

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PIRÓLISE RÁPIDA DE FOLHAS DE EUCALIPTO COM E SEM
MICROONDAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Lara da Silva Brum

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DA PIRÓLISE DE FOLHAS DE EUCALIPTO

Lara da Silva Brum

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Linha de Pesquisa: Projeto, Simulação, Modelagem, Controle e Otimização de Processos Químicos e Bioprocessos.

Orientadores:

Prof^o. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Prof^a. Dr^a Luciane Ferreira Trierweiler

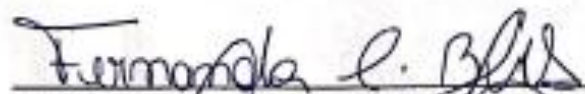
Porto Alegre

2019

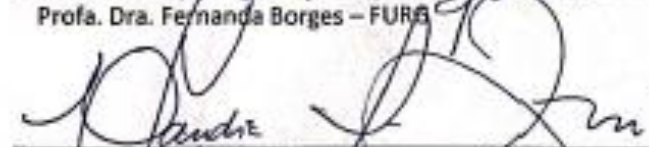
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Estudo da Pirólise de Folhas de Eucalipto*, elaborada por Lara da Silva Brum, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

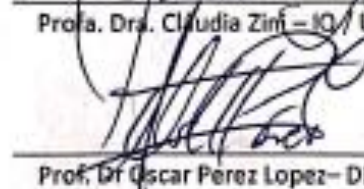
Comissão Examinadora:



Profa. Dra. Fernanda Borges – FURG



Profa. Dra. Claudia Zini – IQ / UFRGS



Prof. Dr. Oscar Perez Lopez – DEQUI / UFRGS

Resumo

O setor brasileiro de florestas tornou-se, nos últimos anos, um dos mais relevantes no cenário global. Com uma área de 7,8 milhões de hectares de árvores plantadas, é responsável por 91% de toda a madeira produzida para fins industriais no país e um dos que apresenta maior potencial de contribuição para a construção de uma economia verde (IBA, 2016).

Assim como qualquer setor produtivo, o setor florestal também gera resíduos em suas operações, os quais, se não corretamente destinados, podem vir a ser um passivo ambiental. Diante disso, as alternativas de processamento destes resíduos de forma a obter energia ou produtos de valor agregado vêm sendo estudadas e também aplicadas nos mais diversos segmentos da agroindústria.

Neste contexto, este trabalho estudou uma das tecnologias promissoras para o processamento de biomassas: a pirólise rápida. A pirólise rápida é um processo termoquímico de conversão de biomassas, na ausência de oxigênio, em três frações de produtos: bio-óleo, *biochar* e gás. O gás é composto de hidrocarbonetos de até quatro carbonos enquanto o *biochar* e bio-óleo podem ter os mais diversos compostos derivados da quebra das moléculas de celulose, hemicelulose e lignina, os principais componentes das biomassas.

A reação de pirólise rápida pode ser conduzida nos mais diversos tipos de reatores e formas de aquecimento e recuperação de produtos. Este trabalho utilizou dois reatores de leito fluidizado, em escala de bancada, com possibilidade de utilização de dois tipos de aquecimento: convencional e combinado com micro-ondas. O objetivo foi fazer uma análise exploratória dos produtos da pirólise de folhas de eucalipto utilizando estes dois tipos de aquecimento. Para a realização dos experimentos, foi desenvolvido um sistema de alimentação por transporte helicoidal das folhas moídas para os dois reatores, condicionamento da biomassa e análise dos produtos por cromatografia gasosa, cromatografia líquida e infravermelho.

Para ambas as formas de aquecimento, foram obtidas as mesmas classes de produtos nos bio-óleos, se destacando os éteres e hidrocarbonetos insaturados pertencentes ao grupo dos terpenos. Em relação ao *biochar*, observou-se que aquele obtido por aquecimento híbrido conservou compostos presentes na biomassa, o que indica pirólise incompleta ou adsorção de vapores condensáveis na superfície do *biochar*, o que sugere que mais estudos sobre as condições de operação do aquecimento híbrido, para esta biomassa, precisam ser realizados.

Apesar do baixo rendimento, pode-se constatar que o bio-óleo de folhas de eucalipto possui produtos de interesse para as indústrias farmacêutica, cosmética e medicinal, pela presença de compostos como o eucaliptol e limoneno, majoritariamente. Estudos detalhados de aplicação e refino destes produtos do bio-óleo são necessários e promissores. Com relação ao aquecimento por micro-ondas, para essa biomassa e condições operacionais empregadas, não se evidenciou vantagens quando comparado ao aquecimento convencional. No entanto, a literatura destaca que o aquecimento por micro-ondas, em processo ajustado, pode produzir maior rendimento em bio-óleo e com menor quantidade de furano e *biochar* com propriedades interessantes para

diversas aplicações, como adsorção, para as mais variadas biomassas. Sendo assim, abre-se espaço para estudos de otimização nesta área.

Abstract

The Brazilian forest sector has become, in recent years, one of the most relevant in the global scenario. With an area of 7.8 million hectares of planted trees, it accounts for 91% of all wood produced for industrial purposes in the country and one of the countries with the greatest potential for contributing to the green economy (IBA, 2016) .

Like any productive sector, the forestry sector also generates waste in its operations, which, if not correctly destined, can turn out to be an environmental liability. Therefore, the alternatives of processing these residues in order to obtain energy or value-added products have been studied and also applied in the most diverse segments of the agroindustry.

In this context, this work studied one of the promising technologies for the processing of biomasses: the fast pyrolysis. Rapid pyrolysis is a thermo-chemical process of biomass conversion, in the absence of oxygen, in three product fractions: bio-oil, biochar and gas. The gas is composed of hydrocarbons of up to four carbons while the biochar and bio-oil can have the most diverse compounds derived from the breakdown of the molecules of cellulose, hemicellulose and lignin, the main components of biomasses.

The rapid pyrolysis reaction can be conducted in the most diverse types of reactors and forms of heating and recovery of products. This work utilized two fluidized bed reactors, in laboratory scale, with possibility of using two types of heating: conventional and combined with microwaves. The objective was to make an exploratory analysis of the pyrolysis products of eucalyptus leaves using these two types of heating. For the accomplishment of the experiments, a helical transport system of the ground leaves for the two reactors was developed, conditioning of the biomass and analysis of the products by gas chromatography, liquid chromatography and infrared analyse.

For both forms of heating, the same product classes were obtained in the bio-oils, highlighting the ethers and unsaturated hydrocarbons belonging to the terpene group. In relation to the biochar, it was observed that the one obtained by hybrid heating conserve d compounds present in the biomass, which indicates incomplete pyrolysis or adsorption of condensable vapors on the surface of the biochar, which suggests that more studies on the conditions of operation of the hybrid heating, for this biomass, need to be realized.

Despite the low yield, it can be seen that the eucalyptus leaf bio-oil has products of interest to the pharmaceutical, cosmetic and medicinal industries, due to the presence of compounds such as eucalyptol and limonene, in the majority. Detailed studies of application and refining of these bio-oil products are necessary and promising. With regard to microwave heating, biomass and operating conditions, no advantages were shown when compared to conventional heating. However, the literature highlights that microwave heating, in an adjusted process, can produce higher yields in bio-oil and with less amount of furan and biochar with interesting properties for several applications, such as adsorption, for the most varied biomasses. Thus, a space is opened for optimization studies in this area.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela minha saúde, pela minha família e pelos amigos que fazem a caminhada mais leve, mesmo nos momentos de turbulência.

Agradeço aos meus pais por me fazerem quem sou, por me fazerem uma pessoa do bem, por me ensinarem, desde cedo, que conhecimento é liberdade e o bem mais importante, desde que ande junto com a empatia e respeito ao próximo.

Aos meus professores orientadores, Prof^o Dr Jorge e Prof^a Dra Luciane, que desde a graduação me acompanham, agradeço por todo o conhecimento compartilhado e pela paciência e carinho que sempre tiveram comigo.

Aos colegas do DEQUI, do GIMSCOP e do laboratório de pirólise, agradeço imensamente pelo apoio, pelo suporte e pela companhia em todo o período de UFRGS. Agradecimento muito especial aos colegas Lucas Raymundo, Patrícia Rodrigues, Gabriel Agnischock, Emilly da Rocha, Juliano Seben, Caetano Kichel, Vinicius Hoffmann, Juliana Espíndola e Fernanda Borges. À Eng^a Iara Borges, da CMPC, agradeço pelo apoio e por possibilitar as visitas técnicas do grupo.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução.....	21
1.1 Motivação	21
1.2 Objetivos do trabalho.....	22
1.3 Estrutura da dissertação.....	23
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.....	24
2.1 Setor Florestal Brasileiro.....	24
2.1.1 Uso do eucalipto no Rio Grande do Sul	27
2.1.2 Indústria de celulose.....	Erro! Indicador não definido.
2.2 <i>Eucalipto</i>	30
2.2.1 Aplicações.....	31
2.2.2 Variantes entre as espécies.....	31
2.3 Processos Termoquímicos para Conversão de Biomassas	32
2.3.1 Combustão	33
2.3.2 Gaseificação.....	33
2.3.3 Pirólise	33
2.3.4 Vantagens da pirólise rápida frente a pirólise lenta	34
2.4 Aquecimento por Micro-ondas	35
2.4.1 Produtos da pirólise rápida	37
2.4.2 Biomassa	37
2.4.3 Bio-óleo.....	38
2.5 Composição do bio-óleo	39
2.5.1 Celulose.....	40
2.5.2 Hemiceluloses.....	41
2.5.3 Lignina.....	42
2.5.4 Pirólise de resíduos de eucalipto	43

2.6	Unidades Descentralizadas	45
Capítulo 3 –	Materiais e Métodos I: Operação da Planta de Pirólise Rápida	49
3.1	Planta de Pirólise Rápida	49
3.1.1	Alimentação do reator de aquecimento convencional	49
3.1.2	Reator de aquecimento convencional.....	53
3.1.3	Reator de quartzo	54
3.1.4	Separação de sólidos	56
3.1.5	Recuperação de vapores.....	56
3.1.6	Sistema de gases.....	58
3.1.7	Sistema de aquecimento.....	58
3.1.8	Sistema de controle e operação	61
3.2	Biomassa.....	62
3.2.1	Coleta de folhas	63
3.2.2	Moagem.....	64
3.2.3	Secagem.....	65
3.3	Operação da Planta.....	66
3.3.1	Condições de operação.....	67
3.4	Estimação dos rendimentos.....	68
3.4.1	Biochar	68
3.4.2	Bio-óleo.....	68
Capítulo 4 –	Materiais e Métodos II: Análise das Amostras Produzidas.....	70
4.1.1	Espectroscopia de Infravermelho FT-IR.....	70
4.1.2	Análise Termogravimétrica	71
4.1.3	Cromatografia com espectrometria de massas GC-MS.....	71
4.1.4	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – HPLC.....	72
Capítulo 5 –	Resultados e Discussões.....	74
5.1	Visita técnica CMPC.....	74
5.2	Rendimentos	75
5.3	Análise Termogravimétrica das Folhas.....	78
5.4	Análise da composição da fração orgânica do Bio-óleo.....	83

5.4.1	Análise do efeito da Idade das folhas no número de compostos.....	83
5.4.2	Classes de compostos identificados.....	86
5.5	Análise da Fração Aquosa do Bio-óleo.....	91
5.6	FT-IR das amostras de bio-óleo.....	94
5.7	FT-IR do <i>Biochar</i>	99
Capítulo 6 –	Conclusões	105
Referências.....		107
APÊNDICES		110
Apêndice A.....		110
Apêndice B.....		112

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: : Distribuição de área de plantio florestal no Brasil. Fonte: AGEFLOR, 2014.	25
Figura 2.2: Exemplos de aplicações desenvolvidas para a biomassa florestal. Fonte: AGEFLOR, 2014.	25
Figura 2.3: Árvores plantas por segmento no Brasil, em 2015. Fonte: IBA, 2016.	26
Figura 2.4: Produtividade e rotação média de árvores no Brasil comparada a outros importantes <i>players</i> mundiais. Fonte: IBA, 2016.	27
Figura 2.5: Evolução da produtividade de eucalipto e pinus no Brasil de 2010 a 2015. Fonte: IBA, 2016.	27
Figura 2.6: Distribuição das indústrias de base florestal no Rio Grande do Sul. Fonte: AGEFLOR, 2015.	28
Figura 2.7: Distribuição de áreas de plantio florestal no Rio Grande do Sul. Fonte: AGEFLOR, 2016.	29
Figura 2.8: Participação do Rio Grande do Sul na produção nacional de celulose. Fonte: AGEFLOR, 2015.	29
Figura 2.9: Fluxograma simplificado do processo de cultivo do eucalipto. Fonte: AGEFLOR, 2015.	29
Figura 2.10: Número de espécies de eucalipto publicadas por ano até 1993. Fonte: (Coppen, 2002 <i>apud</i> Lucas, 2011).	30
Figura 2.11: Rotas termoquímicas de conversão de biomassas. Fonte: Borges, 2014.	33
Figura 2.12: Mecanismo de aquecimento de partícula convencional e por micro-ondas. Fonte: Chen <i>et al.</i> (2014) <i>apud</i> Borges (2014)	35
Figura 2.13: Aplicações do bio-óleo. Adaptado de Borges, 2014.	39
Figura 2.14: Mecanismos sugeridos de pirólise da celulose. Fonte: Shen <i>et al.</i> (2015) <i>apud</i> Raymundo (2016).	41
Figura 2.15: Compostos gerados na pirólise de celulose e hemicelulose. Fonte: Shen <i>et al.</i> ,(2015) <i>apud</i> Raymundo (2016).	42
Figura 2.16: Compostos gerados no craqueamento da lignina. Fonte: Shen <i>et al.</i> (2010) <i>apud</i> Raymundo (2016).	43
Figura 2.17: Planta de pirólise rápida utilizada nos experimentos de Mourant (2011). Adaptado de GARCIA-PEREZ <i>et al.</i> (2008).	44
Figura 2.18: Diagrama de impactos positivos das biorrefinarias baseadas em pirólise rápida. Fonte: Borges, 2014.	46
Figura 2.19: Diagrama de blocos de um processo de pirólise rápida. Fonte: (ESPINDOLA, 2014) ..	47

Figura 2.20: Esquema de processo de pirólise rápida com utilização de coprodutos para geração de energia. Adaptado de Bridgwater (2008) apud Borges (2014).	48
Figura 3.1: Silo de alimentação acoplado à roda dentada. Fonte: acervo pessoal.	50
Figura 3.2: Reator de pirólise convencional. Fonte: (RAYMUNDO, 2016)	51
Figura 3.3: Corte do reator para encaixe da rosca. Fonte: arquivo pessoal.	52
Figura 3.4: Projeto da estrutura do transportador helicoidal. Fonte: Arquivo pessoal.	52
Figura 3.5: Projeto do eixo do transportador helicoidal. Fonte: arquivo pessoal.	53
Figura 3.6: Reator de quartzo, dentro da estrutura do micro-ondas, sendo aquecido pelo sistema convencional. Fonte: acervo pessoal.	55
Figura 3.7: Representação do sistema de pirólise rápida com aquecimento híbrido.	56
Figura 3.8: Representação do condensador de esferas. Fonte: Raymundo (2016).	57
Figura 3.9: Precipitador eletrostático.	57
Figura 3.10: Sistemas de válvulas FIC da planta de pirólise. Fonte: Raymundo (2016).	58
Figura 3.11: Representação do esquema de aquecimento do reator de pirólise. Fonte: Raymundo, (2016).	60
Figura 3.12: Forno de aquecimento do reator. Fonte: Raymundo (2016).	60
Figura 3.13: Curva de aquecimento do reator de pirólise. Fonte: Raymundo, 2016.	61
Figura 3.14: Interface gráfica do sistema de controle e aquisição de dados da planta de pirólise. Fonte: Raymundo, 2016.	62
Figura 3.15: Mapa de localização das fazendas de Eucalipto da CMPC no RS. Fonte: CMPC.	63
Figura 3.16: Local de coleta da amostra de folhas. Fonte: Acervo pessoal.	64
Figura 3.17: Forageira utilizada na primeira moagem de folhas.	65
Figura 3.18: Perda de massa em função do tempo da amostra de folhas utilizada. Análise realizada em temobalança.	66
Figura 3.19: Passo a passo da operação da planta de pirólise rápida. Fonte: Raymundo, 2016.	69
Figura 5.1: Colheita de eucalipto no Horto Angico. Foto obtida pela autora.	75
Figura 5.2: <i>Haverster</i> (à esquerda) e <i>Fowarder</i> (à direita) – foto obtida pela autora.	75
Figura 5.3: Perfil de temperatura e pressão no reator de inox. As ordenadas da esquerda apresentam a variação de pressão no reator enquanto que as ordenadas da direita correspondem ao perfil de temperatura, onde a temperatura mais baixa é do topo e a mais alta a da base.	77

Figura 5.4: Perfil de temperatura e pressão no reator de quartzo com aquecimento convencional.	78
Figura 5.5: Perfil de temperatura e pressão no reator de quartzo com aquecimento híbrido.....	78
Figura 5.6: Análise termogravimétrica da amostra de folhas frescas.	80
Figura 5.7: Análise termogravimétrica da amostra de folhas secas.....	80
Figura 5.8: Determinação do percentual de umidade das folhas frescas, por análise termogravimétrica obtidas a 105 °C.....	82
Figura 5.9: Determinação do percentual de umidade das folhas secas, por análise termogravimétrica obtidas a 105 °C.....	82
Figura 5.10: Percentual de área de pico de identificada juntamente com a idade das amostras de bio-óleo.....	84
Figura 5.11: Relação entre percentual de compostos identificados e idade das folhas.	85
Figura 5.12: Percentual de área de Eucaliptol nas amostras de bio-óleo analisadas.	86
Figura 5.13: Distribuição dos compostos identificados nos bio-óleos obtidos por pirólise com aquecimento convencional, separados por classe.....	87
Figura 5.14: Distribuição dos compostos identificados nos bio-óleos obtidos por pirólise com aquecimento combinado com micro-ondas, separados por classe.....	88
Figura 5.15: Distribuição dos compostos identificados nos bio-óleos obtidos por pirólise com aquecimento convencional em reator de quartzo, separados por classe.....	89
Figura 5.16: Isopreno. Fonte: Bergamaschi (n.d.).....	90
Figura 5.17: FT-IR do bio-óleo obtido com aquecimento por convencional e das folhas secas. No detalhe, a derivada das curvas.	95
Figura 5.18: FT-IR do bio-óleo obtido com aquecimento por micro-ondas e das folhas secas. No detalhe, a derivada das curvas	98
Figura 5.19: FT-IR dos bio-óleos obtidos com aquecimento convencional e micro-ondas. No detalhe, a derivada das curvas.	98
Figura 5.20: Espectros do bio-óleo obtido por pirólise rápida com aquecimento convencional e o respectivo <i>biochar</i> obtido no experimento.....	99
Figura 5.21: Espectros dos <i>biochar</i> es obtidos por pirólise rápida com aquecimento convencional e por aquecimento combinado com micro-ondas.....	100
Figura 5.22: Espectro das folhas secas e do carvão obtido por aquecimento combinado com micro-ondas.	102
Figura 5.23: Espectros do bio-óleo obtido por pirólise rápida com aquecimento híbrido e o respectivo <i>biochar</i> obtido no experimento.....	102

Figura 5.24: Espectro do carvão obtido por pirólise com aquecimento combinado com micro-ondas antes e depois de aquecido a 200°C por três horas.	103
Figura 5.25: Espectros do carvão obtido por aquecimento convencional e obtido por pirólise com aquecimento combinado com micro-ondas antes e depois de aquecido.	104
Figura 0.1: Análise BET biochar obtido por aquecimento híbrido.	110
Figura 0.2: Análise BET de biochar obtido por aquecimento convencional.	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Exemplos de óleos essenciais de eucalipto, divididos em três categorias.	32
Tabela 2.2: Rendimentos obtidos nos diversos tipos de pirólise.....	34
Tabela 2.3: Vantagens do aquecimento por micro-ondas.....	37
Tabela 2.4: Composição das folhas e madeira utilizadas nos experimentos de Mourant (2011). ...	38
Tabela 2.5: Características e propriedades típicas do bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida da madeira.....	38
Tabela 2.6: Componentes identificados por GC-MS no artigo e Mourant (2011).	45
Tabela 3.1: Dados construtivos do reator de aquecimento convencional.	53
Tabela 3.2: Especificações de fluidização.....	54
Tabela 3.3: condições operacionais utilizadas nos experimentos.	68
Tabela 4.1: Análises realizadas nos produtos da pirólise rápida de folhas de eucalipto.....	70
Tabela 4.2: Especificações de análise em GC-MS.	71
Tabela 5.1: Rendimentos de bio-óleo e carvão obtidos nos experimentos.....	76
Tabela 5.2: Compostos identificados com maior porcentagem de área nos bio-óleos.....	90
Tabela 5.3: Identificação dos padrões de fenóis, furfurais, aldeídos e cetonas.....	91
Tabela 5.4: Compostos identificados por HPLC.	92
Tabela 5.5: Comprimentos de onda e respectivos grupos funcionais associados. Adaptado de Zhang <i>et al.</i> , 2017.	94

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Motivação

O Brasil é um país geograficamente favorável à agricultura, pecuária e indústria florestal, o que faz destes setores importantes geradores de PIB (Produto Interno Bruto). Tratando-se, especificamente, do setor florestal, sabe-se que este ocupa menos de 1% do território produtivo do país e, mesmo assim, em 2007 representou 3,5% do PIB do Brasil (SILVA, 2016). O setor florestal fornece insumos químicos e de madeira para os mais variados setores da cadeia industrial. Entre os segmentos que usam a madeira como principal matéria-prima, pode-se citar o de celulose e papel, o de painéis de madeira, de pisos laminados, serrados e compensados, siderurgia, carvão vegetal e energia. Já no setor de bens de consumo, destacam-se as indústrias gráfica, de embalagem, moveleira, química, têxtil e farmacêutica e a construção civil (IBA, 2016).

O setor brasileiro de florestas tornou-se, nos últimos anos, um dos mais relevantes no cenário global. Com uma área de 7,8 milhões de hectares de árvores plantadas, é responsável por 91% de toda a madeira produzida para fins industriais no país e um dos que apresenta maior potencial de contribuição para a construção de uma economia verde (IBA, 2016). Diante da sua importância na cadeia produtiva e do seu papel importante na construção de uma economia de baixo carbono é preciso tratar o setor florestal como um setor estratégico do desenvolvimento sustentável, agregando valor a todos os produtos e subprodutos das florestas.

Tratando-se da expressividade da cadeia produtiva de base florestal, o Rio Grande do Sul, com suas florestas de acácia, pinus e eucalipto, ocupa o quarto lugar no *ranking* dos estados brasileiros. Em 2014, o setor base florestal contribuiu com 4% do PIB do estado, 7% da geração de empregos, 3% da arrecadação de impostos e com 2% do valor de venda de produtos de base florestal exportados do estado (AGEFLOR, 2015).

O Rio Grande do Sul possui um importante polo de produção de celulose, para os mais variados tipos de papel, a partir de madeira de eucalipto. O polo industrial está localizado na cidade de Guaíba e as florestas de eucalipto estão dispersas por diversas cidades no estado. A área total de plantio florestal do estado do Rio Grande do Sul é de 596,7mil ha, o que representa

8% da área de plantio florestal do Brasil. Desta área, 52%, ou 309,1 mil ha são plantios de eucalipto.

Tendo em vista a crescente preocupação com os combustíveis fósseis e os problemas ambientais do planeta, a utilização de fontes renováveis de biomassas lignocelulósicas cada vez mais terá importância no futuro. As biomassas podem ser convertidas não só em combustíveis, como já se fala há bastante tempo, mas em produtos químicos de interesse através das mais variadas tecnologias (ZHU, X.; QIANG, 2010). Muitos produtos que hoje derivam do setor petroquímico poderiam ser produzidos a partir de biomassas, como, por exemplo: lubrificantes, polímeros, têxteis, plásticos biodegradáveis, entre outros produtos celulósicos (ROCKWOOD *et al.*, 2008).

Como qualquer indústria, a indústria florestal também gera resíduos que precisam ser gerenciados de forma correta. Porém, além de gerenciar adequadamente, é interessante buscar a agregação de valor aos subprodutos da atividade, sustentando a necessidade de olhar o setor florestal como uma área estratégica de desenvolvimento sustentável. Analisando a esfera da indústria florestal gaúcha, baseada nas florestas de eucalipto, percebe-se que o resíduo de madeira é aproveitado como fonte de combustível e que, atualmente, existem diversos estudos sobre outras possíveis aplicações deste resíduo. Porém, outro subproduto das florestas de eucalipto, as folhas, ficam no solo das florestas se decompondo após a colheita da madeira. Apesar de não ser especificamente um problema, sabe-se que as folhas de eucalipto possuem compostos utilizados na indústria de química fina, como óleos essenciais, que poderiam ser aproveitados, agregando valor a este subproduto.

Diante das dimensões econômicas e de volume de produção do setor florestal baseado em eucalipto no Rio Grande do Sul, este trabalho estudou a pirólise rápida em leito fluidizado, em duas tecnologias diferentes de aquecimento, como uma alternativa de agregação de valor às folhas produzidas nas florestas de eucalipto destinadas à produção de celulose.

1.2 Objetivos do trabalho

O objetivo principal deste trabalho é propor uma alternativa de processamento que agregue valor aos resíduos de folhas das florestas de eucalipto. Para isso, os seguintes estudos foram realizados:

- Condicionamento de uma planta de pirólise rápida em escala de bancada para processamento de folhas de eucalipto oriundas das fazendas de eucalipto de uma indústria de celulose do estado do Rio Grande do Sul;
- Análise exploratória dos produtos químicos presentes no bio-óleo produzido a partir da pirólise rápida de folhas de eucalipto através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas;
- Análise das possíveis diferenças de composição e distribuição de compostos no bio-óleo produzido por pirólise rápida com aquecimento convencional e aquecimento convencional combinado com micro-ondas;
- Análise de espectroscopia de infravermelho próximo e microscopia eletrônica de varredura do *biochar* produzido nos processos de pirólise rápida estudados;
- Análise preliminar das aplicações dos principais compostos presentes no bio-óleo.

1.3 Estrutura da dissertação

Este trabalho está dividido em 6 capítulos, sendo o primeiro deles a Introdução. Em seguida, no capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o setor florestal no Brasil e no Rio Grande do Sul, dando destaque ao eucalipto, que é a espécie estudada neste trabalho. A revisão bibliográfica trata ainda dos processos termoquímicos utilizados em biomassas, descrevendo de forma mais aprofundada a pirólise rápida.

O capítulo número 3 descreve a metodologia utilizada para a coleta das amostras de folhas de eucalipto nas fazendas de eucalipto de uma empresa de celulose e de realização dos experimentos no laboratório. Neste capítulo, a planta de pirólise rápida em escala de bancada utilizada nos experimentos é descrita em detalhes.

No capítulo 4 são descritas as análises realizadas nos produtos da pirólise das folhas de eucalipto bem como os métodos de preparo das amostras para análise.

O capítulo 5 apresenta e discute os resultados dos experimentos em termos de rendimento e também os resultados obtidos nas análises realizadas nos produtos.

Por fim, o capítulo 6 apresenta as conclusões do trabalho.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 Setor Florestal Brasileiro

A FAO (Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação) define plantios florestais como florestas formadas por espécies nativas ou exóticas, introduzidas pelo homem por meio do plantio de mudas ou por sementeira. Além de gerar produtos para a sociedade, proteger o solo e a água, as florestas plantadas auxiliam na redução do aquecimento global, pois consomem gás carbônico da atmosfera. As florestas plantadas são ainda mais eficientes no consumo de gás carbônico, pois estão em constante crescimento. (AGEFLOR, 2015).

Os plantios florestais no Brasil iniciaram há mais de um século, com a introdução de mudas de *Eucalyptus spp.* para produção de dormentes para as estradas de ferro em São Paulo. Mais tarde, foi introduzido o *Pinus spp.* Para a substituição da Araucária na produção de madeira serrada. Atualmente, o Brasil possui 7,6 milhões de hectares cobertos por plantios florestais, sendo o eucalipto 72% da área, pinus 20,7% e o restante pelas demais espécies, como a acácia (AGEFLOR, 2014). A Figura 2.1 mostra a distribuição de área plantada por estado no Brasil. Atualmente, a madeira proveniente dos plantios é utilizada para geração de energia, na indústria moveleira, na indústria de celulose, construção civil, entre outras áreas.

Além das aplicações convencionais, alternativas de uso vêm sendo desenvolvidas para os produtos florestais como, por exemplo, bioplásticos, biocombustíveis e obtenção de produtos químicos de valor, como ilustra a Figura 2.2.

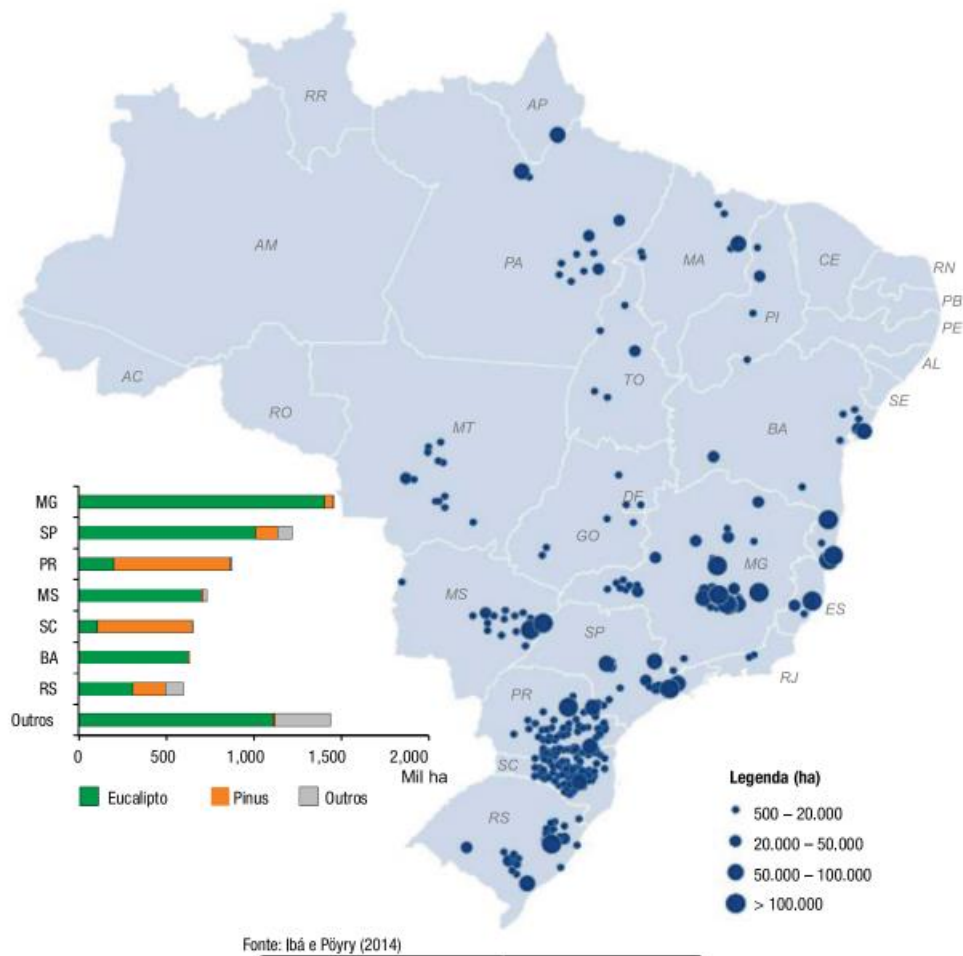


Figura 2.1: Distribuição de área de plantio florestal no Brasil. Fonte: AGEFLOR, 2014.



Figura 2.2: Exemplos de aplicações desenvolvidas para a biomassa florestal.

Fonte: AGEFLOR, 2014.

No Brasil, as duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose provêm de plantios de pinus e de eucalipto, responsáveis por mais de 98% do volume produzido. A celulose também pode ser obtida de outros tipos de plantas, não-madeiras, como bambu, babaçu, sisal e resíduos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar). O País ocupa o quarto lugar no *ranking* dos países produtores de celulose de todos os tipos e como primeiro produtor mundial de celulose de eucalipto (IBA, 2016).

Dos 7,6 milhões de hectares plantados no Brasil, 34% pertencia ao setor de celulose e papel, em 2015, seguida do setor de pequenos empresários que comercializam madeira *in natura* (IBA, 2016), conforme Figura 2.3.

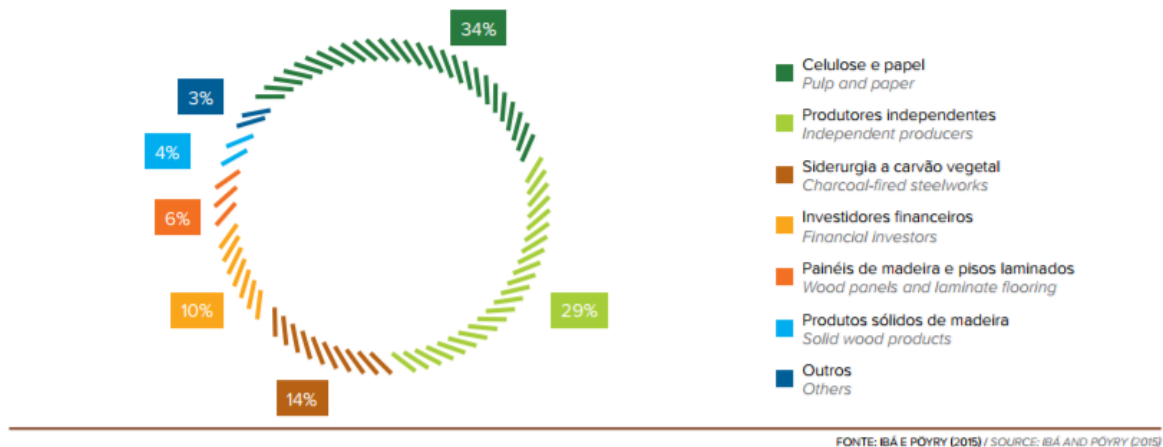


Figura 2.3: Árvores plantadas por segmento no Brasil, em 2015. Fonte: IBA, 2016.

Árvores de crescimento rápido, como o eucalipto, são capazes de suprir a demanda global utilizando 150 milhões ha de terra (menos de 1% da superfície terrestre). Portanto, a combinação brasileira de clima, solo, terras e mão-de-obra barata e histórico de agricultura e desenvolvimento faz do país um líder natural em fornecimento de produtos de madeira (DOUGHTY, 2000).

Em 2015, o Brasil manteve sua liderança no ranking global de produtividade florestal. A indústria brasileira de base florestal é mundialmente reconhecida pela alta produtividade de suas árvores plantadas. O setor brasileiro apresenta a maior produtividade (volume de madeira produzido por área ao ano), que em 2015 foi de 36m³/(ha.ano) para o eucalipto, e a menor rotação (período entre o plantio e a colheita das árvores) do mundo. Esses altos índices são resultado dos investimentos contínuos das empresas do setor no Brasil para aprimorar o manejo florestal (IBA, 2016).

Nos últimos cinco anos, a produtividade do eucalipto aumentou em uma taxa de 0,7% ao ano, enquanto a do pinus apresentou um decréscimo de 1,1% ao ano, em decorrência da conversão em áreas de eucalipto, especialmente no estado do Paraná conforme as Figura 2.4 e Figura 2.5 (IBA, 2016).

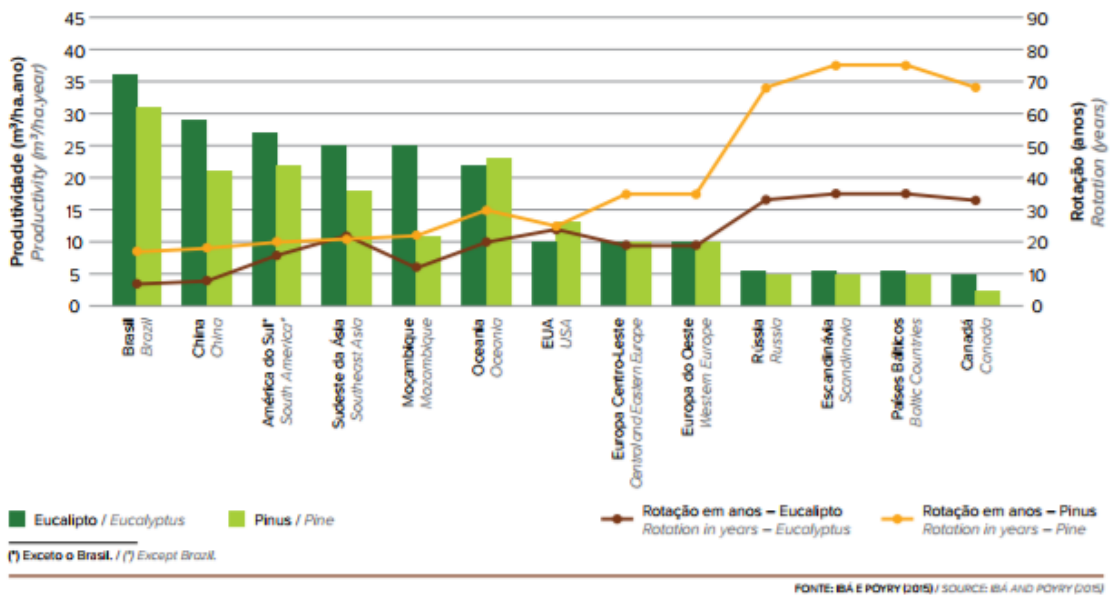


Figura 2.4: Produtividade e rotação média de árvores no Brasil comparada a outros importantes players mundiais. Fonte: IBA, 2016.

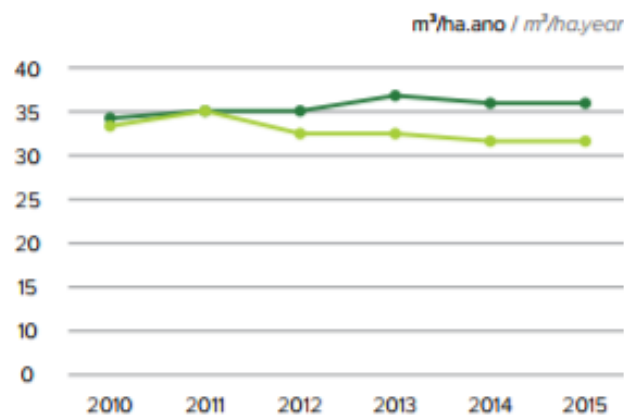


Figura 2.5: Evolução da produtividade de eucalipto e pinus no Brasil de 2010 a 2015. Fonte: IBA, 2016.

2.1.1 Uso do eucalipto no Rio Grande do Sul

No Rio Grande do Sul, a cadeia produtiva de base florestal é composta por cerca de 2300 empresas, das quais 95% pertencem ao setor moveleiro, localizadas no polo moveleiro de Bento Gonçalves e Lagoa Vermelha. Na região metropolitana concentram-se as empresas de painéis de madeira e celulose (AGEFLOR, 2015). A Figura 2.6 mostra a distribuição da indústria de base florestal no estado.

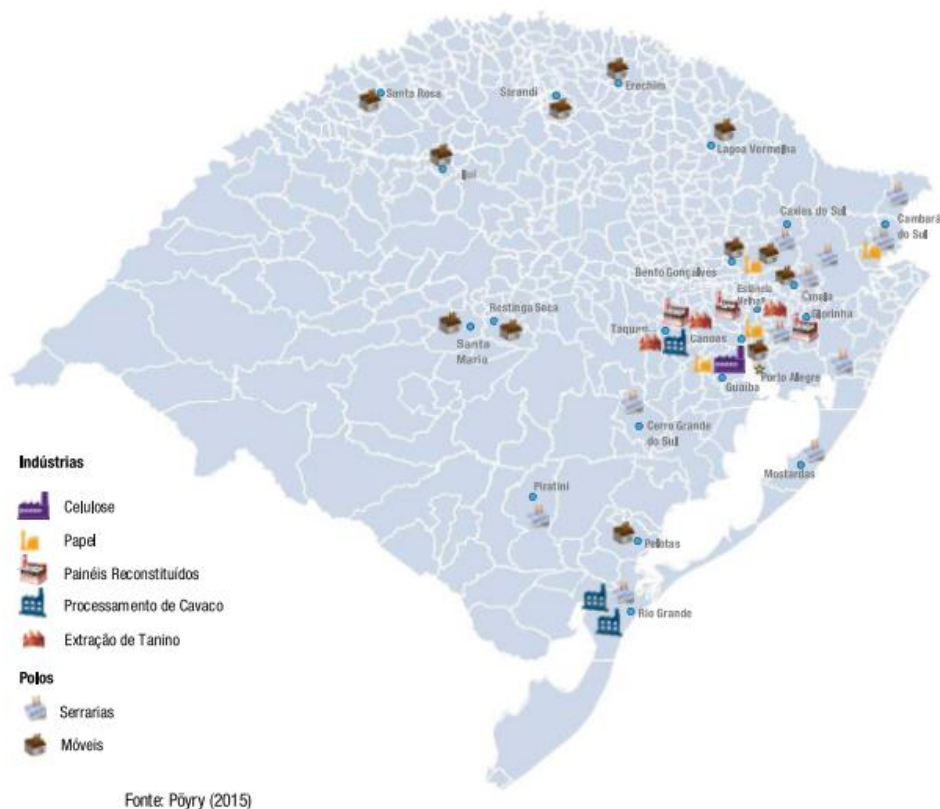


Figura 2.6: Distribuição das indústrias de base florestal no Rio Grande do Sul.
 Fonte: AGEFLOR, 2015.

O Rio Grande do Sul possui 8% da área de floresta plantada do Brasil, totalizando 596,7 hectares. A maior parte desta área é de florestas de eucalipto, conforme Figura 2.7.

2.1.2 Indústria de celulose

Atualmente, no cenário nacional, o Rio Grande do Sul destaca-se na produção de painéis de madeira, móveis e cavacos, totalizando um montante de 800 mil toneladas por ano. Porém, existem projetos de novos empreendimentos na indústria de base florestal anunciados para o estado, com investimento estimado de R\$ 6,1 bilhões até 2020, o que pode dar mais imponência à participação do Rio Grande do Sul no âmbito nacional. Estima-se que, quando entrarem em operação, estes novos projetos industriais gerem 12 mil empregos diretos e indiretos. A maior parte do investimento será na produção de celulose, a partir do eucalipto (AGEFLOR, 2015). A Figura 2.8 mostra a participação do estado na produção de celulose no cenário nacional.

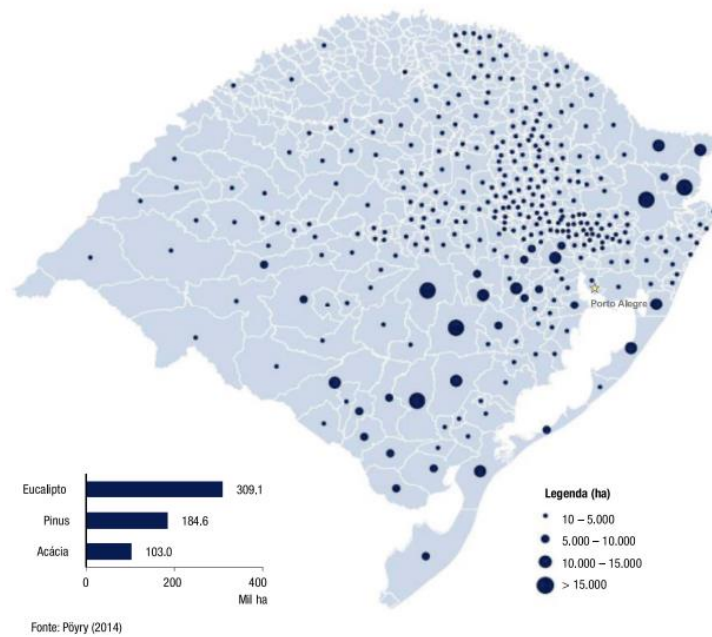


Figura 2.7: Distribuição de áreas de plantio florestal no Rio Grande do Sul. Fonte: AGEFLOR, 2016.

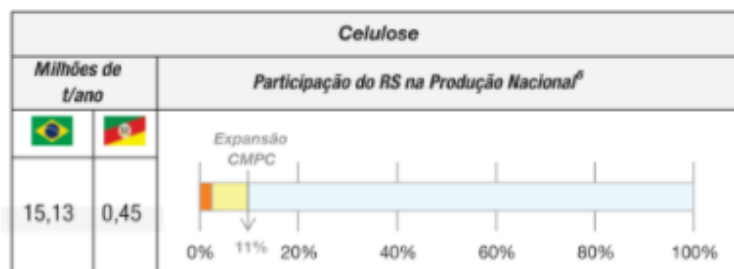


Figura 2.8: Participação do Rio Grande do Sul na produção nacional de celulose.

Fonte: AGEFLOR, 2015.

As florestas de eucalipto utilizadas para a produção de celulose são divididas em pequenas fazendas, intituladas hortos, com lotes, chamados de talhões, claramente divididos e monitorados pelo setor de engenharia florestal das empresas.

O processo de plantio e colheita do eucalipto é bastante complexo, pois além de ter as etapas de preparo do solo e das mudas (Figura 2.9), precisa de uma estrutura logística muito bem estruturada para que a demanda da unidade fabril possa ser suprida independente de condições climáticas e de transporte.



Figura 2.9: Fluxograma simplificado do processo de cultivo do eucalipto. Fonte: AGEFLOR, 2015.

As toras de eucalipto permanecem entre 30 e 90 dias no campo para perda de água, antes de serem levadas à unidade fabril. Este procedimento é realizado para que a madeira perca a água e

reduza peso, pois, segundo a engenharia florestal da CMPC, 40% do preço do processamento da madeira é transporte. Após o cultivo, crescimento e colheita das árvores plantadas, a madeira é descascada e picada em pequenos pedaços, chamados cavacos. Em seguida, os cavacos são selecionados para remoção de lascas e serragens e, depois, submetidos a processos mecânicos e químicos para a produção da celulose.

As folhas que sobram da colheita, atualmente, ficam no solo das fazendas. Segundo a CMPC, as folhas são deixadas no solo para que criem uma camada protetora e rígida que protege o solo da agressão das grandes máquinas que fazem a colheita e preparo das toras. Sabendo que as folhas possuem substâncias de valor em sua composição, como óleos essenciais, agregar valor a este resíduo pode ser uma alternativa economicamente interessante para o negócio. Quanto ao solo, pode-se deixar apenas os galhos ou utilizar o *biochar*, que será apresentado mais adiante.

2.2 Eucalipto

Oriundo da Austrália, o eucalipto pertence a um grande gênero, com cerca de 600 espécies, as quais se desenvolvem nos mais variados climas: desértico, tropical e nos ambientes sub-alpinos da Austrália (DOUGHTY, 2000). Atualmente, o eucalipto está entre as plantas mais cultivadas em todo o mundo, especialmente nas regiões tropicais e subtropicais. Esta planta é utilizada nas mais diversas aplicações, desde construção civil a combustível e polpa celulósica até óleos e aplicações medicinais. As variadas aplicações deste gênero fazem do eucalipto uma planta de valor e muito cultivada em todo o mundo. A Figura 2.10 mostra a evolução do número de espécies de eucalipto publicadas até 1993.

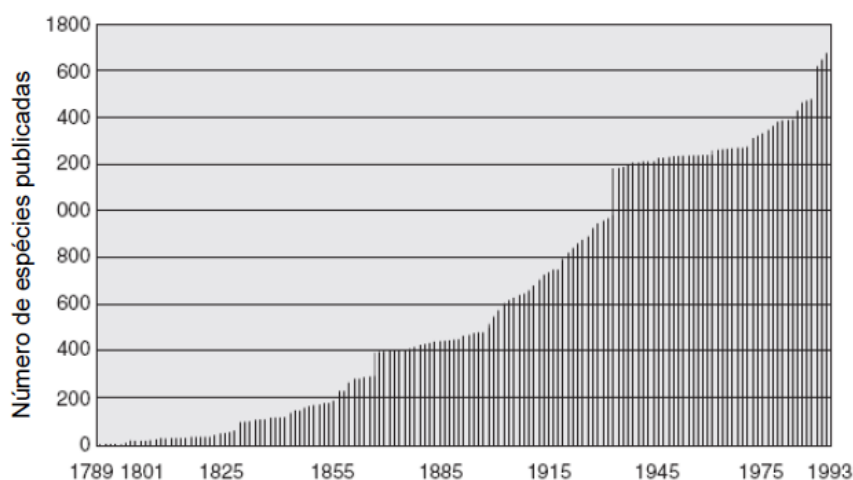


Figura 2.10: Número de espécies de eucalipto publicadas por ano até 1993.

Fonte: (Coppin, 2002 *apud* Lucas, 2011).

As árvores de eucalipto apresentam-se em diversos tamanhos, podendo alcançar 100 m de altura acima do solo, característica que coloca este gênero entre as árvores mais altas do mundo (DOUGHTY, 2000). Em árvores de eucalipto maduras, a coroa é constituída em sua maior parte por folhas adultas. As folhas, geralmente, estão dispostas de forma pendular, têm formato de lança e coloração uniforme. A verdadeira folha em formato pendular é assimétrica e oblíqua na base inferior (COPPEN, 2002).

Algumas espécies de eucalipto têm a capacidade de se ajustar ao tipo de solo e água disponível em lugares diferentes da Austrália, de onde o gênero é oriundo. Doughty (2000) sugere

que esta capacidade de adaptação se deve às inconstantes condições de inundações, secas e calor pelas quais este gênero foi forçado a se adaptar por milhões de anos.

2.2.1 Aplicações

O eucalipto é uma importante fonte de óleos medicinais e industriais e substâncias aromáticas usadas na indústria de perfumes e sabonetes. De acordo com Doughty (2000) taninos podem ser extraídos da casca de muitas espécies de eucalipto cujas resinas contêm ácido quino-tanínico usado na fabricação de pastilhas para garganta e enxaguantes bucais. Em cada espécie, os óleos essenciais e químicos das folhas encontram-se em quantidades e combinações diversas. Os óleos essenciais das folhas são, geralmente, extraídos por destilação por arraste a vapor. Os óleos das folhas de aproximadamente 20 espécies têm propriedades medicinais utilizadas em produtos farmacêuticos, além de antissépticos, desinfetantes, descongestionantes, diuréticos, estimulantes e óleos.

Pesquisas mostram que não só os componentes voláteis possuem estas características farmacológicas. Compostos não voláteis, muitos exclusivamente encontrados nos eucaliptos, têm mostrado uma aplicabilidade potencial no tratamento de AIDS e câncer, entre outros males. Estes resultados asseguram que nos próximos anos muitas pesquisas com tais compostos serão realizadas (Coppen, 2002).

2.2.2 Variantes entre as espécies

Dentre todas as espécies de eucalipto, cerca de vinte produzem óleos essenciais, sendo as duas principais *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus globulus*. O componente majoritário da espécie define a aplicação final do óleo essencial a partir dele produzido. O eucaliptol, por exemplo, é utilizado na indústria farmacêutica para tratamento de problemas respiratórios, por ter ação expectorante (VITTI; BRITO, 2003). A eficácia do óleo de *Eucalyptus* contra infecções respiratórias e sua ação antisséptica já é comprovada e reconhecida (Lucas, 2011 apud Silva, 2001). Em uso tópico, o eucaliptol age como anestésico e antisséptico (Lucas, 2011 apud Silva, 2001). Estudos mostram ainda a ação inibitória de algumas espécies de eucalipto contra o crescimento de fungos dos gêneros *Aspergillus*, *Cândida* e *Penicillium* (Lucas, 2011 apud Coppen, 2002) e contra bactérias, como *Staphylococcus aureus* (Lucas, 2011 apud Estanislau *et al.*, 2001).

Os óleos essenciais de eucalipto podem ser divididos, basicamente, em três categorias principais: óleos medicinais, óleos industriais e óleos para perfumaria (VITTI; BRITO, 2003), conforme apresenta a Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Exemplos de óleos essenciais de eucalipto, divididos em três categorias.

Espécies	Componente Principal		Rendimento (%) [*]
	Nome	Teor (%)	
Óleos medicinais			
<i>E. camaldulensis</i>	Cineol	80-90	0,3-2,8
<i>E. cneorifolia</i>	Cineol	40-90	2,0
<i>E. dives</i> (var. <i>cineol</i>)	Cineol	60-75	3,0-6,0
<i>E. dumosa</i>	Cineol	33-70	1,0-2,0
<i>E. elaeophara</i>	Cineol	60-80	1,5-2,5
<i>E. globulus</i>	Cineol	60-85	0,7-2,4
<i>E. leucoxydon</i>	Cineol	65-75	0,8-2,5
<i>E. oleosa</i>	Cineol	45-52	1,0-2,1
<i>E. polybractea</i>	Cineol	60-93	0,7-5,0
<i>E. radiata</i> subesp. <i>radiata</i> (var. <i>cineol</i>)	Cineol	65-75	2,5-3,5
<i>E. sideroxydon</i>	Cineol	60-75	0,5-2,5
<i>E. smithii</i>	Cineol	70-80	1,0-2,2
<i>E. tereticornis</i>	Cineol	45	0,9-1,0
<i>E. viridis</i>	Cineol	70-80	1,0-1,5
Óleos industriais			
<i>E. dives</i> (var. <i>felandreno</i>)	Felandreno	60-80	1,5-5,0
<i>E. dives</i> (var. <i>piperitona</i>)	Piperitona	40-56	3,0-6,5
<i>E. elata</i> (var. <i>piperitona</i>)	Piperitona	40-55	2,5-5,0
<i>E. radiata</i> subesp. <i>radiata</i> (var. <i>felandreno</i>)	Felandreno	35-40	3,0-4,5
Óleos para perfumaria			
<i>E. citriodora</i> (var. <i>citronelal</i>)	Citronelal	65-80	0,5-2,0
<i>E. macarthurii</i>	Ac. de geranil	60-70	0,2-1,0
<i>E. staigerana</i>	Citral (a+b)	16-40	1,2-1,5

* Rendimento base de peso de folha fresca.

Fonte: Lassak (1988) e Doran (1991)

Fonte: Vitti & Brito (2003).

2.3 Processos Termoquímicos para Conversão de Biomassas

A energia renovável vem ganhando cada vez mais importância diante das questões ambientais envolvidas no uso de combustíveis fósseis (BRIDGWATER, A. *et al.*, 2008). A biomassa, como a madeira e os resíduos agrícolas, pode ser convertida a combustíveis renováveis sólidos, líquidos ou gasosos que serão usados para gerar eletricidade, para fornecer calor ou para mover automóveis. Essa conversão é feita através de processos termoquímicos, biológicos e mecânicos (ALMEIDA, 2008).

Os processos biológicos, como a fermentação para produção de etanol ou digestão anaeróbia para produção de metano, geram poucos produtos, mas têm alta seletividade. No entanto, estes processos são lentos (na ordem de dias) e, algumas vezes, não consomem toda a biomassa (Raymundo, 2016). Já os processos mecânicos não são exatamente processos de conversão, visto que não alteram a estrutura química do material. Como exemplos de processamento mecânico de biomassas pode-se citar a compactação de resíduos na forma de pellets, a moagem ou picagem de palha e a extração mecânica do óleo em filtro prensa (ALMEIDA, 2008).

Os processos térmicos, ao contrário dos biológicos, produzem múltiplos produtos em um tempo de reação curto (Borges, 2014). Outra vantagem desses processos é que geralmente não

se utiliza água e não geram efluentes. As rotas termoquímicas mais comuns são combustão, gaseificação e pirólise (RAYMUNDO, 2016), conforme a Figura 2.11.

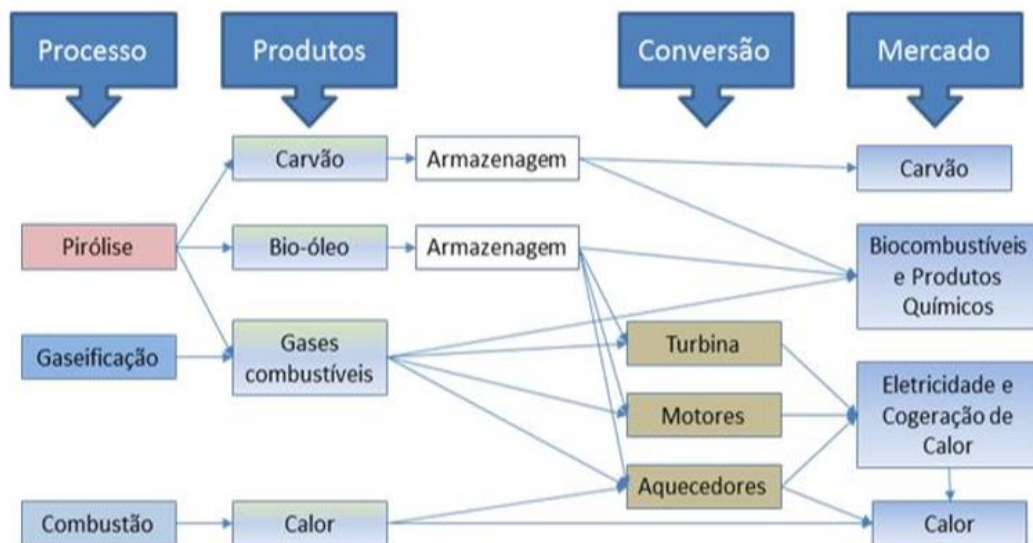


Figura 2.11: Rotas termoquímicas de conversão de biomassas. Fonte: Borges, 2014.

2.3.1 Combustão

A combustão de biomassa é largamente utilizada, não só no Brasil como também em países da América do Norte e da Europa, para produzir calor para o aquecimento de ambientes, gerar vapor em caldeiras e movimentar turbinas geradoras de eletricidade. Apesar da baixa eficiência para geração de eletricidade, 15% para plantas pequenas e 30% para plantas maiores e mais modernas, o custo é competitivo quando são usados rejeitos ou resíduos (ALMEIDA, 2008).

Em processos de combustão, a biomassa é misturada a oxigênio gasoso em quantidades maiores ou iguais à estequiometria para combustão completa, utilizando temperaturas entre 700 e 1500 °C e gerando principalmente água e dióxido de carbono (RAYMUNDO, 2016). O processo de combustão ainda apresenta questões de operação a serem melhoradas, como as emissões de monóxido de carbono, devido à queima incompleta, de particulados e o manuseio das cinzas geradas (ALMEIDA, 2008).

2.3.2 Gaseificação

Almeida (2008) descreve a gaseificação como um processo em que um líquido ou sólido a base de carbono, como biomassa, carvão, bio-óleo ou gasóleo, reage com o ar, oxigênio puro ou vapor produzindo um gás que contém monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano e nitrogênio. As temperaturas características de gaseificação são entre 600 e 1100 °C e os produtos gerados são gasosos como H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , e hidrocarbonetos leves (RAYMUNDO, 2016).

A gaseificação produz um gás combustível que pode ser utilizado para geração de calor, uso em motores ou alimentação de turbinas para geração de eletricidade.

2.3.3 Pirólise

Pirólise é um processo de conversão térmica de biomassa, sem oxigênio, gerando como produtos frações de líquido (bio-óleo), sólido (carvão) e gás (BRIDGWATER, A. V.; CARSON; COULSON, 2007). A quantidade gerada de cada uma destas frações depende do tipo de biomassa

utilizada, porém pode ser maximizada variando as condições de temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência (ESPINDOLA, 2014).

De acordo com as condições de operação a pirólise é classificada em rápida ou lenta. A pirólise rápida se caracteriza por altas taxas de aquecimento (entre 170 e 1000°C/s) (BORGES, 2014), temperaturas entre 450 e 600°C e rápida condensação de vapores a fim de evitar conversões indesejadas da corrente de saída do reator (BRIDGWATER, A. V.; CARSON; COULSON, 2007). Na pirólise lenta, ou carbonização, são empregadas baixas temperaturas e longos tempos de residência favorecendo a produção de carvão vegetal. Altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a formação de gases (ALMEIDA, 2008). A Tabela 2.2 mostra as principais características de três condições de pirólise.

Tabela 2.2: Rendimentos obtidos nos diversos tipos de pirólise.

<i>Processo</i>	<i>Condições operacionais</i>	<i>Líquido (% m/m)</i>	<i>Sólido (% m/m)</i>	<i>Gás (% m/m)</i>
Pirólise Lenta (Carbonização)	Temperatura baixa: ~ 400°C Tempo de residência: horas-dias	30	35	35
Pirólise Intermediária	Temperatura: ~ 500°C Tempo de residência: 10 a 30s	50	25	25
Pirólise Rápida	Temperatura moderada: ~500°C Tempo de residência dos vapores baixo: ~1s	75	12	13
Pirólise tipo gaseificação	Temperatura elevada: ~800°C Tempo de residência dos vapores: longo	5	10	85

Fonte: Bridgwater (2003) apud Almeida (2008) e Bridgwater (2012) apud Raymundo (2016).

2.3.4 Vantagens da pirólise rápida frente a pirólise lenta

A pirólise rápida apresenta como principal vantagem frente a pirólise lenta o percentual de produção de fração líquida, aproximadamente 50%; enquanto que a pirólise lenta chega a 30% (BRIDGWATER, A. *et al.*, 2008). Evidentemente, esses valores são teóricos. Existem inúmeras tecnologias de reação: leito fluidizado, tambor rotativo, leito fixo, entre outros. O rendimento de líquido é um parâmetro que precisa ser otimizado em cada processo em específico.

Sabendo que o líquido é a fração dos produtos da pirólise que contém os potenciais produtos de interesse, a pirólise rápida se mostra como uma alternativa promissora para as unidades descentralizadas de processamento de resíduos florestais.

2.4 Aquecimento por Micro-ondas

A tecnologia de micro-ondas como um método alternativo de aquecimento tem sido utilizada na pirólise de biomassas para obtenção de *biochar* e biocombustíveis graças ao seu rápido, volumétrico e eficiente aquecimento, que acelera a taxa de reação e aumento a eficiência energética do sistema (LI, J. et al., 2016).

As micro-ondas são um tipo de radiação eletromagnética com comprimentos de onda de 1 mm até 1 m de comprimento com frequências entre 0,3 e 300 GHz. Para evitar interferências, as micro-ondas são reguladas para uso industrial, científico e médico. Para uso doméstico a frequência, em geral, é de 2,45 GHz, enquanto que para uso industrial as frequências disponíveis são: 0,915 GHz, 2,45GHz, 5,8 GHz e 24,124 GHz (LI, J. et al., 2016).

Nos métodos convencionais de aquecimento elétrico ou por chama, o calor é transferido do ambiente externo para a superfície da partícula por convecção e da superfície para a parte interna por condução. Um gradiente de temperatura é estabelecido entre a parte interna e a superfície da partícula, devido à fraca capacidade de condução de calor da biomassa. Já no aquecimento por micro-ondas, a mesma penetra na partícula de biomassa e a energia das ondas é transformada em calor dentro da partícula, conforme ilustrado na Figura 2.12. Este aquecimento faz com que a temperatura na superfície da partícula seja menor do que no seu interior, fazendo com que o calor seja transferido de dentro pra fora (ZHANG, Y. et al., 2017).

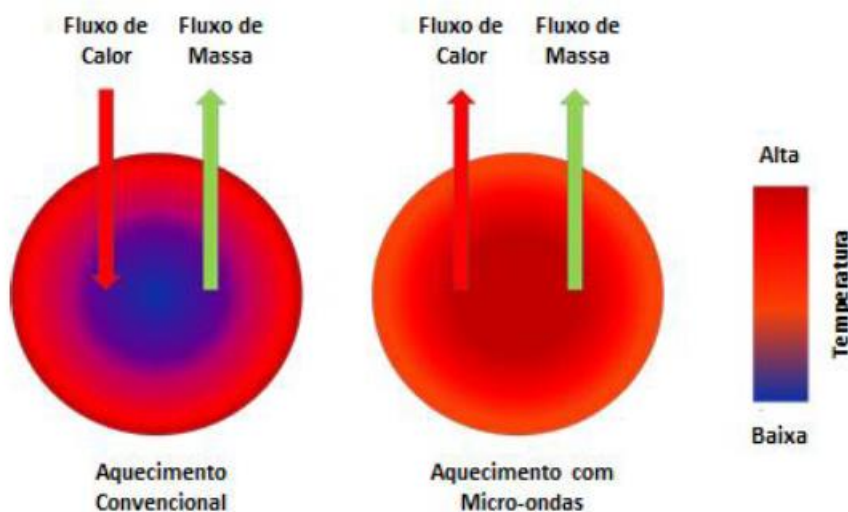


Figura 2.12: Mecanismo de aquecimento de partícula convencional e por micro-ondas.

Fonte: Chen *et al.* (2014) apud Borges (2014)

Alguns trabalhos vêm sendo publicados abordando a pirólise assistida por aquecimento com micro-ondas, como mostra, por exemplo, o artigo publicado por LI, J. *et al.* (2016). No entanto, os estudos são realizados em reações de pirólise lenta ou intermediária (BORGES, 2014), diferente da tecnologia de pirólise rápida em leito fluidizado abordada neste trabalho. Borges (2014), enumera, conforme Tabela 2.3, as vantagens do aquecimento por micro-ondas nos processos de pirólise.

O fato de não terem sido encontradas publicações que estudem a pirólise rápida em leito fluidizado assistida por micro-ondas aliada às vantagens que a literatura apresenta deixa claro o espaço para o desenvolvimento de estudos detalhados de otimização de processos e scale-up da pirólise rápida assistida com aquecimento por micro-ondas.

O reator de leito fluidizado cujo leito é feito de material absorvedor de micro-ondas, como é o caso do Carbetto de Silício (SiC), por exemplo, intensifica a troca térmica com a biomassa, elevando de forma considerável a taxa de transferência de calor (BORGES, 2014).

Tabela 2.3: Vantagens do aquecimento por micro-ondas.

1	Aquecimento volumétrico e uniforme
2	Resposta instantânea para o início e desligamento do aquecimento
3	Não requer alto grau de moagem
4	Pode ser aplicado sobre matéria-prima mista
5	Os produtos da conversão (gás e bio-óleo) podem ser mais limpos do que os de processos convencionais porque o aquecimento com micro-ondas não requer leito, agitação ou fluidização com gás de arraste
6	O gás de síntese produzido pode ter poder calorífico superior, uma vez que não é diluído pelo gás de arraste, no caso de ausência de fluidização
7	O aquecimento por micro-ondas é uma tecnologia madura e o sistema de conversão de biomassa com micro-ondas pode ser construído com baixo custo.

Adaptado de Borges (2014).

2.4.1 Produtos da pirólise rápida

Os produtos gerados na pirólise de biomassa são divididos em três frações: líquido orgânico, gás de síntese e carvão. A proporção entre cada um destes produtos depende da biomassa utilizada e das condições de operação relacionadas, especialmente, com o tempo de residência e temperatura do reator. A quantidade de carvão é diretamente proporcional à quantidade de cinzas da biomassa. O aumento da temperatura e severidade de reação leva ao decréscimo da quantidade de carvão e líquidos orgânicos devido às reações de craqueamento das moléculas, favorecendo a formação da corrente gasosa (BRIDGWATER, A. V.; CARSON; COULSON, 2007).

2.4.2 Biomassa

Os três constituintes majoritários das biomassas de madeira são: celulose, a qual representa 50%, 25% de hemiceluloses e extraíveis e 25% de lignina. As fibras de celulose são ligadas em uma matriz de lignina e hemiceluloses, como a fibra de vidro nas resinas de poliéster.

A celulose é um polímero linear com grau de polimerização acima de 10.000 unidades de glicose, contendo 49% em massa de oxigênio. As hemiceluloses são quimicamente semelhantes à celulose, mas têm grau de polimerização inferior, de 100 a 200 unidades de glicose e 54% de oxigênio em massa. A hemicelulose é um polímero amorfo composto de açúcares, xilose, galactose, manose entre outros monossacarídeos com 5 e 6 carbonos (ALMEIDA, 2008).

A lignina é um polímero tri-dimensional composto por fenóis (4-propenil-fenol, 4-propenil-2-metóxi-fenol e 4-propenil-2,5-dimetoxi-fenol). A proporção entre estes fenóis na lignina depende da espécie em questão e das condições ambientais. O oxigênio, em massa, presente na lignina varia de 12 a 29%, bem abaixo do percentual presente na celulose e hemicelulose.

O foco desta dissertação é estudar a pirólise rápida das folhas de eucalipto. As folhas diferem das biomassas de madeira em termos de estrutura e composição. As células da biomassa de madeira são chamadas de “células mortas”, pois os constituintes disponíveis para a reação de pirólise rápida estão, basicamente, nas paredes das células. Já no caso das folhas, tem-se as células intituladas “vivas”, que possuem proteínas e lipídios além dos constituintes da parede celular disponíveis para reação (MOURANT *et al.*, 2011).

Mourant (2011) cita em seu artigo a composição das folhas e da madeira da espécie de eucalipto *E. loxophleba* ssp. *Gratae* proveniente da Austrália, conforme Tabela 2.4. A análise foi feita em laboratório canadense.

Tabela 2.4: Composição das folhas e madeira utilizadas nos experimentos de Mourant (2011).

Componente	Folhas (% m/m)	Madeira (% m/m)
Lignina	25,1	24,9
Celulose	15,4	40,7
Hemicelulose	17,3	22,2
Extraíveis: inclui minerais e outros componentes como proteínas.	42,2	12,2

Adaptado de Mourant (2011).

2.4.3 Bio-óleo

O líquido orgânico oriundo da pirólise é chamado de diversos nomes: líquido pirolítico, bio-óleo, óleo de pirólise, etc. (BRIDGWATER, A. V.; CARSON; COULSON, 2007). O poder calorífico do bio-óleo é, em geral, metade do valor do poder calorífico de um combustível comum, ou seja, 16-18 MJ/kg. A Tabela 2.5 traz algumas características do bio-óleo da pirólise de madeira.

Tabela 2.5: Características e propriedades típicas do bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida da madeira.

Propriedade Física		Bio-óleo	Combustíveis derivados do petróleo
Teor de Umidade (% de massa)		15-30	0,05 %v
pH		2 a 4	5
Massa Específica (kg/L)		1,2	0,8 a 1,0
Análise Elementar (% base seca)	C	56,4	
	H	6,2	
	O	37,3	
	N	0,1	
	Cinza	0,1	
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)		16 a 20	41 a 43
Densidade Energética (% de massa)		50 a 60	100
Viscosidade (a 40°C e 25% de umidade, cp)		40 a 100	
Teor de Sólidos (carvão, %)		0,5	
Características do bio-óleo:			
<ul style="list-style-type: none"> • Combustível líquido • Fácil substituição dos combustíveis convencionais em muitas aplicações • Poder calorífico é em torno de 40% em peso do óleo combustível convencional, ou 60% em base volumétrica • Imiscível em hidrocarbonetos combustíveis 			

- Não é tão estável como os combustíveis fósseis

Adaptado de Bridgwater (2000b) apud Borges (2014), Lu et al. (2009b) e Vamvuka (2011).

A Figura 2.13 esquematiza as possíveis aplicações do bio-óleo obtido pelo processo de pirólise rápida.

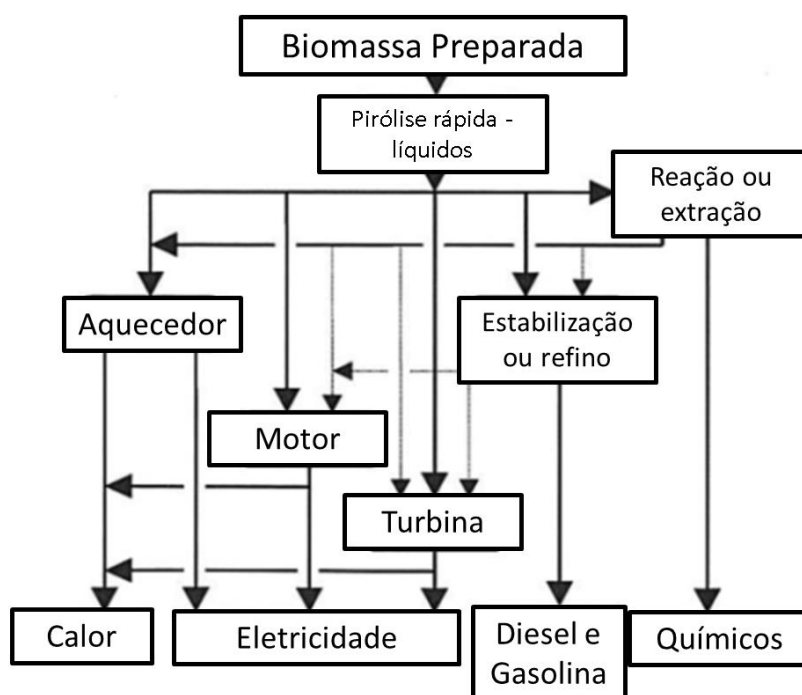


Figura 2.13: Aplicações do bio-óleo. Adaptado de Borges, 2014.

2.5 Composição do bio-óleo

A composição do bio-óleo obtido na reação de pirólise rápida é dependente das rotas de decomposição dos compostos da biomassa. As biomassas lignocelulósicas são compostas, como já foi mencionado nas seções anteriores, por celulose, hemiceluloses e lignina e, no caso das folhas de eucalipto, por compostos extraíveis. Estes também se decompõem durante a reação fazendo os produtos da pirólise mais complexos (ZHU, X.; QIANG, 2010).

O bio-óleo é uma mistura complexa com mais de 300 compostos (ZHANG, Y. *et al.*, 2017): contém um número elevado de compostos oxigenados (mais de 200), incluindo ácidos, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos, guaiacóis, seringóis. Essa gama de compostos é primariamente originada da despolimerização e da fragmentação dos componentes principais: celulose, hemiceluloses e lignina. Os oxigenados mistos, açúcares e furanos são produtos primários da pirólise das hemiceluloses e da celulose, enquanto que os guaiacóis e seringóis são produtos da fragmentação da lignina. Os ácidos, álcoois, aldeídos,

cetonas e ésteres são provavelmente originados da decomposição dos produtos primários da celulose e hemicelulose (ALMEIDA, 2008 apud HUBER *et al.*, 2006).

Os mecanismos de reação da pirólise rápida e a subsequente distribuição dos produtos são influenciados por diversos fatores, que incluem a composição da biomassa, a temperatura de pirólise, taxa de aquecimento, pressão, configuração do reator de pirólise e a combinação dessas variáveis (ZHU, X.; QIANG, 2010)

2.5.1 Celulose

A celulose é o componente principal das biomassas lignocelulósicas e está localizada na parede celular das folhas. A pirólise da celulose inicia a 150°C e, em faixas de temperaturas de até 300°C, predominam as reações de redução de grau de polimerização, formação de radicais livres, eliminação de água, formação de carbonilas, carboxilas e grupos hidroxiperóxidos, monóxido e dióxido de carbono até a formação de resíduo carbonizado. Acima de 300°C iniciam as rotas de reação que geram a fração líquida em maior quantidade e de composição mais interessante.

A pirólise da celulose envolve, basicamente, duas rotas químicas: despolimerização e cisão de anel (ZHU, X.; QIANG, 2010). A primeira rota forma anidro oligossacarídeos, levoglucosan, açúcares anidros monoméricos, furanos, ciclopentanonas, piranos e outros derivados. A rota chamada de cisão do anel produz, principalmente, hidroxiacetaldeído, acetal, carbonilas lineares, álcools lineares, ésteres, entre outros produtos. A Figura 2.14 ilustra os mecanismos de pirólise da celulose.

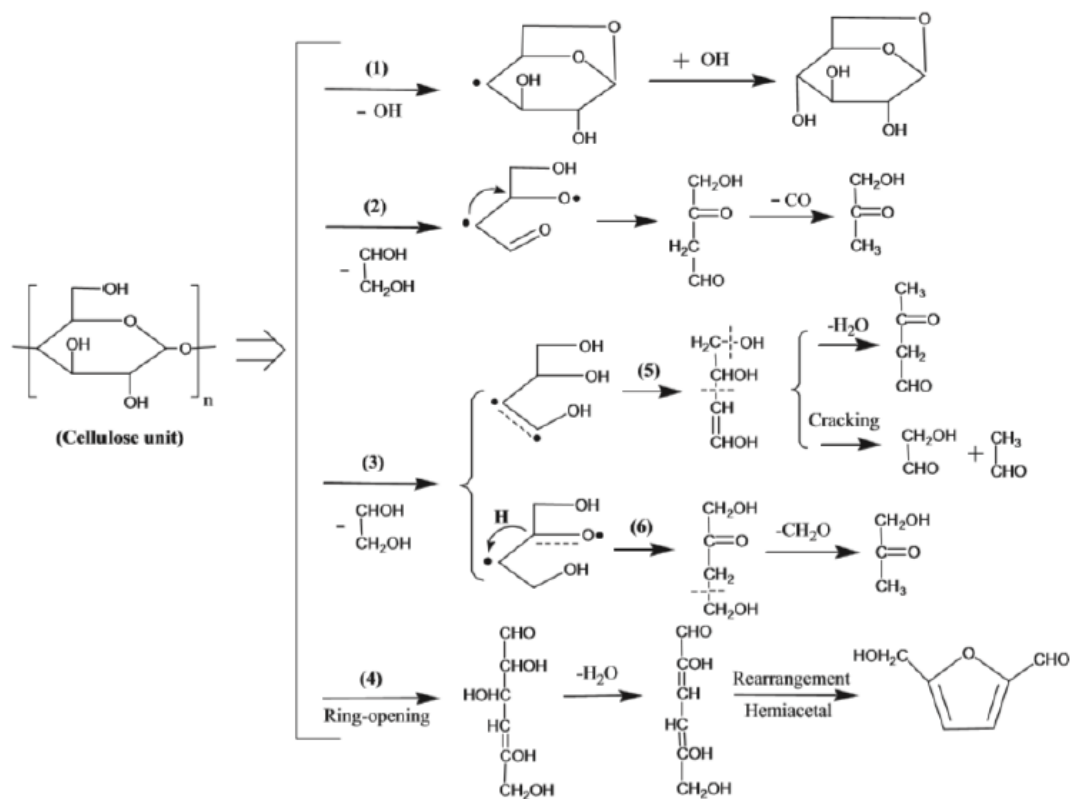


Figura 2.14: Mecanismos sugeridos de pirólise da celulose. Fonte: Shen *et al.* (2015) apud Raymundo (2016).

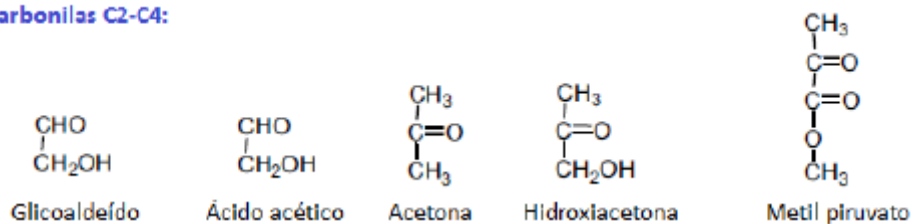
2.5.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são menos termicamente estáveis que a celulose, muito provavelmente pela falta de cristalinidade na estrutura. O mecanismo de pirólise das hemiceluloses é semelhante ao da celulose, produzindo produtos semelhantes. A pirólise rápida de glucomanas, que são hexoses, gera produtos análogos ao da celulose, mas a pirólise de xilano é bastante diferente. O xilano não forma levoglucosana por despolimerização, e tem rendimento de carvão mais alto do que a pirólise de celulose (ZHU, X.; QIANG, 2010).

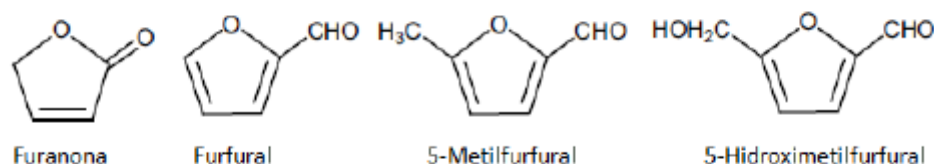
Na pirólise de celulose, o cátion glicosil, gerado pela quebra dos polissacarídeos de glicose, pode rapidamente formar um 1,6-anidrido estável com o grupo hidroxila primário no carbono 6, ao fim formando a levoglucosana, que é volátil (RAYMUNDO, 2016).

A Figura 2.15 ilustra os principais compostos gerados na pirólise de celulose e hemiceluloses.

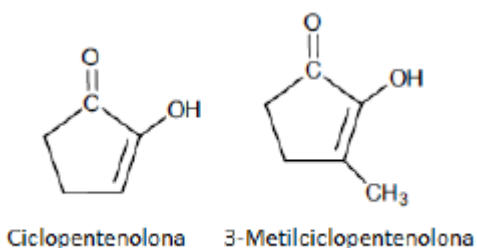
Carbonilas C2-C4:



Compostos relacionados ao Furanô:



Ciclopentenonas:



Açúcares anidros:

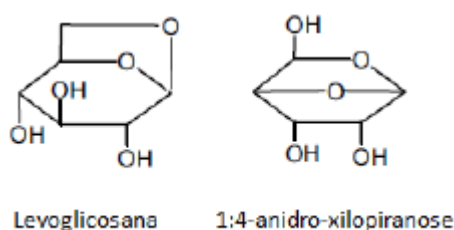


Figura 2.15: Compostos gerados na pirólise de celulose e hemicelulose. Fonte: *Shen et al.*, (2015) apud Raymundo (2016).

2.5.3 Lignina

Lignina é o material amorfo que rodeia as fibras de celulose e as mantém unidas. É um polímero complexo, heterogêneo formado pela polimerização de três monômeros: guaiacol, siringol e unidades de p-hidroxi-fenil (ZHU, X.; QIANG, 2010). A lignina é mais complicada, menos entendida e mais termicamente estável do que celulose, a pirólise de lignina ocorre entre 200 e 500 °C (Raymundo, 2016 apud Shen *et al.*, 2015), no entanto a pirólise de lignina a 200 °C envolve apenas o amolecimento térmico (Zhu, 2010).

Shen *et al.* (2010) apresenta um estudo detalhado das rotas de craqueamento da lignina durante a pirólise. Devido às muitas diferentes estruturas geradas, os compostos aromáticos podem ser classificados em grupos conforme o número de ligações $-OCH_3$ e $-OH$ no grupo benzil. Na Figura 15 são mostrados os produtos da pirólise de lignina divididos em grupos guaiacol, siringol, fenol, cresol e catecol (RAYMUNDO, 2016). Figura 2.16 são apresentados os principais grupos funcionais gerados por estes mecanismos.

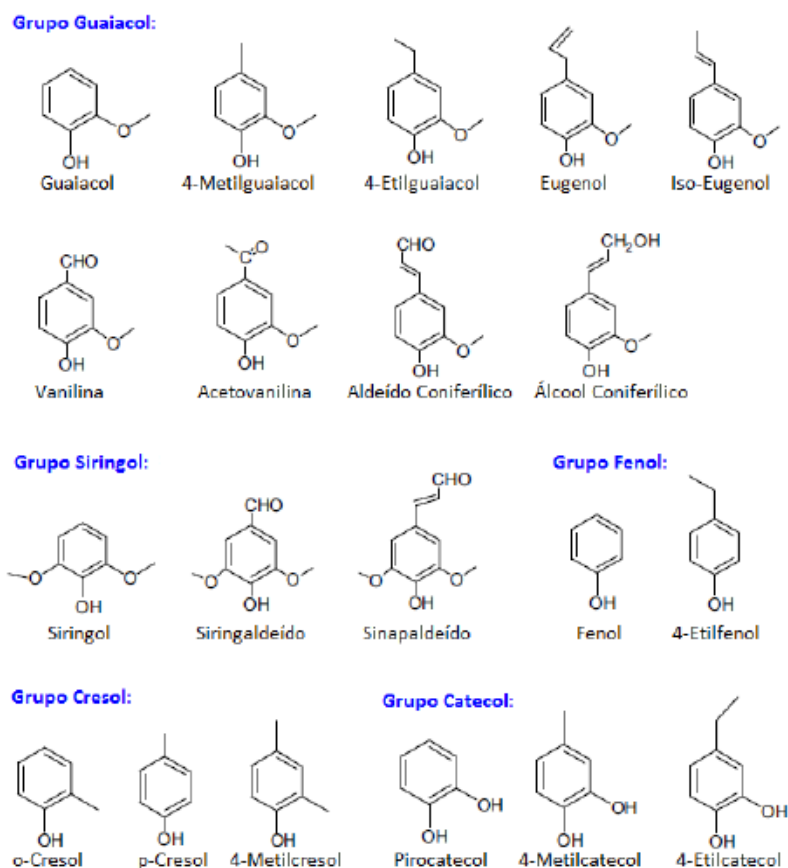


Figura 2.16: Compostos gerados no craqueamento da lignina. Fonte: Shen *et al.* (2010) apud Raymundo (2016).

2.5.4 Pirólise de resíduos de eucalipto

Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos na área de pirólise rápida, envolvendo diferentes biomassas e condições de processamento. Em se tratando de biomassa de origem florestal, os estudos concentram-se na utilização de madeira como fonte de biomassa, como se destaca nos trabalhos de (CHANG *et al.*, 2013; HEIDARI *et al.*, 2014; AMUTIO *et al.*, 2015; IWASAKI; SUZUKI; KOJIMA, 2014; BRIDGWATER, A. V.; CARSON; COULSON, 2007; JOUBERT *et al.*, 2015).

Em relação ao estudo da pirólise das folhas de eucalipto só foi encontrado o trabalho de Mourant (2011) na literatura. O autor estudou a pirólise rápida das folhas de eucalipto da espécie *Mallee* em diversas temperaturas, utilizando um reator de leito fluidizado. Além da análise de composição, o autor estudou os rendimentos obtidos em óleo e carvão nas diferentes temperaturas.

O reator utilizado por Mourant (2011) está descrito no trabalho de GARCIA-PEREZ *et al.* (2008) e esquematizado na Figura 2.17. A capacidade nominal era de 2kg/h de alimentação. O sistema compreende um reator e leito fluidizado, coletores de carvão, condensadores de vapor, aparato de recuperação de bio-óleo e análise de gás. A alimentação é composta por um silo e uma rosca de transporte de sólidos, cuja rotação foi a em 20 rpm, atingindo uma taxa de alimentação de 1kg/h. O reator utilizado é feito de aço inoxidável 316, em formato cilíndrico, com 102 mm de diâmetro interno e 320 mm de altura. O leito é constituído de sílica com tamanho de partícula entre 351 e 401 μm e nitrogênio foi utilizado como gás de fluidização. Antes de entrar no reator, a corrente de nitrogênio é pré-aquecida com aquecedor elétrico, bem como toda a estrutura do reator. O aquecimento utilizado é totalmente elétrico, sem chama.

O recolhimento dos sólidos é feito por dois ciclones, instalados na saída do reator. A recuperação do bio-óleo é realizada em três etapas: um condensador com água, um condensador com gelo seco e um filtro de aerossóis (GARCIA-PEREZ et al., 2008).

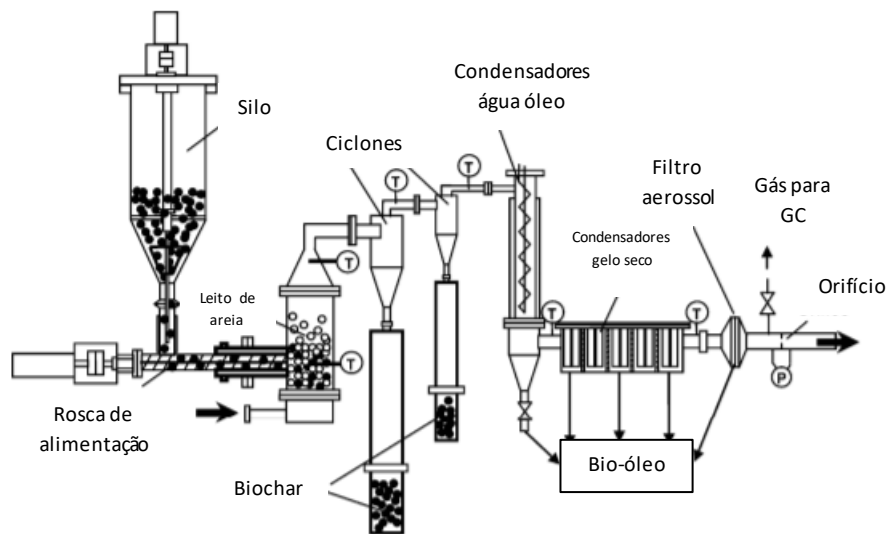


Figura 2.17: Planta de pirólise rápida utilizada nos experimentos de Mourant (2011).
Adaptado de GARCIA-PEREZ *et al.* (2008).

O autor realizou análises dos compostos do bio-óleo em diversas temperaturas e encontrou os seguintes resultados, conforme Tabela 2.6.

Analisando a Tabela 2.6 de composição do bio-óleo obtido por Mourant (2011), percebe-se que, além dos compostos comuns às biomassas (aqueles derivados da celulose, hemicelulose e lignina) a pirólise das folhas de eucalipto conserva os óleos essenciais das folhas no bio-óleo, como o eucaliptol e o limoneno. Sendo assim, a pirólise rápida desta biomassa pode ser um processo alternativo para obtenção de compostos de valor agregado das folhas.

Tabela 2.6: Componentes identificados por GC-MS no artigo e Mourant (2011).

Componente	Folhas							Madeira
	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	580 °C	500 °C
Limoneno	7,602	7	4	9	2	4	8,159	-
Eucaliptol	30,31	45,5	30,2	32,6	27,39	29,93	32,38	-
Metóxi-metanol	35,82	52,3	43,46	49,3	50,13	64,61	71,07	89,027
1-metil-3-(-1-metiletil)-benzeno	9	0	2	4	6	2	3	-
Acetol	1,44	1,91	2,31	1,46	0,94	0,52	0,21	18,28
Glicolaldeído	-	-	-	-	-	-	-	45,45
Ácido acético	6,68	8,83	9,95	8,82	6,48	4,63	4	37,5
Furfural	0,41	0,13	0,13	0,03	-	-	-	5,2
Ácido propiônico	0,5	0,8	0,83	0,93	0,91	0,65	0,73	1,44
Etilenoglicol	-	-	-	-	-	-	-	67,128
Álcool furfulírico	0,53	0,63	0,48	0,43	0,43	0,31	0,26	-
Ácido 3-metil butanóico	9,633	3	0	4	5	4	0	-
alpha-terpineol	8,969	4	6,61	7,4	7,45	7,84	7,748	-
2-furanona	0,27	0,42	0,4	0,31	0,17	-	-	3,94
2-hidroxi-3-metil-2ciclopenten-1-ona	3,27	7,76	8,61	3	9,78	8,136	5,546	79,007
Guaiacol	0,37	0,68	0,68	0,81	0,79	0,35	0,07	1,38
Metilguaiacol	0,1	0,27	0,29	0,33	0,36	0,13	-	0,63
Fenol	0,74	1,5	1,28	1,53	2,33	2,88	3,07	0,44
Etilguaiacol	0,09	0,22	0,23	0,37	0,4	0,1	-	0,19
p-cresol	0,13	0,46	0,56	0,74	0,97	1,24	1,35	0,17
Eugenol	-	-	-	-	-	-	-	0,31
2-etil-fenol	0,07	0,28	0,39	0,68	0,99	1,51	1,48	0,06
2-metoxi-4-vinilfenol	0,32	0,51	0,42	0,45	0,38	0,26	0,07	0,04
Siringol	0,81	1,11	1,17	1,32	1,09	0,36	0,01	3,76
1,2,4-trimetoxi benzeno	0,05	0,11	0,13	0,18	0,14	-	-	1,25
Metóxi Eugenol (<i>cis</i>)	0,04	0,06	0,08	0,11	0,08	-	-	1,25
Xantosina	1	1	3	8	7	9,77	3,38	-
Ácido 4-(1-metiletil)-benzóico	5	0	3	5	4	9	3	-
Metóxi Eugenol (<i>trans</i>)	0,34	0,42	0,47	0,54	0,37	0,12	-	1,69
Ácido n-hexadecanóico	9	2	9,13	1	3	6	6	-
Siringaldeído	-	-	-	-	-	-	-	7,39
Hidroquinona	6	2	2	5	4	5	7	30,365
Levoglucosan	3,35	3,78	5,12	5,49	4,41	3,79	3,09	32,49

Em preto dados em mg/g de biomassa seca.

Em vermelho dados em área de pico por grama de biomassa seca.

2.6 Unidades Descentralizadas

São chamados de biomassa os materiais cuja estrutura é composta por macromoléculas orgânicas, como polissacarídeos e lignina, derivadas da reação de fotossíntese (SHEN, D. *et al.*,

2015). Os materiais chamados de biomassa são provenientes de resíduos urbanos, da madeira, de culturas agrícolas, de plantas aquáticas, algas, animais, processamento de alimentos e seus resíduos (VIEIRA *et al.*, 2014). Almeida (2008) destaca outras definições de biomassa: a quantidade total de matéria orgânica viva em nosso sistema ecológico; o material das plantas produzido constantemente pela fotossíntese; a massa das células de plantas, animais e microrganismos usados como matérias-primas em processos microbiológicos.

Diante do cenário atual, onde há uma necessidade de operações que aliem lucratividade e responsabilidade ambiental, a agregação de valor aos materiais que, num primeiro momento, seriam resíduos vem embasando estudos de diversas alternativas de processamento para os mais variados materiais. No contexto de indústria, surge a chamada biomassa industrial, definida por Almeida (2008) como qualquer matéria orgânica que está disponível em base recorrente ou renovável, incluindo plantas, resíduos agrícolas, plantas aquáticas, madeira e resíduos de madeira, dejetos de animais, resíduos urbanos e outros resíduos usados para produção industrial de energia, combustíveis, químicos e materiais.

Diante do fato das biomassas possuírem baixo poder calorífico por unidade de volume (ESPINDOLA, 2014) e também considerando as dificuldades de transporte deste material, o modelo de biorrefinarias descentralizadas se apresenta como uma rota tecnológica interessante de processamento destes resíduos. Neste modelo, as biorrefinarias são unidades móveis, de pequeno porte, que processam a biomassa próximo ao seu local de geração.

Borges (2014) apresenta um esquema, Figura 2.18, que demonstra os impactos dos modelos de biorrefinarias em quatro pilares: energético, social, ambiental e econômico.



Figura 2.18: Diagrama de impactos positivos das biorrefinarias baseadas em pirólise rápida.

Fonte: Borges, 2014.

Em se tratando da agregação de valor, o conceito de biorrefinarias se mostra como uma alternativa interessante para o processamento dos resíduos de folha de eucalipto que ficam no solo dos hortos. A ideia é uma Unidade Móvel de Pirólise Rápida (UMPR), que processe as folhas conforme a colheita de árvores vai acontecendo, se deslocando pelos hortos como se

deslocam as máquinas de colheita. A Figura 2.19 mostra um esquema simplificado das etapas que compõe o processo de pirólise rápida, o qual é uma alternativa para o processamento descentralizado das biomassas.

A UMPR pode ser usado como um pré-tratamento das folhas no processo de obtenção de produtos químicos de interesse. Como essa biomassa é leve e volumosa, a pirólise rápida é uma alternativa para converter a biomassa em uma fração líquida, bio-óleo, de menor volume e é mais facilmente transportável. O bio-óleo produzido pode ser transportado para unidades de refino centralizadas, com processo específico de purificação de compostos. Os demais resíduos dos hortos, como a madeira que não é enviada para a unidade fabril por ser de tamanho inferior ao mínimo requerido para transporte e o gás produzido na reação poderiam servir como fonte de energia para a planta. O *biochar*, produto sólido da pirólise rápida, poderia, num primeiro momento, fazer o papel de reforço físico do solo, que hoje é desempenhado pelas folhas.

As Figura 2.19 e 2.23 sugere uma configuração de processo de pirólise rápida com utilização de parte dos produtos para geração de energia.

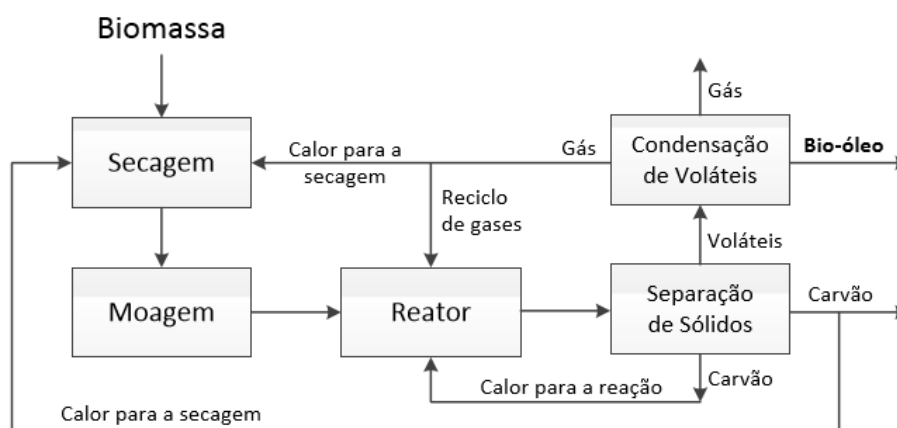


Figura 2.19: Diagrama de blocos de um processo de pirólise rápida. Fonte: (ESPINDOLA, 2014)

É preciso ressaltar que a aplicação do conceito de processamento descentralizado da biomassa baseado em pirólise rápida necessita ainda de estudos que garantam a viabilidade econômica do negócio, visto que a ideia central é a produção de compostos de interesse ou combustível com preço competitivo. Se competitivo este processo é uma alternativa promissora na busca de meios de produção de químicos e combustíveis renováveis, não oriundos do setor petroquímico.

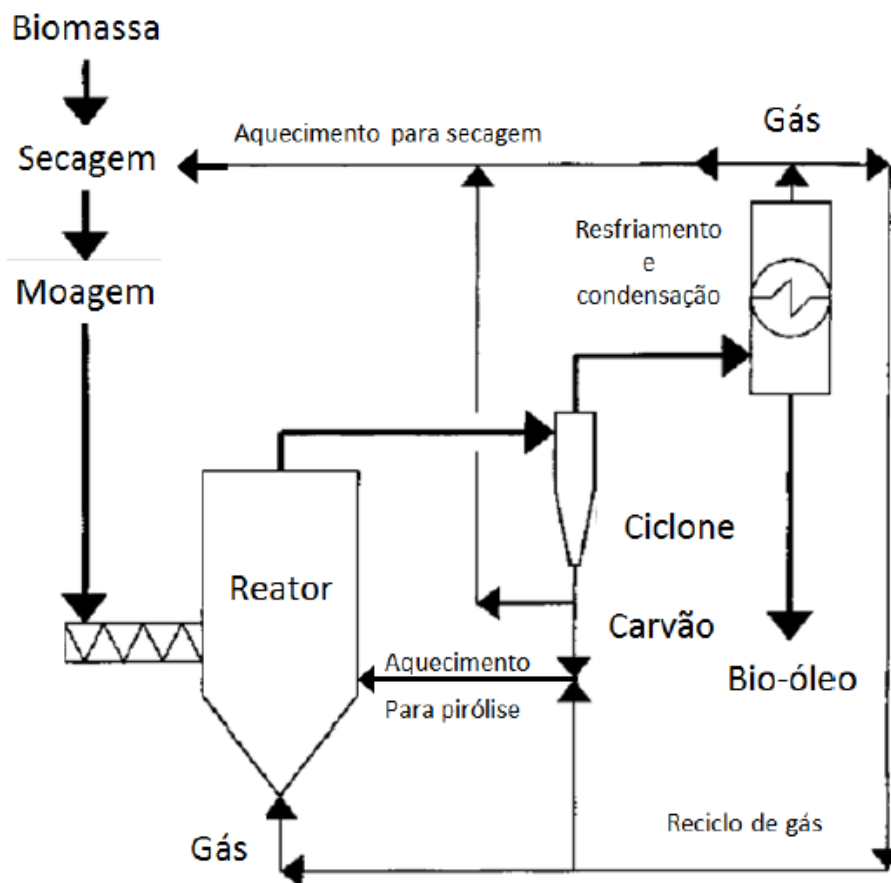


Figura 2.20: Esquema de processo de pirólise rápida com utilização de coprodutos para geração de energia. Adaptado de Bridgwater (2008) apud Borges (2014).

Capítulo 3 – Materiais e Métodos I: Operação da Planta de Pirólise Rápida

Neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada para produzir o bio-óleo e o *biochar* estudados neste trabalho. Para isto, as etapas de operação da planta utilizando o aquecimento convencional e o aquecimento por micro-ondas, bem como o processo de condicionamento da biomassa para reação são esclarecidas.

3.1 Planta de Pirólise Rápida

A planta de pirólise rápida instalada pode ser dividida em sete partes para facilitar o entendimento do processo: alimentação, reator, separação de sólidos, recuperação de líquido, sistema de gases, sistema de aquecimento e sistema de controle e operação. O sistema como um todo foi projetado aos poucos, por trabalhos anteriormente desenvolvidos no GIMSCOP (Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos) para o processamento de resíduo de casca de arroz (BORGES, 2014; RAYMUNDO, 2016). Para o desenvolvimento deste trabalho, com folhas de eucalipto, alguns ajustes foram feitos no sistema de alimentação, os quais serão expostos mais adiante, neste capítulo.

As mudanças executadas tanto nos equipamentos com aquecimento convencional como nos equipamentos com aquecimento por micro-ondas foram sendo realizadas de acordo com os problemas e necessidades identificados ao longo da realização dos experimentos. Este trabalho realizou uma análise exploratória da pirólise de folhas de eucalipto e, por isso, não foi feita a otimização do processo. O ponto de operação utilizado baseou-se nos resultados dos experimentos realizados anteriormente por Borges (2014) e Raymundo (2016).

3.1.1 Alimentação do reator de aquecimento convencional

A alimentação do reator de aquecimento convencional é contínua e tem, basicamente, três partes: silo, roda dentada e rosca de transporte. O silo nada mais é do que uma garrafa plástica de dois litros que, virada com o bico para baixo, afunila a saída e força a biomassa a entrar na roda dentada, conforme Figura 3.1.



Figura 3.1: Silo de alimentação acoplado à roda dentada. Fonte: acervo pessoal.

O dosador dentado foi projetado por Raymundo (2016) para a injeção de até 600 g/h de casca de arroz moída, garantida pelo motoredutor de 3 rpm e alto torque, acoplado à roda. A rotação do dosador pode ser ajustada através da voltagem da fonte que alimenta o motoredutor. Sendo assim, para a dosagem de folha de eucalipto moída foi realizada uma calibração experimental da roda dentada, variando a voltagem da fonte e determinando a massa alimentada em função do tempo.

Por gravidade, a biomassa cai da roda dentada até uma rosca de transporte formalmente chamada de transportador helicoidal. O projeto e instalação do transportador helicoidal (TH) foram realizados devido às dificuldades encontradas na manipulação das folhas de eucalipto moídas. O sistema antigo, projetado por Raymundo (2016), levava a biomassa por gravidade até a entrada do reator, conforme Figura 3.2.

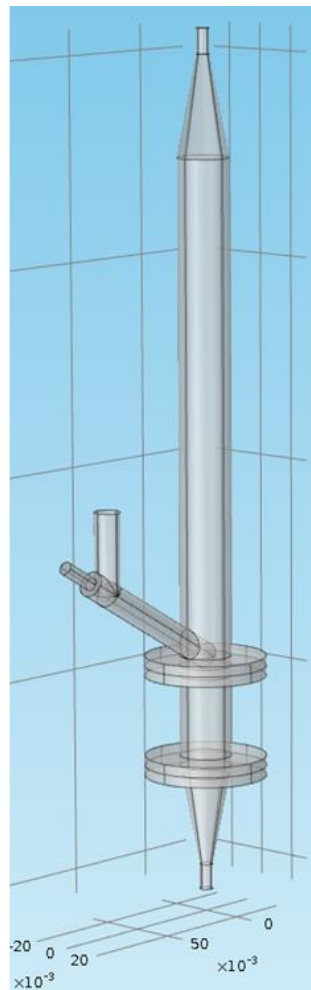


Figura 3.2: Reator de pirólise convencional. Fonte: (RAYMUNDO, 2016)

Com o aquecimento do reator durante a reação, o tubo de alimentação também aquecia, por condução. No caso das folhas de eucalipto moídas, este aquecimento causou entupimento. O calor fez com que a biomassa se aglomerasse, entupindo o tubo e interrompendo a alimentação. Analisando o problema, verificou-se que a movimentação contínua da biomassa dentro do tubo evitaria o problema de aglomeração. Alguns artigos que estudaram pirólise de serragem apresentam o sistema de alimentação por rosca, como é o caso do sistema de Sulaiman & Lee (2012) e Heidari et al. (2014).

Um transportador helicoidal foi projetado de forma a permitir que o sistema de alimentação por gravidade ainda pudesse ser utilizado. Para isso, o reator foi cortado logo acima da entrada por gravidade e um flange foi instalada, fazendo com que a parte de alimentação fosse uma parte móvel do reator, conforme Figura 3.3, Figura 3.4 e Figura 3.5. Para instalação da rosca, uma peça semelhante foi construída, trocando o tubo por um tubo horizontal com uma rosca acoplada.

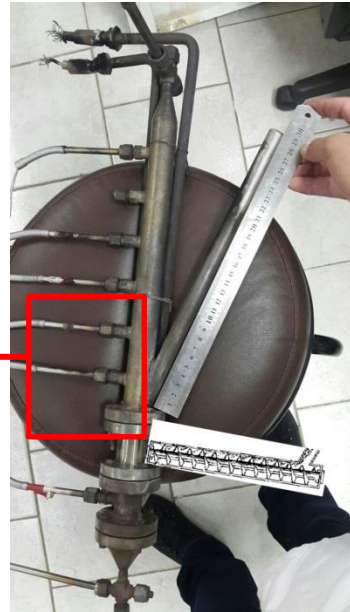
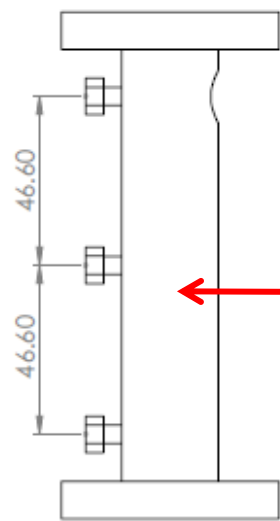
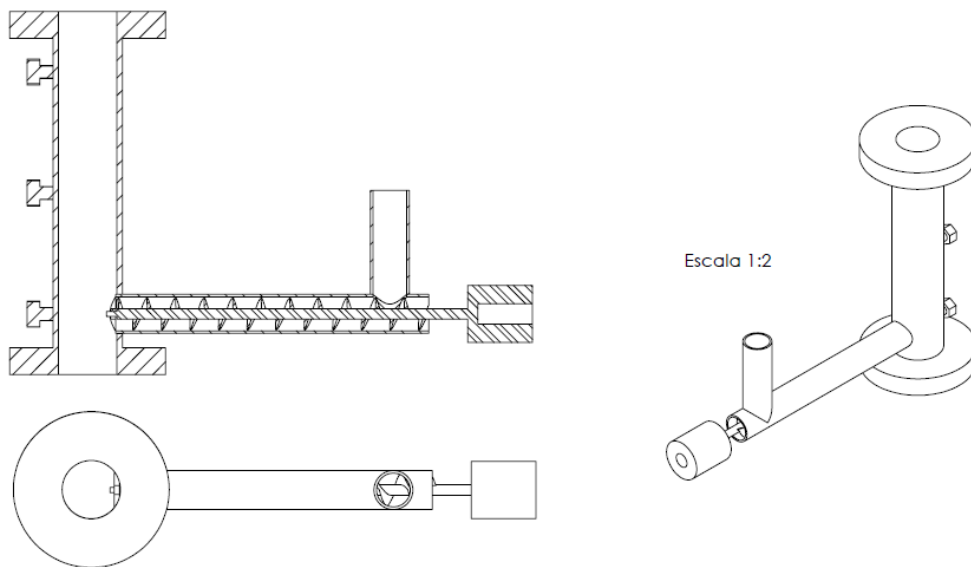


Figura 3.3: Corte do reator para encaixe da rosca. Fonte: arquivo pessoal.



	Data	Nome	Sistema de Alimentação	
Projeto	09/26/2016	Lara		
Desenhista	09/26/2016	Ruddy		
Escala	1:1.5		Sistema de Alimentacao	Folha Nº 1
				Nº Folha 1

Figura 3.4: Projeto da estrutura do transportador helicoidal. Fonte: Arquivo pessoal.

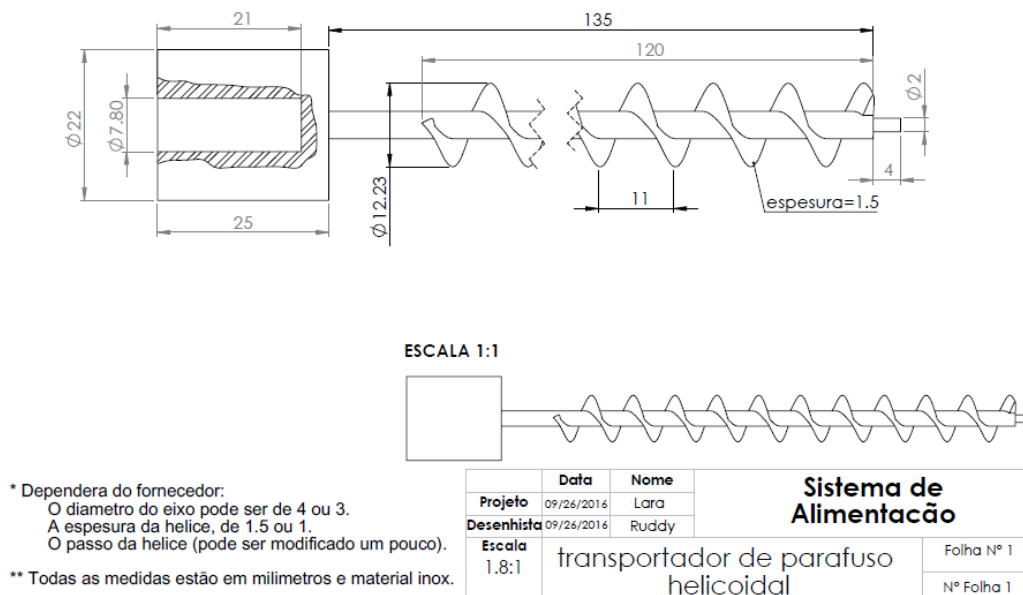


Figura 3.5: Projeto do eixo do transportador helicoidal. Fonte: arquivo pessoal.

3.1.2 Reator de aquecimento convencional

O reator de leito fluidizado utilizado na planta de pirólise rápida foi projetado por Borges (2014), as condições de projeto previam a fluidização de areia com 0,1 mm de diâmetro, cerca de 115 mesh Tyler, em 10 vezes sua vazão mínima de fluidização com um tempo de residência de 1 segundo utilizando nitrogênio. Previu-se também uma entrada lateral em 45° de ângulo com a horizontal para alimentação de biomassa via pistão. Seguindo os resultados de BORGES (2014) o reator foi construído com as especificações RAYMUNDO (2016), conforme Tabela 3.1.

O reator tem entradas de gás na parte inferior e no tubo de alimentação. No fundo do reator existe uma cruzeta de $\frac{1}{4}$ por onde é injetado o gás de fluidização, o nitrogênio. Também no fundo do reator existe uma malha de aço de 120 mesh Tyler para contenção do sólido fluidizado e distribuição do gás de arraste.

Tabela 3.1: Dados construtivos do reator de aquecimento convencional.

Reator de Aquecimento Convencional	
Material	Aço Inoxidável ASTM – 304
Massa	2200 g
Tubo vertical	
Comprimento	350 mm
Diâmetro nominal	1 pol
Diâmetro interno	23 mm
Área da seção	410 mm ²
Volume interno	133 cm ³

Fonte: (RAYMUNDO, 2016).

O leito utilizado dentro do reator tanto neste trabalho como na dissertação de Raymundo (2016) é carbetto de silício com granulometria na faixa de -28 a 80 mesh Tyler. Esta especificação de granulometria foi determinada no trabalho de mestrado de Raymundo (2016) e adotada para os experimentos com eucalipto. Foram feitos testes experimentais em uma réplica de vidro do reator para que as vazões de nitrogênio necessárias para movimentar o leito fossem determinadas.

As especificações do leito e as vazões de gás que garantem a fluidização estão descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Especificações de fluidização.

Especificações de fluidização	
Massa de Carbetto de Silício	30 g
Granulometria SiC	-28+80 mesh Tyler
Vazão Lateral de N ₂	2,5 L/min
Vazão Inferior de N ₂	5,04 L/min

As vazões de gás são especificadas e controladas pelo sistema de controle de gases, que será descrito nos próximos itens.

3.1.3 Reator de quartzo

A planta de pirólise possui dois reatores geometricamente idênticos, porém, feitos de materiais diferentes. O primeiro, descrito no item 3.1.2 é feito de aço inox e permite o aquecimento convencional. O segundo, entretanto, é feito totalmente de quartzo e está instalado dentro de um forno de micro-ondas doméstico convencional, adaptado para as entradas de gás, para a alimentação e para a saída dos produtos da pirólise.

Todo o sistema de controle e registro de dados, sistema de gases, separação de sólidos e recuperação de bio-óleo é compartilhado entre os dois reatores. A alimentação também é a mesma, com exceção do transportador helicoidal. O silo e a roda dentada dosadora são compartilhados, mas o reator de quartzo tem um transportador helicoidal feito totalmente de quartzo, acoplado em ângulo de 45° no reator. O transportador helicoidal de quartzo foi construído durante o andamento deste trabalho pelo mesmo motivo do reator convencional: o aquecimento do tubo de entrada da alimentação durante a reação provocava a aglomeração da biomassa e entupimento do tubo, inviabilizando o experimento.

O leito utilizado neste reator de quartzo também é carbetto de silício, na mesma quantidade do reator convencional: 30 g.

O aquecimento deste reator é chamado de aquecimento híbrido, pois se utiliza o aquecimento com chama e soprador do sistema convencional combinado com o aquecimento por micro-ondas. O aquecimento é feito desta forma porque o aquecimento utilizando somente micro-ondas levaria muito tempo até atingir a temperatura de reação. Sendo assim, o reator é levado a 500°C com o aquecimento convencional e, daí então, o micro-ondas é ligado, conforme Figura 3.6.

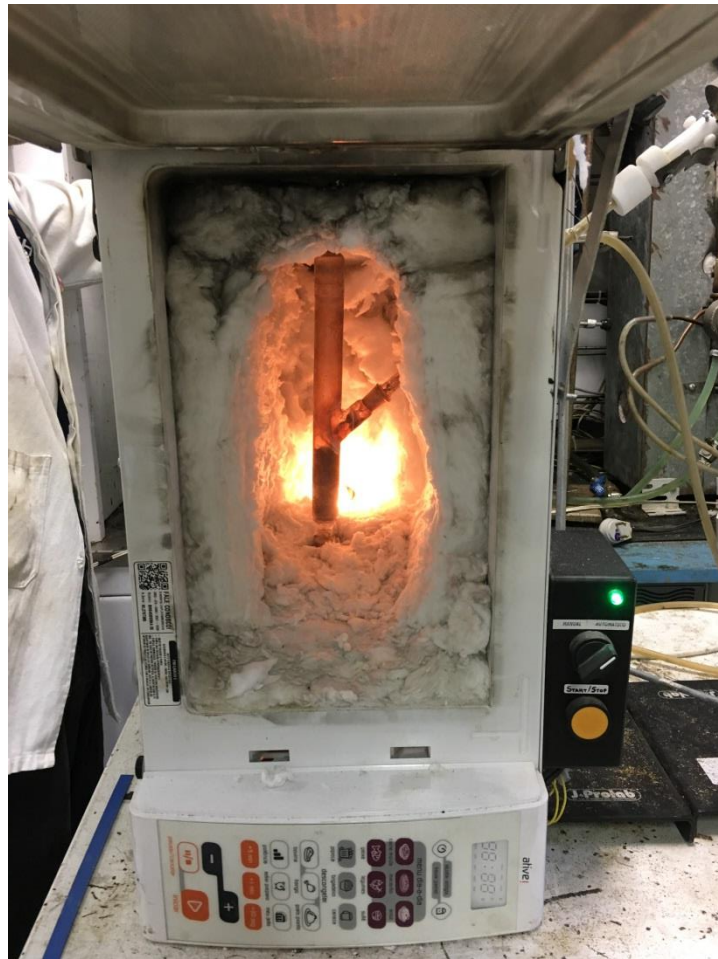


Figura 3.6: Reator de quartzo, dentro da estrutura do micro-ondas, sendo aquecido pelo sistema convencional. Fonte: acervo pessoal.

O acionamento das micro-ondas eleva rapidamente a temperatura do sistema em 40 a 50 °C. A correção da temperatura de volta ao *set point* é feita pelo controlador atuante na resistência do soprador ou pelo ajuste manual da chama.

O aparelho de micro-ondas utilizado nos experimentos é doméstico, com frequência de micro-ondas de 2450 MHz e 1,4 kW de potência. Dentro do reator, da mesma forma que no reator de inox, fica o leito de carbeto de silício (SiC). A Figura 3.7 ilustra o sistema de pirólise rápida com sistema híbrido de aquecimento utilizado nos experimentos:

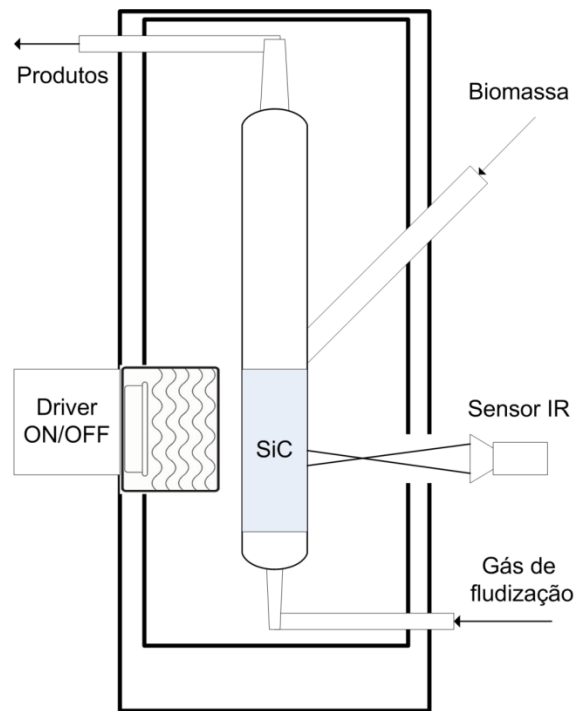


Figura 3.7: Representação do sistema de pirólise rápida com aquecimento híbrido.

3.1.4 Separação de sólidos

Os produtos da reação de pirólise (vapor, gás e carvão) saem pelo topo do reator e seguem para o trem de separação das fases dos produtos. A primeira etapa do sistema de separação consiste no recolhimento de sólidos através de ciclones do tipo Lapple. O carvão e a biomassa eventualmente não pirolisada são coletados na parte inferior dos ciclones, enquanto uma mistura de vapores de bio-óleo e gases combustíveis é conduzida à parte superior e segue para o trem de condensação.

3.1.5 Recuperação de vapores

A corrente de vapores e gás oriunda dos ciclones segue para o trem de condensação constituído por dois condensadores de borossilicato refrigerados com uma solução de água e etilenoglicol. A refrigeração conta com um compressor de 1 ½ CV de potência e uma bomba de ½ CV, capaz de fornecer uma vazão de até 130 L/min de fluido refrigerado, dependendo das restrições ao fluxo. O líquido aquecido, vindo da bancada de operação, é refrigerado ao passar por um resfriador de placas e armazenado em um reservatório, onde está a medição de temperatura. O controlador liga e desliga o compressor de refrigeração, mantendo a temperatura no reservatório com uma histerese positiva de 2 °C, ou seja, desligando o compressor ao chegar na temperatura de *setpoint*, T, e ligando o compressor ao chegar a T+2°C. O fluido frio do reservatório é então bombeado e enviado de volta aos condensadores por uma linha de mangueiras de silicone de ½ polegadas. O controle de temperatura do fluido refrigerante é independente do controle da planta.

Os dois condensadores são do tipo “esferas” e possuem um tubo interno de 12 mm de diâmetro intercalado com 8 esferas de 30 mm de diâmetro, com uma área de troca térmica de aproximadamente 260 cm², conforme desenho da Figura 3.8. Esse modelo possui as vantagens de ser bastante resistente a entupimentos e de ser facilmente lavado mecanicamente devido ao maior espaço interno e facilidade de acesso.

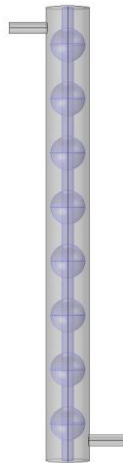


Figura 3.8: Representação do condensador de esferas. Fonte: Raymundo (2016).

Os líquidos condensados se depositam nas paredes dos condensadores e no fundo dos balões. A quantidade gerada de bio-óleo não é suficiente para preencher os balões conectados aos condensadores. A ligação entre os dois condensadores é feita por uma mangueira de silicone, onde a maior parte do óleo fica retida. O set-point de temperatura do fluido refrigerante é de -10°C .

Após os condensadores, os gases entram em um precipitador eletrostático, projetado e construído por Raymundo (2016), que visa recuperar as gotículas de bio-óleo que ainda não condensaram nos condensadores e são arrastadas pela corrente de gás. O sistema de precipitação eletrostática tem por objetivo a coalescência dessas gotículas, completando a coleta de produtos líquidos e eliminação da névoa. Na Figura 3.9, uma foto do precipitador.



Figura 3.9: Precipitador eletrostático.

Os gases saem pela parte superior do precipitador e são retirados do ambiente pela exaustão da capela do laboratório. O sistema permite que os gases sejam coletados em *bags* ou alimentados diretamente em cromatógrafo, mas isto ainda é um trabalho futuro.

3.1.6 Sistema de gases

O sistema de alimentação de gases fornece, atualmente, nitrogênio e ar à planta de pirólise rápida. Situa-se fora da bancada de operação em um painel dedicado. Os componentes principais do sistema são dois controladores de vazão mássica (FICs) da marca OMEGA.

Cada controlador de vazão recebe um sinal de *set point* de 0 a 5 V DC do sistema de controle, mostra a leitura de vazão em um monitor embarcado e envia ao controle um sinal de 0 a 5 V DC com a leitura de vazão atual. Além disso, cada um possui um conjunto de válvulas solenoides acionados via CLP (Controlador Lógico Programável), conforme visto na Figura 3.10, de maneira que pode enviar um dos gases disponíveis a um dos seguintes destinos:

- Saída Pirólise 1: entrada inferior dos reatores de pirólise rápida.
- Saída Pirólise 2: entrada lateral e/ou auxiliar dos reatores.

Com a vazão fixada, é possível acompanhar, no sistema supervisório, a leitura de pressão de um transmissor de pressão manométrica (PT01), situado em linha à montante do reator de pirólise. O sistema supervisório é o sistema de monitoramento da planta que está descrito no próximo subitem.

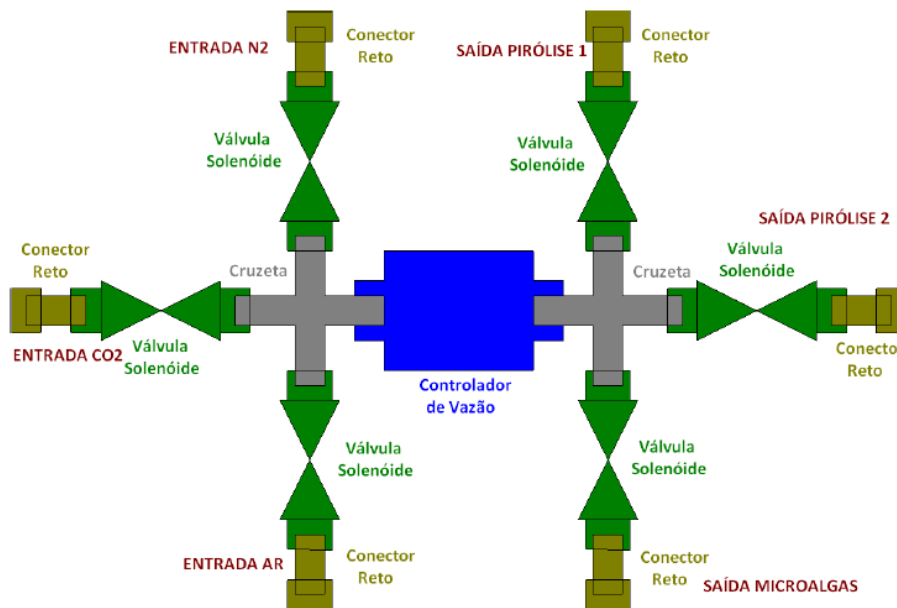


Figura 3.10: Sistemas de válvulas FIC da planta de pirólise. Fonte: Raymundo (2016).

3.1.7 Sistema de aquecimento

O aquecimento convencional do reator é realizado por meio de chama direta, soprador térmico e resistência elétrica. A resistência do soprador térmico isolada é acoplada a um tubo de metal que possui câmara de ignição e alimentação de GLP para geração de chama. A chama passa por um tubo ligado à câmara de combustão aquecendo o fluxo de ar do soprador. A câmara

possui elementos de injeção do GLP e entrada de ar que garantem uma boa queima do gás. Um soprador térmico gera um fluxo de ar da ordem de 500 L/min aquecido até 600 °C, tendo potências de até 2000 W.

O GLP é fornecido por um botijão comercial P-13. O gás combustível passa por uma válvula solenoide controlada e por uma válvula agulha manual, para controle da vazão. Para acionamento da chama, existe uma usina de faiscamento de fogão que alimenta um eletrodo de ignição no bocal da câmara de combustão, a usina é acionada pelo sistema de controle da planta. A chama é misturada à corrente de ar quente, aumentando sua temperatura.

O reator fica dentro de uma estrutura metálica, recoberta internamente com fibra de vidro, que funciona como um forno. Os gases quentes são injetados no forno através de um orifício de 2", aquecendo o tubo vertical por convecção. Dentro do forno, os gases passam em volta do reator através de uma canaleta, aquecendo-o rapidamente por convecção e, por fim, deixam o sistema pelo orifício superior. De frente ao orifício superior está o ciclone de separação de sólidos, que recebe o sopro da saída do forno. As Figura 3.11 e Figura 3.12 mostram o sistema de aquecimento.

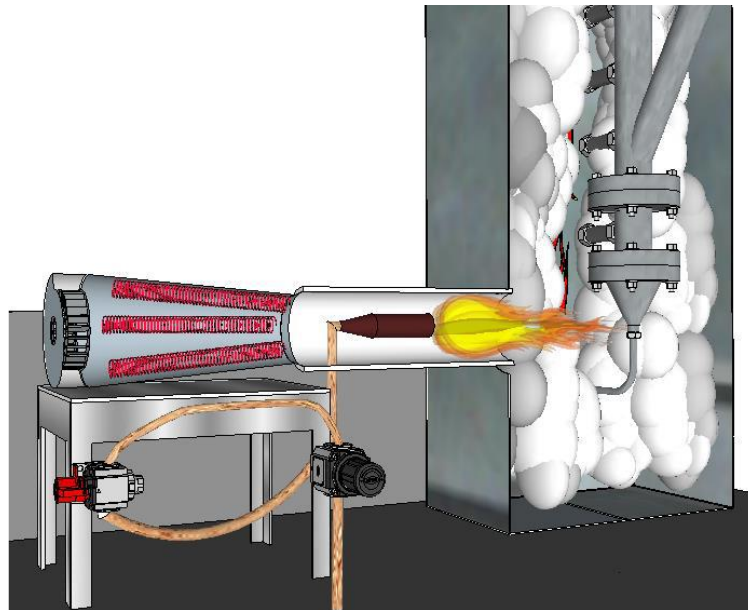


Figura 3.11: Representação do esquema de aquecimento do reator de pirólise.
Fonte: Raymundo, (2016).



Figura 3.12: Forno de aquecimento do reator. Fonte: Raymundo (2016).

Na parte superior do reator, dentro do forno, há uma resistência de 800 W acoplada ao tubo vertical com o objetivo de aquecer a parte superior do reator, visando a eliminação de gradientes; quando se deseja uma temperatura homogênea em todo o reator, pode auxiliar na eliminação de gradientes de temperatura durante a etapa de pré-aquecimento do reator.

Devido à utilização de convecção e chama, é possível aquecer o reator a temperaturas de pirólise em cerca de 15 minutos, conforme ilustrado na Figura 3.13 onde é apresentada a curva de aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura de operação. Essa é uma importante vantagem sobre fornos comuns, pois permite a inicialização rápida de experimentos, reduzindo o tempo de operação.

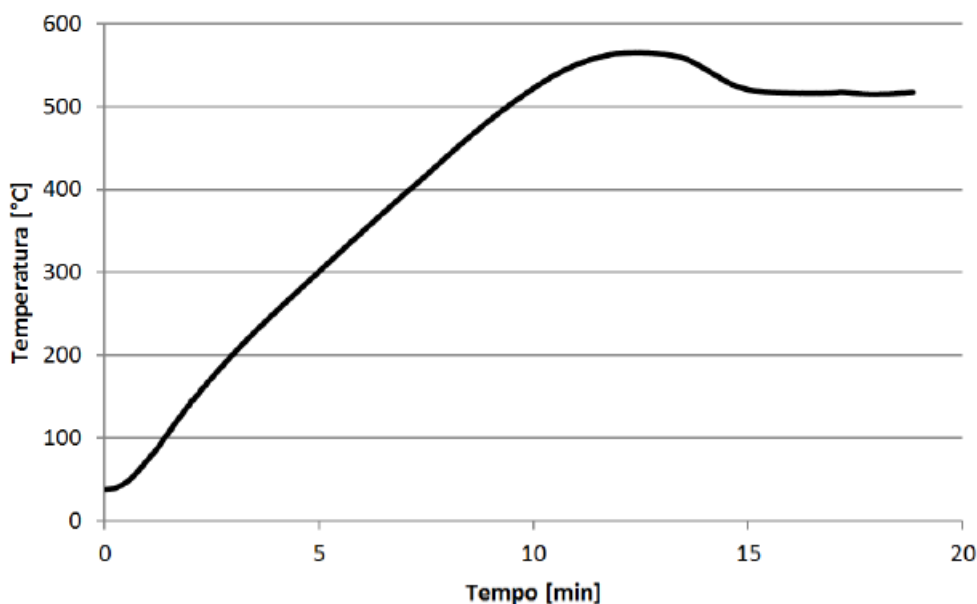


Figura 3.13: Curva de aquecimento do reator de pirólise. Fonte: Raymundo, 2016.

3.1.8 Sistema de controle e operação

A planta de pirólise rápida possui um sistema de instrumentação e controle composto por um CLP (Controlador Lógico Programável), um computador que executa o *software* supervisor Elipse E3, e por diversos instrumentos de medição e atuadores conectados ao CLP. O sistema tem as seguintes funções:

- Mensurar as diversas variáveis de interesse do sistema;
- Controlar de maneira automatizada as diversas variáveis envolvidas no processo, atuando sobre as mesmas de maneira que estejam de acordo com valores estipulados pelo usuário;
- Fornecer ao operador um sistema supervisor com interface gráfica para monitorar e controlar os dados da planta;
- Armazenar os dados mensurados para análise posterior;

São entradas do sistema: as temperaturas medidas no reator, por termopares do tipo K; a pressão na entrada inferior do reator, medidas com um transmissor de pressão de 0 a 5 Bar; e o valor atual de vazão de nitrogênio medido e controlado pelas FICs. As funções desempenhadas pelo sistema compreendem a rotina da planta de pirólise, descrita em tópicos abaixo:

- roteamento das válvulas do sistema de alimentação de gases;
- sistema de segurança para interromper a alimentação de gases no caso de pressão excessiva no reator;
- acionamento da chama em conjunto com o ventilador do soprador térmico;
- controladores em malha fechada para o controle das temperaturas através da atuação na resistência de aquecimento do soprador térmico e da resistência paralela do reator;
- controlador em malha fechada para o controle de acionamento do forno de micro-ondas, componente do reator de pirólise com aquecimento por micro-ondas;
- registro dos dados de operação (temperatura e pressão, de 2 em 2 segundos).

A Figura 3.14 mostra a interface gráfica do sistema.

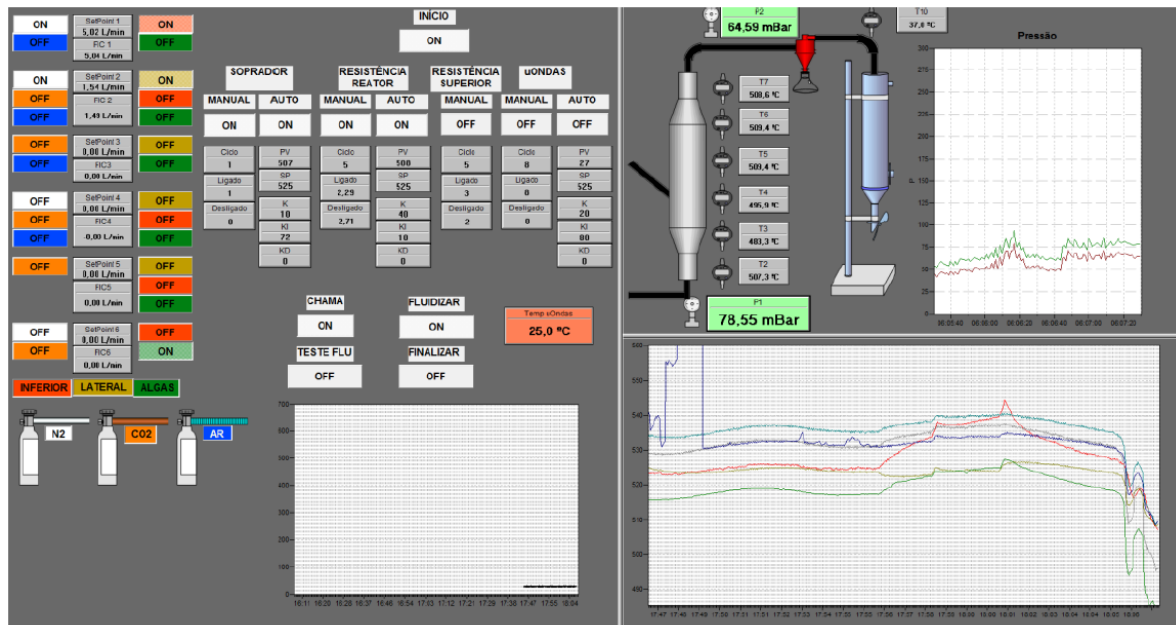


Figura 3.14: Interface gráfica do sistema de controle e aquisição de dados da planta de pirólise.

Fonte: Raymundo, 2016.

3.2 Biomassa

Neste trabalho, foi realizada uma visita a um horto de eucalipto da empresa CMPC Celulose Rio Grandense para levantamento de dados. A empresa cultiva algumas espécies e seus clones, como *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*. A Figura 3.15 mostra o mapa das fazendas de eucalipto da CMPC.

A biomassa utilizada neste trabalho foi folhas de eucalipto. Todos os resultados de experimentos citados neste trabalho correspondem a uma mesma amostra de folhas, coletadas no dia 24/01/2017 em uma das fazendas de eucalipto da empresa CMPC Celulose Riograndense, na cidade de Arroio dos Ratos, Rio Grande do Sul.



Figura 3.17: Moedor utilizado na primeira moagem de folhas.

3.2.3 Secagem

As folhas moídas eram mantidas em estufa, a 100°C, por 24 horas para reduzir o teor de umidade. As folhas após sete dias no solo já têm uma umidade abaixo de 10%, conforme a análise em termobalança realizada na amostra a 105°C, Figura 3.188.

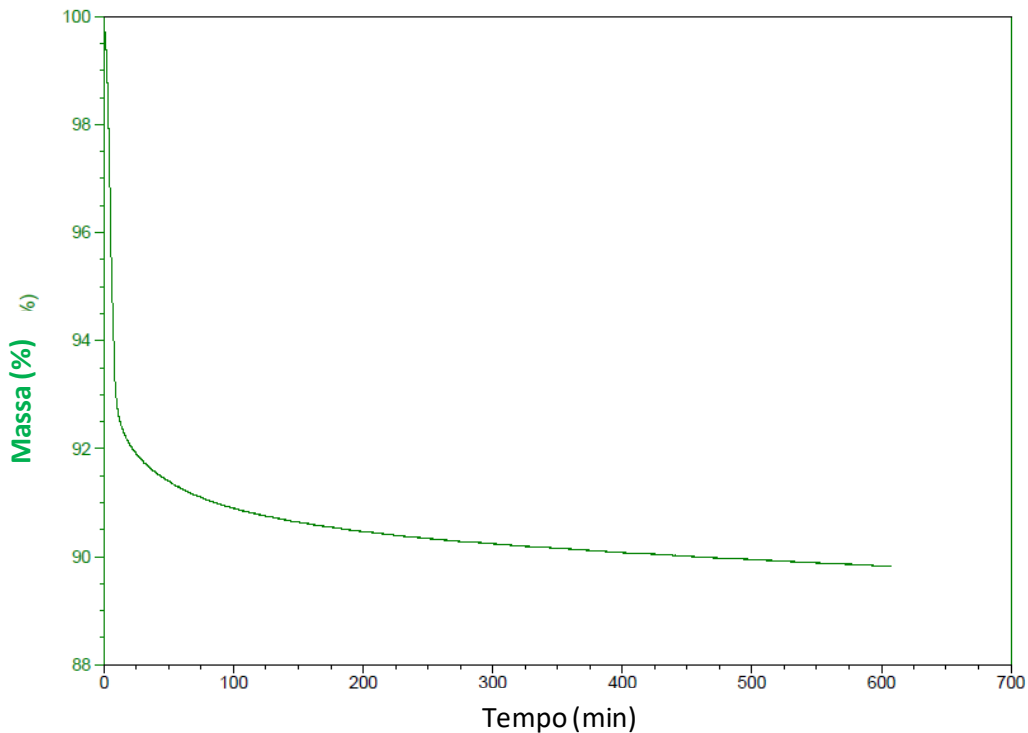


Figura 3.18: Perda de massa em função do tempo da amostra de folhas utilizada. Análise realizada em termobalança.

3.3 Operação da Planta

A operação da planta de pirólise rápida deve ser feita sempre por duas ou mais pessoas por uma questão de segurança. A ordem das etapas do experimento, no reator convencional, é a seguinte:

- a) Inicialização do sistema de controle no computador;
- b) Abrir a planilha de registro do experimento;
- c) Pesar os erlenmeyers dos ciclones, os balões dos condensadores e as mangueiras que ligam os ciclones ao primeiro condensador, o primeiro condensador ao segundo condensador e o segundo condensador ao terceiro condensador;
- d) Pesar a biomassa e colocar no silo de alimentação;
- e) Registrar na planilha os dados de pesagem, temperatura de reação e tipo de aquecimento (convencional ou com micro-ondas);
- f) Colocar o sistema elétrico da planta na posição ligado;
- g) Ligar todos os itens elétricos nas tomadas, com exceção do precipitador eletrostático;
- h) Abrir o cilindro de nitrogênio na casa de gases;
- i) Testar a rosca de alimentação;

- j) Ajustar a voltagem da fonte da roda dentada para 12 volts;
- k) Abrir o botijão de GLP;
- l) Posicionar o queimador no forno do reator e dar partida na chama, pelo sistema supervisório;
- m) Fluidizar o sistema com ar;
- n) Levar o sistema a 500°C e, então, trocar o gás de fluidização para nitrogênio;
- o) Levar o sistema a 520°C e iniciar a alimentação;
- p) Acompanhar a pressão e temperatura no supervisório até que toda a biomassa seja alimentada;
- q) Assim que cessar a saída de carvão dos ciclones desligar a chama, a rosca, a roda dentada e cessar a fluidização;
- r) Fechar a válvula do GLP e o cilindro de nitrogênio;
- s) Aguardar o sistema esfriar e iniciar os procedimentos de quantificação e limpeza, descritos no item 3.4 adiante.

No caso da operação do sistema com micro-ondas o procedimento é basicamente o mesmo, com exceção do posicionamento do queimador. O queimador deve ser posicionado no forno de micro-ondas. A roda dentada deve ser encaixada na rosca de quartzo.

A temperatura, no caso do reator de quartzo, é medida por termômetro de infravermelho. Este termômetro deve ser posicionado no orifício a ele destinado de forma que meça a temperatura na parede do reator. Este medidor também está ligado ao sistema supervisório e a leitura da temperatura pode ser feita na interface gráfica.

O reator de quartzo é levado a 500°C pelo aquecimento convencional e, ao atingir 500°C, as micro-ondas são ligadas. Com isso, a temperatura sofre uma elevação, que pode chegar a 50°C. Quando o sistema chega à temperatura em torno de 520°C, a biomassa é alimentada. A mesma é alimentada em temperatura ligeiramente acima do *set point* para compensar a redução instantânea da temperatura devido à absorção de energia térmica pela biomassa. Os procedimentos posteriores são idênticos aos adotados na reação de aquecimento convencional.

3.3.1 Condições de operação

O objetivo deste trabalho não foi a otimização do processo de pirólise rápida das folhas de eucalipto então, a condição de operação utilizada foi aquela que possibilitou a reação completa da biomassa, mas não necessariamente condição de melhor rendimento e qualidade de bio-óleo. Um estudo mais aprofundado e focado na condição de operação é necessário para obter maior rendimento de fração de líquida.

A condição de operação utilizada baseou-se em trabalhos anteriores realizados na planta com resíduo de casca de arroz, nos primeiros experimentos. Diante dos problemas enfrentados como: entupimento de alimentação, entupimentos de ciclones, carvão passando pelos ciclones e chegando aos condensadores, as condições foram sendo alteradas, por tentativa e erro, até que fossem encontrados os pontos ideais. Os parâmetros alterados foram os seguintes:

- Taxa de alimentação: teve que ser reduzida para que os ciclones conseguissem reter os sólidos.
- Instalação da rosca de alimentação;
- Granulometria: as folhas de eucalipto têm uma faixa de granulometria menor para reação neste sistema.

A Tabela 3.3 mostra as condições de operação utilizadas nos experimentos com aquecimento convencional e aquecimento combinado com micro-ondas.

Tabela 3.3: condições operacionais utilizadas nos experimentos.

Parâmetro	Valor
Temperatura (°C)	500
Vazão lateral de N ₂ (L/min)	2,5
Vazão superior de N ₂ (L/min)	5,04
Taxa de alimentação (g/h)	320
Granulometria (mesh Tyler)	-32+48
Leito de SiC (g)	30

3.4 Estimação dos rendimentos

3.4.1 Biochar

O percentual de *biochar* gerado na reação de pirólise é determinado pesando a quantidade recolhida pelos erlenmeyers conectados aos ciclones. O resíduo acumulado na mangueira que liga a saída superior dos ciclones aos condensadores é determinado também, mas é classificado como alcatrão. O alcatrão é líquido quando aquecido e sólido quando resfria, mas não tem as características do carvão nem do bio-óleo, mesmo sendo solúvel no diclorometano. O cálculo é uma simples diferença entre a massa das vidrarias e mangueiras vazias.

O carvão que, por ventura, tenha ficado dentro do reator misturado ao leito é determinado colocando o leito na mufla, a 600°C, por algumas horas. Depois da mufla, o leito misturado às cinzas de carvão é pesado, determinando, por diferença, a quantidade de carvão retida no reator.

3.4.2 Bio-óleo

O bio-óleo é dividido em bio-óleo bruto e bio-óleo extraído. O bio-óleo bruto é aquele acumulado nos balões dos condensadores e que se consegue colocar nos fracos diretamente, sem auxílio de solvente. Já o bio-óleo extraído é aquele impregnado nas mangueiras, no interior dos condensadores e no precipitador eletrostático. Por estar impregnado, o bio-óleo é extraído com diclorometano. A solução de óleo com diclorometano é deixada evaporando na capela de exaustão e, depois de evaporado por completo o solvente, o bio-óleo restante é pesado para determinação de rendimentos.

O esquema elaborado por Raymundo (2016), exposto Figura 3.19, mostra de forma simples e objetiva o processo de estimação de rendimentos.

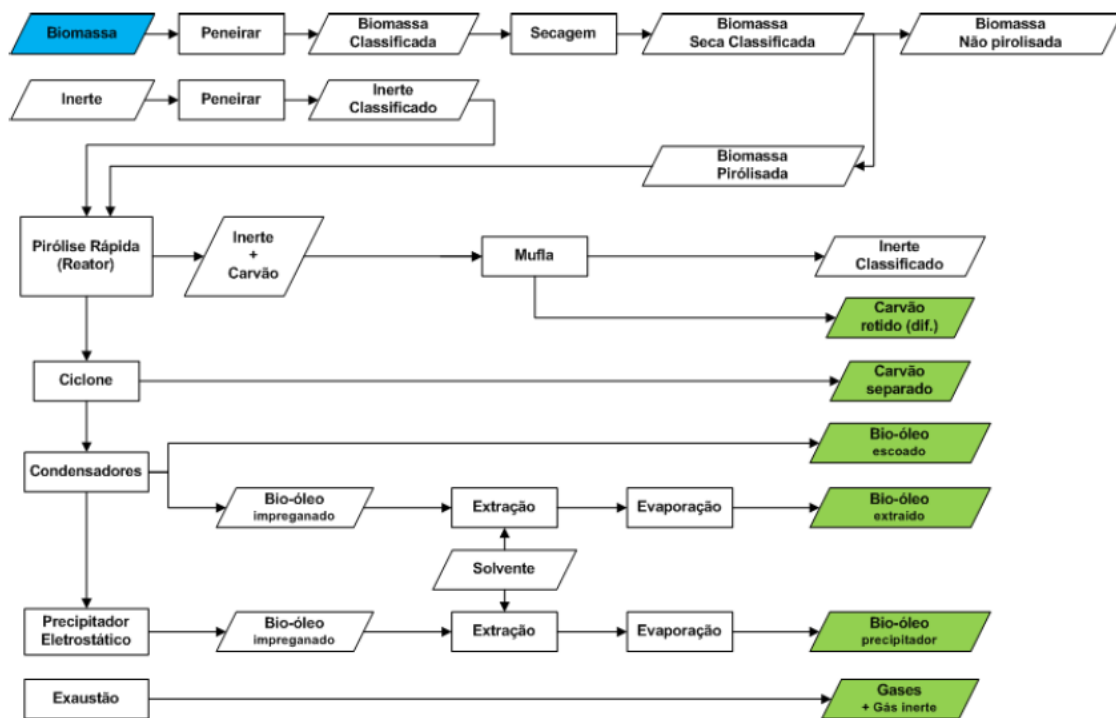


Figura 3.19: Passo a passo da operação da planta de pirólise rápida. Fonte: Raymundo, 2016.

Capítulo 4 – Materiais e Métodos II: Análise das Amostras Produzidas

Dos três produtos da pirólise, bio-óleo, carvão e gás, foi dada maior atenção ao bio-óleo e ao carvão neste estudo. Foram realizadas algumas análises de gás, mas não houve tempo suficiente para desenvolver um método de análise para compostos além de gás carbônico e metano. Por este motivo, serão descritas as análises realizadas nas frações líquida e sólida produzidas na pirólise das folhas.

As análises realizadas foram as mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Análises realizadas nos produtos da pirólise rápida de folhas de eucalipto.

Método	Amostra
Espectroscopia de Infravermelho – FT-IR	Bio-óleo, carvão e folhas
Análise Termogravimétrica	Folhas e carvão
Cromatografia com espectrometria de massas GC-MS	Fração orgânica bio-óleo
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência HPLC	Fração aquosa bio-óleo

4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho FT-IR

As técnicas de análise por infravermelho são de simples aplicação e uma ferramenta poderosa para análises qualitativas e quantitativas de amostras. Apesar de não ser possível se obter resultados quantitativos e qualitativos com a técnica usada de forma isolada, esta análise se mostra como uma boa ferramenta de confirmação de conclusões obtidas por outros métodos de análise (SOCRATES, 2004).

No caso das análises do biochar, a FT-IR tem uma aplicação ainda mais interessante. Como esta técnica mostra as ligações presentes na amostra, funciona como um indicativo do grau de

pirólise do biochar, visto que alguns tipos de ligações em específico, como O-H, C-H e C-O devem reduzir à medida que a pirólise acontece (RAYMUNDO, 2016).

4.1.2 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) permite enxergar as reações térmicas que ocorrem na amostra através do registro de sua perda de massa.

A análise em termobalança foi aplicada às amostras de folhas frescas e folhas secas para verificar o teor de umidade. A técnica foi aplicada simulando as condições da estufa, ou seja, com ar e temperatura constante de 100°C.

A amostra de folhas secas também foi analisada simulando as condições de pirólise, com gás de arraste nitrogênio e temperatura em rampa de aquecimento até 600°C, com o objetivo de verificar as temperaturas onde as reações de quebra principais ocorrem. As amostras de *biochar* também foram analisadas em termobalança, com o objetivo de verificar o grau da pirólise do experimento.

4.1.3 Cromatografia com espectrometria de massas GCMS

A cromatografia gasosa é um dos métodos analíticos mais importantes da Química Analítica orgânica para determinação de substâncias em misturas complexas (KENNEDY; HUANG, Q., 2003). A cromatografia gasosa é uma técnica utilizada na separação e análise de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada em um fluxo de gás, adequado para cada detector, denominado gás de arraste. O fluxo de gás junto com a amostra vaporizada passa por uma coluna através da qual os componentes da amostra se deslocam em diferentes velocidades influenciadas pelo grau de interação de cada componente com a fase estacionária não volátil. A espectrometria de massas como método de detecção gera resultados significativos através da caracterização das moléculas pela medida da relação massa/carga de seus íons, que podem ser usados como referência para confirmação do resultado de outras análises. A integração da cromatografia gasosa com a espectrometria de massas é bastante sinérgica e útil para a identificação de compostos do bio-óleo, pesticidas, solventes e etc. Mesmo compostos isômeros, os quais estão presentes em misturas de terpenos, por exemplo, são separados pela cromatografia gasosa (KENNEDY; HUANG, Q., 2003).

As análises em GC-MS foram realizadas em parceria com o Instituto de Química da UFRGS em um cromatógrafo modelo GCMS-QP2010-Ultra Shimadzu (Kioto, Japão). As demais especificações da análise estão descritas na Tabela 2.2.

Tabela 4.2: Especificações de análise em GCMS.

Parâmetro	Descrição
Coluna	DB-5
Dimensões da coluna	0,25 mm, 0,25 µm, 68,4 m
Temperatura do injetor	280°C
Temperatura da interface	250°C
Rampa de temperatura	5°C/min até 280°C
Gás de arraste	Hélio 1mL/min
Método de ionização	Ionização por impacto eletrônico 70eV
Intervalo de massas	35 a 400 Da
Volume injetado	1 µL
Método de injeção	Sem divisão de fluxo 1:20

Para realização da cromatografia as amostras de bio-óleo precisam passar por um pré-tratamento para extração da fase orgânica, já que a fase aquosa não pode ser inserida na coluna utilizada. O bio-óleo é retirado dos equipamentos da planta com o solvente diclorometano. Para quebrar a solução de óleo e solvente é utilizada uma solução de cloreto de sódio, que separa a solução em duas fases: orgânica e aquosa. Em seguida, é realizada uma extração do tipo líquido-líquido com o solvente diclorometano, com o objetivo de extrair os compostos orgânicos da amostra para a fase com solvente, ou fase orgânica, esgotando a fase aquosa. São realizadas lavagens da fase aquosa em um funil de separação até que o solvente fique clarificado, usualmente são necessárias quatro lavagens equivolúmetricas. A fase orgânica é passada ainda por um leito de sulfato de sódio seco, para extração de qualquer água residual. Após a extração da fase orgânica, deixa-se o solvente evaporar novamente para que se obtenha da fase pura e então são preparadas soluções em diclorometano contendo 10 mg/L da amostra para injeção. A fração aquosa é reservada para análise em HPLC.

A identificação dos picos dos cromatogramas foi feita por comparação de espectros de massa e índices de retenção com a biblioteca do *National Institute Of Standards and Technology* (NIST).

Sob mesmas condições de cromatografia, os tempos de retenção dos compostos se mantêm os mesmos. No entanto, qualquer mudança na análise altera o valor deste parâmetro. Sendo assim, para fins de comparação de resultado e identificação de compostos, utiliza-se o Índice de Retenção (RI), o qual é uma relação entre o tempo de retenção do composto e os tempos de retenção de um padrão de alcanos analisado nas mesmas condições. Para programas lineares de temperatura o cálculo do índice de retenção pode ser feito pelo método *Van den Dool and Kratz*. Este foi o cálculo de RI utilizado nas amostras estudadas neste trabalho. Os RIs e os espectros de massa foram comparados com a biblioteca do NIST, um a um, e compostos com diferença de até 15 unidades no RI para mais ou para menos foram considerados identificados (KENNEDY; HUANG, Q., 2003).

A concentração dos compostos na amostra é aproximada por uma análise semi-quantitativa, ou seja, aproximada pelas áreas dos picos no cromatograma. É importante lembrar que alguns produtos importantes da pirólise rápida não podem ser detectados com a metodologia utilizada porque são retidos no corte de solvente ou por permanecerem junto à fase aquosa durante o processo de extração. Esses produtos se tratam especialmente das carbonilas leves, produtos da pirólise de celulose e hemiceluloses. A análise em cromatografia líquida permite a identificação dos compostos da fase aquosa, desde que se tenha os padrões para os mesmos. Para aquilo que não se tem padrão, não há como identificar, visto que, diferentemente do GCMS o equipamento de análise por cromatografia líquida não tem biblioteca de espectros de massa.

4.1.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – HPLC

A cromatografia líquida de alta eficiência se apresenta como um método de separação eficiente e com ampla aplicação na identificação de compostos em misturas com grande número de analitos. Nesta técnica, pressões elevadas forçam a passagem do líquido pelas colunas fechadas com partículas de tamanho na ordem de micrometros, o que permite a separação dos compostos da mistura com alta resolução (LOPES, 2015). O lado limitante da técnica é que, ao contrário da técnica de GC-MS, não se tem bibliotecas para comparar resultados e identificar compostos. Por este motivo, só se consegue identificar os compostos quando se tem o respectivo padrão.

A análise em HPLC, bem com as análises em GCMS, foram realizadas em parceria com o Instituto de Química da UFRGS. Foi realizada a análise qualitativa, através da identificação dos compostos presentes nas fases aquosas provenientes da pirólise das folhas de eucalipto, por HPLC-DAD, a partir da comparação com padrões de fenóis, furfurais, aldeídos e cetonas. As amostras de fase aquosa foram identificadas pelas datas em que foram realizados os experimentos.

Os padrões foram preparados na concentração de 50 mg.L⁻¹ em acetonitrila. As amostras da fase aquosa foram diluídas em água Milli-Q, na proporção de 1:20. Posteriormente, filtradas em membrana de PTFE de 0,45 µm.

Para a análise dos padrões e das amostras, foi utilizado um cromatógrafo líquido Shimadzu, modelo 20-AD, provido de um amostrador SIL-20A, degaseificador de fase móvel DGU-20A3, forno de aquecimento de coluna CTO-20A e detector de arranjo de diodos (DAD) SPD-M-20A. As análises foram realizadas nas seguintes condições: Coluna Phenomenex Synergi 4µ Hydro-RP 80A; 250 x 4.6mm; fase móvel água Milli-Q (A) e acetonitrila (B); eluição por gradiente: 0 - 5 min (5% B); 5 - 40 min (5 - 35% B); 40 - 50 min (35 - 70% B); 50 - 55 min (70% B); 55 - 56 min (70 - 5% B); 56 - 60 min (5% B); temperatura da coluna 30 °C; fluxo de 0.8 mL.min⁻¹ e volume de injeção de 10 µL.

A caracterização das amostras por HPLC-DAD foi baseada na comparação dos espectros de absorção e nos tempos de retenção dos padrões, a partir de uma mistura de fenóis, furfurais, aldeídos e cetonas (1,3-benzenodiol (resorcinol); 1,2-dihidroxibenzeno (catecol); 4-hidroxibenzaldeído; 4-hidroxiacetofenona; fenol; 2-metoxifenol (guaiacol); p-cresol; 3,4-dimetilfenol; 3-etilfenol; 4-tert-butilfenol; 5-hidroxi-3-metilfurfural, furfural, 3-metil-2-ciclopentadienona, álcool homovanílico, 5-metilfurfural, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído (vanilina), 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído (siringaldeído), 2,6-dihidroxiacetofenona, 4-n-propilfenol). O comprimento de onda escolhido para as análises foi de 280 nm.

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

Neste capítulo são expostos os resultados de rendimento obtidos nos experimentos bem como os resultados e conclusões das análises realizadas no bio-óleo e no biochar obtidos nas reações.

5.1 Visita técnica CMPC

Em visita técnica à empresa CMPC Celulose Riograndense, realizada no Horto Angico (76 ha), Arroio dos Ratos, no dia 22/08/2016, estimou-se que aproximadamente 23% de uma árvore de eucalipto vira resíduo: casca (12%), folhas (5%) e galhos (6%). A empresa estima que, cada hectare gera cerca de 9,8 m³ de resíduo, em média. O Horto Angico, em especial, por ter menor eficiência do que outros hortos (devido ao método de cultivo em que há mais de duas hastes por cepa), gera cerca de 17 m³ de resíduos por hectare.

As árvores são derrubadas e a madeira colhida com cerca de 7 anos de idade. O sistema de colheita é contínuo, sete dias por semana, vinte e quatro horas por dia. O processo é mecanizado, por grandes máquinas: *havesters* (máquinas que colhem o eucalipto) e *fowarders* (máquinas que empilham as toras). O Horto Angico, por exemplo, produz cerca de 1.500 m³ de eucalipto por dia, o que gera cerca de 45.000 m³ por mês de madeira viável para o comércio, descontando os resíduos - que totalizariam cerca de 13.000 m³/mês usando as estimativas mencionadas. As Figuras 5.1 e 5.2 mostram os resíduos da colheita e o maquinário utilizado, respectivamente.



Figura 5.1: Colheita de eucalipto no Horto Angico. Foto obtida pela autora.



Figura 5.2: *Haverster* (à esquerda) e *Fowarder* (à direita) – foto obtida pela autora.

5.2 Rendimentos

Os rendimentos obtidos nos experimentos válidos estão descritos na Tabela 5.1, os mesmos foram calculados conforme o procedimento descrito no Capítulo 3. Os valores de rendimentos obtidos não mostraram reprodutibilidade para cada modo de operação utilizado. Isto pode ser justificado pelo método utilizado para determinar os rendimentos. Como boa parte do óleo é recolhida pela limpeza dos equipamentos, já que este fica aderido às paredes dos condensadores e mangueiras, erros oriundos das perdas durante o processo de limpeza afetam o valor final de bio-óleo obtido.

Tabela 5.1: Rendimentos de bio-óleo e carvão obtidos nos experimentos.

Amostra	Data	Reator	Temperatura (°C)	Bio-óleo (%)	Carvão (%)
1	18/04/2017	Inox convencional	500	25	20,6
2	09/05/2017	Inox convencional	500	16,5	15,9
3	10/05/2017	Inox convencional	500	17,8	39,5
4	06/04/2017	Quartzo microondas	500	15,4	68,5
5	03/05/2017	Quartzo microondas	500	19,3	48,8
6	04/05/2017	Quartzo microondas	500	15	46,7
7	29/03/2017	Quartzo convencional	500	17,6	53,5
8	07/07/2017	Quartzo convencional	500	17	-
9	11/04/2017	Quartzo convencional	600	17	32,2
10	26/04/2017	Inox convencional	550	18,5	24,1
11	02/05/2017	Quartzo microondas	550	18,3	45

Legenda:

Inox convencional: reator de inox com aquecimento convencional por chama

Quartzo microondas: experimento realizado no reator de quartzo com aquecimento híbrido

Quartzo convencional: experimento realizado no reator de quartzo com aquecimento convencional

O aquecimento híbrido é, neste trabalho, o aquecimento iniciado com a chama aberta e, ao atingir-se a temperatura de 500°C, combinado com micro-ondas.

Além do método de quantificação, as condições de reação também podem contribuir para as variações nos rendimentos dos experimentos. Apesar de a planta possuir um sistema de controle de temperatura, através da resistência do soprador térmico, ocorrem oscilações de temperatura, especialmente no reator convencional. As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 mostram o perfil de temperatura e variação da pressão em função do tempo nos experimentos no reator de inox com aquecimento convencional, no reator de quartzo com aquecimento convencional e no reator de quartzo com aquecimento combinado com micro-ondas, respectivamente. O experimento do dia 07/07/2017 não tem o dado de rendimento de carvão porque a amostra ficou presa no ciclone e nas mangueiras, o que impossibilitou a quantificação.

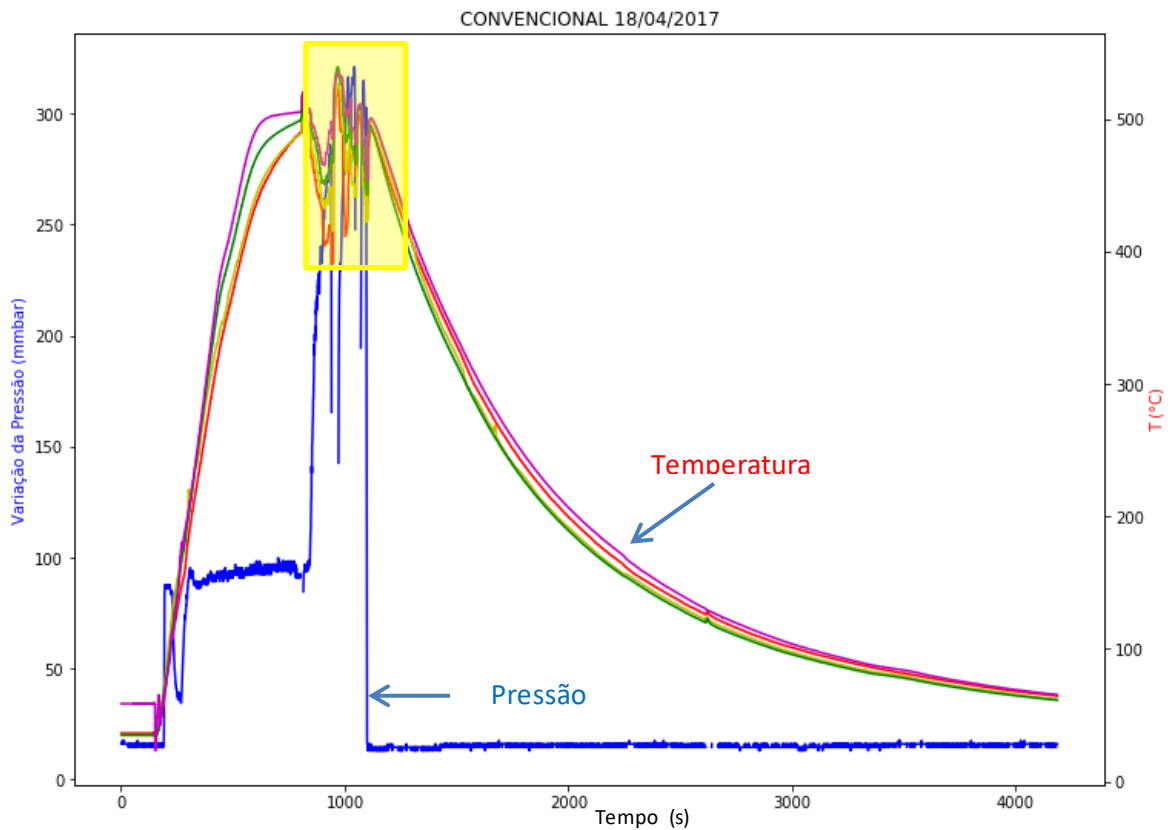


Figura 5.3: Perfil de temperatura e pressão no reator de inox. As ordenadas da esquerda apresentam a variação de pressão no reator enquanto que as ordenadas da direita correspondem ao perfil de temperatura, onde a temperatura mais baixa é do topo e a mais alta a da base.

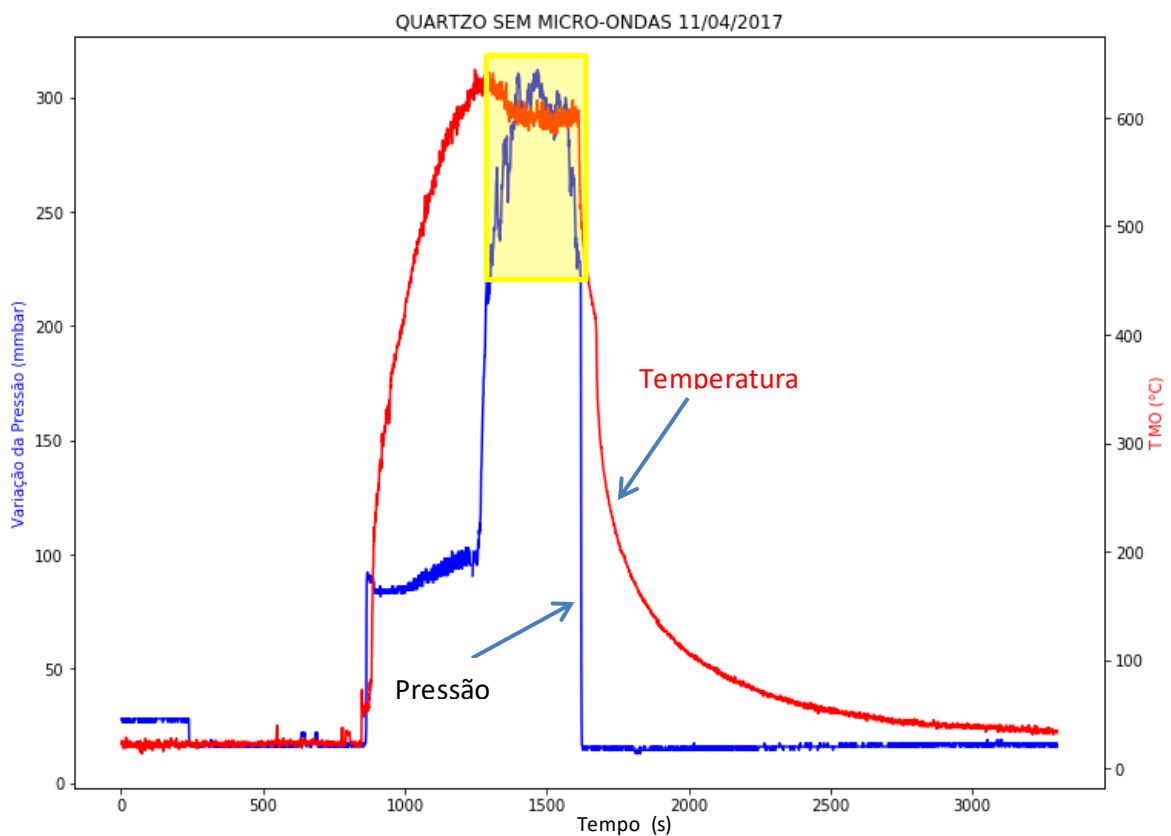


Figura 5.4: Perfil de temperatura e pressão no reator de quartzo com aquecimento convencional.

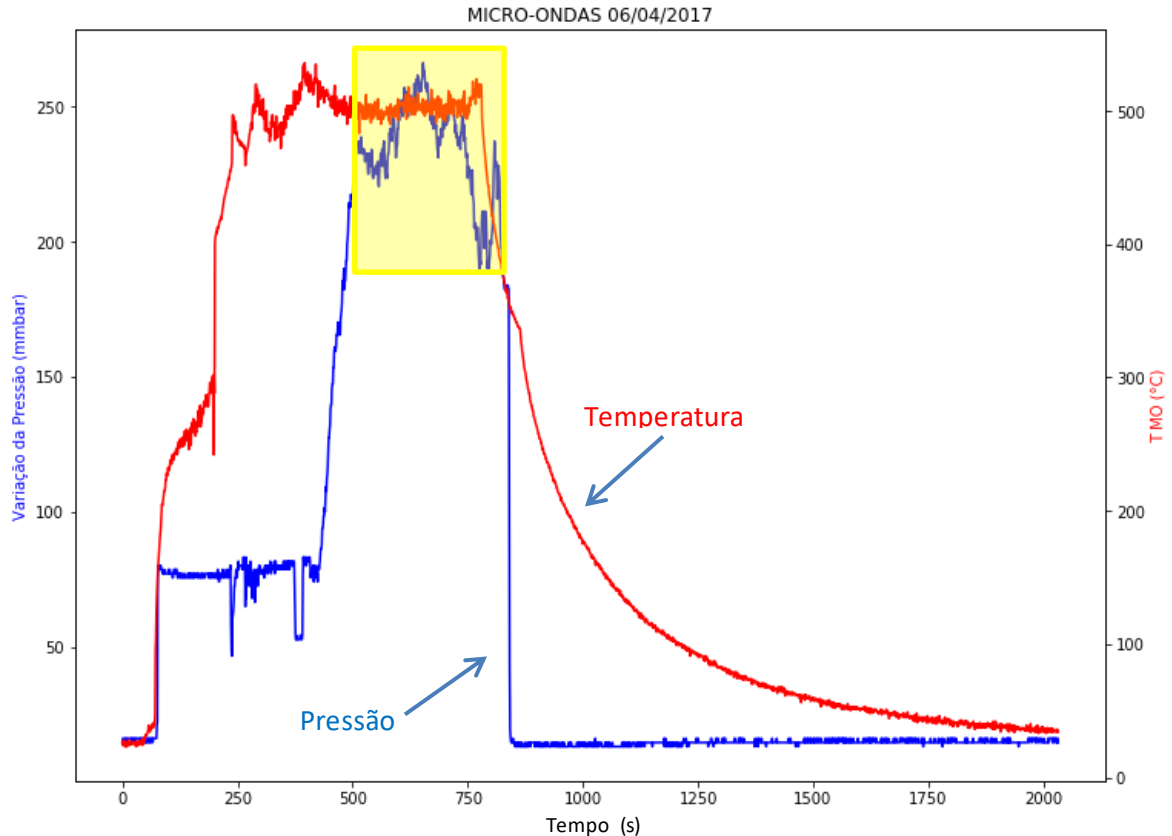


Figura 5.5: Perfil de temperatura e pressão no reator de quartzo com aquecimento híbrido.

Os gráficos mostram o perfil de temperatura no reator de quartzo com menor ruído do que no reator convencional. Isto é explicado pelo instrumento utilizado para fazer a leitura desta variável. No caso do reator de quartzo, utiliza-se um medidor por infravermelho, apontado para uma única região na parede do reator de quartzo. Já o reator de inox, possui um conjunto de termopares, posicionados ao longo do comprimento do reator. A ponta do termopar está dentro do leito e, por isso, sofre com a vibração interna das partículas, gerando ruído na medida.

O período em que a biomassa é injetada no reator e a reação se inicia está destacado em amarelo nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5. Identificar o período em que está ocorrendo a reação é bastante simples, pois ao injetar a biomassa ocorre um aumento brusco na pressão interna do sistema. Este aumento de pressão ocorre porque os gases e o carvão da pirólise começam a se formar instantaneamente já que o leito se encontra na temperatura de reação no momento da alimentação. A formação dos produtos enche a tubulação que os direciona para o sistema de recuperação de sólidos e vapores, aumentando a pressão do sistema.

5.3 Análise Termogravimétrica das Folhas

Na segunda visita realizada nos hortos da CMPC foram coletadas amostras de folhas secas (sete dias no campo) e folhas frescas (recém colhidas). Foram realizadas análises para determinar a umidade das folhas e o comportamento das mesmas nas condições de pirólise. As Figuras 5.6 e 5.7, a seguir, mostram os resultados.

Analisando os resultados da análise termogravimétrica, pode-se perceber que os picos de perda de massa significativos ocorrem em temperaturas semelhantes para as duas amostras. Pouco antes dos 100°C ocorre a perda de água. Na amostra de folhas secas a perda de massa é menor nesta temperatura justamente pelo fato das folhas já terem perdido umidade nos dias expostas ao tempo no horto. Esta perda de umidade é uma vantagem para o processo de pirólise, já que quanto menor a umidade da biomassa, melhor a qualidade do bio-óleo obtido.

Os demais picos estão associados à perda de massa dos constituintes principais da biomassa: hemiceluloses, celulose e lignina. O segundo pico, mais evidente na amostra de folhas secas, na temperatura em torno de 230°C, refere-se à degradação contínua das hemiceluloses e lenta degradação da lignina. O terceiro pico, entre 250 e 350 °C, representa a perda de massa mais significativa, cerca de 30%, e está associado à degradação da celulose (JOURBERT et al., 2015).

Em temperaturas abaixo de 300 °C a pirólise de celulose envolve, principalmente, a redução do grau de polimerização, formação de radicais livres, desidratação, formação de grupos carbonila e carboxila, grupos tipo hidroperóxido R-O-O-H, e liberação de CO e CO₂, restando ao fim um resíduo carbonáceo e quase nenhum líquido. Acima de 300 °C ocorre a formação de até 87% de líquidos. A celulose se decompõe formando celulose ativa, a partir daí os processos de despolimerização e quebra de anel se tornam importantes (ZHU, X.; QIANG, 2010).

A lignina é termicamente mais estável do que celulose e a sua pirólise ocorre entre 200 e 500°C (SHEN, D. et al., 2015), no entanto a pirólise de lignina a 200 °C envolve apenas o amolecimento térmico (ZHU, X.; QIANG, 2010).

Diante do fato de as perdas de massa e, portanto, a decomposição dos constituintes majoritários da biomassa, ocorrerem de forma semelhante nas folhas secas e nas folhas frescas, os experimentos foram realizados com as folhas secas, pois para fins de preparo da biomassa para reação (moagem) as folhas secas são melhores.

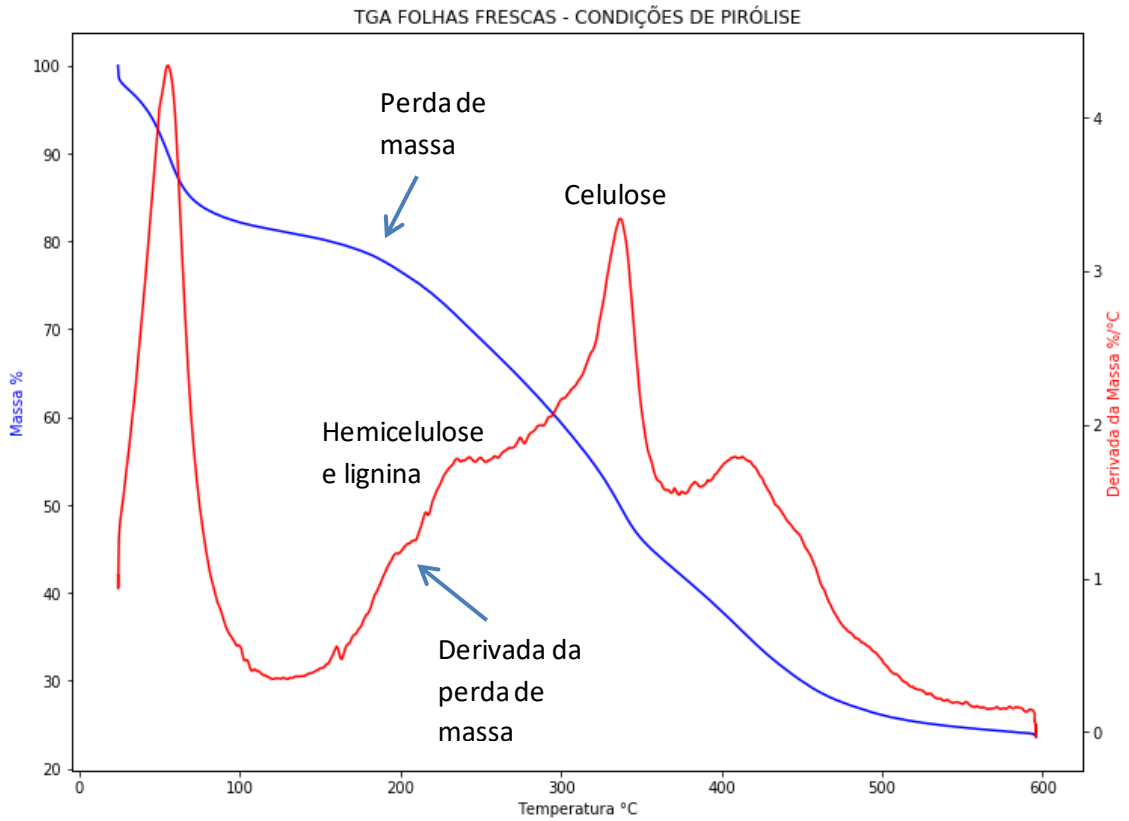


Figura 5.6: Análise termogravimétrica da amostra de folhas frescas.

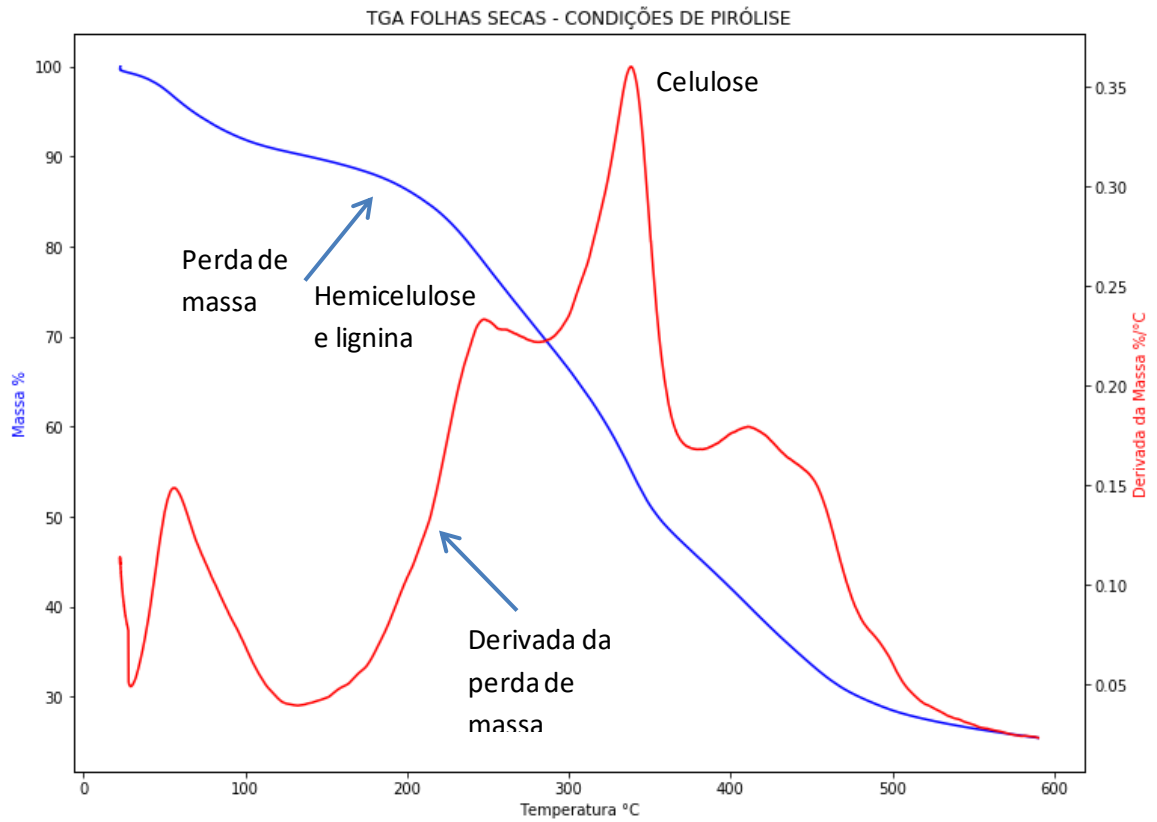


Figura 5.7: Análise termogravimétrica da amostra de folhas secas.

As Figuras 5.8 e 5.9 mostram o percentual de umidade da amostra de folhas frescas e folhas secas, respectivamente, determinado por secagem a 105°C.

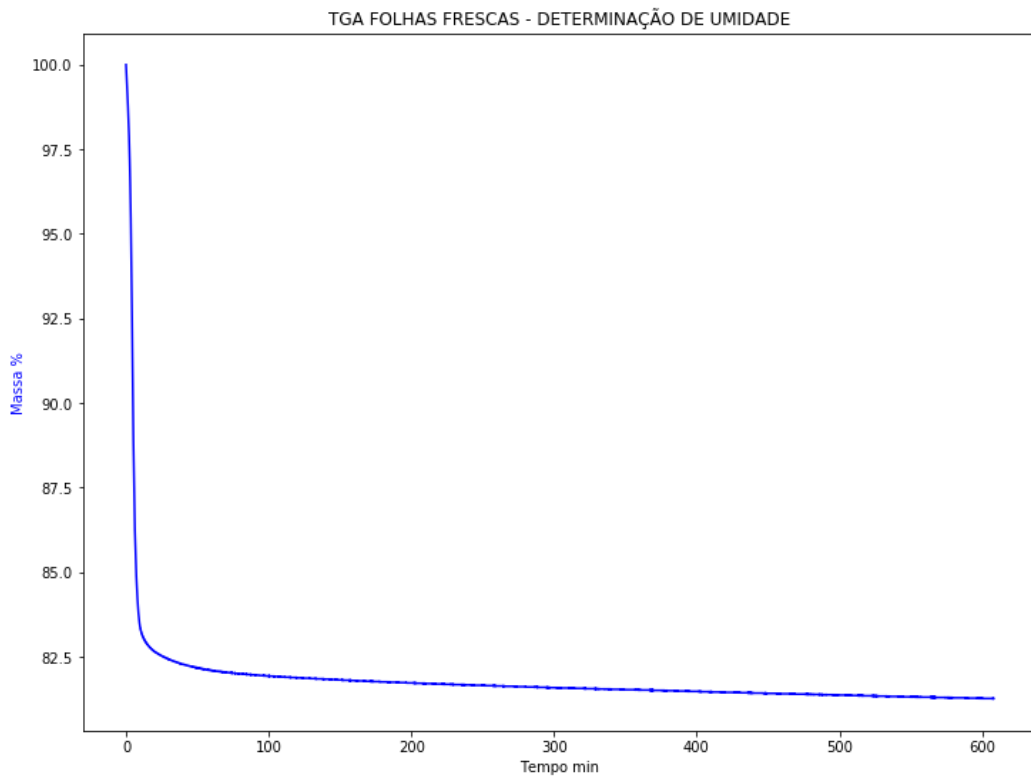


Figura 5.8: Determinação do percentual de umidade das folhas frescas, por análise termogravimétrica obtidas a 105 °C.

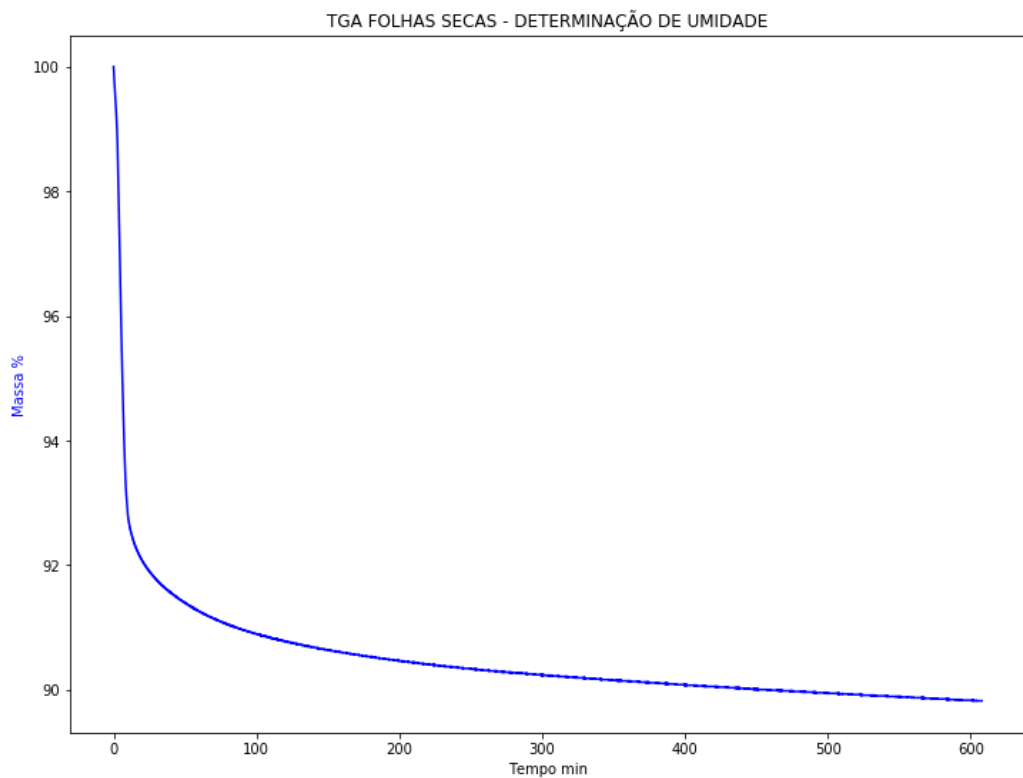


Figura 5.9: Determinação do percentual de umidade das folhas secas, por análise termogravimétrica obtidas a 105 °C.

5.4 Análise da composição da fração orgânica do bio-óleo

As amostras de bio-óleo foram analisadas em através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, conforme descrito no Capítulo 4. Os compostos identificados na cromatografia foram separados em classes com o objetivo de identificar quais estão presentes em maior quantidade nas amostras de bio-óleo. É preciso salientar que as análises não são quantitativas e, portanto, a proporção entre as classes foi determinada com base no percentual de área de pico.

5.4.1 Análise do efeito da Idade das folhas no número de compostos

A primeira análise realizada na cromatografia foi o percentual de área de pico identificada nas amostras de bio-óleo analisadas. A

Figura 5.10 mostra o percentual de área identificada juntamente com a idade em dias da amostra. Os dados estão identificados da seguinte forma:

- CONV_i: experimento no reator de inox com aquecimento convencional a 500°C;
- MO_q: experimento no reator de quartzo com aquecimento híbrido a 500°C;
- CONV_q: experimento no reator de quartzo com aquecimento convencional a 500°C;
- CONV_{i550}/MO_{q550}: experimento no reator de inox com aquecimento convencional a 550°C e experimento no reator de quartzo com aquecimento híbrido a 550°C, respectivamente.

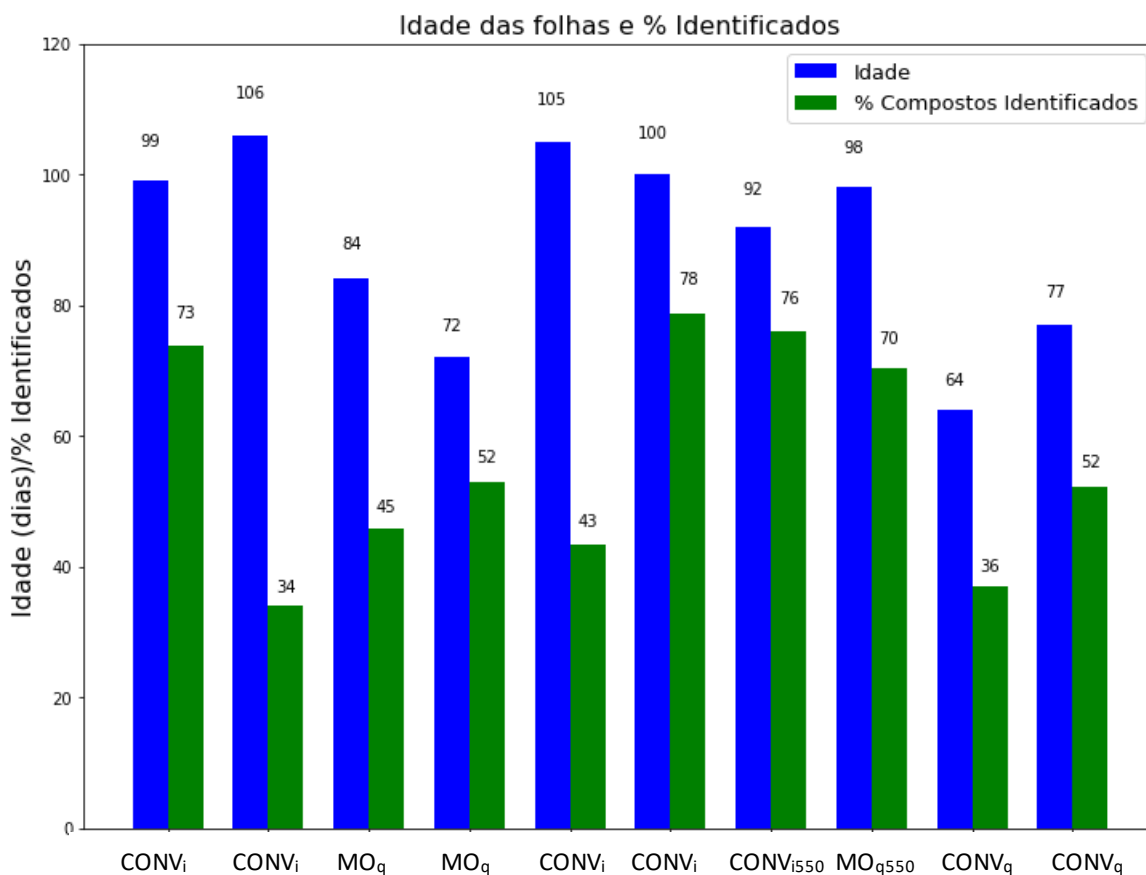


Figura 5.10: Percentual de área de pico de identificada juntamente com a idade das amostras de bio-óleo.

Num primeiro momento, esperava-se que, quanto mais tempo as folhas fossem guardadas, menos compostos seriam identificados na cromatografia, pois a biomassa poderia perder componentes por volatilização ou decomposição. No entanto, a Figura 5.11 mostra que não há uma relação do percentual identificado com a idade das folhas.

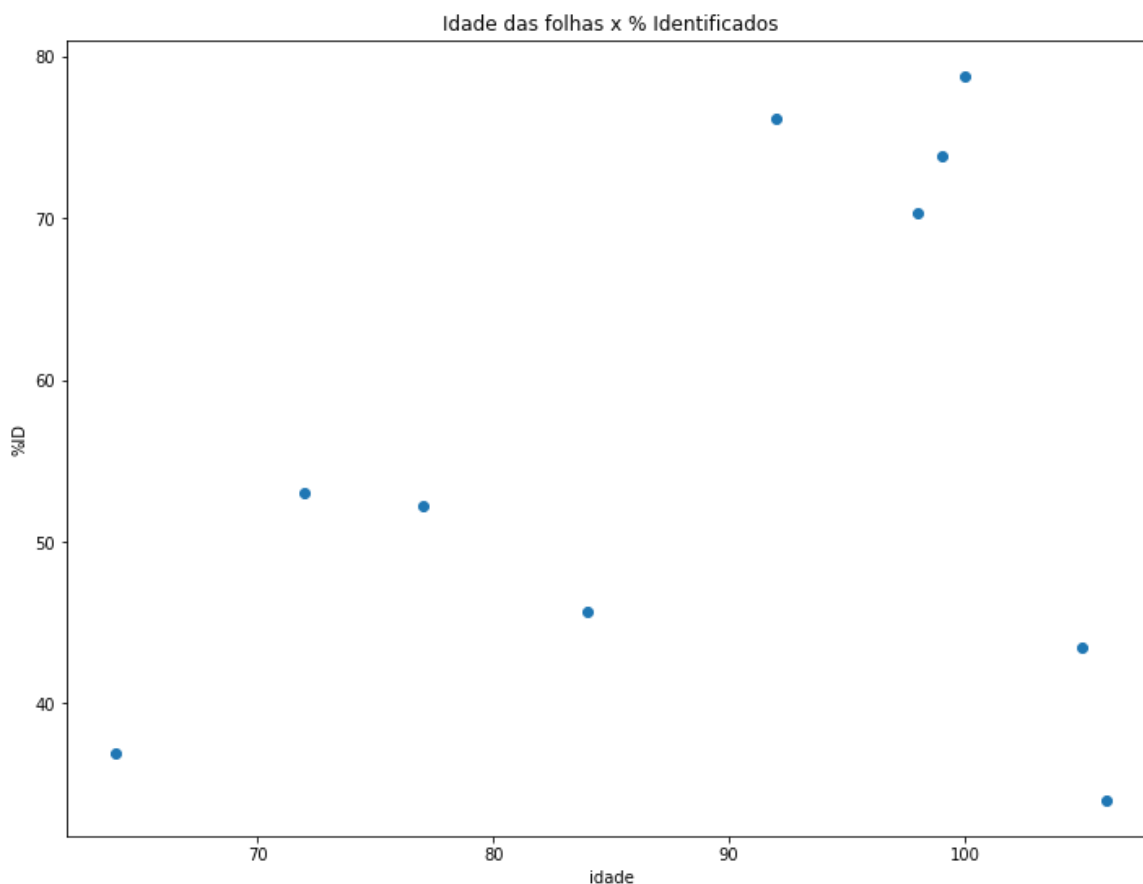


Figura 5.11: Relação entre percentual de compostos identificados e idade das folhas.

Na literatura há estudos sobre o percentual de óleos essenciais presentes nas folhas de algumas espécies de eucalipto. Penfold e Willis (1961, apud VITTI; BRITO, 2003) explicam que existem glândulas produtoras de óleo nas folhas de eucalipto desde o início de seu desenvolvimento. No entanto, as árvores possuem cinco tipos de morfologias diferentes de folhas ao longo de sua vida. Segundo os autores, as diferentes morfologias ocorrem em diferentes fases das folhas, mas não podem ser relacionadas à idade fisiológica propriamente dita.

Uma folha considerada jovem tem aproximadamente um mês ou menos e está localizada nas extremidades da árvore. As folhas maduras têm aproximadamente seis meses e as folhas consideradas velhas têm entre doze e dezoito meses de idade. O tempo de vida médio de uma folha de eucalipto é de dezoito meses, podendo este número variar amplamente. Para árvores de crescimento rápido podem-se ter folhas que vivem poucos meses enquanto nas espécies de crescimento lento podem-se ter folhas que duram de três a quatro anos (VITTI; BRITO, 2003).

Vitti (2003) cita diversos trabalhos com variadas espécies que estudaram a relação da quantidade de óleo essencial com a fase morfológica das folhas. No entanto, os resultados não seguiram uma tendência, o que deixa clara a necessidade de estudos mais aprofundados sobre o assunto, visto que não existe uma relação clara entre a idade fisiológica ou morfológica das folhas e a produção de óleos essenciais.

Para investigar um pouco mais se a idade da folha poderia ter alguma relação com o percentual de área de algum composto, foi verificada a área de pico do composto de área majoritária em todas as amostras, o eucaliptol. E, reforçando a informação trazida por Vitti (2003),

aparentemente, não há uma relação direta entre o percentual do composto e a idade da folha, conforme

Figura 5.122. O bio-óleo produzido por aquecimento híbrido está chamado de “MO” e o produzido por aquecimento convencional está chamado de “CONV”.

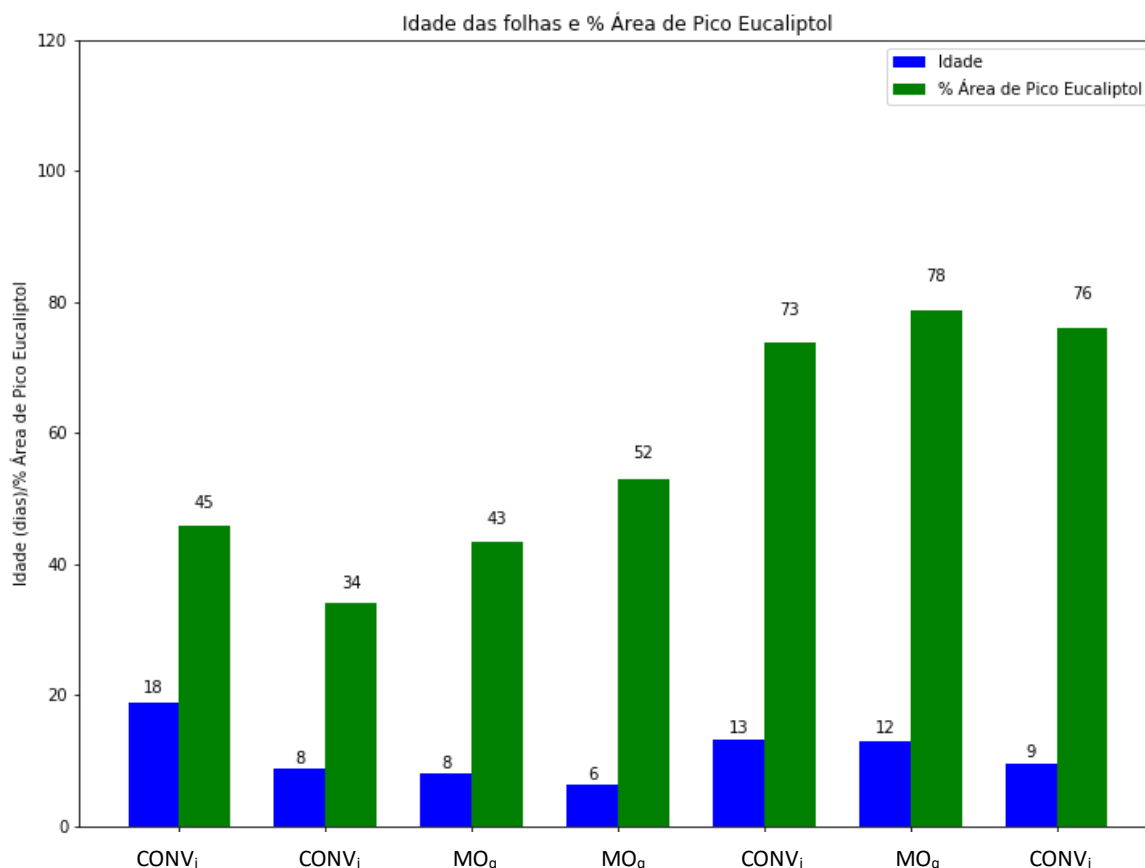


Figura 5.12: Percentual de área de Eucaliptol nas amostras de bio-óleo analisadas.

5.4.2 Classes de compostos identificados

As classes de compostos presentes nos bio-óleos obtidos pelas três configurações de reação (aquecimento convencional em reator de inox, aquecimento híbrido em reator de quartzo e aquecimento convencional em reator de quartzo) foram as mesmas. Porém, as proporções em cada classe variaram, mesmo entre bio-óleos obtidos pela mesma configuração de reação. Este resultado pode ser devido aos métodos de análise e erros que podem ser carregados desde a limpeza do sistema para recolhimento de bio-óleo até o preparo das amostras para injeção.

As Figura 5.13, 5.14 e 5.15 mostram a distribuição das classes de compostos, em percentual de área de pico, em cada experimento realizado.

A Figura 5.13 mostra as classes de compostos identificados nos bio-óleos obtidos por aquecimento convencional no reator de inox e, no detalhe, os subgrupos pertencentes à cada classe. Os grupos com maior percentual dentre os identificados foram os hidrocarbonetos totais, seguidos dos fenóis e grupos oxigenados. Na classe dos fenóis estão os subgrupos comumente presentes nas reações de degradação da celulose, hemicelulose e lignina: guaiacol, fenol, siringol e cresol. Já os grupos de compostos oxigenados e hidrocarbonetos totais compreendem, em

grande parte, os compostos chamados de terpenos, característicos das folhas de eucalipto, como o eucaliptol, o limoneno, entre outros.

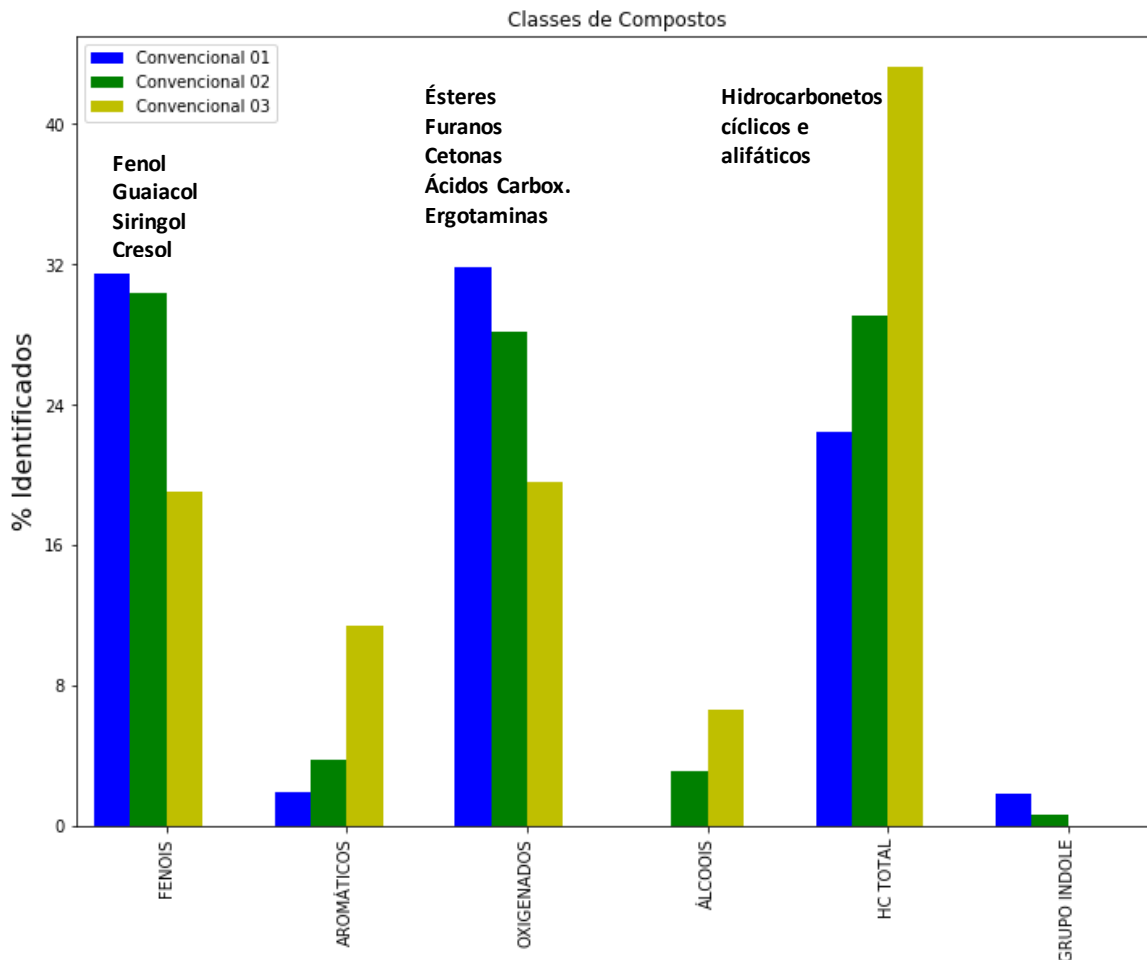


Figura 5.13: Distribuição dos compostos identificados nos bio-óleos obtidos por pirólise com aquecimento convencional no reator de inox, separados por classe.

A Figura 5.14 mostra os grupos de compostos identificados nos bio-óleos obtidos por aquecimento híbrido no reator de quartzo. Os grupos identificados foram os mesmos, com exceção do grupo indole que não foi identificado em nenhuma das amostras. As amostras de bio-óleo obtidos por aquecimento híbrido tiveram como grupos majoritários os oxigenados e os hidrocarbonetos totais. O grupo fenol, oriundo das reações de quebra da matéria orgânica (celulose, hemicelulose e lignina), teve uma representação em percentual menor do que nas amostras de bio-óleo obtidas por aquecimento convencional.

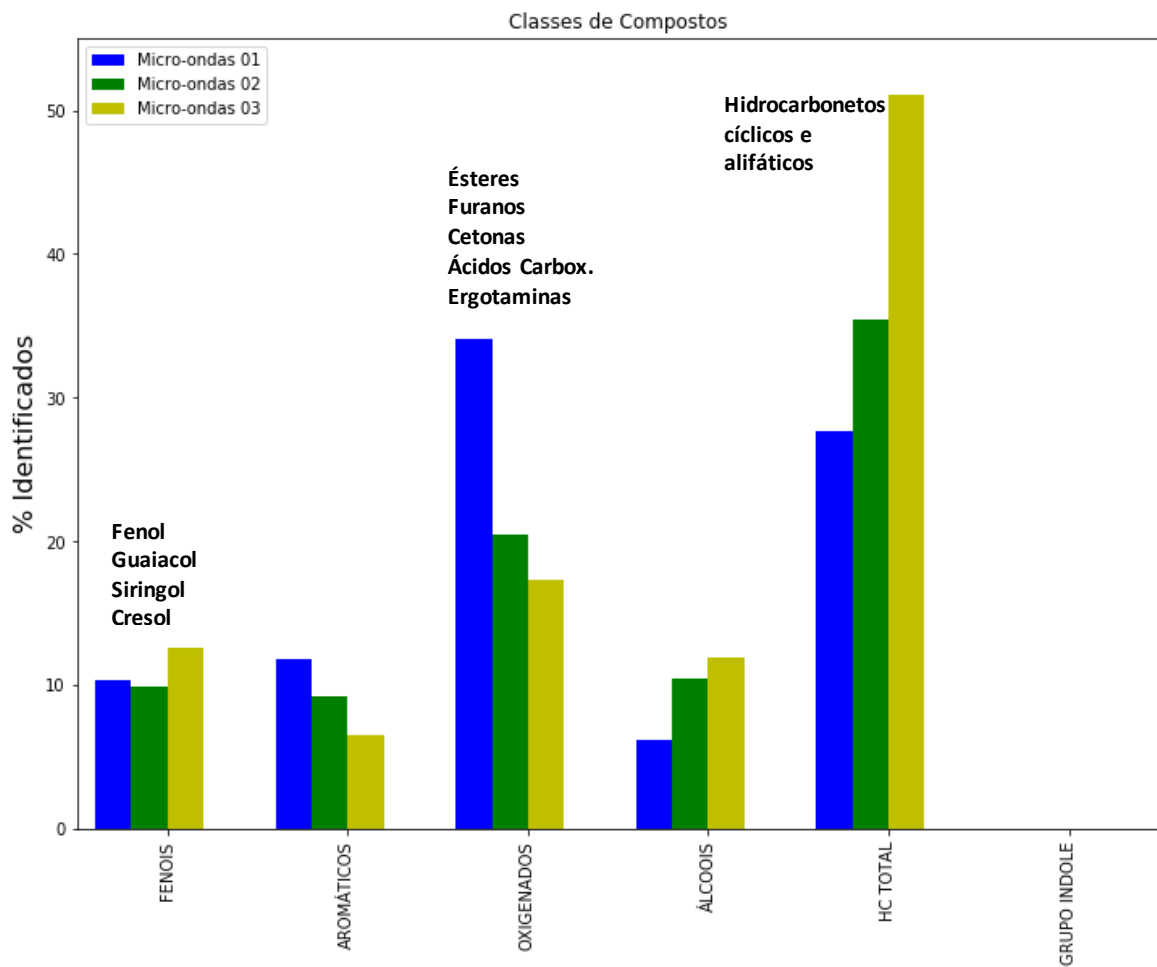


Figura 5.14: Distribuição dos compostos identificados nos bio-óleos obtidos por pirólise com aquecimento combinado com micro-ondas no reator de quartzo, separados por classe.

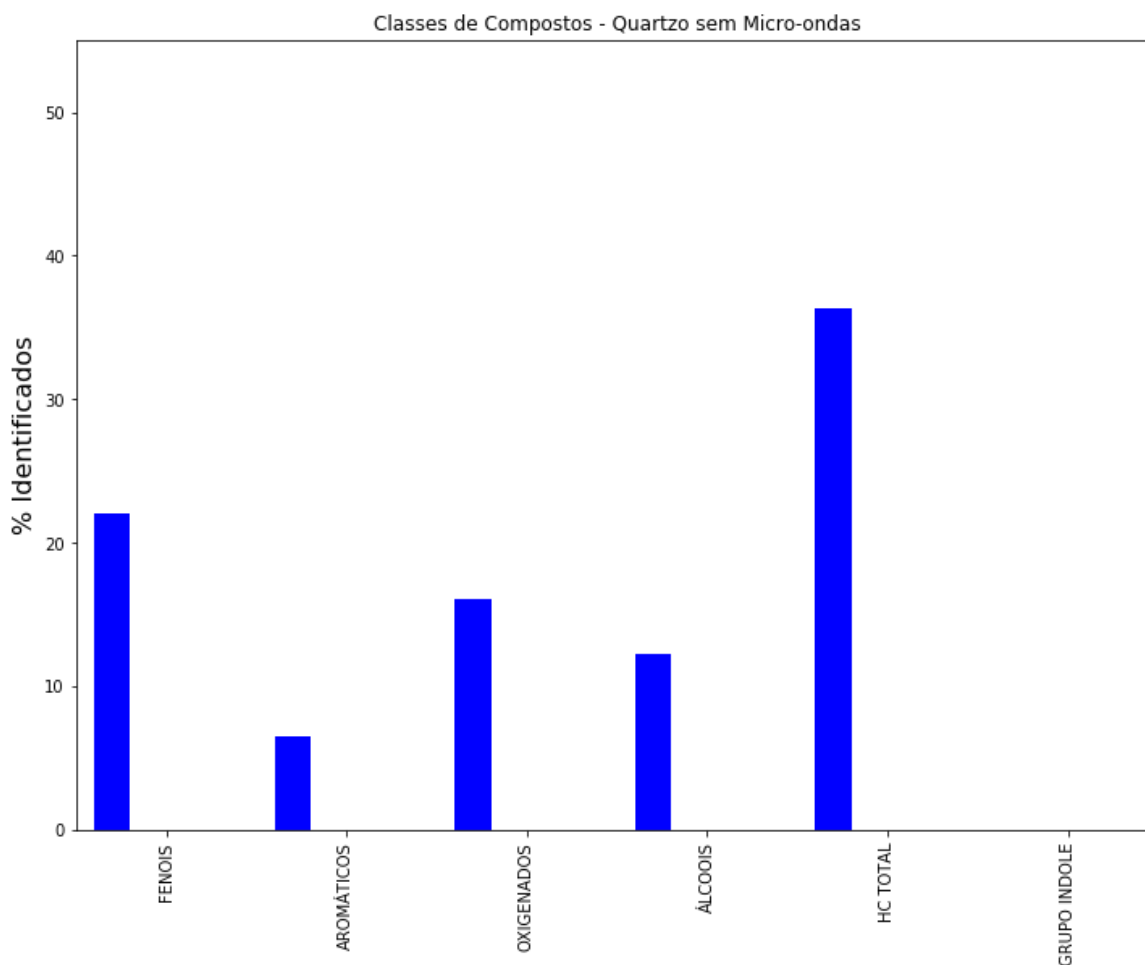


Figura 5.15: Distribuição dos compostos identificados nos bio-óleos obtidos por pirólise com aquecimento convencional em reator de quartzo, separados por classe.

Outro ponto que pode acarretar erros na distribuição das classes de compostos nos resultados é o método de identificação dos compostos. Os picos são identificados com base na semelhança dos espectros de massa e dos índices de retenção com aqueles registrados na literatura para análises realizadas em condições semelhantes. Isso faz com que muitos picos não sejam identificados, por não se encontrar na literatura registro de pico com tais características encontrado em determinado padrão. O percentual de picos não identificados, que em algumas amostras chegou a ficar acima de 60%, como é o caso do bio-óleo obtido em reator de inox com aquecimento convencional no dia 10/05/2017, afeta diretamente a proporção das classes, já que 60% da área de pico não foi contabilizada.

Independentemente disso, resultados interessantes foram obtidos. Borges (2014), em seu trabalho, comenta que o uso de aquecimento híbrido com micro-ondas pode diminuir a formação de furanos no bio-óleo, os quais são extremamente tóxicos à saúde. De fato, as três amostras de bio-óleo obtido com aquecimento híbrido apresentaram proporções de furanos em relação à área total identificada menor do que nas amostras obtidas por aquecimento convencional.

Outro resultado interessante, que vai ao encontro dos resultados obtidos por Mourant (2011) é a presença significativa de éteres e hidrocarbonetos cíclicos insaturados no bio-óleo obtido das folhas de eucalipto. O bio-óleo possui os compostos típicos oriundos da pirólise da celulose, hemiceluloses e lignina, porém, seus compostos majoritários (em relação área total de picos identificados) são de éteres e hidrocarbonetos cíclicos insaturados, compostos, principalmente,

pelos chamados terpenos. Estes podem ser definidos como um grupo de moléculas cuja estrutura está baseada em um número definido de unidades isoprênicas (metil-buta-1,3-dieno, com 5 átomos de carbono), como mostrado na Figura 5.166. Os terpenos (ou isoprenóides, ou terpenóides) formam uma subdivisão de classe dos prenil-lipídios (terpenos, prenilquinonas, e esteróis), representando o grupo mais antigo de produtos de pequenas moléculas sintetizado por plantas e provavelmente o grupo mais difundido de produtos naturais (BERGAMASCHI, [s.d.]).

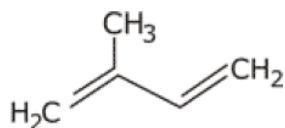
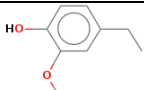
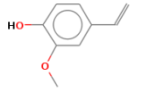
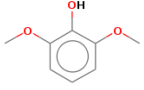
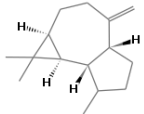
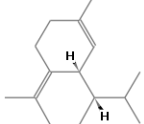
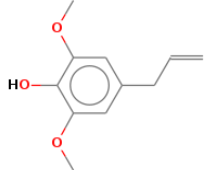
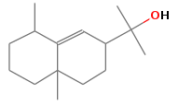


Figura 5.16: Isopreno. Fonte: Bergamaschi (n.d.)

A Tabela 5.2 mostra os compostos com maior área de picos dentre os identificados pelas análises em GC-MS nos bio-óleos obtidos. As listas completas de compostos identificados estão no Apêndice B.

Tabela 5.2: Compostos identificados com maior porcentagem de área nos bio-óleos.

CLASSE	NOME	CAS	ÁREA DE PICO (%)	IMAGEM
ÉTER	eucaliptol	470-82-6	3,59	
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	limoneno	5989-54-8	1,53	
ÉTER	2-hidroxicineol	18679-48-6	2,16	
FENOL	fenol	108-95-2	0,42	
AROMÁTICO	p-cimeno	1195-32-0	0,61	
ÁLCOOL	alpha-terpineol	10482-56-1	1,04	

GRUPO GUAIACOL	4-etilguaiacol	2785-89-9	0,16	
GRUPO GUAIACOL	4-vinilguaiacol	7786-61-0	0,83	
GRUPO SIRINGOL	siringol	91-10-1	0,73	
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	albaromadendreno	25246-27-9	0,48	
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	δ -cadineno	483-76-1	1,78	
GRUPO SIRINGOL	4-alil-2,6-dimetoxi-fenol	6627-88-9	0,26	
ÁLCOOL	rosifoliol	63891-61-2	0,6	

5.5 Análise da Fração Aquosa do Bio-óleo

Os padrões utilizados na análise de cromatografia líquida estão listados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Identificação dos padrões de fenóis, furfurais, aldeídos e cetonas.

Pico	tR (min)	Padrão	λ (nm)
1	12,42	5-hidroxi-metil-furfural	228/283
2	16,11	resorcinol	273
3	17,28	furfural	228/276
4	17,86	3-metil-ciclopentadienona	256
5	19,70	1,2-dihidroxi-benzeno (catecol)	275
6	22,28	álcool-homovanílico	279
7	25,96	4-hidroxi-benzaldeído	220/273
8	27,33	5-metil-furfural	226/290
9	28,82	4-hidroxi-acetofenona	218/273

10	23,98	4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído (vanilina)	279/308
11	24,43	4-metil-catecol	280
12	30,32	4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeído (siringaldeído)	216/308
13	30,57	fenol	270
14	34,25	2-metóxi-fenol (guaiacol)	275
15	41,23	<i>p</i> -cresol	220/278
16	42,21	2,6-di-hidróxi-acetofenona	220/268
17	46,89	3,4-di-metilfenol	278
18	48,00	3-etilfenol	197/272
19	51,41	4-n-propil-fenol	223/278
20	52,33	4- <i>tert</i> -butil-fenol	211/276

A Tabela 5.4 mostra os compostos identificados na fase aquosa de cada uma das amostras.

Tabela 5.4: Compostos identificados por HPLC.

Nome	Área	Aquecimento	Temperatura (°C)
5-Hidróxi-metilurfural	188183	MO _q	500
	181096	MO _q	550
	434875	MO _q	500
	537605	MO _q	500
	74830	CONV _i	500
	95861	CONV _i	500
	58794	CONV _i	550
	192023	CONV _q	600
	-	CONV _q	500
1,3-Benzenodiol (Resorcinol)	2635	MO _q	500
	13452	MO _q	550
	2908	MO _q	500
	-	MO _q	500
	13721	CONV _i	500
	19770	CONV _i	500
	27358	CONV _i	550
	15393	CONV _q	600
	-	CONV _q	500
3-metil-1,2- ciclopentanediona	1462	MO _q	500
	2376	MO _q	550
	1055	MO _q	500
	2587	MO _q	500
	1356	CONV _i	500
	5398	CONV _i	500

	7922	CONV _i	550
	7586	CONV _q	600
	33927	CONV _q	500
1,2-dihidroxibeneno (Catecol)	107566	MO _q	500
	82267	MO _q	550
	81376	MO _q	500
	97595	MO _q	500
	79364	CONV _i	500
	122788	CONV _i	500
	126682	CONV _i	550
	129580	CONV _q	600
	10533	CONV _q	500
Álcool Homovanílico	-	MO _q	500
	6099	MO _q	550
	7028	MO _q	500
	13769	MO _q	500
	2658	CONV _i	500
	3592	CONV _i	500
	4296	CONV _i	550
	3528	CONV _q	600
	-	CONV _q	500
Fenol	-	MO _q	500
	-	MO _q	550
	-	MO _q	500
	-	MO _q	500
	-	CONV _i	500
	680	CONV _i	500
	3932	CONV _i	550
	-	CONV _q	600
	14378	CONV _q	500

As amostras apresentaram perfis semelhantes, sendo o composto 5-hidroxiacetilfurfural um dos compostos majoritários, o qual está presente em todas as fases aquosas, com exceção da amostra 29/03/2017. Houve a identificação de catecol em todas as amostras, com áreas relativamente altas em comparação com outros compostos. Há uma tendência de obtenção do composto fenol para as fases aquosas que foram submetidas ao processo de pirólise com o reator convencional, assim como a identificação de 5-hidroxiacetilfurfural como composto majoritário nas que foram realizadas no reator com aquecimento híbrido.

Esses compostos são de grande importância para a indústria química e farmacêutica. Os fenóis são compostos derivados da decomposição da lignina. O guaiacol provoca o escurecimento de amostras quando expostas ao ar e a luz, devido à sua característica em mudar de cor. Assim, pode ser empregado como indicador em vários experimentos envolvendo enzimas. Na medicina pode ser usado como expectorante, anti-séptico e anestésico local. O guaiacol também é aplicado na obtenção do eugenol (o qual está presente na fase orgânica do bio-óleo) e da vanilina (PUBCHEM, [s.d.]).

O fenol é comumente utilizado como antisséptico e desinfetante. É eficiente contra uma larga gama de micro-organismos incluindo alguns fungos e vírus, mas não é eficiente contra esporos. Pode ser utilizado na preparação de cosméticos incluindo protetores solares, corantes e descolorantes para cabelos. Também é utilizado para produção de medicamentos (PUBCHEM, [s.d.]).

Furfural pode ser produzido a partir de resíduos de agricultura que contenham pentosanas e que sejam biomassas lignocelulosicas, como é o caso das folhas de eucalipto. É uma matéria-prima para a produção de vários produtos químicos e solventes à base de furano, tais como, metilfurano, álcool furfúrico, álcool tetrahidrofurfúrico, tetrahidrofurano, metiltetrahidrofurano, dihidropirano, ácido furoico. Eles podem ser aplicados diretamente na produção de lubrificantes, adesivos, plásticos e nylons entre outras.

A partir desse estudo preliminar, pode-se observar a identificação de alguns compostos nas amostras, os quais possuem grande importância industrial. Porém, necessitariam de posteriores análises a fim de aprofundar os conhecimentos e obter uma caracterização mais completa (maior quantidade de padrões, estudo das estruturas dos compostos, entre outros).

5.6 FT-IR das amostras de bio-óleo

O bio-óleo de pirólise é uma mistura complexa de mais de 300 compostos. Somado a água e sólidos, muitos compostos químicos com grupos funcionais distintos são encontrados nos bio-óleos, incluindo hidrocarbonetos, ésteres, fenóis, álcoois, furanos, ácidos, açúcares entre outros. Grupos funcionais como, por exemplo, aromáticos com estiramento O-H, ésteres com estiramento C=O, etc. podem ser detectados com Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) enquanto a composição é determinada, geralmente, por GC-MS. A Tabela 5.5 apresenta os comprimentos de onda e os compostos associados a estes comprimentos de onda no FT-IR (ZHANG, Y. *et al.*, 2017).

Tabela 5.5: Comprimentos de onda e respectivos grupos funcionais associados. Adaptado de Zhang *et al.*, 2017.

Intervalo de Frequência (cm ⁻¹)	Grupos Funcionais
3475	Álcool estiramento O-H
3400	H ligado em estiramento O-H
3078, 3020	Terminal vinil estiramento C-H
2964, 2865	Metil C-H estiramento assimétrico e simétrico
2957, 2872	Estiramento metil C-H
2931, 2853	Metileno C-H estiramento assimétrico e simétrico
1850 -1750	Bandas aromáticas
1710	Cetona C=O
1640	Estiramento C=C
1496, 1457	C=C-C estiramento grupo aril
1407, 1366	Fenol ou banda de álcool terciário
1279	Banda de O-H primário ou secundário planos
1240	Estiramento Éteres aromáticos, aril-O
1238, 1193	Estiramento fenol C-O
1202, 1083, 1028, 1020	Banda C-H aromático no plano

1115	Estiramento C-O álcool terciário
1080	Estiramento C-O álcool secundário
1050, 1039	Estiramento C-O álcool primário
1020, 965 - 880	Banda aromáticos
840, 774, 755, 748, 731	Banda C-H aromático fora do plano
694	Banda anel C-C
615	Banda O-H álcool fora do plano

Os espectros da Figura 5.17 mostram a análise da folha seca e do bio-óleo obtido a partir da pirólise com aquecimento convencional da mesma. Pode-se perceber, apenas olhando os picos, que os comprimentos de onda são muito semelhantes, porém, os picos do bio-óleo têm uma intensidade maior. No detalhe, tem-se a derivada das curvas, que mostram que as duas curvas de espectro são semelhantes de fato. Isto sugere que o bio-óleo “concentra” as ligações dos compostos presentes nas folhas. Isto não quer dizer que não ocorra a quebra das moléculas majoritárias, mas sim que os outros compostos extraíveis das folhas são a base dos compostos existentes no bio-óleo. Este fato mostra que a pirólise rápida com baixos tempos de residência, como as realizadas nessa dissertação, é uma alternativa para obtenção de compostos específicos das folhas, como os óleos essenciais.

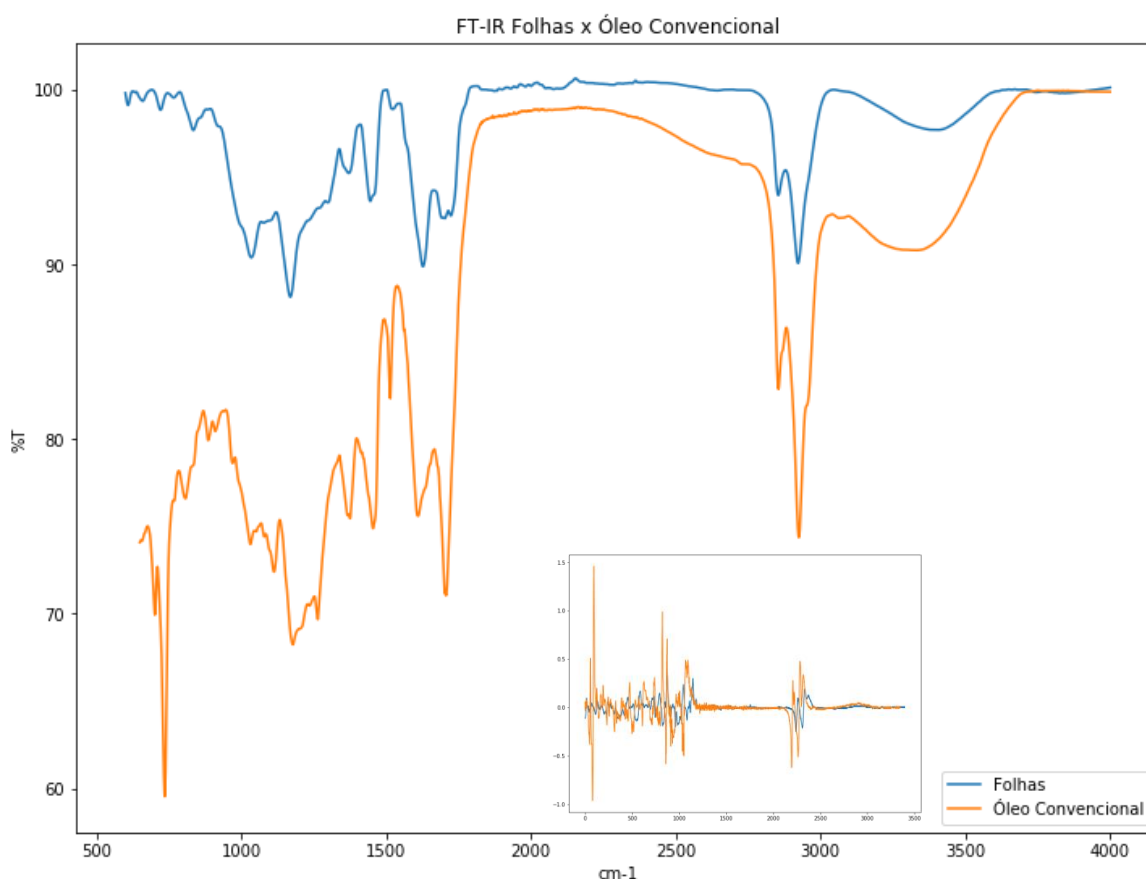
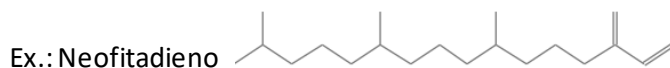


Figura 5.17: FT-IR do bio-óleo obtido com aquecimento por convencional e das folhas secas. No detalhe, a derivada das curvas.

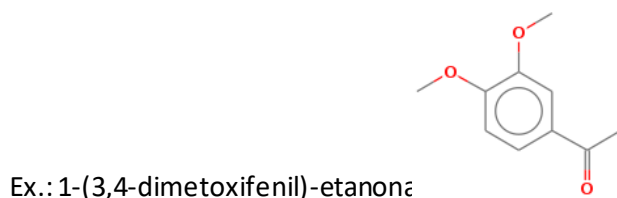
Os resultados da cromatografia vão ao encontro da hipótese de que os extraíveis são conservados, visto que a maior parte da área de pico identificada é de compostos como os

terpenos. Os espectros dos óleos mostram picos em comprimentos de onda que confirmam as classes de compostos encontradas nas análises em cromatografia.

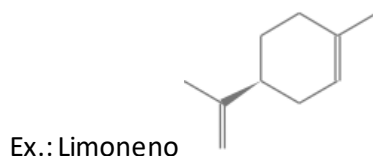
- 2800-2900 cm^{-1} : estiramento C-H, presente nos hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos, em sua maioria terpenos.



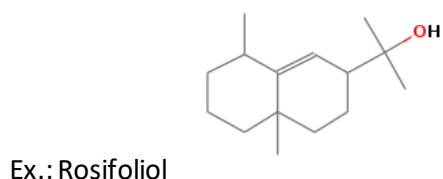
- $\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$: estiramento C=O do grupo cetona, encontrado em todas as amostras de óleo.



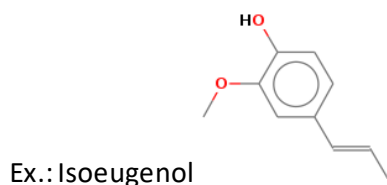
- $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$: estiramento C=C encontrado nos terpenos.



- $\sim 1115 \text{ cm}^{-1}$: Estiramento C-O álcool terciário



- $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$: Estiramento C-O álcool secundário



- $\sim 1050, 1039 \text{ cm}^{-1}$: Estiramento C-O álcool primário



Mourant (2011), em seu estudo, identificou os principais grupos presentes no bio-óleo obtido na pirólise de folhas de eucalipto da espécie Malee, que estão coerentes com os espectros obtidos nos experimentos deste trabalho:

- 1767 cm^{-1} atribuído a ésteres cíclicos;
- 1740 cm^{-1} alquil aldeídos e alquil ésteres não conjugados;

- 1713 cm^{-1} ácidos carboxílicos;
- 1696 cm^{-1} aldeídos insaturados e cetonas;
- 1645 cm^{-1} cetonas insaturadas e aldeídos.
- 1606, 1565, 1517 and 1501 cm^{-1} , anéis aromáticos com vários substituintes.

A Figura 5.18 mostra o espectro do bio-óleo obtido por aquecimento combinado com micro-ondas e novamente o espectro das folhas. O bio-óleo obtido por aquecimento combinado tem espectro muito semelhante ao obtido pelo aquecimento convencional. A Figura 5.19 evidencia de forma mais clara a semelhança entre os espectros dos dois bio-óleos. Esta semelhança também está de acordo com os resultados obtidos na análise em GC-MS, que mostraram que os dois bio-óleos possuem os mesmos grupos funcionais, porém, com percentuais de áreas de pico diferentes entre as amostras.



Figura 5.18: FT-IR do bio-óleo obtido com aquecimento por micro-ondas e das folhas secas. No detalhe, a derivada das curvas

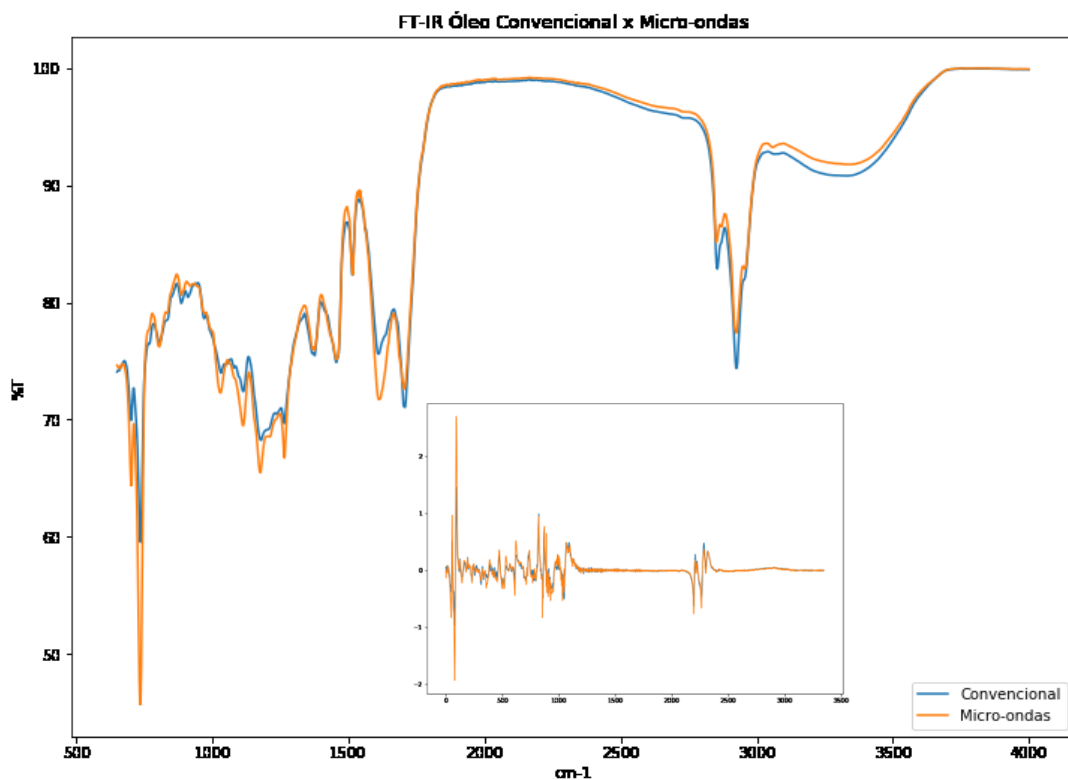


Figura 5.19: FT-IR dos bio-óleos obtidos com aquecimento convencional e micro-ondas. No detalhe, a derivada das curvas.

5.7 FT-IR do *Biochar*

As amostras de *biochar* obtidas nos experimentos também foram analisadas em FT-IR. A Figura 5.20 mostra os espectros do bio-óleo obtido por pirólise rápida com aquecimento convencional e o respectivo *biochar* obtido no experimento.

O espectro do *biochar* é uma linha com pouquíssimos picos evidentes, o que sugere que a pirólise com aquecimento convencional foi completa, provocando a quebra das ligações C-H, C-O e O-H.

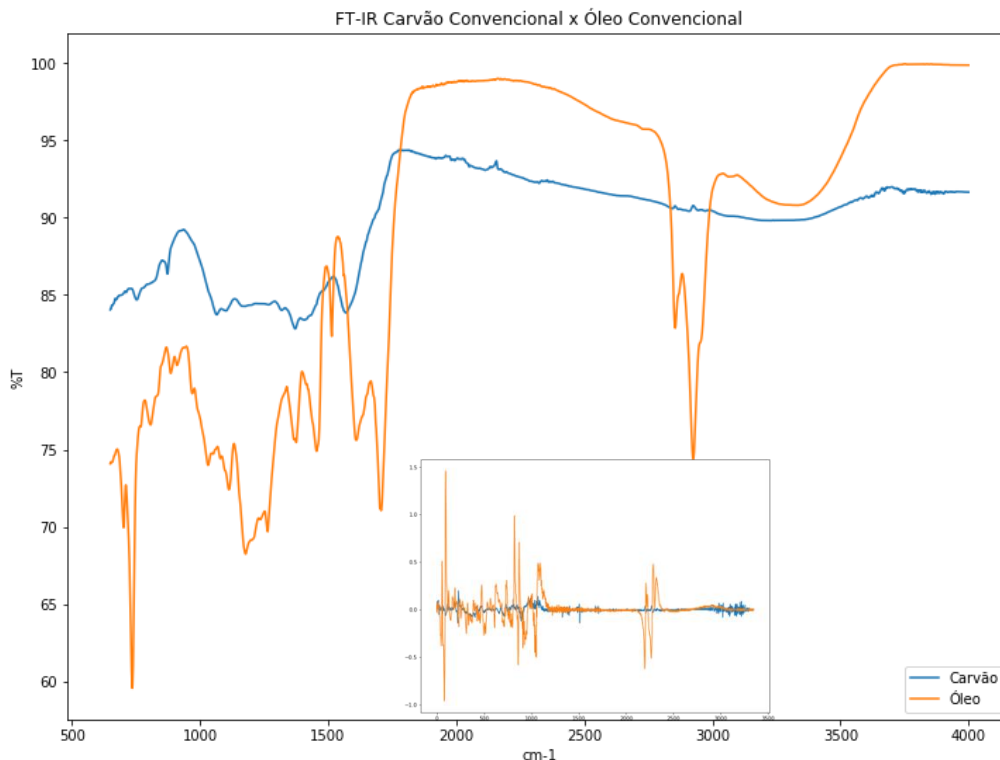


Figura 5.20: Espectros do bio-óleo obtido por pirólise rápida com aquecimento convencional e o respectivo *biochar* obtido no experimento

A Figura 5.21 mostra os espectros do *biochar* obtido por pirólise rápida com aquecimento convencional e o *biochar* produzido por aquecimento combinado com micro-ondas. O espectro do *biochar* obtido por aquecimento híbrido apresenta um número maior de picos e os picos que ainda persistem no espectro são de intensidade consideravelmente maior do que os do *biochar* obtido por aquecimento convencional.

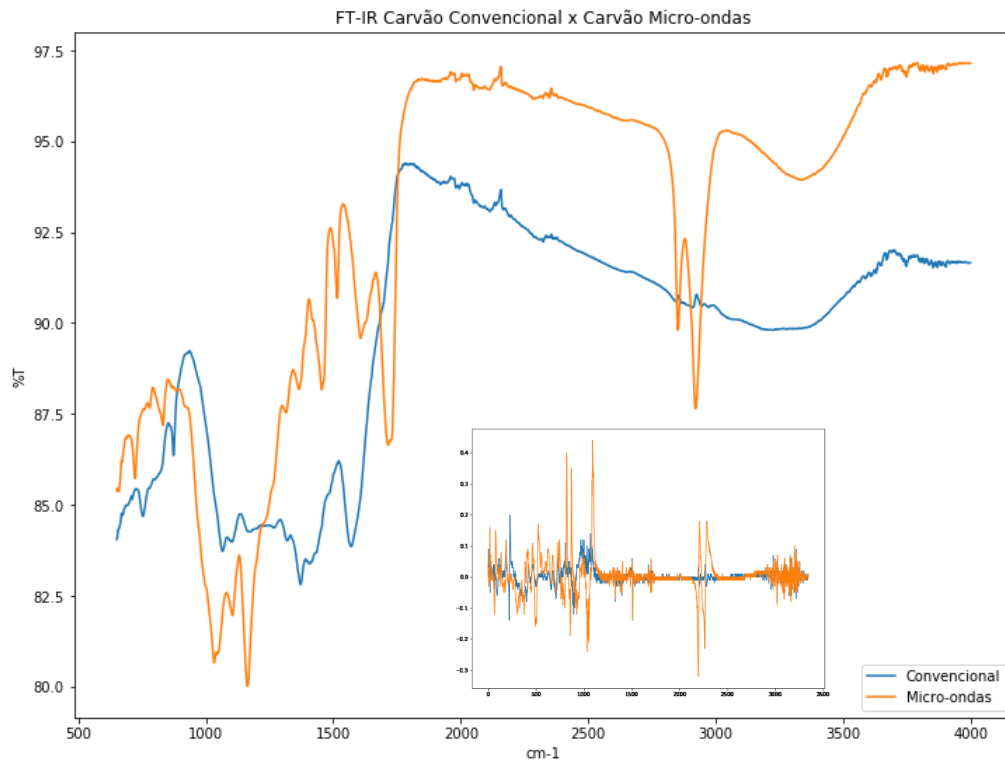


Figura 5.21: Espectros dos *biochar*s obtidos por pirólise rápida com aquecimento convencional e por aquecimento combinado com micro-ondas.

A análise em infravermelho do carvão obtido na pirólise, como já mencionada a revisão bibliográfica, é um indicativo do grau de pirólise da biomassa. É esperado que ligações como O-H, C-H e C-O sejam desfeitas durante a pirólise. No entanto, no espectro de do carvão obtido na pirólise com aquecimento híbrido, os comprimentos de onda correspondentes a estes estiramentos ainda estão presentes com transmitância considerável. A Tabela 5.5 mostra a frequência relacionada ao grupo funcional correspondente.

As Figuras 5.22 e 5.23 comparam os espectros da biomassa e do bio-óleo, respectivamente, com o do *biochar* obtido por pirólise com uso de micro-ondas e a derivada das curvas, no detalhe. De fato, os espectros sugerem que a pirólise não foi completa utilizando o aquecimento híbrido.

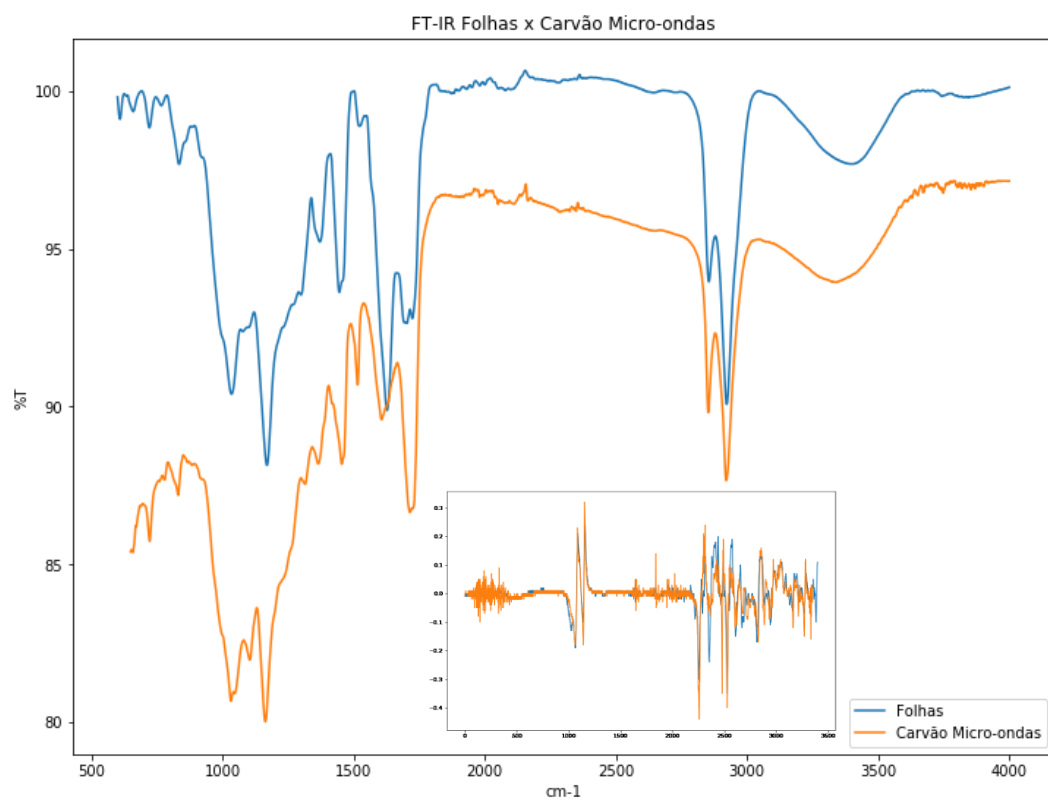


Figura 5.22: Espectro das folhas secas e do carvão obtido por aquecimento combinado com microondas.

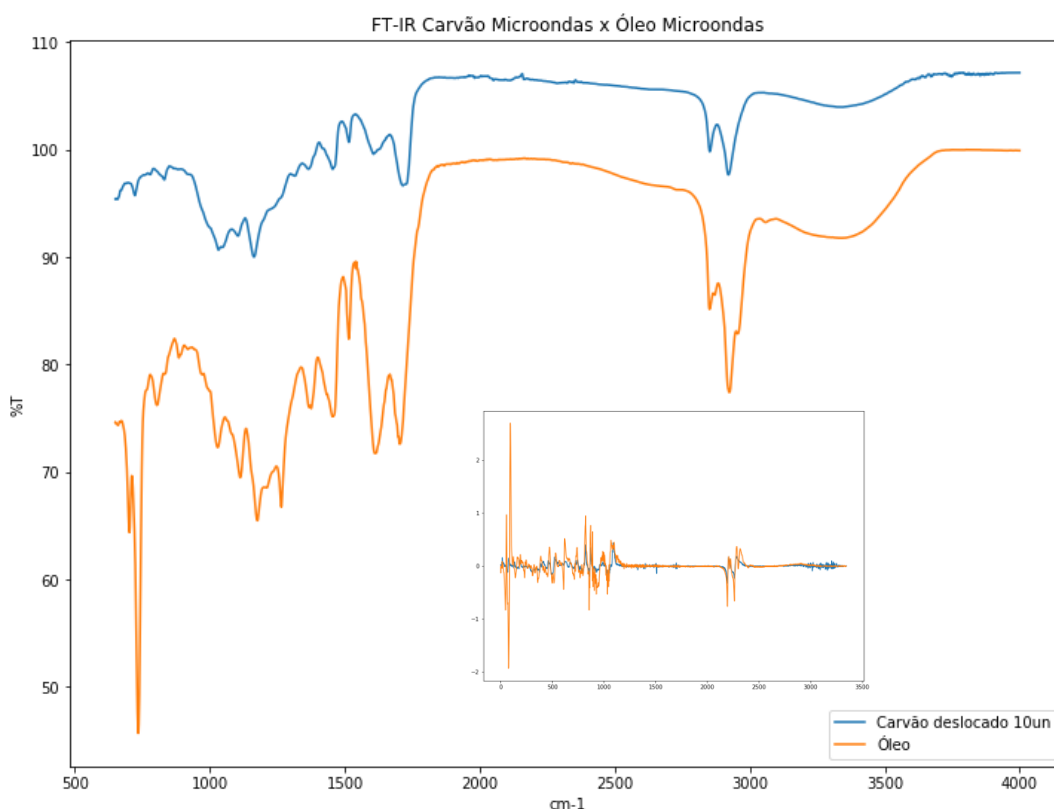


Figura 5.23: Espectros do bio-óleo obtido por pirólise rápida com aquecimento híbrido e o respectivo *biochar* obtido no experimento.

Durante a análise dos resultados dos experimentos foi sugerida a hipótese de que os picos do espectro do *biochar* obtido na pirólise com aquecimento híbrido poderia ser devido à vapor de bio-óleo condensado sobre a superfície do carvão. De fato, o aspecto do carvão obtido na reação com aquecimento híbrido não tem aspecto de pirólise incompleta. Para avaliar essa alternativa, uma amostra do *biochar* obtido por pirólise com aquecimento híbrido foi aquecida em mufla, por três horas, em uma temperatura abaixo da temperatura de pirólise: 200°C. Depois de aquecida, a amostra foi novamente analisada em FT-IR.

De acordo com a Figura 5.24 o aquecimento do *biochar* na mufla, mesmo em temperatura abaixo da temperatura de reação, diminuiu a intensidade dos picos das ligações que deveriam reduzir. Isto sugere que não se trata de uma pirólise incompleta, mas sim de uma adsorção de parte do vapor de bio-óleo sobre a superfície da fração sólida, durante a reação ou no processo de separação dos sólidos.

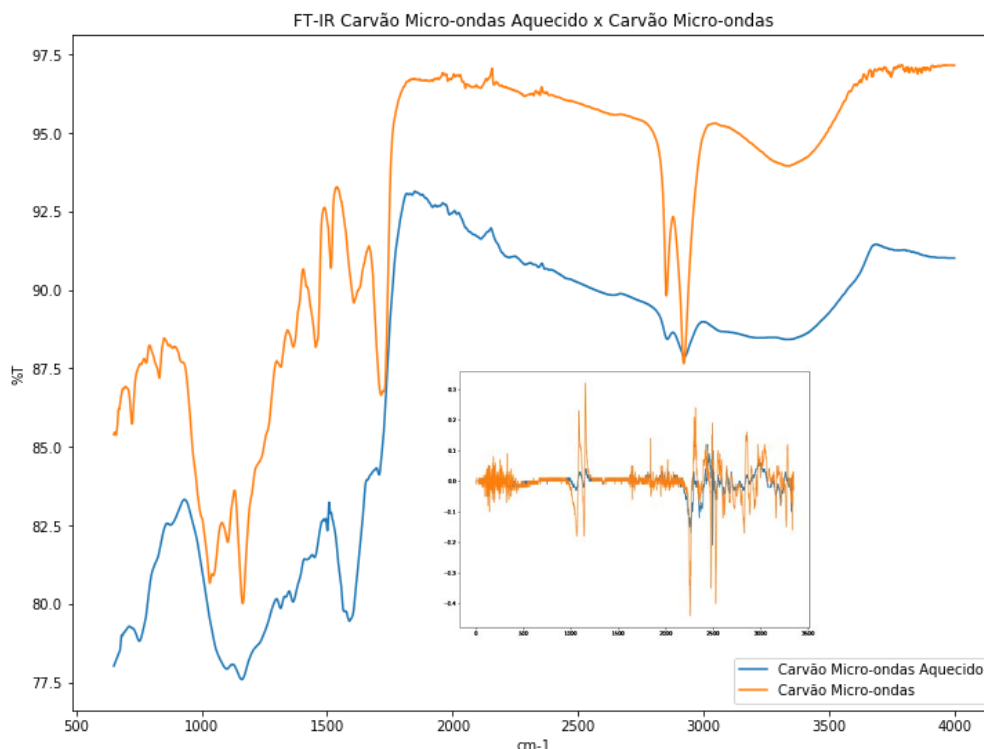


Figura 5.24: Espectro do carvão obtido por pirólise com aquecimento combinado com micro-ondas antes e depois de aquecido a 200°C por três horas.

Na Figura 5.25 fica ainda mais evidente que houve, de fato, redução da quantidade de compostos com ligação C-H, C-O e O-H na superfície, pois o espectro do carvão depois de aquecido ficou mais semelhante ao espectro do carvão obtido por aquecimento convencional. Essa redução da intensidade dos picos e aproximação ao espectro do carvão obtido por aquecimento convencional sugere que a hipótese de se tratar de adsorção de bio-óleo na superfície é uma possibilidade, porém, mais estudos são necessários para afirmar com certeza.

Diante deste resultado, foi realizada análise de área de superfície por isoterma Brunauer, Emmett e Teller (BET), resultados no apêndice A. Diferente do que se esperava a área de superfície do carvão obtido na pirólise com aquecimento híbrido é menor do que a área do carvão obtido por carvão convencional, 0,254 m²/g e 2,448 m²/g, respectivamente. Este resultado abre espaço para estudos sobre o *biochar* obtido por pirólise rápida assistida por micro-ondas. Apesar dos resultados aqui obtidos, a literatura traz resultados que mostram o aquecimento híbrido, com micro-ondas, como uma alternativa para produção de *biochar* de boa qualidade, com possibilidades das mais diversas aplicações. No entanto, a qualidade deste e dos demais produtos da pirólise é totalmente dependente da biomassa, das condições de processo (planta e micro-ondas) e catálise do sistema (LI, J. *et al.*, 2016).

O fato de a pirólise com aquecimento combinado com micro-ondas ter produzido um *biochar* que, aparentemente, reteve compostos em sua superfície ou não pirolisou totalmente, não coloca a tecnologia de micro-ondas em segundo plano. As condições de operação utilizadas no reator de quartzo foram as mesmas utilizadas no reator de inox e, não foram obtidos rendimentos em bio-óleo maiores no aquecimento híbrido, como se esperava. Isso pode ser devido ao fato de as condições do reator convencional não serem, necessariamente, as melhores condições para o aquecimento com micro-ondas.

Utilizando as mesmas condições de operação, foram obtidos resultados semelhantes de composição da fase aquosa e da fase orgânica de bio-óleo, o que sugere que se pode otimizar o processo, tanto para rendimento em fração líquida como para melhoria da qualidade do *biochar*.

Trabalhos em andamento no grupo mostram potencial dos biochares obtidos na pirólise rápida como adsorventes de poluentes em efluentes industriais. Estes resultados incentivam ainda mais o estudo desta tecnologia como alternativa de agregação de valor a resíduos e obtenção de soluções para problemas ambientais.

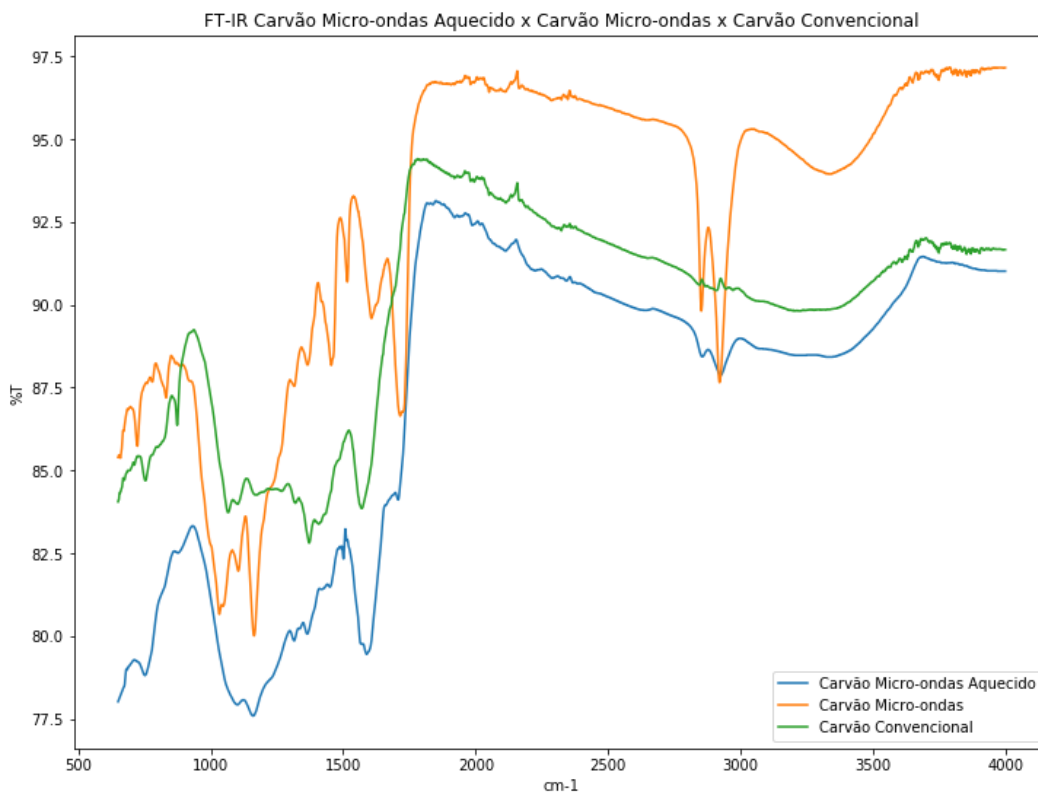


Figura 5.25: Espectros do carvão obtido por aquecimento convencional e obtido por pirólise com aquecimento combinado com micro-ondas antes e depois de aquecido.

Capítulo 6 – Conclusões

Os objetivos deste trabalho contemplavam condicionar a planta de pirólise de aquecimento convencional e de aquecimento híbrido para o processamento das folhas de eucalipto, analisar os produtos obtidos e verificar eventuais diferenças nos produtos obtidos pelos dois tipos de aquecimento.

A adaptação da planta passou, primeiramente, pelo projeto e construção de duas roscas de transporte, uma em inox e outra em quartzo. Esta adaptação teve que ser feita para contornar o problema de aglomeração que a biomassa sofria com a temperatura, impedindo a alimentação por gravidade, como era realizado com a casca de arroz. Os dois transportadores helicoidais funcionaram muito bem e possibilitam que as mais diversas biomassas sejam alimentadas no reator.

A fração líquida obtida na pirólise das folhas, com os dois tipos de aquecimento foi separada em fração aquosa e fração orgânica e analisada por GC-MS. Foram encontradas diversas classes de compostos, comuns nos bio-óleos obtidos nas mais diversas biomassas relatadas na literatura. Porém, uma classe se destacou em relação às biomassas de madeira: a presença dos chamados terpenos, que são, em sua maioria, éteres e hidrocarbonetos insaturados, os quais têm grande aplicação na indústria farmacêutica, cosméticos e medicinal, sendo o produto majoritário o Eucaliptol.

Em relação ao *biochar*, foram encontradas grandes diferenças entre os dois aquecimentos. O *biochar* obtido no aquecimento convencional mostra que a pirólise foi completa através da análise infravermelho. Já o *biochar* obtido no reator de quartzo com micro-ondas ainda apresentou a picos referentes às ligações que deveriam ter desaparecido no processo de pirólise. Duas hipóteses foram levantadas: a primeira seria a adsorção dos vapores condensáveis na superfície do *biochar* e a segunda seria a pirólise incompleta, de fato. Mais estudos precisam ser feitos neste processo e nesta biomassa para conclusões com propriedade.

Finalmente, conclui-se que, para as folhas de eucalipto, o aquecimento híbrido não trouxe benefícios em relação a rendimento e composição de bio-óleo para esta condição de operação. Por isso, mais estudos devem ser feitos a fim de determinar o melhor ponto de operação de

ambas as tecnologias. Apesar do baixo rendimento, mínimo de 15% e máximo de 25% de bio-óleo bruto, mostrou-se que o bio-óleo das folhas de eucalipto tem compostos interessantes e, um trabalho futuro interessante, pode ser o estudo detalhado da aplicação e da purificação destes compostos.

Como complementação dos resultados obtidos neste estudo trabalhos futuros poderiam ser desenvolvidos nas seguintes linhas:

- otimização do processo de pirólise rápida das folhas com aquecimento convencional;
- otimização do processo de pirólise rápida com aquecimento híbrido;
- análises completa dos produtos obtidos nos processos otimizados;
- pirólise da biomassa residual do cultivo de eucalipto misturada : galhos, folhas e cascas e análise dos produtos gerados.

Referências

- AGEFLOR, A. G. De E. F. AGEFLOR. **Anuário AGEFLOR 2015 - Ano base 2014**, [S.l.], 2015.
- ALMEIDA, M. B. B. De. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- BERGAMASCHI, J. M. **Terpenos**. Jundiaí, São Paulo, Brasil: [s.n.], [s.d.].
- BORGES, F. C. **Estudo do Processamento Termoquímico de Biomassas com Micro - ondas : Pirólise Rápida de Biomassas Residuais e**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- BRIDGWATER, A. *et al.* **Fast Pyrolysis of Biomass - A Handbook**. Volume 2 ed. Newbury, Reino Unido: CPL Scientific Publishing Services Limited, 2008.
- BRIDGWATER, A. V.; CARSON, P.; COULSON, M. A comparison of fast and slow pyrolysis liquids from mallee. **International Journal of Global Energy Issues**, 2007. v. 27, n. 2, p. 204.
- CHANG, S. *et al.* Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor. **Bioresource Technology**, 2013. v. 138, p. 321–328.
- COPPEN, J. J. W. **Eucalyptus The Genus Eucalyptus**. [S.l.]: [s.n.], 2002.
- DOUGHTY, R. W. **The Eucalyptus: a Natural and Commercial History of the Gum Tree**. Maryland: [s.n.], 2000.
- ESPINDOLA, J. Da S. **Desenvolvimento de Catalisadores a Base de HZSM-5 Modificada por Metais para o Processo de Pirólise Rápida**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande

do Sul, 2014.

GARCIA-PEREZ, M. *et al.* Fast pyrolysis of oil mallee woody biomass: Effect of temperature on the yield and quality of pyrolysis products. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2008. v. 47, n. 6, p. 1846–1854.

HEIDARI, A. *et al.* Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of Eucalyptus grandis in fluidized bed reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2014. v. 20, n. 4, p. 2594–2602.

IBA, I. B. De Á. Instituto Brasileiro de Árvores - IBA. **Relatório Anual IBA 2016**, [S.l.], 2016.
JOUBERT, J.-E. *et al.* Inherent process variations between fast pyrolysis technologies: A case study on Eucalyptus grandis. **Fuel Processing Technology**, 2015. v. 131, n. July 2016, p. 389–395.

KENNEDY, J. .; HUANG, Q. **Handbook of GC/MS**. Second, Co ed. [S.l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. V. 53.

LI, J. *et al.* Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review. **Biomass and Bioenergy**, 2016. v. 94, p. 228–244.

LOPES, E. Da L. **Estratégias para a caracterização de amostras brasileiras de óleo de soja empregando ATR-FTIR e HPLC-ELSD aliadas a ferramentas quimiométricas**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

LUCAS, A. M. Estudo Comparativo De Extratos Voláteis De Eucaliptos Geneticamente Modificados E Não Geneticamente Modificados. **Dissertação de Mestrado**, 2011.

MOURANT, D. *et al.* Fast Pyrolysis of Mallee Leaves : Yields and Characteristics of the Produced Bio-Oil. **Chemeca 2011: Engineering a Better World: Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia, 18-21 September 2011**, 2011. p. 1–8.

PUBCHEM. Pubchem. [S.l.], [s.d.].

RAYMUNDO, L. M. **Pirólise rápida de casca de arroz em leito fluidizado**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

ROCKWOOD, D. L. *et al.* Energy product options for Eucalyptus species grown as short rotation woody crops. **International Journal of Molecular Sciences**, 2008. v. 9, n. 8, p. 1361–1378.

SHEN, D. *et al.* An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2015. v. 51, p. 761–774.

SILVA, F. C. **Potenciais e Desafios da Pirólise Rápida Aplicada aos Resíduos Florestais do**

Eucalipto.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. [S.l.]: [s.n.], 2004.

SULAIMAN, W. R. W.; LEE, E. S. **Pyrolysis of Eucalyptus wood in a fluidized-bed reactor. Research on Chemical Intermediates**.

VIEIRA, G. E. G. *et al.* Biomassa : uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, 2014. v. 15, p. 105–212.

VITTI, A. M. S.; BRITO, J. O. **Óleo Essencial De Eucalipto**. [S.l.]: [s.n.], 2003. V. 17.

ZHANG, Y. *et al.* Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass for Bio-Oil Production. 2017.

ZHU, X.; QIANG, L. Production Of Chemicals from Selective Fast Pyrolysis of Biomass. **INTECH**, 2010.

APÊNDICES

Apêndice A

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2012, Quantachrome Instruments
version 11.02



Analysis			Report		
Operator:	LACER	Date:2017/08/09	Operator:	LACER	Date:2017/08/16
Sample ID:	C	Filename:	08082017_1.qps		
Sample Desc:		Comment:			
Sample weight:	0.0868 g	Sample Volume:	0.0868 cc	Sample Density:	1 g/cc
Outgas Time:	0.4 hrs	OutgasTemp:	300.0 C		
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K		
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
Analysis Time:	19.2 min	End of run:	2017/08/09 17:20:12	Instrument:	Nova Station A
Cell ID:	9				

Multi-Point BET

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
Molec. Wt.:	28.013	Cross Section:	16.200 Å ²		

Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
1.02445e-01	0.2266	4.0293e+02	3.04185e-01	0.1018	3.4355e+03
2.07891e-01	0.1310	1.6033e+03			

BET summary

Slope = 14974.461
Intercept = -1.253e+03
Correlation coefficient, r = 0.989375
C constant = -10.947
Surface Area = 0.254 m²/g

Figura 0.1: Análise BET biochar obtido por aquecimento híbrido.

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2012, Quantachrome Instruments
version 11.02



Analysis			Report	
Operator:	LACER	Date:2017/07/28	Operator:	LACER
Sample ID:	A	Filename:	28072017_1.qps	Date:2017/08/16
Sample Desc:		Comment:		
Sample weight:	0.101 g	Sample Volume:	0.101 cc	Sample Density:
Outgas Time:	0.4 hrs	Outgas Temp:	300.0 C	1 g/cc
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K	
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout:
Analysis Time:	19.9 min	End of run:	2017/07/28 12:45:14	240/240 sec (ads/des)
Cell ID:	9			Instrument:
				Nova Station A

Multi-Point BET

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å²		

Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
1.00844e-01	0.6248	1.4362e+02	3.07107e-01	0.8100	4.3780e+02
2.06123e-01	0.7274	2.8558e+02			

BET summary

Slope = 1425.655
 Intercept = -2.821e+00
 Correlation coefficient, r = 0.999483
 C constant = -504.388
 Surface Area = 2.448 m²/g

Figura 0.2: Análise BET de biochar obtido por aquecimento convencional.

Apêndice B

Tabela 0.1: Compostos identificados no experimento do dia 18/04/2017.

Classe	Nome	CAS	t Retenção (s)	Área de pico (%)	Fórmula	IR Experimental	IR Literatura
ÉTER	Eucaliptol	470-82-6	29,723	3,96	C ₁₀ H ₁₈ O	1037	1039
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Limoneno	5989-54-8	29,393	1,53	C ₁₀ H ₁₆	1033	1027
FENOL	Fenol	108-95-2	27,013	1,07	C ₆ H ₆ O	990	978
FENOL	4-etil-fenol	123-07-9	37,326	0,8	C ₈ H ₁₀ O	1175	1168
AROMÁTICO	m-cimeno	535-77-3	29,136	0,42	C ₁₀ H ₁₄	1029	1033
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	2,4,6-Octatrieno, 2,6-dimethyl-, (E,Z)-	7216-56-0	34,943	0,22	C ₁₀ H ₁₆	1132	1131
ÁLCOOL	alpha-terpineol	10482-56-1	38,726	1,04	C ₁₀ H ₁₈ O	1200	1192
FURANO	2,3-di-ihidrobenzofurano	496-16-2	40,210	1,18	C ₈ H ₈ O	1229	1223
ÉTER	2-hidroxicineol	18679-48-6	40,680	1,19	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1235	1229
GRUPO GUAIACOL	4-etil-2-metoxifenol	2785-89-9	43,086	0,4	C ₉ H ₁₂ O ₂	1288	1282
GRUPO GUAIACOL	4-vinilguaiaacol	7786-61-0	44,910	1,84	C ₉ H ₁₀ O ₂	1325	1311
GRUPO SIRINGOL	2,6-dimetoxifenol	91-10-1	46,610	0,75	C ₈ H ₁₀ O ₃	1361	1367
GRUPO GUAIACOL	3-alilguaiaacol	15314	46,890	0,25	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1368	1362
INDOLE	3-metil-1-H-indole	83-34-1	48,673	0,4	C ₉ H ₉ N	1403	1391
GRUPO GUAIACOL	Isoeugenol	97-54-1	51,333	1,22	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1463	1459
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Naphthaleno	17066-67-0	52,630	0,43	C ₁₅ H ₂₄	1494	1487
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	alpha-bulseneno	3691-11-0	52,750	0,47	C ₁₅ H ₂₄	1497	1505
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	delta-cadineno	483-76-1	54,540	1,34	C ₁₅ H ₂₄	1539	1524
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Isolongifoleno	156747-45-4	55,270	0,28	C ₁₅ H ₂₀	1556	1554
GRUPO SIRINGOL	4-alil-2,6-dimetoxifenol	6627-88-9	57,720	0,27	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	1614	1615
ÁLCOOL	Rosifoliol	63891-61-2	58,246	0,35	C ₁₅ H ₂₆ O	1628	1613
ÁLCOOL	beta-eudesmol	473-15-4	59,050	0,49	C ₁₅ H ₂₆ O	1649	1650

HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	1-Heptadeceno	6765-39-5	60,850	0,44	C ₁₇ H ₂₄	1692	1696
FTALATO	Di-isobutilftalato	84-69-5	67,743	0,3	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1880	1871
ÁCIDO CARBOXÍLICO	Ácido n-hexadecanóico	57-10-3	70,636	0,35	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1965	1958

Tabela 0.2: Compostos identificados no experimento do dia 09/05/2017.

Classe	Nome	CAS	t Retenção (s)	Área de pico (%)	Fórmula	IR Experimental	IR Literatura
ÉTER	Eucaliptol	470-82-6	29,333	5,72	C ₁₀ H ₁₈ O	1037	1039
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	Nephtadiene	504-96-1	66,157	5,24	C ₂₀ H ₃₈	1842	1840
AROMÁTICO	1-(3,4-dimetoxifenil)-Etanona	1131-62-0	56,050	3,67	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1580	1573
GRUPO GUAIACOL	4-vinil-2-metoxifenol	7786-61-0	44,695	3,08	C ₉ H ₁₀ O ₂	1326	1321
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	alpha-humulene	6753-98-6	50,740	2,53	C ₁₅ H ₂₄	1457	1457
GRUPO GUAIACOL	Isoeugenol	5932-68-3	51,092	2,37	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1464	1449
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	D-germacrene	23986-74-5	52,270	2,05	C ₁₅ H ₂₄	1491	1493
GRUPO SIRINGOL	2,6-Dimetoxifenol	91-10-1	46,510	2,04	C ₈ H ₁₀ O ₃	1364	1367
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	.beta.-CARYOPHYLLENE	87-44-5	49,993	1,84	C ₁₅ H ₂₄	1440	1438
ÉSTER	Methyl linoleate	112-63-0	71,441	1,64	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2088	2092
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Limoneno	5989-54-8	29,132	1,58	C ₁₀ H ₁₆	1033	1031
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Alloaromadendreno	25246-27-9	51,900	1,17	C ₁₅ H ₂₄	1483	1468
ÁLCOOL	Globulol	88728-58-9	57,366	1,14	C ₁₅ H ₂₆ O	1612	1608
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Eremophileno	10219-75-7	53,033	1,08	C ₁₅ H ₂₄	1508	1504

HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Alloaromadendrene	25246-27-9	51,729	1,01	C ₁₅ H ₂₄	1479	1468
ÁLCOOL	(+) spathulenol	6750-60-3	57,064	1,01	C ₁₅ H ₂₄ O	1604	1601
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Valenceno	4630-07-4	52,549	0,92	C ₁₅ H ₂₅	1497	1494
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Alloaromadendrene	25246-27-9	51,320	0,85	C ₁₅ H ₂₄	1470	1468
GRUPO CRESOL	m-cresol	108-39-4	32,241	0,78	C ₇ H ₈ O	1087	1084
ÁLCOOL	1H-Benzocyclohepten-7-ol, 2,3,4,4a,5,6,7,8-octahydro-1,1,4a,7-tetramethyl-, cis-(CAS) Widdrol	6892-80-4	58,997	0,74	C ₁₅ H ₂₆ O	1653	1651
CETONA	Z-jasmono	488-10-8	46,733	0,69	C ₁₁ H ₁₆ O	1669	1678
AROMÁTICO	p-Cimeno	99-87-6	28,883	0,66	C ₁₀ H ₁₄	1029	1028
AROMÁTICO	1-Metil-4-isopropenilbenzeno	1195-32-0	32,682	0,64	C ₁₀ H ₁₂	1095	1094
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	(+)-Aromandreneno	489-39-4	49,689	0,52	C ₁₅ H ₂₄	1433	1439
ÁCIDO CARBOXÍLICO	Ácido isovalérico	503-74-2	18,897	0,48	C ₅ H ₁₀ O ₂	863	867

Tabela 0.3: Compostos identificados no experimento do dia 10/05/2017.

Classe	Nome	CAS	t Retenção (s)	Área de pico (%)	Fórmula	IR Experimental	IR Literatura
ÁCIDO CARBOXÍLICO	3-metil-ácido butanóico	503-74-2	19,030	0,37	C ₅ H ₁₀ O ₂	863	867
FENOL	Fenol	108-95-2	26,757	0,83	C ₆ H ₆ O	991	978
AMINA	N-Methylhomopiperazine	4318-37-0	27,563	0,24	C ₆ H ₁₄ N ₂	1004	-
AROMÁTICO	m-Cimene	535-77-3	29,024	0,23	C ₁₀ H ₁₄	1030	1026
ÉTER	Eucalyptol	470-82-6	29,486	3,07	C ₁₀ H ₁₈ O	1038	1039
ÁLCOOL	Álcool benzílico	100-51-6	29,844	0,18	C ₇ H ₈ O	1044	1032

GRUPO CRESOL	o-cresol	95-48-7	30,991	0,25	C ₇ H ₈ O	1064	1055
GRUPO CRESOL	p-cresol	108-39-4	32,153	1,56	C ₇ H ₈ O	1084	1077
GRUPO GUAIACOL	Guaiacol	90-05-1	32,868	0,75	C ₇ H ₈ O ₂	1096	1089
ÁLCOOL	Álcool fenil- etílico	60-12-8	34,411	0,49	C ₈ H ₁₀ O	1125	1117
CETONA	3-etil-2-hidrox- 2-Ciclopenten-1- ona	21835-01-8	34,580	0,28	C ₇ H ₁₀ O ₂	1128	1140
FENOL	4-etilfenol	123-07-9	37,210	0,99	C ₈ H ₁₀ O	1176	1168
FURANO	2,3-dihidro- Benzofurano	496-16-2	40,022	1,22	C ₈ H ₈ O	1230	1224
ÉTER	Hidroxiceinol	18679-48-6	40,308	1,65	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1236	1229
ÁCIDO CARBOXÍLICO	Ácido nonanóico	112-05-0	42,354	0,46	C ₉ H ₁₈ O ₂	1276	1222
GRUPO GUAIACOL	4-etilguaiacol	2785-89-9	42,978	0,46	C ₉ H ₁₂ O ₂	1288	1282
GRUPO GUAIACOL	Vinilguaiacol	7786-61-0	44,796	2,19	C ₉ H ₁₀ O ₂	1326	1311
GRUPO SIRINGOL	2,6-dimetoxi- fenol	91-10-1	46,529	1,54	C ₈ H ₁₀ O ₃	1362	1367
INDOLE	3-metil- 1H- Indole,	83-34-1	48,524	0,25	C ₉ H ₉ N	1404	1391
AROMÁTICO	1,5-dimethyl- naftaleno	571-61-9	50,282	0,23	C ₁₂ H ₁₂	1444	1446
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Alloaromadendre no	25246-27-9	52,065	0,6	C ₁₅ H ₂₄	1484	1462
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	4,5,9,10-di-hidro- Isolongifoleno	156747-45- 4	55,224	0,31	C ₁₅ H ₂₀	1557	1544
GRUPO SIRINGOL	4-alil-2,6- dimetoxifenol	6627-88-9	57,639	0,51	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	1615	1602
ÁLCOOL	β-Eudesmol	473-15-4	58,997	0,45	C ₁₅ H ₂₆ O	1650	1650
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	1-Heptadecene	6765-39-5	61,018	0,71	C ₁₇ H ₃₄	1693	1696
GRUPO SIRINGOL	Acetosyringone	2478-38-8	63,276	0,49	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	1754	1740
ÁCIDO CARBOXÍLICO	Ácido tetradecanóico	544-63-8	63,637	0,68	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1766	1770

HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	2-Hexadecene, 3,7,11,15-tetramethyl-, [R*,R*-(E)]-	14237-73-1	66,318	2,89	C ₂₀ H ₄₀	1837	1830
-------------------------------------	--	------------	--------	------	---------------------------------	------	------

Tabela 0.4: Compostos identificados no experimento do dia 06/04/2017.

Classe	Nome	CAS	t Retenção (s)	Área de pico (%)	Fórmula	IR Experimental	IR Literatura
FURANO	Furfural	98-01-1	17,609	0,22	C ₅ H ₄ O ₂	838	835
ÁCIDO CARBOXÍLICO	ácido 3-metilbutanóico	503-74-2	18,964	0,54	C ₁₅ H ₂ O ₂	861	867
FURANO	2(5H)-Furanona	497-23-4	22,616	0,23	C ₄ H ₄ O ₂	922	915
FURANO	5-metil- 2-furancarboxaldeído	620-02-0	25,462	0,35	C ₆ H ₆ O ₂	969	954
FENOL	Fenol	108-95-2	26,759	0,47	C ₆ H ₆ O	990	978
AROMÁTICO	m-cimene	535-77-3	29,020	0,23	C ₁₀ H ₁₄	1029	1033
ÉTER	Eucaliptol	470-82-6	29,488	4,05	C ₁₀ H ₁₈ O	1037	1039
ÁLCOOL	Álcool benzílico	100-51-6	29,871	0,31	C ₇ H ₈ O	1044	1032
ANIDRIDO	Anidrido 3-Metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico	5333-84-6	31,859	0,31	C ₉ H ₁₀ O ₃	1078	1078
GRUPO CRESOL	m-cresol	108-39-4	32,144	0,29	C ₇ H ₈ O	1083	1077
AROMÁTICO	Álcool fenilético	60-12-8	34,435	1,14	C ₈ H ₁₀ O	1124	1117
ÁLCOOL	alpha-terpineol	10482-56-1	38,517	1,17	C ₁₀ H ₁₈ O	1200	1191
FURANO	2,3-dihidrobenzofurano	496-16-2	40,009	0,5	C ₈ H ₈ O	1229	1223
ÉTER	2-hidroxicineol	18679-48-6	40,297	2,43	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1235	1229
GRUPO GUAIACOL	Etilguaiacol	2785-89-9	42,969	0,19	C ₉ H ₁₂ O ₂	1288	1282
FENOL	Carvacrol	499-75-2	44,050	0,3	C ₁₀ H ₁₄ O	1309	1300
GRUPO GUAIACOL	2-Metoxi-4-vinilfenol	7786-61-0	44,767	0,94	C ₉ H ₁₀ O ₂	1325	1311
ÉTER	α-Terpinyl acetate	80-26-2	46,347	0,52	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1358	1349
GRUPO SIRINGOL	Siringol	91-10-1	46,509	0,82	C ₈ H ₁₀ O ₃	1361	1367
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Isoledene	95910-36-4	47,790	0,19	C ₁₅ H ₂₄	1388	1373
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Copaene	3856-25-5	47,938	0,45	C ₁₅ H ₂₄	1391	1377

HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Alloaromadendrene	25246-27-9	50,481	0,55	C ₁₅ H ₂₄	1447	1462
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	α-Selinene	473-13-2	52,561	0,69	C ₁₅ H ₂₄	1494	1494
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Viridifloreno	21747-46-6	53,177	0,61	C ₁₅ H ₂₄	1508	1493
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	beta.-Cadineno	2387-78-2	53,858	0,86	C ₁₅ H ₂₄	1524	1518
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	δ-Cadineno	483-76-1	54,504	1,54	C ₁₅ H ₂₄	1540	1524
GRUPO GUAIACOL	Guaiacilcetona	2503-46-0	54,817	0,48	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1547	1531
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	,4,5,9,10-di- hidro- Isolongifoleno	156747-45- 4	55,218	0,35	C ₁₅ H ₂₀	1557	1544
GRUPO SIRINGOL	4-Alil-2,6- dimetoxifenol	6627-88-9	57,629	0,29	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	1615	1602
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Rosifoliol	63891-61-2	58,167	0,68	C ₁₅ H ₂₆ O	1628	1613
GRUPO SIRINGOL	Acetosyringone	2478-38-8	63,032	0,35	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	1753	1740
ÁCIDO CARBOXÍLICO	Tetradecanoic acid	544-63-8	63,457	0,51	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1764	1740
CETONA	Hexahydrofarnesyl acetone	502-69-2	66,559	1,33	C ₁₈ H ₃₆ O	1849	1846
ÉSTER	Di-isobutilftalato	84-69-5	67,693	0,56	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1880	1871
ÁLCOOL	Isophytol	505-32-8	70,181	0,27	C ₂₀ H ₄₀ O	1952	1949
ÁCIDO CARBOXÍLICO	n-Hexadecanoic acid	57-10-3	70,636	0,59	C ₁₆ H ₃₂ O	1965	1958

Tabela 0.5: Compostos identificados no experimento do dia 03/05/2017.

Classe	Nome	CAS	t Retenção (s)	Área de pico (%)	Fórmula	IR Experi- mental	IR Litera- tura
--------	------	-----	----------------------	---------------------	---------	-------------------------	-----------------------

HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	(R)- α -pineno	7785-70-8	23,440	0,1	C ₁₀ H ₁₆	938	935
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Beta-pineno	18172-67-3	26,103	0,09	C ₁₀ H ₁₆	982	-
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	.alpha.- Phellandreno	99-83-2	27,711	0,28	C ₁₀ H ₁₆	1009	1004
AROMÁTICO	m-Cymeno	535-77-3	28,907	0,34	C ₁₀ H ₁₄	1029	1033
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	(-)-limoneno	5989-54-8	29,149	0,94	C ₁₀ H ₁₆	1034	1027
ÉTER	Eucaliptol	470-82-6	29,347	4,58	C ₁₀ H ₁₈ O	1037	1039
ANIDRIDO	3-Methyl-4- cyclohexene-1,2- dicarboxylic anhydride	5333-84-6	31,758	0,26	C ₉ H ₁₀ O ₃	1079	-
ÁLCOOL	endo-Borneol	507-70-0	37,215	0,15	C ₁₀ H ₁₈ O	1178	1167
ÁLCOOL	L-.alpha.- Terpineol	10482-56-1	38,447	0,63	C ₁₀ H ₁₈ O	1201	1191
	4-Etilguaiacol	2785-89-9	42,922	0,25	C ₉ H ₁₂ O ₂	1289	1282
ÁLCOOL	limoneno-diol	1946-00-5	46,065	0,28	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1355	1342
GRUPO GUAIACOL	3-Alilguaiacol	04 12 1941	46,760	0,68	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1370	1362
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Alloaromadendre no	25246-27-9	48,853	0,24	C ₁₅ H ₂₄	1398	1397
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	α -Bulneseno	3691-11-0	52,561	1,05	C ₁₅ H ₂₄	1516	1505
AROMÁTICO	trans- calameneno	483-77-2	54,457	1,36	C ₁₅ H ₂₂	1542	1532
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	4,5,9,10-di-hidro- Isolongifoleno	156747-45- 4	55,086	0,41	C ₁₅ H ₂₀	1557	1544
HIDROCARBONETO CÍCLICO	Isoaromadendre no epoxido		57,076	0,88	C ₁₅ H ₂₄ O	1604	1594
GRUPO SIRINGOL	4-Allyl-2,6- dimetoxifenol	6627-88-9	57,565	0,46	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	1617	1615
ÁLCOOL	β -Eudesmol	473-15-4	58,863	0,52	C ₁₅ H ₂₆ O	1649	1650
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	2-Phytano	14237-73-1	65,970	0,24	C ₂₀ H ₄₀	1837	1830
CETONA	6,10,14-trimetil- 2-Pentadecanono	502-69-2	66,441	1,82	C ₁₈ H ₃₆ O	1850	1846

ÉSTER	1,2-Benzenedicarboxil ácido, bis(2-metilpropil) ester	84-69-5	67,588	0,62	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1882	1871
ÉSTER	Alil-estearato	6289-31-2	74,211	0,17	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	2260	2251

Tabela 0.6: Compostos identificados no experimento do dia 04/05/2017.

Classe	Nome	CAS	t Retenção (s)	Área de pico (%)	Fórmula	IR Experimental	IR Literatura
FURANO	3-furaldeído	498-60-2	17,563	0,64	C ₅ H ₄ O ₂	841	837
ÁCIDO CARBOXÍLICO	Ácido 3-metil-pentanóico	503-74-2	18,979	0,54	C ₅ H ₁₀ O ₂	864	867
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Alpha-Pineno	80-56-8	23,430	0,24	C ₁₀ H ₁₆	938	935
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Alpha-phellandreno	99-83-2	27,696	0,51	C ₁₀ H ₁₆	1008	1007
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	alpha.-Terpineno	99-86-5	28,410	0,27	C ₁₀ H ₁₆	1021	1017
AROMÁTICO	p-Cimeno	99-87-6	28,897	0,66	C ₁₀ H ₁₄	1029	1028
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Limoneno	138-86-3	29,139	1,55	C ₁₀ H ₁₆	1034	1035
ÉTER	Eucaliptol	470-82-6	29,347	5,76	C ₁₀ H ₁₈ O	1037	1039
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	alpha.-terpinoleno	586-62-9	32,597	0,41	C ₁₀ H ₁₆	1093	1091
AROMÁTICO	p-cimenil	1195-32-0	32,687	0,51	C ₁₀ H ₁₂	1095	1092
ÁLCOOL	alpha.-Terpineol	98-55-5	38,424	0,94	C ₁₀ H ₁₈ O	1201	1207
GRUPO GUAIACOL	4-vinil-2-metoxifenol	7786-61-0	44,700	1,83	C ₉ H ₁₀ O ₂	1326	1321
GRUPO SIRINGOL	2,6-Dimetoxifenol	91-10-1	46,511	1,68	C ₈ H ₁₀ O ₃	1364	1367
CETONA	Z-jasmone	488-10-8	46,736	0,43	C ₁₁ H ₁₆ O	1369	1378
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	alpha.-Copaeno	3856-25-5	47,788	0,46	C ₁₅ H ₂₄	1391	1379
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	(+)-Aromandreneno	489-39-4	49,697	0,51	C ₁₅ H ₂₄	1433	1439
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	beta-caryophylleno	87-44-5	49,999	2,09	C ₁₅ H ₂₄	1440	1438
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Aromadendreno	489-39-4	50,330	0,58	C ₁₅ H ₂₄	1447	1439

HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Aromadendreno	489-39-4	50,622	0,74	C ₁₅ H ₂₄	1454	1439
GRUPO GUAIACOL	Isoeugenol	5932-68-3	51,084	2,08	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1464	1449
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	alpha.-Cubebeno	23986-74-5	51,325	0,72	C ₁₅ H ₂₄	1470	1472
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Bicyclogermacre no	24703-35-3	51,563	0,82	C ₁₅ H ₂₄	1475	1477
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Alloaromadendre no	25246-27-9	51,744	0,70	C ₁₅ H ₂₄	1483	1477
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	delta-Cadineno	483-76-1	52,273	2,17	C ₁₅ H ₂₄	1491	1498
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Valencene	4630-07-3	52,417	0,92	C ₁₅ H ₂₄	1494	1494
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Naftaleno	16728-99-7	54,863	1,41	C ₁₅ H ₂₄	1552	1540
AROMÁTICO	1-(3,4- dimetoxifenil)- etanona	1131-62-0	56,048	1,74	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1580	1573
ÁLCOOL	Viridiflorol	552-02-3	56,280	0,68	C ₁₅ H ₂₆ O	1585	1585
ÁLCOOL	(+) spathulenol	6750-60-3	57,073	1,08	C ₁₅ H ₂₄ O	1604	1601
ÁLCOOL	Globulol	88728-58-9	57,371	1,15	C ₁₅ H ₂₆ O	1612	1608
ÁLCOOL	Guaiol	489-86-1	57,732	0,51	C ₁₅ H ₂₆ O	1621	1626
ÁLCOOL	Torreyol	19435-97-3	58,991	0,97	C ₁₅ H ₂₆ O	1653	1654
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	Neoftadieno	504-96-1	66,169	4,15	C ₂₀ H ₃₈	1842	1840
ÉSTER	Di-isobutilftalato	84-69-5	67,583	0,32	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1882	1876

Tabela 0.7: Compostos identificados no experimento do dia 29/03/2017.

Classe	Nome	CAS	t Retenção (s)	Área de pico (%)	Fórmula	IR Experimen- tal	IR Litera- tura
AROMÁTICO	m-cimeno	535-77-3	29,020	0,27	C ₁₀ H ₁₄	1030	1026
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Limoneno	5989-54-8	29,274	1,26	C ₁₀ H ₁₆	1034	1027

ÉTER	Eucaliptol	470-82-6	29,500	6	C ₁₀ H ₁₈ O	1038	1039
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	4-metil-1-(1- metiletenil)- Ciclohexeno	586-67-4	31,841	0,25	C ₁₀ H ₁₆	1079	1070
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	.alpha.- terpinoleno	586-62-9	32,720	0,26	C ₁₀ H ₁₆	1094	1092
ÁLCOOL	Terpinen-4-ol	562-74-3	37,797	0,23	C ₁₀ H ₁₈ O	1187	1179
ÁLCOOL	L-.alpha.- Terpineol	10482-56-1	38,503	0,96	C ₁₀ H ₁₈ O	1200	1191
ÉTER	2- Oxabicyclo[2.2.2] octan-6-ol, 1,3,3- trimethyl-	18679-48-6	40,256	1,08	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1235	1229
ÉSTER	Neryl Acetate	141-12-8	45,455	0,2	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1340	1339
ÉSTER	Didrocarvylacetat e	20777-49-5	45,951	0,58	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1350	1344
ÉSTER	α-Terpinyl acetate	80-26-2	46,333	0,66	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1358	1349
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Aplha-copaene	3856-25-5	47,931	0,8	C ₁₅ H ₂₄	1392	1392
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Junipene	475-20-7	48,974	0,35	C ₁₅ H ₂₄	1415	1412
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Alpha-gurjunene	489-40-7	49,600	1,17	C ₁₅ H ₂₄	1429	1425
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Aromadendrene	109119-91- 7	49,832	0,55	C ₁₅ H ₂₄	1434	1439
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	beta- caryophyllene	87-44-5	50,148	2,13	C ₁₅ H ₂₄	1441	1440
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Alloaromadendre ne	25246-27-9	50,470	0,49	C ₁₅ H ₂₄	1448	1462
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	.alpha.-Cubebeno	23986-74-5	51,454	0,76	C ₁₅ H ₂₄	1470	1472
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	.alpha.-Guaieno	3691-12-1	51,881	0,92	C ₁₅ H ₂₄	1480	1490
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	α-Selineno	473-13-2	52,549	1,06	C ₁₅ H ₂₄	1495	1494
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Valenceno	4630-07-6	53,173	0,97	C ₁₅ H ₂₄	1509	1494
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	gama-Cadineno	39029-41-9	54,222	0,65	C ₁₅ H ₂₄	1534	1524
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	4,5,9,10-di-hidro- Isolongifoleno	156747-45- 4	55,219	0,65	C ₁₅ H ₂₀	1558	1544
ÁLCOOL	Guaiol	489-86-1	56,602	0,31	C ₁₅ H ₂₆ O	1591	1596

ÁLCOOL	Globulol	88728-58-9	57,501	3,49	C ₁₅ H ₂₆ O	1613	1608
ÁLCOOL	Guaiol	489-86-1	57,843	1,52	C ₁₅ H ₂₆ O	1621	1626
ÁLCOOL	Guai-1(10)-en-11-ol	22451-73-6	58,989	1,37	C ₁₅ H ₂₆ O	1591	1596
CETONA	8-oxo-neoisolongifolene	não tem	64,968	0,43	C ₁₅ H ₂₂ O	1613	1608
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	Neoftadieno	504-96-1	66,307	4,02	C ₂₀ H ₃₈	1843	1840
ÉSTER	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	84-69-5	67,669	0,34	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1881	1871
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Kaurene	34424-57-2	72,807	0,99	C ₂₀ H ₃₂	2032	2034
ÁLCOOL	Phytol	150-86-7	75,775	0,23	C ₂₀ H ₄₀ O	2124	2138

Tabela 0.8: Compostos identificados no experimento do dia 11/04/2017.

Classe	Nome	CAS	t Retenção (s)	Área de pico (%)	Fórmula	IR Experimental	IR Literatura
CETONA	2-Ciclopenten-1-ona	930-30-3	17,647	0,31	C ₆ H ₆ O	839	834
FURANO	2(5H)-Furanona	497-23-4	22,579	0,28	C ₄ H ₄ O ₂	921	915
FURANO	5-metil- 2-Furancarboxaldeíde	620-02-0	25,452	0,32	C ₆ H ₆ O ₂	969	957
CETONA	3-metil- 2-Ciclopenten-1-ona	2758-18-1	25,641	0,2	C ₆ H ₈ O	972	973
FENOL	Fenol	108-95-2	26,730	0,7	C ₆ H ₆ O	990	978
AROMÁTICO	m-cimene	535-77-3	29,024	0,45	C ₁₀ H ₁₄	1029	1033
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Limoneno	5989-54-8	29,283	1,58	C ₁₀ H ₁₆	1034	1027
ÁLCOOL	Álcool benzílico	100-51-6	29,870	0,24	C ₇ H ₈ O	1044	1032
GRUPO CRESOL	p-Cresol	106-44-5	32,121	1,02	C ₇ H ₈ O	1083	1085
AROMÁTICO	p-cimene	1195-32-0	32,820	1,39	C ₁₀ H ₁₂	1095	1095
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	(4E,6Z)-allo-Ocimeno	7216-56-0	34,834	0,33	C ₁₀ H ₁₆	1132	1131
ÁLCOOL	trans-p-Mentha-1(7),8-dien-2-ol	21391-84-4	36,593	0,16	C ₁₀ H ₁₆ O	1164	1165

FENOL	Etilfenol	620-17-7	37,169	0,58	C ₈ H ₁₀ O	1175	1171
ÁCIDO CARBOXÍLICO	Ácido octanóico	124-07-2	37,515	0,53	C ₈ H ₁₆ O ₂	1181	1182
ÁLCOOL	Terpinen-4-ol	562-74-3	37,808	0,23	C ₁₀ H ₁₈ O	1187	1179
ÁLCOOL	L- α -Terpineol	10482-56-1	38,525	1,12	C ₁₀ H ₁₈ O	1200	1291
FURANO	2,3-dihidro-Benzofurano	496-16-2	39,972	1,2	C ₈ H ₈ O	1228	1223
ÉTER	2-Oxabicyclo[2.2.2]octan-6-ol, 1,3,3-trimethyl-	18679-48-6	40,321	1,43	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1235	1229
ÁCIDO CARBOXÍLICO	Ácido nonanóico	112-05-0	42,288	0,25	C ₉ H ₁₈ O ₂	1274	1272
GRUPO GUAIACOL	Etilguaiacol	2785-89-9	42,973	0,39	C ₉ H ₁₂ O ₃	1288	1282
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	1-Tridecene	2437-56-1	43,181	0,15	C ₁₃ H ₂₆	1292	1291
GRUPO GUAIACOL	2-Metoxi-4-vinilfenol	7786-61-0	44,775	1,92	C ₉ H ₁₀ O ₂	1325	1317
GRUPO SIRINGOL	Siringol	91-10-1	46,520	1,27	C ₈ H ₁₀ O ₃	1361	1367
GRUPO GUAIACOL	3-alilguaiacol	1941 12 4	46,826	0,26	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1368	1362
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Isocaryophyllene	118-65-0	49,497	0,25	C ₁₅ H ₂₄	1425	1416
AROMÁTICO	2,3-dimetil-Naftaleno	581-40-8	50,264	0,21	C ₁₂ H ₁₂	1443	1446
GRUPO GUAIACOL	Isoeugenol	97-54-1	51,168	1,47	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1463	1459
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Aromadendrene	25246-27-9	51,709	0,56	C ₁₅ H ₂₄	1475	1468
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Valenceno	4630-07-4	52,257	0,16	C ₁₅ H ₂₄	1487	1494
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	delta-cadineno	483-76-1	52,423	1,47	C ₁₅ H ₂₄	1491	1506
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	α -Bulneseno	3691-11-0	52,705	0,78	C ₁₅ H ₂₄	1497	1505
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	4,5,9,10-dihidro-Isolongifolene,	156747-45-4	55,227	0,28	C ₁₅ H ₂₀	1558	1544
ÉTER	(-)-Caryophyllene oxide	não tem	56,731	0,16	C ₁₅ H ₂₄ O	1592	1581

ÁLCOOL	Globulol	88728-58-9	57,502	0,89	C ₁₅ H ₂₆ O	1611	1608
GRUPO SIRINGOL	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	6627-88-9	57,630	0,33	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	1615	1615
ÁLCOOL	Rosifoliol	63891-61-2	58,166	0,4	C ₁₅ H ₂₆ O	1628	1613
ÁLCOOL	β-Eudesmol	473-15-4	59,003	0,45	C ₁₅ H ₂₆ O	1649	1650
ÁLCOOL	Torreyol	19435-97-3	59,134	0,68	C ₁₅ H ₂₆ O	1652	1654
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	2-Hexadeceno	14237-73-1	66,123	0,32	C ₂₀ H ₄₀	1837	1830
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	Neoftadieno	504-96-1	66,316	2,48	C ₂₀ H ₃₈	1842	1840
ÉSTER	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	84-69-5	67,694	0,39	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1880	1871
ÁLCOOL	Isophytol	505-32-8	70,197	0,28	C ₂₀ H ₄₀ O	1953	1949
ÁLCOOL	n-Heptadecanol-1	1454-85-9	71,603	0,29	C ₁₇ H ₃₆ O	1994	1993
ÁLCOOL	1-Docosanol	661-19-8	86,684	0,24	C ₂₂ H ₄₆ O	2457	2456

Tabela 0.9: Compostos identificados no experimento do dia 02/05/2017.

Classe	Nome	CAS	t Retenção (s)	Área de pico (%)	Fórmula	IR Experimental	IR Literatura
FENOL	Tolueno	108-95-2	26,810	0,64	C ₆ H ₆ O	777	777
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	alpha-phellandrene	99-83-2	27,697	0,29	C ₁₀ H ₁₆	1009	1010
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	trans-alfa-Ocimeno	3338-55-4	28,423	0,23	C ₁₀ H ₁₆	1021	1032
AROMÁTICO	p-Cimeno	99-87-6	28,903	0,46	C ₁₀ H ₁₄	1029	1030
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Limoneno	5989-54-8	29,153	1,02	C ₁₀ H ₁₆	1034	1031
ÉTER	Eucaliptol	470-82-6	29,383	3,73	C ₁₀ H ₁₈ O	1037	1039
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	beta-ocimene	13877-91-3	30,875	0,29	C ₁₀ H ₁₆	1064	1050

AROMÁTICO	1-Metil-4-isopropenilbenzeno	1195-32-0	32,692	0,42	C ₁₀ H ₁₂	1095	1094
GRUPO GUAIACOL	Guaiacol	90-05-1	32,802	0,46	C ₇ H ₈ O ₂	1097	1097
ÁLCOOL	Benzeno-etanol	60-12-8	34,295	0,38	C ₈ H ₁₀ O	1124	1225
CETONA	3- etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	21835-01-8	34,370	0,34	C ₇ H ₁₀ O ₂	1127	1140
CETONA	3- etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	21835-01-8	34,575	0,2	C ₇ H ₁₀ O ₂	1130	1140
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	Alloocimene	673-84-7	34,714	0,31	C ₁₀ H ₁₆	1132	1132
ÁLCOOL	l-Isopulegol	89-79-2	35,101	0,19	C ₁₀ H ₁₈ O	1139	145
ÁLCOOL	trans-p-Mentha-1(7),8-dien-2-ol		36,484	0,19	C ₁₀ H ₁₆ O	1165	1165
ÁLCOOL	3-Thujanol		37,208	0,52	C ₁₀ H ₁₈ O	1178	1165
ÁCIDO CARBOXÍLICO	Ácido octanóico	124-07-2	37,566	0,36	C ₈ H ₁₆ O ₂	1185	1186
ÁCIDO CARBOXÍLICO	Ácido benzóico	65-85-0	37,735	0,53	C ₇ H ₆ O ₂	1188	1178
ÁLCOOL	1-metil-4-(2-propanol-2-il)-ciclohexeno	98-55-5	38,451	1,26	C ₁₀ H ₁₈ O	1201	1207
CETONA	Citral b	106-26-3	41,076	0,18	C ₁₀ H ₁₆ O	1253	1245
CETONA	Dihidrocarvone	99-49-0	41,454	0,16	C ₁₀ H ₁₆ O	1261	1253
ÁCIDO CARBOXÍLICO	Ácido nonanóico	112-05-0	42,329	0,23	C ₉ H ₁₈ O ₂	1278	1273
GRUPO GUAIACOL	p-etilguaiacol	2785-89-9	42,894	0,33	C ₉ H ₁₂ O ₂	1289	1282
GRUPO CRESOL	CARVACROL	499-75-2	44,031	0,36	C ₁₀ H ₁₄ O	1312	1305
GRUPO GUAIACOL	4-vinil-2-metoxifenol	7786-61-0	44,721	1,74	C ₉ H ₁₀ O ₂	1327	1321
ACETATO	Dihidrocarvyl acetato	20777-49-5	46,247	0,33	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1359	1344
GRUPO SIRINGOL	2,6-Dimetoxifenol	91-10-1	46,480	0,62	C ₈ H ₁₀ O ₃	1363	1367
CETONA	Z-jasmone	488-10-8	46,755	0,38	C ₁₁ H ₁₆ O	1369	1378
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	.alpha.-Copaene	3856-25-6	47,811	0,55	C ₁₅ H ₂₅	1392	1379
HIDROCARBONETO CÍCLICO	Junipeno	475-20-7	48,854	0,4	C ₁₅ H ₂₄	1415	1412

INSATURADO							
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Calareno	17334-55-3	49,483	0,86	C ₁₅ H ₂₄	1429	1428
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Aromadendreno	489-39-4	49,720	0,36	C ₁₅ H ₂₄	1434	1439
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	.beta.- caryophyllene	87-44-5	50,026	1,69	C ₁₅ H ₂₄	1441	1440
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Aromadendreno	489-39-4	50,349	0,58	C ₁₅ H ₂₄	1448	1439
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	.alpha.- Humuleno	6753-98-6	51,107	2,53	C ₁₅ H ₂₄	1465	1455
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Biciclogermacren o	24703-35-3	51,586	0,74	C ₁₅ H ₂₄	1476	1484
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Di- hidroaromadendr eno	não tem	51,767	0,82	C ₁₅ H ₂₂	1479	1466
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Alloaromadendre ne	25246-27-9	51,933	1,17	C ₁₅ H ₂₄	1483	1468
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	delta-cadineno	483-76-1	52,305	1,62	C ₁₅ H ₂₄	1492	1506
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Valencene	4630-07-4	52.581	0,88	C ₁₅ H ₂₅	1498	1494
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Eremofileno	10219-75-7	53,063	0,88	C ₁₅ H ₂₄	1509	1504
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Ledene	21747-46-7	53.177	0,36	C ₁₅ H ₂₅	1512	1497
ÁLCOOL	Globulol	88728-58-9	57,423	1,42	C ₁₅ H ₂₆ O	1613	1608
ÁLCOOL	Guaiol	489-86-1	57,767	0,65	C ₁₅ H ₂₆ O	1622	1626
ÁLCOOL	Torreyol	19435-97-3	59,042	1,14	C ₁₅ H ₂₆ O	1654	1654
ÁCIDO CARBOXÍLICO	Ácido tetradecanóico	544-63-8	63.439	0,8	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1768	1769
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	Neoftadieno	504-96-1	66,200	2,71	C ₂₀ H ₃₈	1843	1840

ÉSTER	Di-isobutilftalato	84-69-5	67,623	0,57	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1882	1876
-------	--------------------	---------	--------	------	--	------	------

Tabela 0.10: Compostos identificados no experimento do dia 26/04/2017.

Classe	Nome	CAS	t Retenção (s)	Área de pico (%)	Fórmula	IR Experimental	IR Literatura
FENOL	Fenol	108-95-2	26,799	0,74	C ₆ H ₆ O	991	981
AROMÁTICO	p-cimeno	99-87-6	29,018	0,28	C ₁₀ H ₁₄	1029	1030
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Limoneno	5989-54-8	29,274	0,99	C ₁₀ H ₁₆	1034	1031
ÉTER	Eucaliptol	470-82-6	29,483	3,51	C ₁₀ H ₁₈ O	1038	1039
ÁLCOOL	o-cresol	95-48-7	30,995	0,27	C ₇ H ₈ O	1064	1073
GRUPO CRESOL	3-metil-fenol	108-39-4	32,166	1,32	C ₇ H ₈ O	1084	1084
AROMÁTICO	1-Metil-4-isopropenilbenzeno	1195-32-0	32,811	0,32	C ₁₀ H ₁₂	1095	1094
GRUPO GUAIACOL	Guaiacol	90-05-1	32,856	0,35	C ₇ H ₈ O ₂	1096	1097
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	Alloocimeno	673-84-7	34,831	0,22	C ₁₀ H ₁₆	1132	1132
FENOL	m-etilfenol	620-17-7	37,218	0,71	C ₈ H ₁₀ O	1176	1183
ÁCIDO CARBOXÍLICO	Ácido octanóico	124-07-2	37,610	0,87	C ₈ H ₁₆ O ₂	1184	1186
ÁLCOOL	1-metil-4-(2-propanol-2-il)-ciclohexeno	98-55-5	38,528	0,86	C ₁₀ H ₁₈ O	1201	1207
FURANO	2,3-dihidro-Benzofurano	496-16-2	40,044	0,88	C ₈ H ₈ O	1231	1224
ÁCIDO CARBOXÍLICO	Ácido nonanóico	112-05-0	42,351	0,37	C ₉ H ₁₈ O ₂	1276	1273
GRUPO GUAIACOL	4-etil-2-metoxifenol	2785-89-9	42,986	0,31	C ₉ H ₁₈ O ₂	1288	1282
GRUPO GUAIACOL	4-vinil-2-metoxifenol	7786-61-0	44,784	1,41	C ₉ H ₁₀ O ₂	1326	1321
GRUPO SIRINGOL	2,6-Dimetoxifenol	91-10-1	46,528	0,74	C ₈ H ₁₀ O ₃	1362	1367
CETONA	Z-jasmone	488-10-8	46,826	0,22	C ₁₁ H ₁₆ O	1368	1378
INDOLE	3-Metil-indole	83-34-1	48,537	0,36	C ₉ H ₉ N	1405	1401
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Junipene	475-20-7	48,987	0,22	C ₁₅ H ₂₄	1415	1412
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Aromadendreno	489-39-4	49,492	0,31	C ₁₅ H ₂₄	1426	1439
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	(-)-Sinularene		49,603	0,41	C ₁₅ H ₂₄	1428	1415
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Aromadendrene	489-39-4	49,843	0,30	C ₁₅ H ₂₄	1434	1439

HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	.beta- caryophyllene	87-44-5	50,138	1,04	C ₁₅ H ₂₄	1440	1440
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Aromadendrene	489-39-4	50,475	0,42	C ₁₅ H ₂₄	1448	1439
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	.alpha.-Humulene	6753-98-6	50,888	1,04	C ₁₅ H ₂₄	1457	1457
GRUPO GUAIACOL	Isoeugenol	5932-68-3	51,174	1,38	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1464	1449
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Alloaromadendrene	25246-27-9	51,714	0,53	C ₁₅ H ₂₄	1476	1468
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Germacrene-D	23986-74-5	52,426	1,28	C ₁₅ H ₂₄	1492	1493
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Eremophileno	10219-75-7	52,546	0,44	C ₁₅ H ₂₄	1495	1498
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Valencene	4630-07-4	53,181	0,50	C ₁₅ H ₂₅	1498	1494
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	delta-cadineno	483-76-1	54,500	1,33	C ₁₅ H ₂₄	1540	1538
CETONA	1-(3,4- dimetoxifenil)- etanona	1131-62-0	56,139	1,29	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1579	1573
ÁLCOOL	Viridiflorol	552-02-3	56,424	0,78	C ₁₅ H ₂₆ O	1586	1585
ÁLCOOL	Globulol	88728-58-9	57,509	1,36	C ₁₅ H ₂₆ O	1612	1608
ÁLCOOL	Guaiol	489-86-1	57,861	0,47	C ₁₅ H ₂₆ O	1621	1626
ÁLCOOL	Cedrenol	28231-03-0	58,029	0,27	C ₁₅ H ₂₄ O	1625	1615
ÁLCOOL	Torreyol	19435-97-3	59,136	0,94	C ₁₅ H ₂₆ O	1653	1654
HIDROCARBONETO ALIFÁTICO INSATURADO	Neoftadieno	504-96-1	66,312	2,51	C ₂₀ H ₃₈	1842	1840
CETONA	cis-9-Octadecenal	2423-10-1	71,597	0,34	C ₁₈ H ₃₄ O	1994	1995
HIDROCARBONETO CÍCLICO INSATURADO	Phyllocladene	34424-57-2	72,827	0,35	C ₂₀ H ₃₂	2032	2034
ÁLCOOL	Thunbergol	25269-17-4	74,614	0,36	C ₂₀ H ₃₄ O	2087	2073
ÁLCOOL	1-Eicosanol	629-96-9	80,991	0,47	C ₂₀ H ₄₂ O	2295	2292

