Technology*, v.45, p.185-202.

AEDENAT (ed.), (1993), "Energía para el mañana. In: Conferencia sobre Energía y Equidad en un Mundo sostenible." Madrid, 239p.

ANTAL, M. J., Jr., (1983) "Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 1- Carbohydrate Pyrolysis." In K.W. Böer & J.A. Duffie (eds.) *ADVANCES IN SOLAR ENERGY*, American Solar Energy Society, Inc., vol.1, p.61-111.

ANTAL, M. J., Jr., (1985) "Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 2- Lignocellulose Pyrolysis" in K.W. Böer & J.A. Duffie (eds.) *Advances in Solar Energy*, American Solar Energy Society, Inc., vol.2, p.175-255.

ANTAL, M. J., Jr, VARHEGYI, G., (1995) "Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge." *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.34, p.703-717.

BAKER, E.G., ELLIOT, D.C., (1988) "Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Oils" in A.V.Bridgwater & J.L.Kuester (eds.), *Proceedings of Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier, p.883-895.

BALDAUF, W., BALFANZ, U., RUPP, M., (1994) "Upgrading of flash pyrolysis oil and utilization in refineries." *Biomass and Bioenergy*, v.7, n.1-6, p.237-244.

BARTLE, K.D., COLLIN, G., STADELHOFFER, J., ZANDER, M., (1979) "Recent avances in the analysis of coal-derived products." *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, v.29, p.531-551.

BEN 1996, Balanço Energético Nacional (1996), Ministério de Minas e Energia, Brasil, (ano base 1995), 150p.

BENNETT, S.C., JOHNSON, D.J., (1979) "Eletron-microscope studies of structural heterogeneity in pan-based carbon fibres." *Carbon*, v.17, p.25-39.

BOYLES, D. (1984) "Bio-energy, technology, thermodynamics and costs." Ellis Harwood Ed., Cap. 3: "Technology of biofuel process." p.46-65.

BRIDGWATER, A.V., BRIDGE, S.A. (1991) "A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies." In: A.V.Bridgwater e G.Grassi (ed.), Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, p.11-92.

BRITISH COAL, (1987) "Direct Conversion of Coal to Chemical Feedstocks". Relatório Técnico Coal Research Establishment, 15p.

BROOKS, J.D., TAYLOR, G.H. (1965) "The formation of graphitizing carbons from the liquid phase." *Carbon*, v.3, p.185-193.

CEMIG, Companhia Energética de Minas Gerais (1988) "Uso de Energia na Indústria de Ferro-Gusa Não-Integrada em Minas Gerais." Belo Horizonte, MG, 270p.

CENTENO, A., DAVID, O., VANBELLINGHEN, C.H., MAGGI, R., DELMON, B., (1997) "Behaviour of catalysts supported on carbon in hydrodeoxygenation reactions." In: A.V.Bridgwater e D.G.B.Boocock (eds.) *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. v.1, p.589-601

CENTENO, A., LAURENT, E., DELMON, B., (1995) "Influence of the support of CoMo sulfide catalyst and of the addition of potassium and platinum on the catalytic performances for the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxyl and guaiacol-type molecules." *Journal of Catalysis*, v.154, p.288-298.

CENCIG, M.O., (1989) "Hidropirólise rápida (HPR) de carvão mineral de Candiota." Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 167 p. Tese de Doutorado.

CHAWLA, K.K. (1987) "Composite Materials." Cap. 2- "Fibers". Nova York: Springer-Verlag, p.6-57.

CHEN, C.L., ROBERT, D., (1988) "Characterization of lignin by ^1H and ^{13}C nmr spectroscopy." In: W.A. Wood, S.T.Kellogg (eds.) *Methods in enzymology -Biomass. Part B Lignin, Pectin and Chitin*. Academic Press, Inc., p.137-174.

CHUM, H.L., JOHNSON, D.K., BLACK, S., RATCLIFF, M., GOHEEN, D.W., (1983) "Lignin hydrotreatment to low-molecular-weight compounds." In K.W. Böer & J.A. Duffie (eds.) *Advances in Solar Energy*, American Solar Energy Society, Inc., vol.4, p.91-200.

CHURIN, E., MAGGI, R., GRANGE, P., DELMON, B., (1988) "Characterization and upgrading of a bio-oil produced by pyrolysis of biomass." In A.V.Bridgwater & J.L.Kuester (eds.), *Proceedings of Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier, p.896-909.

CONTI, L., SCANO, G., BOUFALA, J., MACIA, S., (1997) "Bio-crude oil hydrotreating in a continuous bench-scale plant." In: A.V.Bridgewater e D.G.B.Boocock (eds.) *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. v.1, p.622-632.

COUTINHO, A.R., ROCHA, J.D., LUENGO, C.A., (1989) "Obtenção e caracterização de piches de biomassa." In: *Anais do II Encontro de Carboquímica*, ABM, Salvador, BA, p.89-96.

COUTINHO, A.R., ROCHA, J.D., LUENGO, C.A., (1992a) "Síntese e caracterização de eletrodos grafíticos a partir da pirólise de *Eucalyptus saligna*." In: *Anais do V Encontro de Carboquímica*, ABM, Belo Horizonte, MG, 1992, 17 p.(separata).

COUTINHO, A.R., ROCHA, J.D., LUENGO, C.A. (1992b) "Desenvolvimento de eletrodos grafíticos a partir de biomassa florestal." In: *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Águas de Lindóia, SP, p.376-379.

DEGLISE, X., MAGNE, P., (1987). "Pyrolysis and Industrial Charcoal." In: D.O.Hall and R.P.Overend (eds.) *Biomass*, John wiley & Sons Ltd., p.221-235.

DI BLASI, C., (1994) "Numerical simulation of cellulose pyrolysis." *Biomass and Bioenergy*, v.7, Nos.1-6, p.87-98.

DICKAKIAN, G. (1983) "Carbon artifact grade pitch and manufacture thereof." Patente Européia No. 86608, 26p.

EDWARDS, I.A.S.,(1989) "Structure in carbons and carbon forms." In: H. Marsh (ed.), *Introduction to Carbon Science*, 1ª ed., Butterworths, Cap. 1, p.1-31.

ELLIOTT, D.C., MAGGI, R.R., (1997) "Workshop report: catalytic processes." In: A.V.Bridgewater e D.G.B.Boocock (eds.) *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. v.2, p1626-1630.

ELLIOTT, D.C., SCHIEFELBEIN, G.F., (1989) "Liquid hydrocarbon fuels from biomass." *ACS Div. Fuel Chem.*, v.34, No.4, p.1160-1166.

ESKAMANI, A. "Thermochemical conversion of milkweed-a catalyst study." In A.V.Bridgewater & J.L.Kuester (eds.), *Proceedings of Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier, p.854-866.

FITZER, E., (1989) Pan-based carbon fibers-present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by process parameters. *Carbon*, v.27, n.5, p.621-645.

GERÇEL, H.F., CITIROĞLU, M., SNAPE, C.E., PÜTÜN, E., EKINCI, E., (1993), "Beneficial effects of hydrogen pressure in the pyrolysis of biomass: a study of *Euphorbia rigida*." *Fuel Processing Technology*, 36, p.299-305.

GOLDEMBERG, J., JOHANSSON, T.B., REDDY, K.N.A., WILLIAMS, R.H., (1988) "Energy for a Sustainable World." Nova Deli: Wiley Eastern Ltd., 250p.

GORING, D.A.I. (1989) "The lignin paradigm" in Glasser, G.W. & Sarkanen, S. (eds.), ACS Symposium Series 397, cap.1, p.2-10.

GRANDA, M., BERMEJO, G., MOINELO, S.R., MENENDEZ, R., (1990) "Application of extrography for characterization of coal tar and petroleum pitches." *Fuel*, v.69, p.702-705.

HAYGLER, C.H., (1985) "The functions and biogenesis of native cellulose." In: T.P.Nevell & S.H.Zeronian (eds.) Cellulose Chemistry and its Applications. Ellis Horwood Series, cap. 2, p.30-83.

HAYS, D., PATRICK, J.W., WALKER, A., (1983) "SEM characterization of cokes and carbons." *Fuel*, v.62, p.1079-1083.

HAWLEY, L.F., (1923) "Wood Distillation." American Chemical Society, Nova York 139p.

HORNE, P.A., NUGRANAD, N., WILLIAMS, P.T., (1997) "The influence of steam on the zeolite catalytic upgrading of biomass pyrolysis oils." In: A.V.Bridgewater e D.G.B.Boocock (eds.) Developments in Thermochemical Biomass Conversion. v.1, p.648-656.

ICCTC, (1985) International Committee for Characterization and Terminology of Carbon, *Carbon*, v.23, p.601.

ICCTC, (1987) International Committee for Characterization and Terminology of Carbon, *Carbon*, v.25, p.317.

JOHNSON, D.J., (1989) "Carbon fibres: manufacture, properties, structure and applications." In: H. Marsh (ed.), Introduction to Carbon Science, 1^a ed., Butterworths, Cap. 6, p.197-228.

JONES, J.M., KYDD, R.A., BOORMAN, P.M., VAN RHYN, P.H., (1995) "Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst promoted with phosphorus and fluoride." *Fuel*, v.74, n.12, p.1875-1880.

JULIÃO, J.T. (1997) "Potencial para aproveitamento alternativo de frações pesadas de petróleo." Campinas: Universidade Estadual de Campinas. 85 p., Tese de Mestrado.

KATIKANENI, S.P.R., ADJAYE, J.D., BAKHSHI, N.N., (1995) "Performance of aluminophosphate molecular sieve catalysts for the production of hydrocarbons from wood-derived and vegetable oils." *Energy & Fuels*, v.9, p.1065-1078.

- KLOPRIES, B., HODEK, W., BANDERMANN, F. (1990) "Catalytic hydroliquefaction of biomass with red mud and CoO-MoO₃ catalysts." *Fuel*, v.69, No.4, p.448455.
- LIN, C.H., (1990) "Taiwan's carbon fiber industry today and prospects." In: International Symposium on Carbon, Tsucuba. vol.II, p.666-673.
- LINDBERG, J.J., KUUSELA, T.A., LEVON, K. (1989) "Specialty polymers from lignin" in Glasser, G.W. & Sarkanen, S. (eds.), ACS Symposium Series 397, cap.14, p.190-204.
- LUENGO, C.A., CENCIG, M.O. (1991) "Biomass pyrolysis in Brazil: status report." In: A.V.Bridgwater e G.Grassi (ed.), Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, p.299-310.
- LUENGO, C.A., COUTINHO, A.R., ROCHA, J.D., SNAPE, C.E., MARTIN, Y., MOINELO, S.R., GARCÍA, R., (1994) "Study of the nature of some wood oil pitches." In Proceedings of Carbon'94, Espanha, p.72-73.
- LUENGO, C.A., ROCHA, J.D.,JULIÃO, J.T., MARTIN, Y., GARCÍA, R., MOINELO, S.R., (1995) "Electrode grade carbons prepared with different pitch binders" in J.A.Pajares & J.M.D.Tascón (eds.), Proceedings of 8th International Conference of Coal Science, p.1173-1176.
- MAGGI, R.E., ELLIOTT, D.C., (1997) "Upgrading overview." In: A.V.Bridgwater e D.G.B.Boocock (eds.) Developments in Thermochemical Biomass Conversion. v.1, p.575-588.
- MATTUCCI, E., GRASSI, G., PALZ, W., (Eds.), (1987) " Pyrolysis as a basic technology for large agro-energy projects." Comissão das Comunidades Européias, Bruxelas, 221p.
- MANTOUX, P., (1985) "O ferro e a hulha." In: A Revolução Industrial no século XVIII. Hucitec-Unesp Editores, cap.III, p.267-310.
- MAROTO-VALER, M.M, ANDRÉSEN, J.M., ROCHA, J.D., SNAPE, C.E., (1996) "Quantitative solid-state ¹³C n.m.r. measurements on cokes, chars and coal tar pitch fractions." *Fuel*, v.75, No.15, p.1721-1726.
- MARTIN-MARTINEZ, J.M., VANNICE, M.A., (1989) "Influence of porosity of carbon in Fe/carbon catalysts." In Ferrero, G.L., Maniatis, K., Buckens, A., Bridgwater, A.V. (eds.) Pyrolysis and Gasification, Elsevier, p.457-461
- MASTRAL, A.M., MAYORAL, M.C., IZQUIERDO, M.T., RUBIO, B., (1995), "Role of iron in dry coal hydroconversion." *Energy & Fuels*, v.9, p.953-959.

MCKINLEY, J. W., BARRASS, G., CHUM, H.L., (1988) "The application of Nuclear Magnetic Resonance to the Characterization of Biomass Liquefaction Products". In A.V.Bridgwater & J.L.Kuester (eds.), *Proceedings of Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier, p.236-250.

MEIER, D., FAIX, O., (1988) "Production and analysis of oils obtained by catalytic hydroliquefaction of wood." In A.V.Bridgwater & J.L.Kuester (eds.), *Proceedings of Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier, p.804-815.

MILOSAVLJEVIC, I., SUUBERG, E.M., (1995) "Cellulose thermal decomposition kinetics: global mass loss kinetics." *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.34, p.1081-1091.

MOCHIDA, I., YOON, S.H., KORAI, Y., KANNO, K., SAKAI, Y., KOMATSU, M., (1995) "Carbon fibers from aromatic hydrocarbons." *CHEMTECH*, v.25, No.2, p.29-37.

MOONEY, J.R., (1989) "Quantitative applications of ^{13}C nmr." in L.D.Field & S.Sternhell (eds.), *Analytical NMR*, John Wiley & Sons, Cap.3, p.38-65

MORYIA, K., TATE, K., MUROGA, G., YANAGIDA, K., (1984) "Process for producing pitch for using as raw material for carbon fibers." Patente EUA No.4.460.455, 5p.

NAIR, C.S.B., (1978) "Analytical Methods for Coal and Coal Products." v.II. Cap.33: Analysis of Coal Tar Pitches, Academic Press, p.495-533.

NEWMAN, J.W., (1975) "What is petroleum pitch?" In: Petroleum Derived Carbons, ACS symposium Series, n.11, p.52-61.

OTANI, C., PASA, V.M.D., CARAZZA, F., (1990) "The structure and chemical characteristics variation of wood tar pitch during its carbonization." In: The International Symposium on Carbon.Tsucuba, v.1, p.546-549.

OTANI, C., POLIDORO, H.H., RESENDE, L.C., GIANA, H.E., PASA, V.M.D., (1993) "Obtenção de fibras curtas de carbono ativadas a partir do piche vegetal." Anais do VI Encontro de Carboquímica, ABM, Campinas, SP, p.323-333.

OTANI, S. (1981) "Carbonaceous mesophase and carbon fibers." *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v.63, p.249-264.

PASA, V.M.D., (1994) "Piche de alcatrão de *Eucalyptus*: obtenção , caracterização e desenvolvimento de aplicações." Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 227p. Tese de Doutorado.

PASA, V.M.D., CARAZZA, F., OTANI, C., (1997) "Wood tar pitch: analysis and conceptual model of its structure." In: A.V.Bridgwater e D.G.B.Boocock (eds.) *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. v.1, p.448-461.

PÜTÜN, E.A., KOÇKAR, Ö.M., YORGUN, S., GERGEL, F., ANDERSEN, J., SNAPE, C.E., PÜTÜN, E.(1996), "Fixed-bed pyrolysis and hydropyrolysis of sunflower bagasse: product yields and compositions." *Fuel Processing Technology*, 46, p.49-62.

RAND, B., HOSTY, A.J., WEST, S., (1989) "Physical properties of pitch relevant to the fabrication of carbon materials." In: H. Marsh (ed.), *Introduction to Carbon Science*, 1^a ed., Butterworths, Cap. 3, p.75-106.

RATCLIFF, M., POSEY, F., CHUM, H.L., (1987) "Catalytic hydrodeoxygenation and dealkylation of a lignin model compound" in *ACS-Div. Fuel Chemistry*, vol.32, No.2, p.249-256.

RAVEENDRAN, K., GANESH, A., KHILAR, K.C., (1995) "Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components." *Fuel*, v.75, n.8, p.987-998.

RAVEENDRAN, K., GANESH, A., KHILAR, K.C., (1996) "Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics." *Fuel*, v.74, n.12, p.1812-1822

ROCHA, J.D, COUTINHO, A.R., LUENGO, C.A., (1988) "Estudo comparativo entre piches de origem vegetal e mineral." In: *Anais do I Encontro de Carboquímica*, ABM, Vitória, ES, p.117-126.

ROCHA, J.D., (1993) "Potencial dos Sub-Produtos da Obtenção Pirolítica de Coques para Siderurgia" Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, Brasil, 68p.

ROCHA, J.D., LUENGO, C.A., SNAPE, C.E., (1996) "Hydrodeoxygenation of oils from cellulose in single and two-stage hydropyrolysis" in *Proceedings of the World Renewable Energy Congress IV*, Denver, p.950-953.

ROSILLO-CALLE, F., RESENDE, M.E.A., FURTADO, P., HALL, D.O., (1996) "The charcoal dilemma. Finding sustainable solutions for Brazilian industry." Londres: Intermediate Technology Publications, 79p.

SAMOLADA, M.C., VASSALOS, I.A., (1997) "Catalytic cracking of biomass flash pyrolysis liquids." In: A.V.Bridgewater e D.G.B.Boocock (eds.) *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. v.1, p.657-671.

SCHAEFER, J. STEJSKAL, E.O., (1976) "Carbon-13 nuclear magnetic resonance of polymers spinning at the magic angle." *Journal of the American Chemical Society*, v.98, p.1031-1032.

SCHUBERT, W.J., (1965) "Lignin biochemistry." Academic Press, Cap.I, p.2-37.

SINGER, L.S., (1981) "Carbon fibres from mesophase pitch." *Fuel*, v.60, p.839-847.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C. (1979) "Identificação espectrométrica de compostos orgânicos." Cap.3 e 4, 3ª edição, Guanabara Dois S.A., p.65-202.

SNAPE, C.E., (1989) "Analysis of Fossil Fuels" in L.D.Field & S.Sternhell (eds.), *Analytical NMR*, John Wiley & Sons, Cap.4, p.66-109.

SNAPE, C.E., LAFFERTY, C.J., EGLINTON, G., ROBINSON, N., COLLIER, R. (1994) "The potential of hydropyrolysis as a route for coal liquefaction." *International Journal of Energy Research*, vol.18, p.233-242.

SOYER, N., HYVRARD, F., BRUNEAU, C., BRAULT, A., (1988) "Chemical Influence of the Oils Obtained by Hydropyrolysis of wood." In E.J.Soltes & T.A.Milne (eds.) *Pyrolysis Oils from Biomass*, ACS Symposium Series 376, cap.20, p.220-240.

SOLTES, E.J., LIN, S.C.K., SHEU, Y.H.E., (1987) "Catalytic specificities in high pressure hydroprocessing of pyrolysis and gasification tars." in ACS-Div. Fuel Chemistry, vol.32, No.2, p.229-239.

SOLTES, E.J., (1986) "Thermochemical processes for bioenergy production." In: W.H.Smith (ed.) *Biomass Energy Development*, p.321-331.

STADELHOFFER, J.W., MARRETT, R., GEMMEKE, W., (1981) "The manufacture of high-value carbon from coal-tar pitch." *Fuel*, v.60, n.9, p.877-882

STEVENS, J.J. (1994) "Review and Analysis of the 1980-1989 Biomass Thermochemical Conversion Program", NREL, EUA, 250p.

WATT, W. (Ed.) (1985) "Strong Fibres." Part 2: Carbon Fibres, Amsterdã: Elsevier, p.241-605.

WILLIAMS, P.T., HORNE, P.A., (1995) "The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite-upgraded biomass pyrolysis oils.", *Fuel*, v.74, No.12, p.1839-1851.

YANG, K.S., AN, K.H., YANG, K.W., LEE, H.B., SON, T.W., LEE, W.E., KOOK, Y.H., (1992) "Formation of mesophase pitches from polycyclic aromatic hydrocarbons: naphthalene and anthracene." *Tanso*, n.155, p.368-392.

YOKOYAMA, A., NAKAJIMA, N., ICHIKAWA, H., (1990) "Carbon fiber from lignin of exploded wood." In: *International Symposium on Carbon (Tsucuba)*, p328-331.

ZANDER, M., (1987) "Recent advances in pitch characterization." *Fuel*, v.66, p.1459-1466.

Apêndice

Cálculo da Velocidade do Gás Hidrogênio no Interior do Reator

Para uma dada razão constante (k) entre a pressão de hidrogênio (P) e sua vazão volumétrica (ϕ),

$$\frac{P}{\phi} = k \quad \text{Eq.1}$$

Da equação de gás ideal aplicada para o volume molar de H_2 $V = 22.400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, na CNTP (273,15 K e 1 atm), tem-se:

$$P22.400 = RT \quad \text{Eq.2}$$

Onde: $R = 82 \text{ cm}^3 \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (constante dos gases ideais) e T , temperatura absoluta.

Sendo:

$$\phi = A(L \cdot t^{-1}) \quad \text{Eq.3}$$

com, $A = \frac{\pi D^2}{4}$, a área da secção transversal do reator e D o diâmetro do reator, L o comprimento do reator e t o tempo. O termo entre parênteses é a velocidade (v) do gás, procurada.

Substituindo as Eq. 2 e 3 na Eq.1 e reagrupando, tem-se:

$$v = \frac{RT}{22.400A} \cdot \frac{1}{k} \quad \text{Eq.4}$$

Considerando $T = 793 \text{ K}$ (520°C), que foi a temperatura máxima para todos experimentos das séries de pressões. Para o diâmetro do reator de 0,8 cm a área é $0,5026 \text{ cm}^2$, a Eq.4 fica em função de k :

$$v = 5,77 \cdot k^{-1}$$

1. Na série de 25, 50, 75, 100 atm com 2, 4, 6, $8 \cdot 10^3 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ respectivamente, $k = 12,5 \cdot 10^{-3}$ unidades, resultando em:

$$v = 460 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1} \text{ ou } 27.700 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}, \text{ baixa velocidade}$$

2. Na série de 5, 25, 50, 100 atm com 2, 10, 20, $40 \cdot 10^3 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ respectivamente, $k = 2,5 \cdot 10^{-3}$ unidades, resultando em:

$$v = 2.300 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1} \text{ ou } 138.500 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}, \text{ alta velocidade.}$$

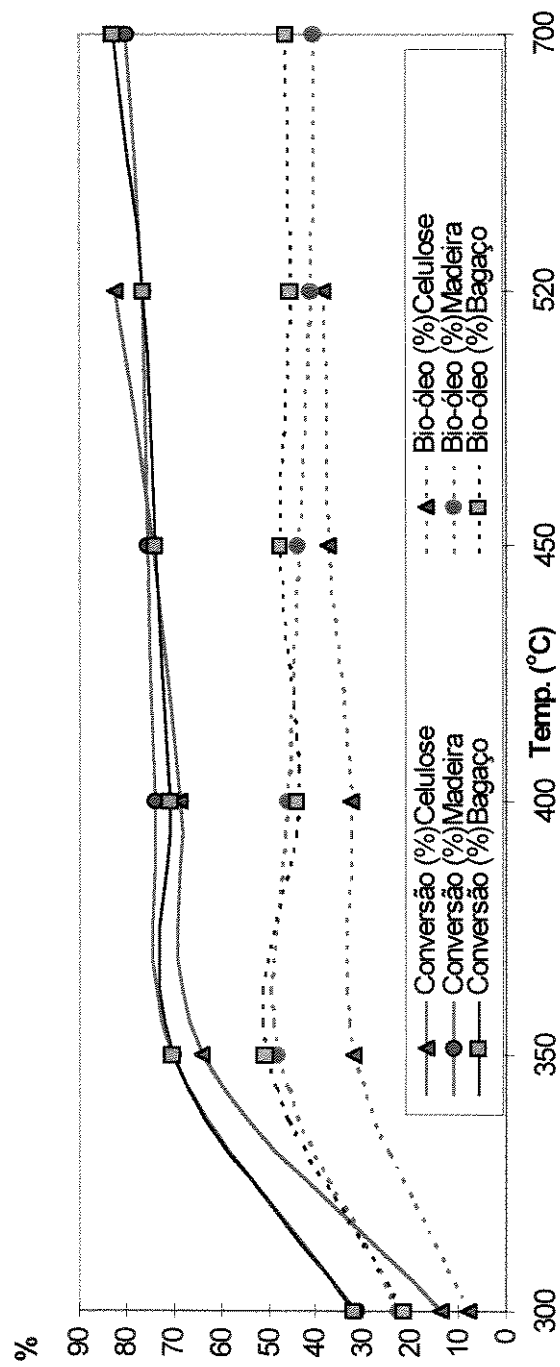


Figura A.1 - Conversão total de reação e rendimento de bio-óleo para as séries temperatura. Taxa de aquecimento 300°C.min⁻¹. Pressão de hidrogênio 5 atm

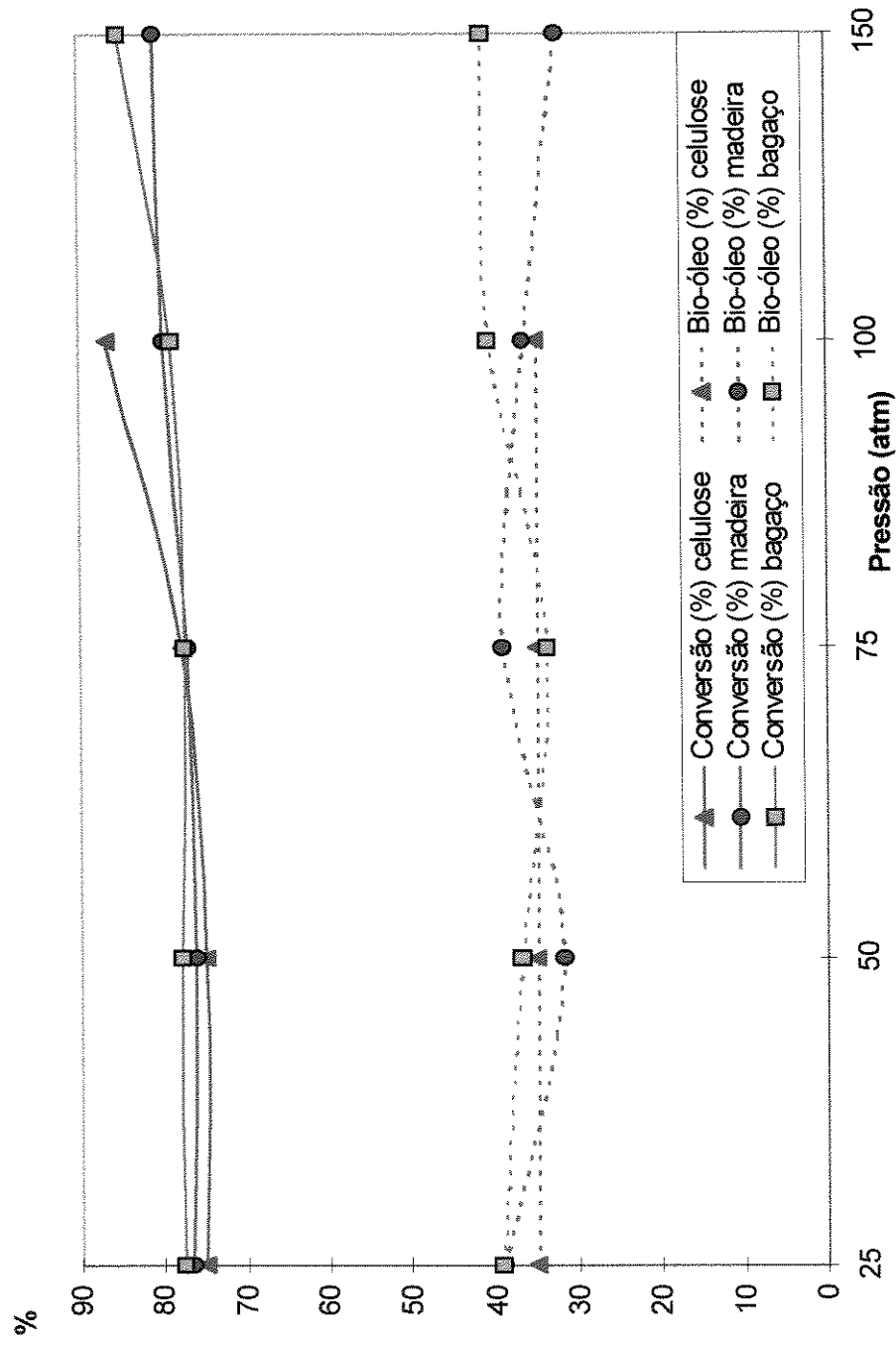


Figura A.2 - Conversão total de reação e rendimento de bio-óleo para as séries pressão. Taxa de aquecimento 300°C.min⁻¹. Temperatura final 520°C.

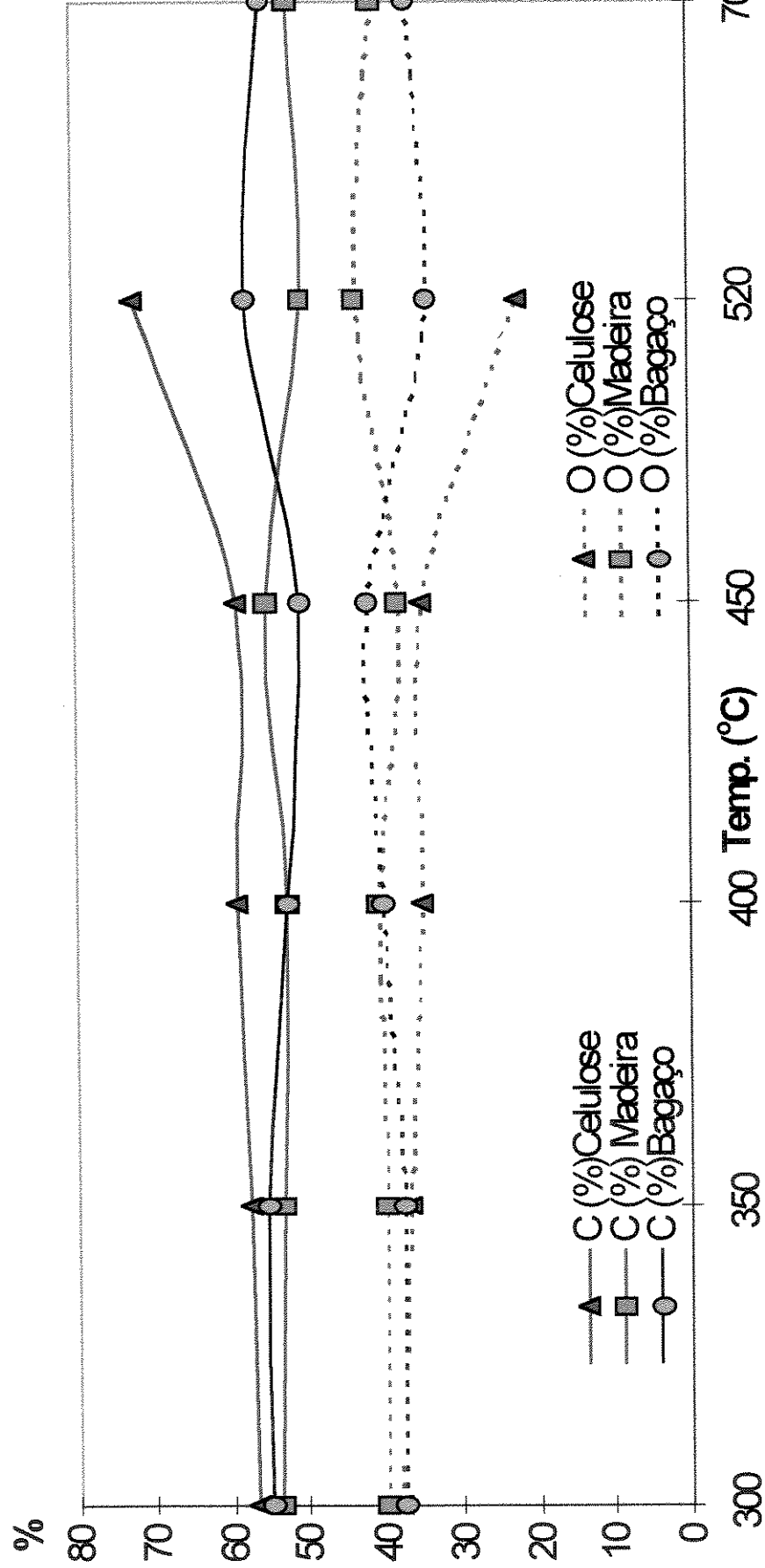


Figura A.3 - Conteúdo de Carbono e Oxigênio em bio-óleos para a série temperatura. Taxa de Aquecimento de $300^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Pressão de hidrogênio de 5 atm.

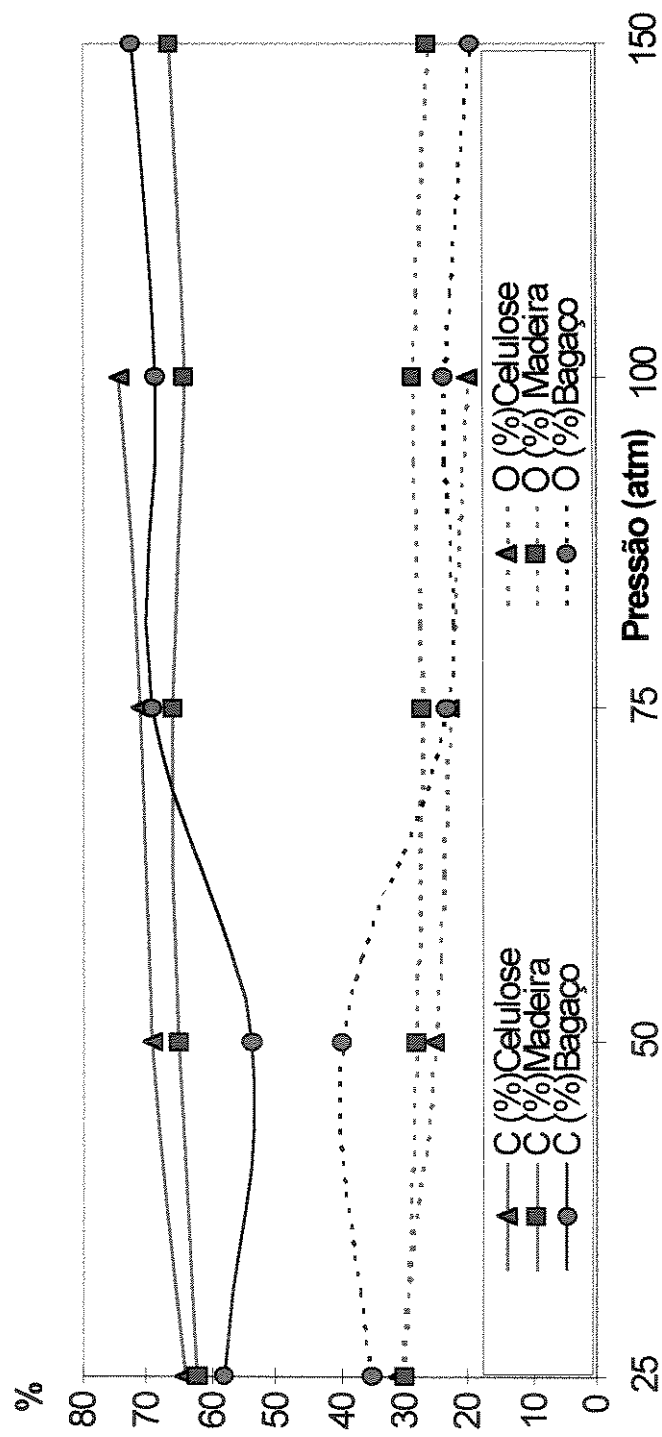


Figura A.4 - Conteúdo de Carbono e Oxigênio em bio-óleos para a série pressão. Taxa de Aquecimento de $300^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Temperatura final de 520°C .

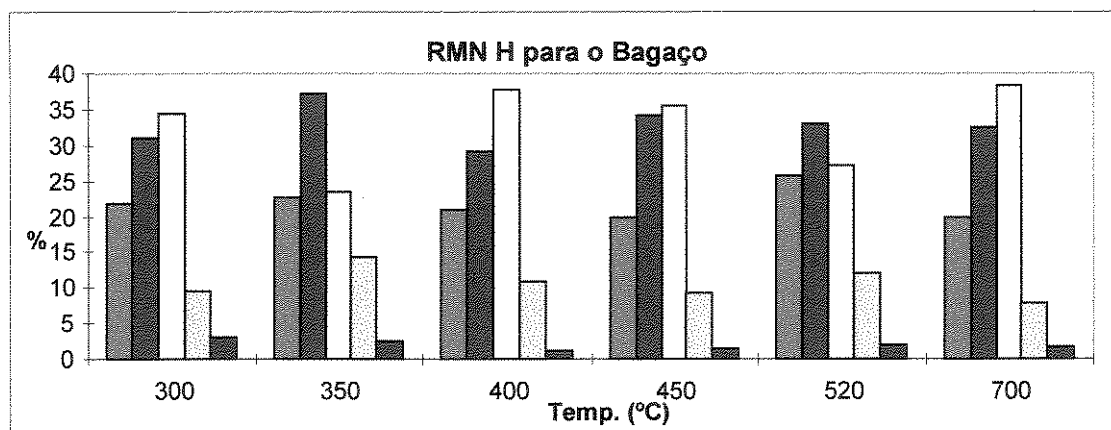
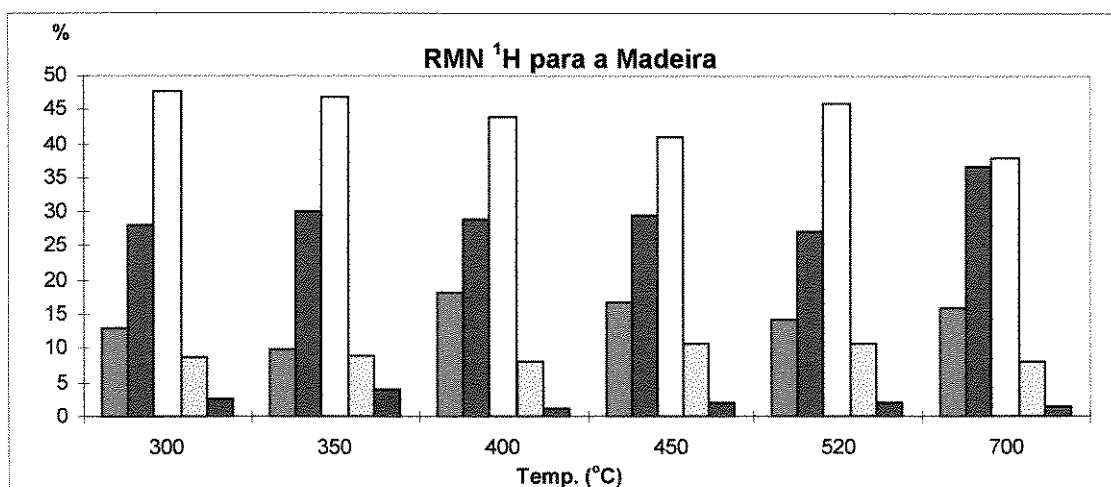
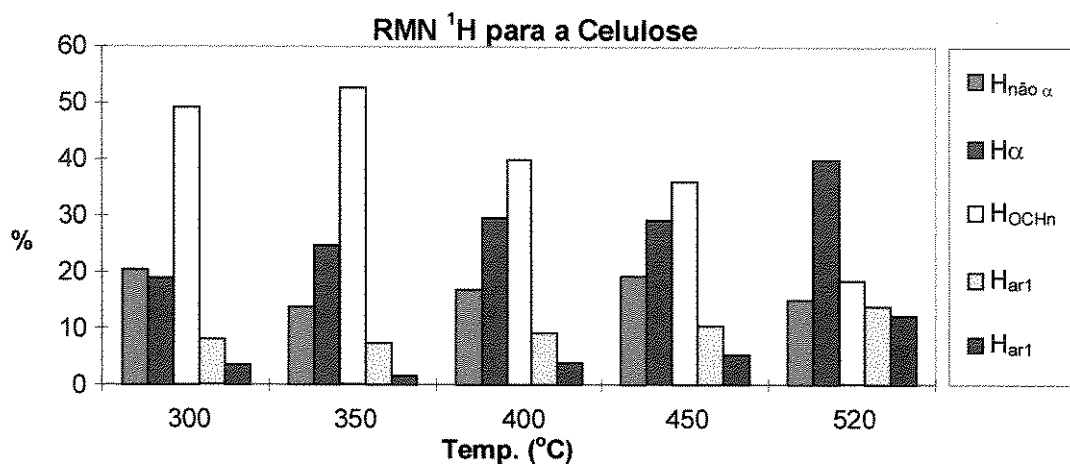


Figura A.5 - Dados de $\text{rmn } ^1\text{H}$ para os bio-óleos da série temperatura.

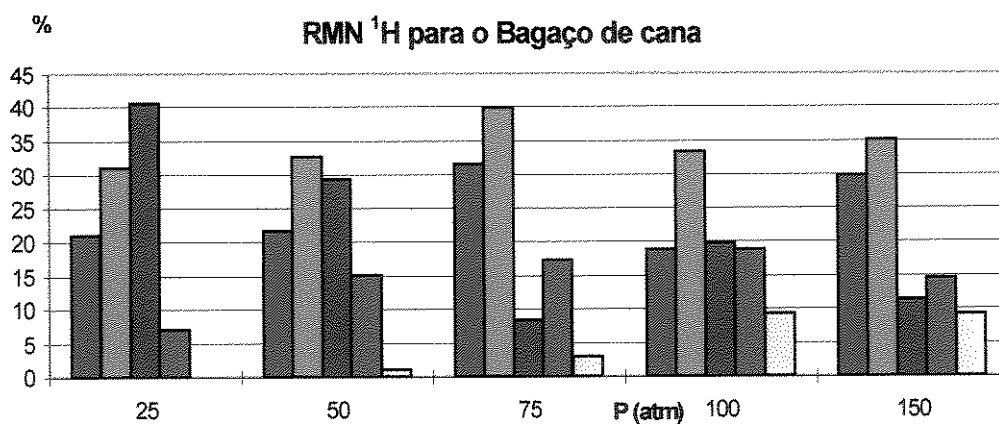
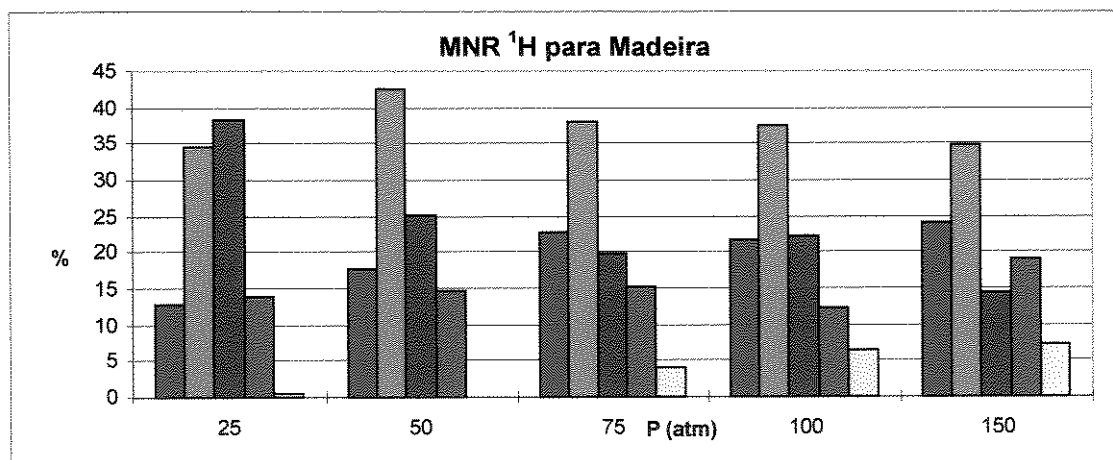
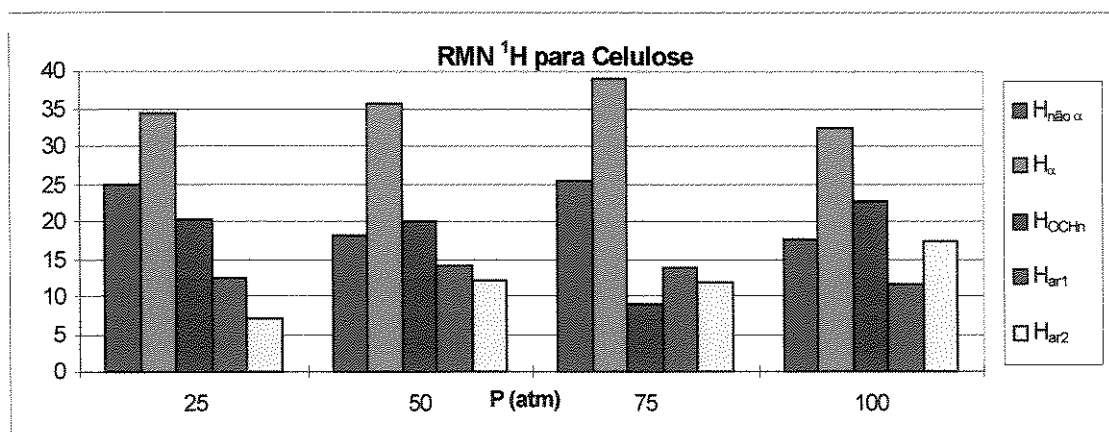


Figura A.6 - Dados de $\text{rmn } ^1\text{H}$ para os bio-óleos da série pressão.

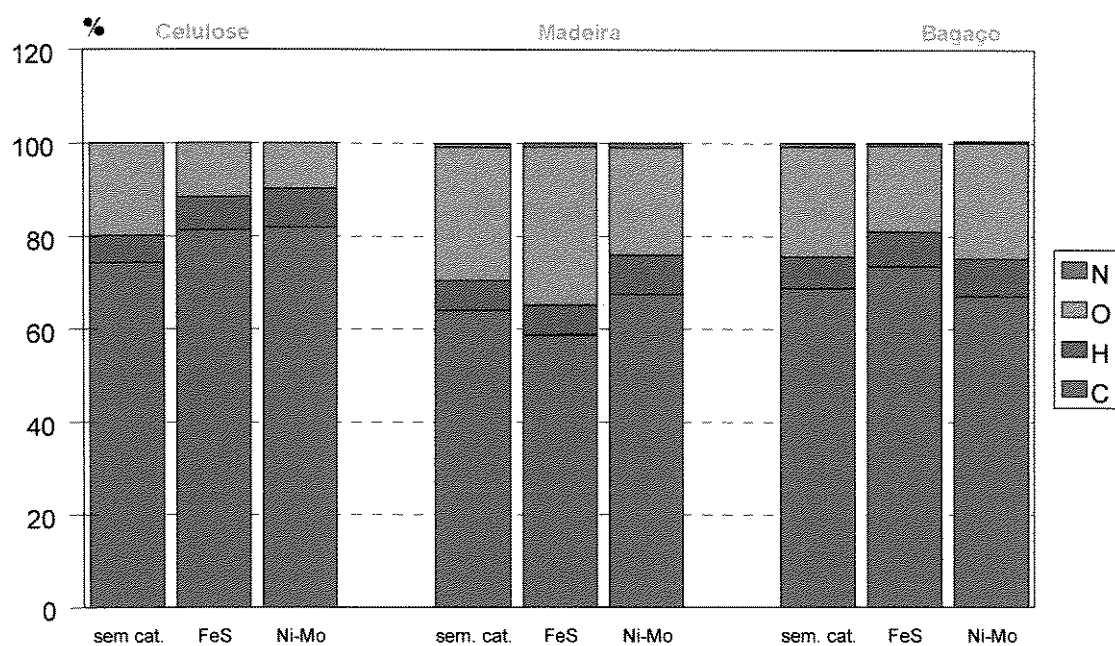


Figura A.7 - Análise elementar dos bio-óleos obtidos com catalisadores à 100 atm e 520°C.

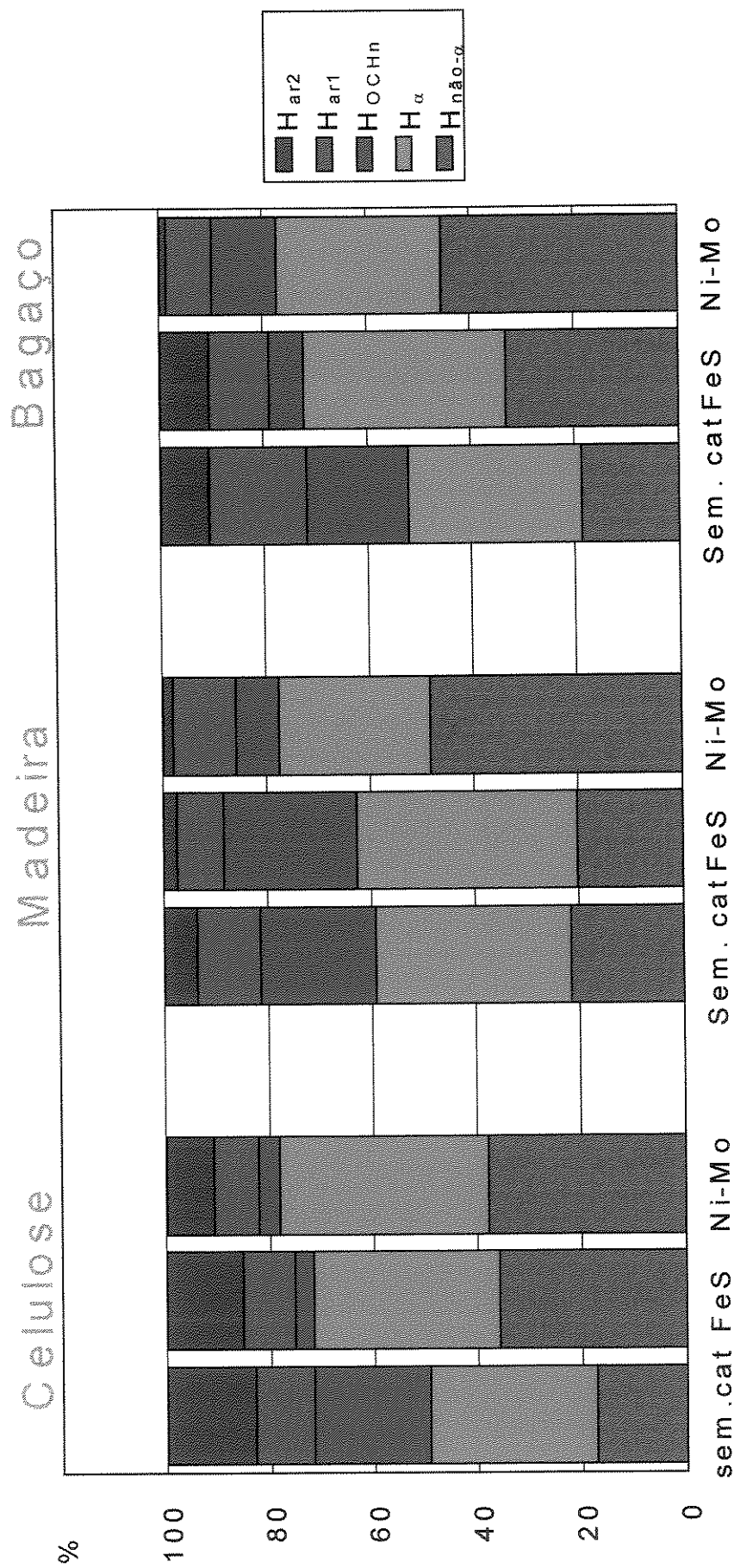


Figura A.8 - Dados de $\text{rmn } ^1\text{H}$ para as três matérias primas com catalisadores. Taxa de aquecimento $300^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ e temperatura final de 520°C .

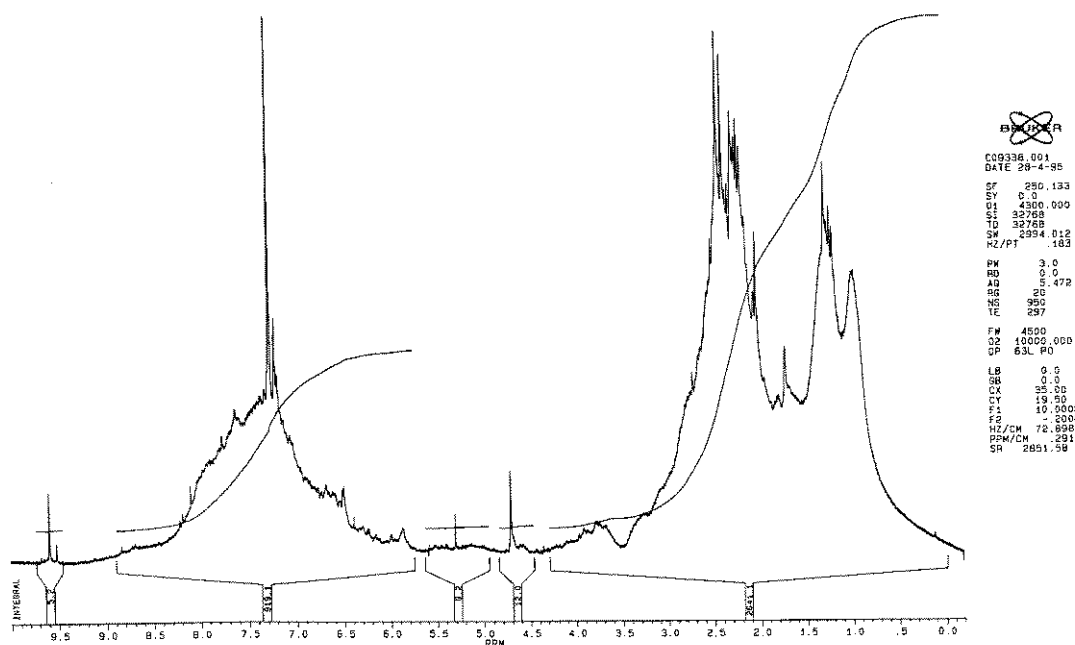


Figura A.9 - Espectro de $\text{rmn } ^1\text{H}$ do bio-óleo da hidropirólise da celulose obtido a 520°C e 100 atm com catalisador de FeS .

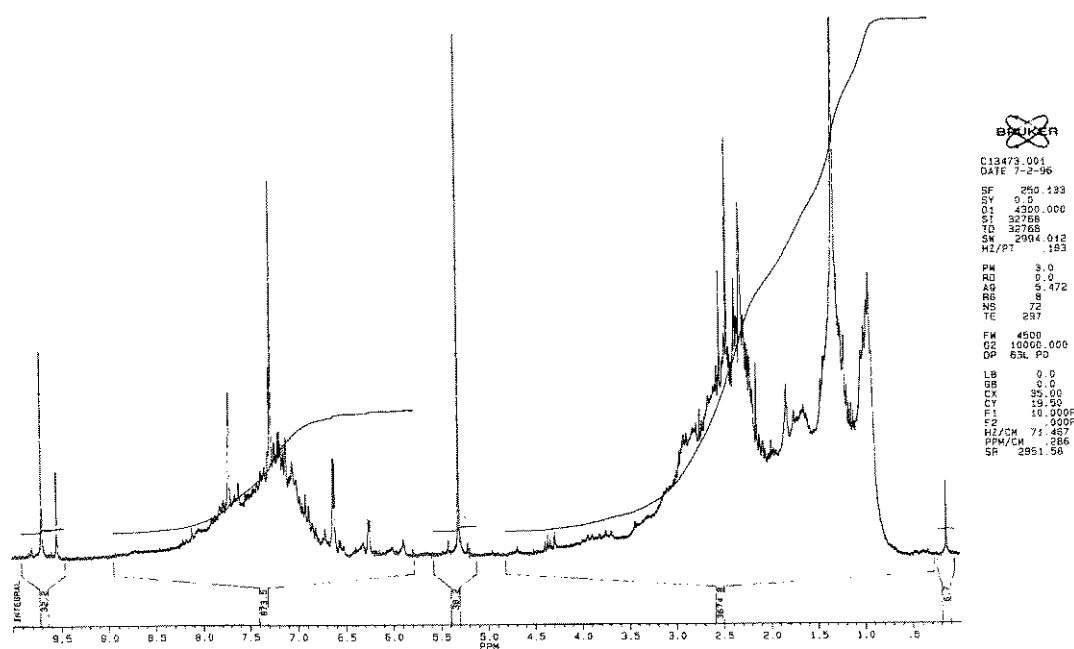


Figura A.10 - Espectro de $\text{rmn } ^1\text{H}$ do bio-óleo da hidropirólise da celulose obtido a 520°C e 100 atm em dois estágios com catalisador de $\text{Ni-Mo/P: } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

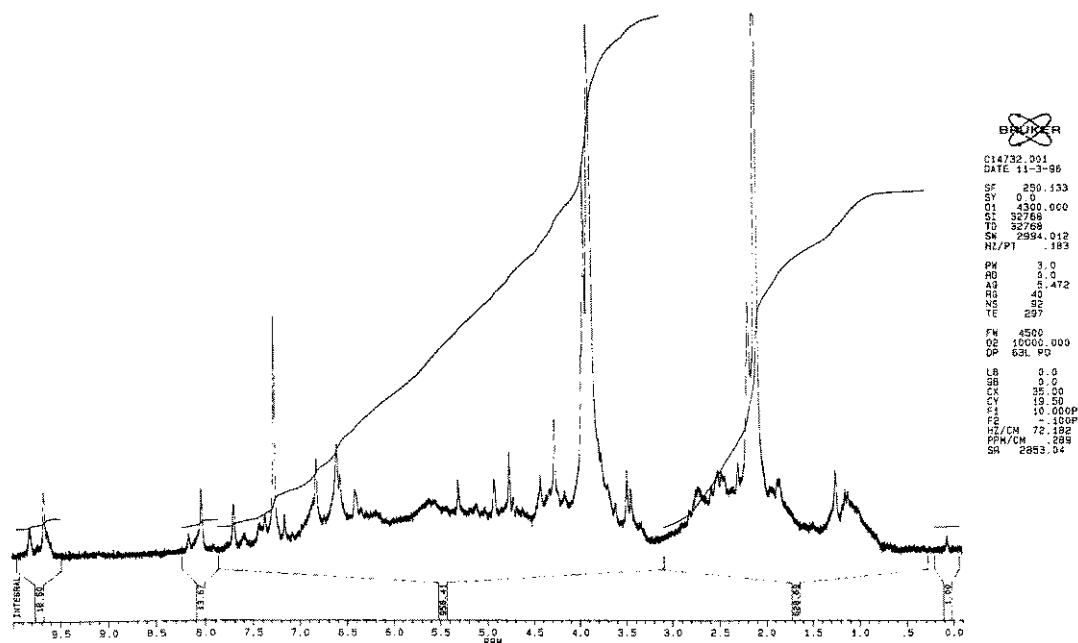


Figura A.11 - Espectro de ${}^1\text{H}$ do bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto obtido a 300°C e 5 atm.

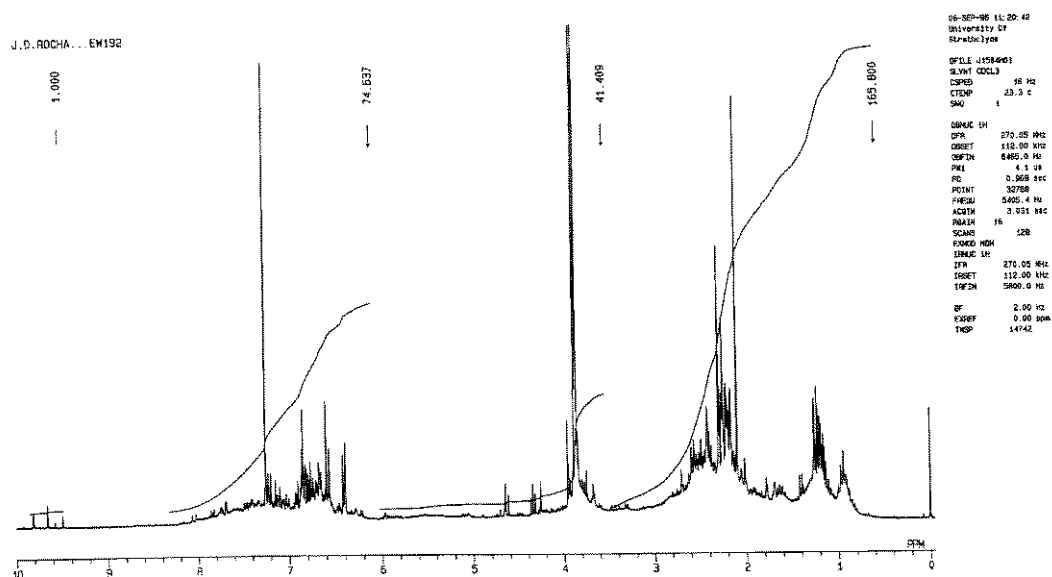


Figura A.12 - Espectro de ${}^1\text{H}$ do bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto obtido a 520°C e 150 atm.

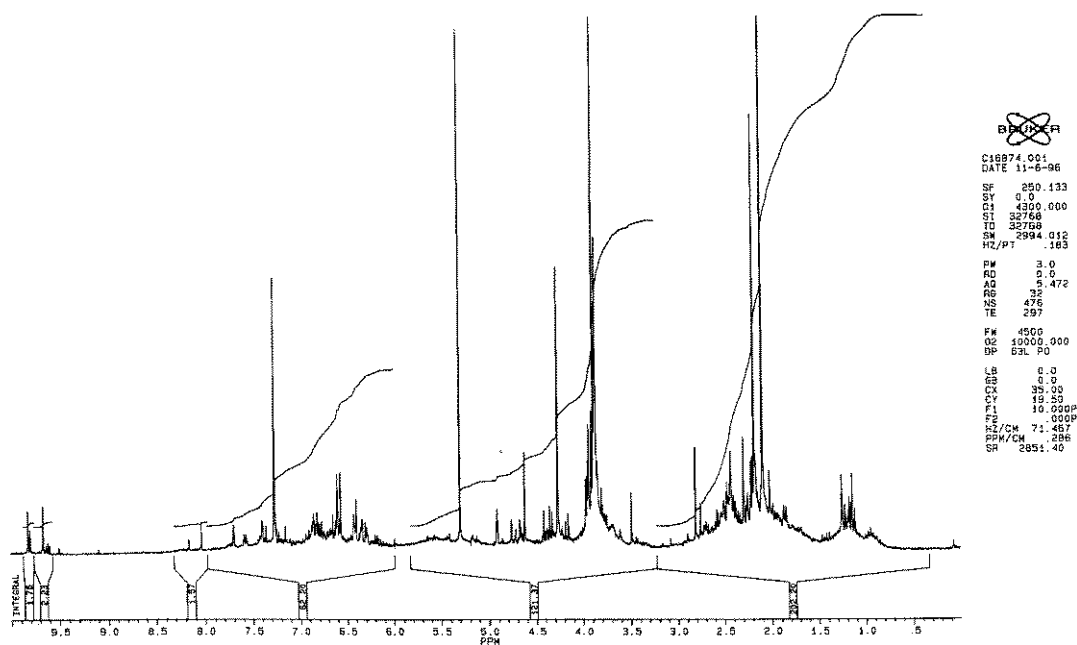


Figura A.13 - Espectro de ${}^1\text{H}$ do bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto obtido a 520°C e 100 atm com taxa de aquecimento lenta de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

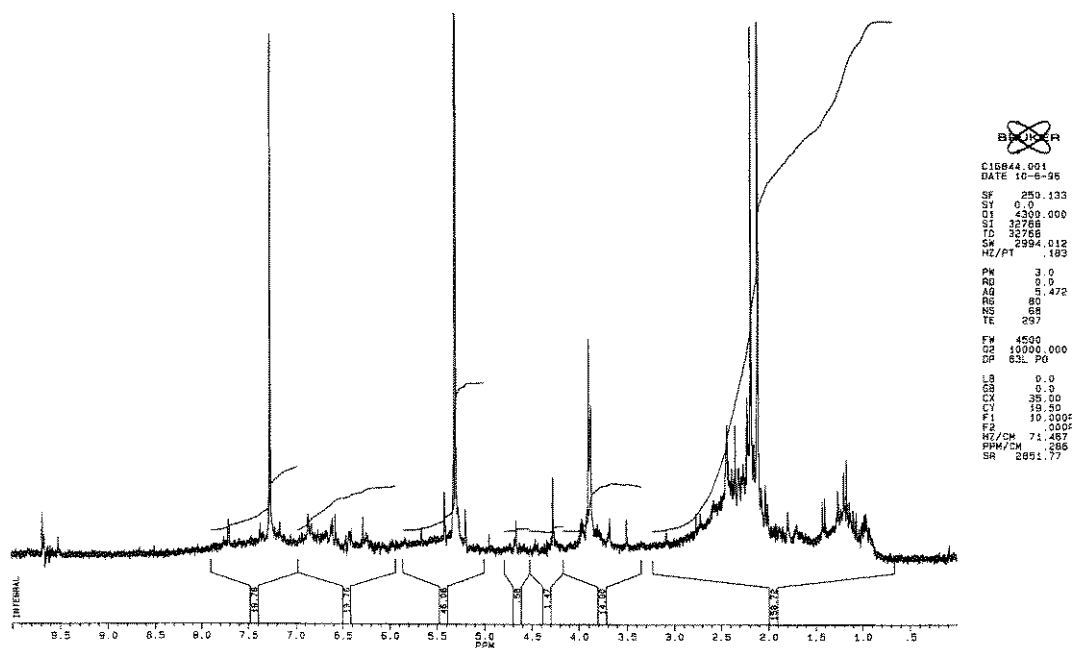


Figura A.14 - Espectro de ${}^1\text{H}$ do bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto obtido a 520°C e 100 atm com catalisador de FeS .

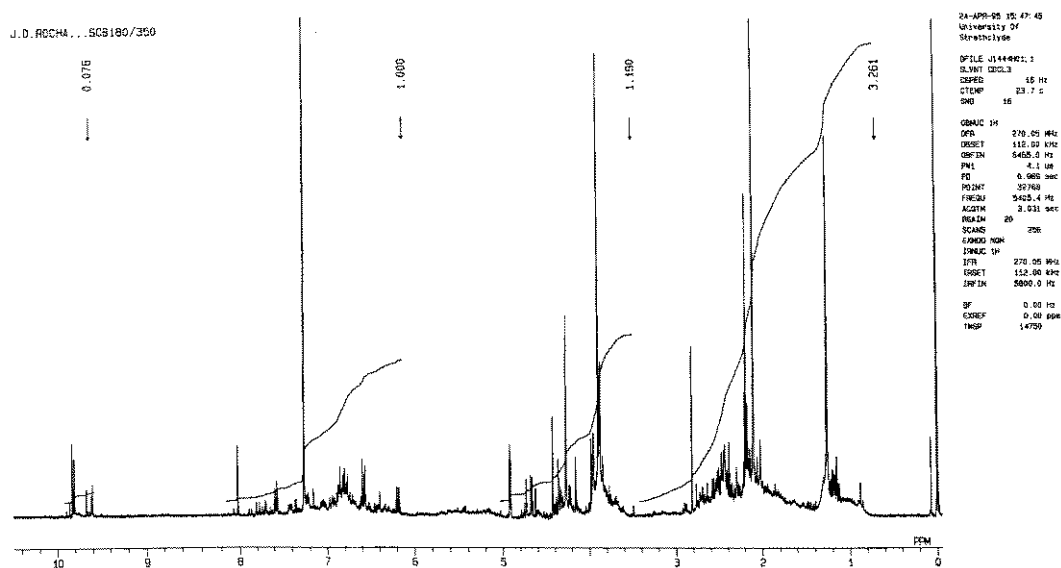


Figura A.15 - Espectro de $\text{rmn } ^1\text{H}$ do bio-óleo da hidropirólise do bagaço de cana obtido a 350°C e 5 atm.

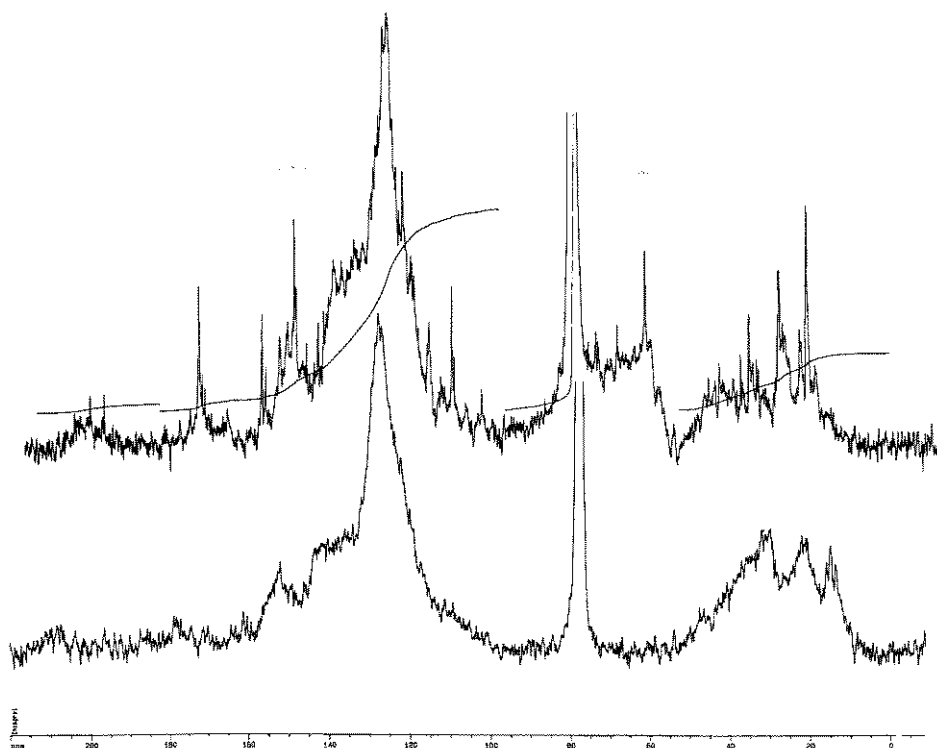


Figura A.16 - Espectro de $\text{rmn } ^{13}\text{C}$ do bio-óleo da hidropirólise da celulose obtido a 520°C e 5 atm (em cima) e a 520°C , 100 atm e catalisador de FeS (em baixo).

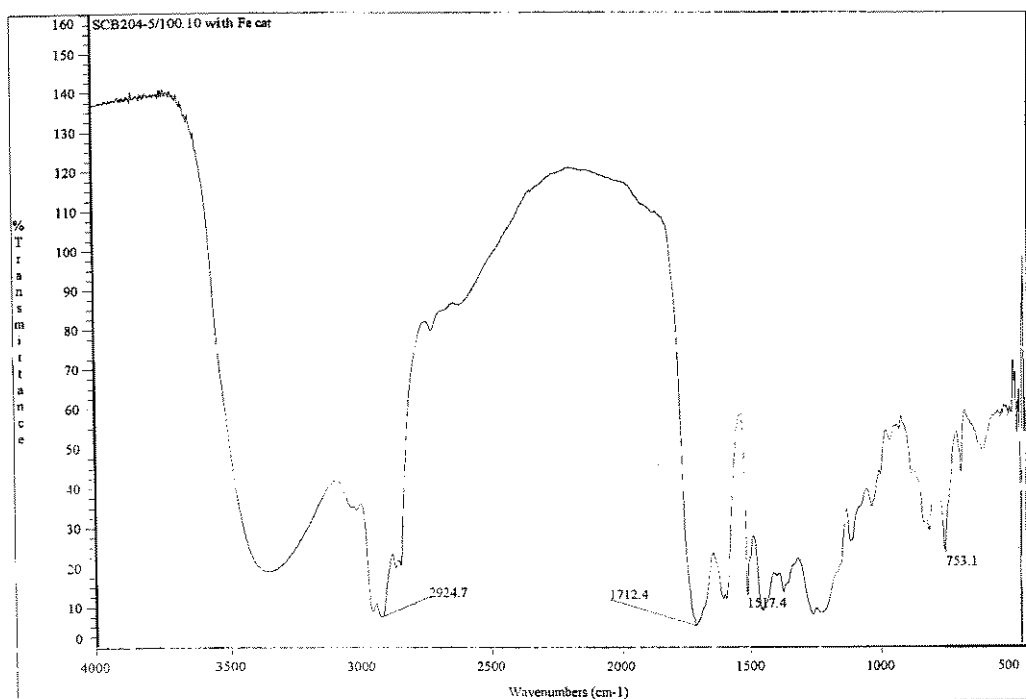


Figura A.17 - Espectro de infra vermelho do bio-óleo da hidropirólise do bagaço de cana obtido a 520^oC, 100 atm com catalisador de FeS.

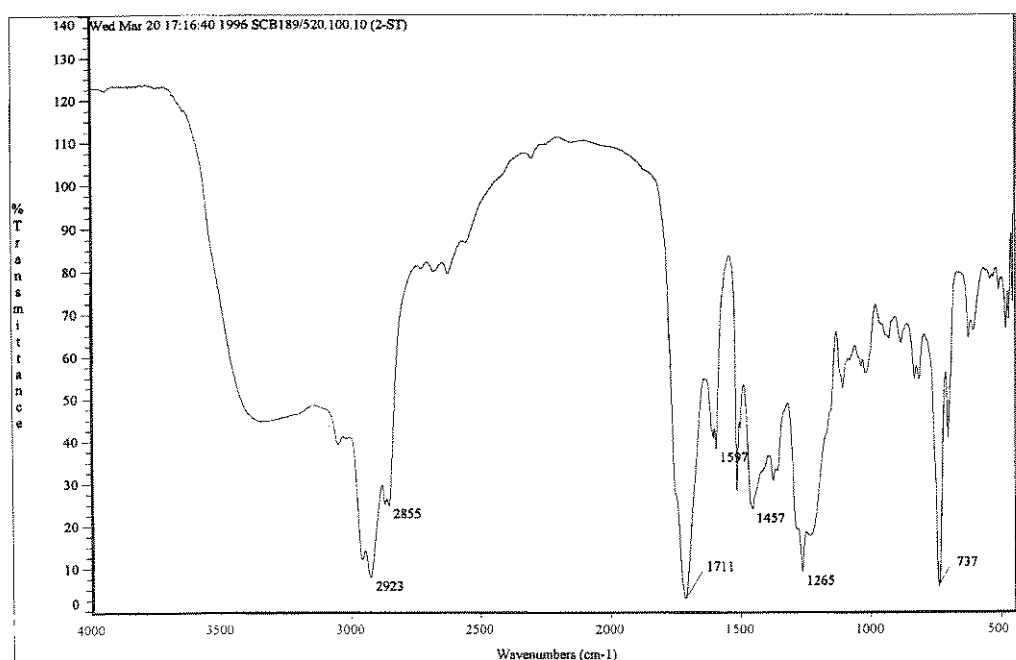


Figura A.18 - Espectro de infra vermelho do bio-óleo da hidropirólise do bagaço de cana obtido a 520^oC, 100 atm em dois estágios com catalisador de Ni-Mo/P: γ -Al₂O₃.

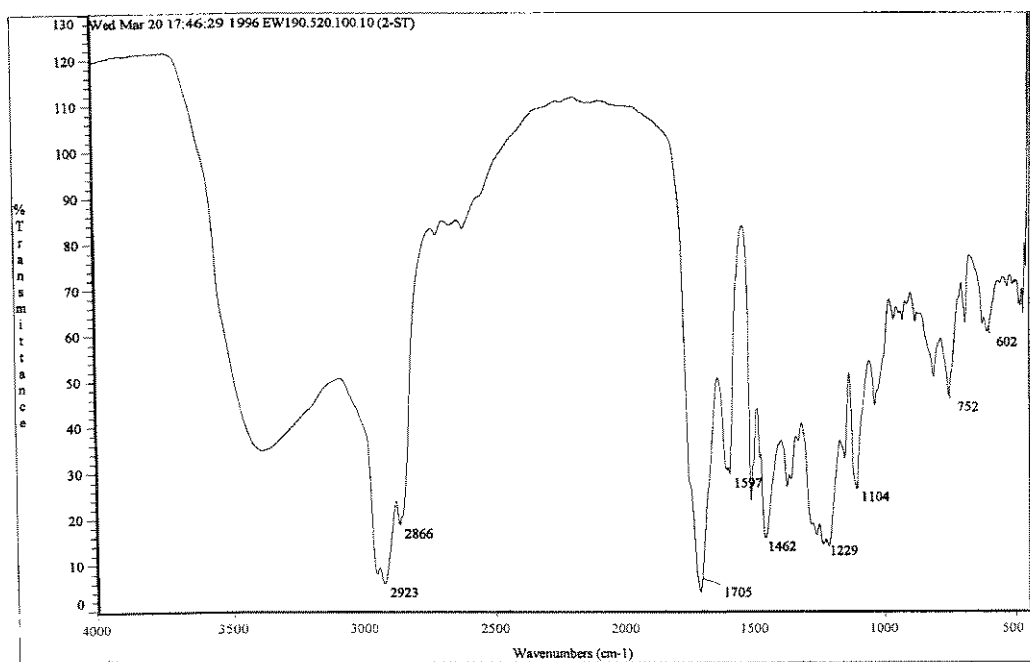


Figura A.19 - Espectro de infra vermelho do bio-óleo da hidropirólise da madeira de eucalipto obtido a 520°C, 100 atm em dois estágios com catalisador de Ni-Mo/P: γ - Al_2O_3 .

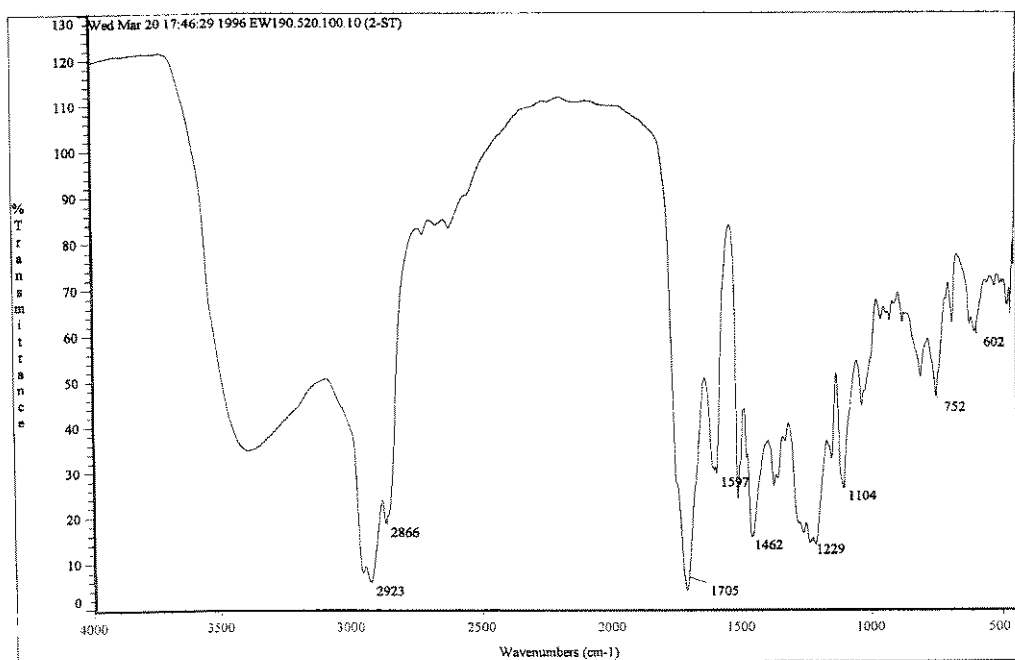
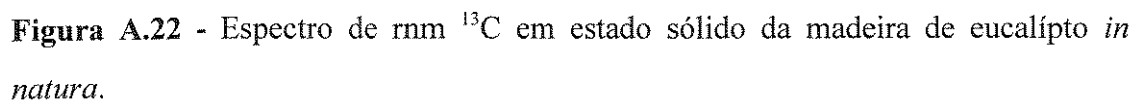
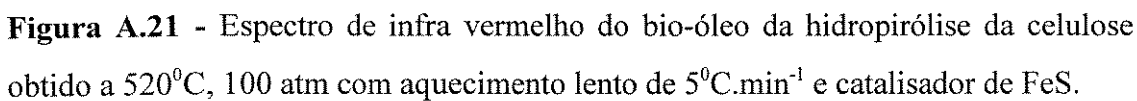


Figura A.20 - Espectro de infra vermelho do bio-óleo da hidropirólise da celulose obtido a 520°C, 100 atm com aquecimento lento de 5°C.min⁻¹.



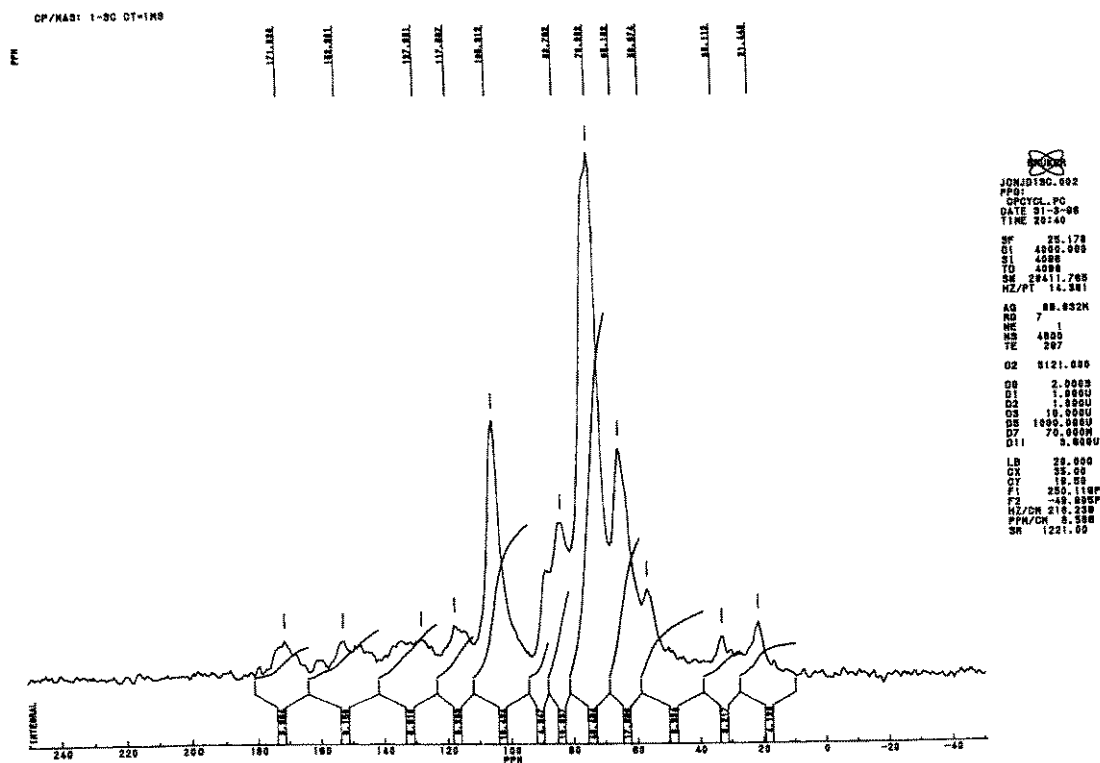


Figura A.23 - Espectro de rnm ^{13}C em estado sólido do bagaço de cana *in natura*.

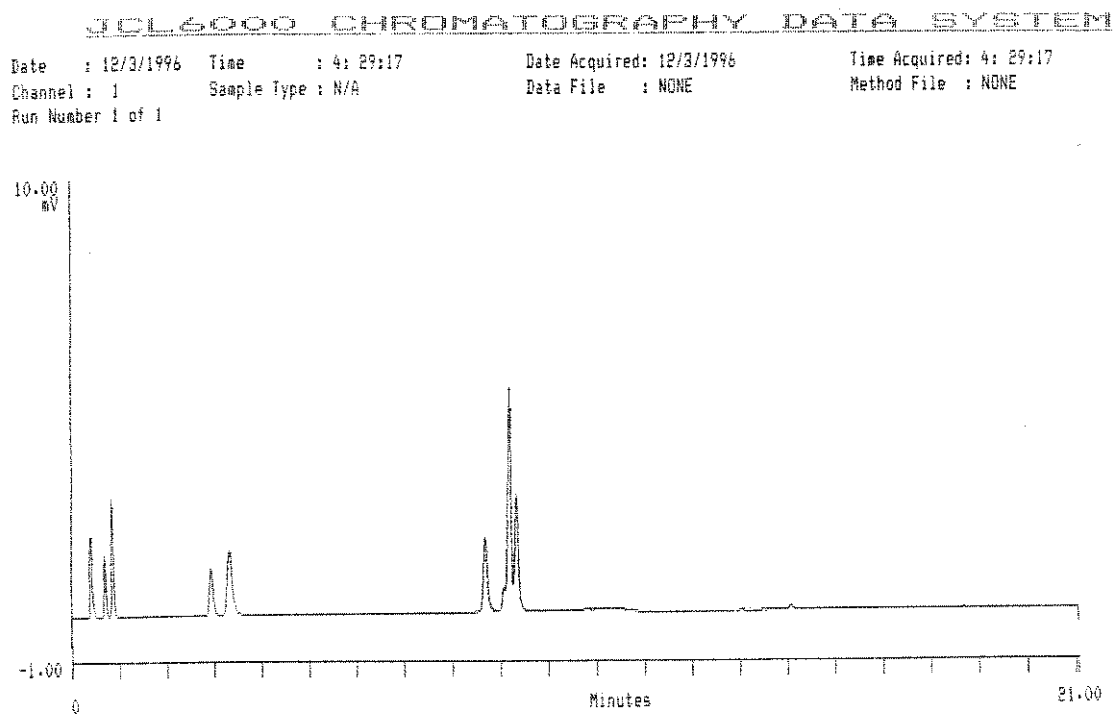


Figura A.24 - Cromatograma dos gases pirolíticos.