

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL**

**INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA NO
RENDIMENTO EM CONDENSÁVEIS DO PROCESSO DE
TORREFAÇÃO**

LUCÉLIA ALVES DE MACÊDO

ORIENTADOR: AILTON TEIXEIRA DO VALE

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

PUBLICAÇÃO: PPGEFL.DM – 189/2012

BRASÍLIA/DF: DEZEMBRO – 2012

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS**

**INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA NO RENDIMENTO EM
CONDENSÁVEIS DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO**

LUCÉLIA ALVES DE MACÊDO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS, DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL, DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

APROVADA POR:

**Prof. Dr. Ailton Teixeira do Vale (Departamento de Engenharia Florestal,UnB);
(Orientador)**

**Prof. Dr. Patrick Louis Albert Rousset (Centro de Cooperação Internacional em
Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento - Cirad);
(Coorientador)**

**Prof^a. Dr^a. Angélica de Cássia Oliveira Carneiro (Universidade Federal de Viçosa,
UFV);
(Examinadora externa)**

**Prof. Dr. Waldir Ferreira Quirino (Serviço Florestal Brasileiro);
(Examinador Externo)**

**Prof. Dr. Alexandre Florian da Costa (Departamento de Engenharia Florestal,
UnB).
(Examinador Suplente)**

Brasília, 13 de dezembro de 2012.

FICHA CATALOGRÁFICA

MACEDO, LUCÉLIA ALVES DE

Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação [Distrito Federal] 2012.

xi, 49p., 210 x 297 mm (EFL/FT/UnB, Mestre, Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia).

Departamento de Engenharia Florestal

1. Composição química

2. Torrefação

3. Condensáveis

4. Rendimento

I. EFL/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MACEDO, L. A. (2012). Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação. Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais, Publicação PPGEFL.DM - 189/2012, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 49p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Lucélia Alves de Macêdo.

TÍTULO: Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação

GRAU: Mestre ANO: 2012

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Lucélia Alves de Macêdo

Setor Habitacional Jardim Botânico, Quadra 12, conj. E, casa 04. Jardim Botânico III
71681-685 Brasília – DF – Brasil.

AGRADECIMENTOS

À minha família, presente de Deus, obrigada! Agradeço aos meus pais pelo amor e pelo apoio ao longo de toda minha vida. Aos meus irmãos, pela oportunidade de discutir, divergir e voltar a ser irmãos.

Ao Dr. Patrick Rousset, pelas várias oportunidades, pelos ensinamentos, pela confiança e pela amizade, Merci Beaucoup!

Ao Dr. Ailton Teixeira do Vale, pela confiança, pelas valiosas contribuições ao trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

Ao meu chefe, amigo, poeta, músico e pesquisador Dr. Waldir Ferreira Quirino, pelas sugestões ao trabalho, pela agradável convivência, pelos conhecimentos passados ao longo desses cinco últimos anos, Muito Obrigada!

Aos membros da banca pelas contribuições a esta dissertação.

Ao meu colega de trabalho e amigo, violeiro e químico Alessandro Moreira, pelas discussões proveitosas e pelos “ensinamentos químicos” ao longo deste trabalho.

Ao meu mais novo colega de trabalho e amigo, Dr. Paulo Fontes, pelas sugestões dadas ao final do trabalho, por agregar conhecimento do setor florestal à nossa Área de Energia de Biomassa e também pelas agradáveis histórias contadas na hora do café!

Ao meu amigo energético Thiago Oliveira, pelas discussões sobre torrefação e pelas conversas leves no café das 14h;

Aos meus amigos Raquel Barreto, Guilherme Destro e Rafael Magris por me incentivarem a ingressar no mestrado e pelos essenciais momentos de distração.

À Ana, Aninha! Minha amiga querida! Obrigada pela companhia em tantos momentos!

Ao Engenheiro Mecânico Iúry Collato por ter desvendado e preparado o Frank para os ensaios, pela convivência e pela amizade, Obrigada!

Ao Dr. Mário Rabelo pelas sugestões dadas durante o desenvolvimento do reator.

À pesquisadora do CIRAD, Ghislaine Volle, pela execução de análises indispensáveis à realização deste trabalho. Merci!

Ao Lopes pela preciosa ajuda na realização das análises de lignina!

Ao professor Ildeu Soares Martins, pela revisão das análises estatísticas.

Ao Laboratório de Produtos Florestais – LPF, por permitir a realização deste trabalho em suas instalações.

Ao Centro de Cooperação Internacional em Estudos Agronômicos para o Desenvolvimento – CIRAD, por possibilitar a realização de análises em seus laboratórios.

Aos meus pais, pelo exemplo de vida, pelo amor incondicional,

DEDICO.

RESUMO

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA NO RENDIMENTO EM CONDENSÁVEIS DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO.

Autor: Lucélia Alves de Macedo

Orientador: Ailton Teixeira do Vale

Programa de Pós-graduação em Ciências Florestais

Brasília, mês de dezembro (2012).

Diante do recente interesse em valorizar quimicamente os condensáveis oriundos da torrefação de biomassa, torna-se necessário estudar os fatores que afetam o seu rendimento. Além dos parâmetros operacionais, a composição da biomassa exerce grande influência nos rendimentos dos subprodutos do processo. Desse modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da composição da biomassa (teores de cinzas, materiais voláteis, carbono fixo, carbono, hidrogênio e oxigênio, lignina, holocelulose e extrativos) no rendimento em condensáveis da torrefação de seis biomassas de rápido crescimento: a casca de arroz (*Oryza sativa*), a madeira de eucalipto (híbrido de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus camaldulensis*), a casca de pinhão-manso (*Jatropha curcas*), o capim elefante (*Pennisetum purpureum*), o bagaço de cana (*Sacharum officinarum*) e o bambu (*Bambusa vulgaris*). As biomassas, com tamanho de partícula entre 0,5 e 1,0mm, foram submetidas ao processo de torrefação com temperatura de 250°C, taxa de aquecimento de 20°C/min e tempo de residência de 15 minutos. Foram realizados 5 ensaios por biomassa e obtidos os rendimentos em líquido, sólido e gás. Houve grande variação nos teores de cinzas e voláteis das biomassas, com médias variando entre 0,27% e 26% e entre 81,7 e 55,9, respectivamente para os dois parâmetros. O teor de carbono variou de 47,3 a 50,8%, o teor de oxigênio de 41,3 a 45,7% e a razão O/C de 0,81 a 0,97. O teor de lignina variou de 23 a 30%, o teor de extrativos de 1,6 a 7,8% e o teor de holocelulose de 56 a 74%. O rendimento em condensáveis variou de 20,2 a 32,6%, respectivamente para a casca de arroz e o bambu. O teor de holocelulose das biomassas apresentou correlação positiva e significativa com o rendimento em condensáveis. O teor de cinzas apresentou correlação negativa não significativa com o rendimento em condensáveis. O teor de voláteis apresentou correlação positiva, porém não significativa com o rendimento em condensáveis. Para as biomassas não-lenhosas, excluindo-se o eucalipto, verificou-se que as correlações entre o rendimento em condensáveis e os teores de holocelulose, materiais voláteis e cinzas são nitidamente acentuadas, passando a ser estatisticamente significativas para esses dois últimos.

ABSTRACT

EFFECT OF BIOMASS COMPOSITION ON THE CONDENSABLE GAS YIELD FROM TORREFACTION

Author: Lucélia Alves de Macedo

Supervisor: Ailton Teixeira do Vale

**Programa de Pós-graduação em Ciências Florestais
Brasília, December 2012.**

In view of the recent interest in chemical utilization of condensable volatiles from biomass torrefaction, it is necessary to study the factors affecting their yield. In addition to the operating parameters, the biomass composition greatly affects the yield of process by-products. Consequently, this work set out to assess the effect of biomass composition (ash, volatile matter and fixed carbon content, carbon, hydrogen and nitrogen content, lignin, extractives and holocellulose content) on condensable gas yield from the torrefaction of six fast-growing species: rice husk (*Oryza sativa*), eucalyptus wood (hybrid of *Eucalyptus urophylla* and *Eucalyptus camaldulensis*), jatropha seed husk (*Jatropha curcas*), sugarcane bagasse (*Sacharum officinarum*) and bamboo (*Bambusa vulgaris*). Biomasses with a particle size between 0.5 and 1.0 mm were subjected to the torrefaction process at 250°C, for 15 minutes, with a heating rate of 20°C/min. Five trials were conducted for each biomass and solid, liquid and gas yields were obtained. The biomass varied widely in terms of ash and volatile content, from 0.27% to 26% and from 81.7 to 55.9 respectively for the two parameters. The carbon content varied from 47.3 to 50.8%, the oxygen content varied from 41.3 to 45.7% and the O/C ratio ranged from 0.81 to 0.97. The lignin content ranged from 23 to 30%, the extractives content varied from 1.6 to 7.8% and the holocellulose content ranged from 56 to 74%. The condensable yield ranged from 20.2 to 32.6% for rice husk and bamboo respectively. The holocellulose content of biomass showed a positive and significant correlation with condensable yield. The ash content showed a negative correlation with condensable yield, but was statistically not significant. The volatile matter showed a positive correlation with condensable yield, but was statistically not significant. For non-woody biomass (excluding eucalyptus), it was found that the correlations between the condensable yield and holocellulose, ash and volatiles content were clearly reinforced, becoming statistically significant for the last two.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	2
2.1	ASPECTOS GERAIS SOBRE BIOMASSA	2
2.2	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA NO BRASIL	2
2.3	COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA	3
2.3.1	Composição imediata (cinzas, materiais voláteis e carbono fixo)	4
2.3.2	Composição química elementar	4
2.3.3	Composição química	4
2.4	DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA BIOMASSA.....	7
2.4.1	Comportamento térmico dos componentes da biomassa.....	7
2.4.2	Processos envolvidos na degradação.....	8
2.5	O PROCESSO DE TORREFAÇÃO	10
2.5.1	Balço de massa e energia do processo de torrefação	10
2.6	PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O RENDIMENTO DOS PRODUTOS DA TORREFAÇÃO	12
2.6.1	Temperatura e tempo de residência.....	12
2.6.2	Taxa de aquecimento.....	13
2.6.3	Tamanho da partícula	13
2.6.4	Composição da atmosfera de trabalho.....	14
2.6.5	Composição da biomassa	15
3	MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	18
3.2	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA BIOMASSA.....	18
3.2.1	Análise imediata.....	18
3.2.2	Análise química elementar	19
3.2.3	Determinação dos teores de lignina, extrativos e holocelulose	19
3.3	REATOR DE TORREFAÇÃO	20
3.4	PARÂMETROS DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO	22
3.5	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA OS ENSAIOS DE TORREFAÇÃO	23
3.6	OBTENÇÃO DOS RENDIMENTOS DOS SUBPRODUTOS.....	23
3.6.1	Gases condensáveis totais	23
3.6.2	Sólido torreficado.....	23
3.6.3	Gases não-condensáveis.....	24

3.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA E O ESTUDO DE REGRESSÃO	24
3.8	RESUMO DA METODOLOGIA	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1	COMPOSIÇÃO DAS BIOMASSAS	25
4.1.1	Análise imediata	25
4.1.2	Composição química elementar	27
4.1.3	Composição química	28
4.2	BALANÇO DE MASSA DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO.....	30
4.3	CORRELAÇÕES ENTRE A COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA E O RENDIMENTO EM GASES CONDENSÁVEIS.....	33
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	38
5.1	CONCLUSÕES.....	38
5.2	RECOMENDAÇÕES	38
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38
	APÊNDICES	45
	A – ANÁLISE ESTATÍSTICA DA TABELA 4.4 (ANOVA)	46
	B – ANÁLISE ESTATÍSTICA DA TABELA 4.4 (TESTE DE TUKEY)	47
	C – MATRIZ DE CORRELAÇÃO PEARSON COM TODAS AS VARIÁVEIS ANALISADAS.....	48
	D – MATRIZ DE CORRELAÇÃO PEARSON COM TODAS AS VARIÁVEIS ANALISADAS (SEM A MADEIRA DE EUCALIPTO)	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Biomassas de rápido crescimento utilizadas no trabalho.	18
Tabela 4.1. Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e razão O/C para as biomassas estudadas*	27
Tabela 4.2. Composição química elementar das biomassas estudadas obtida na literatura.	28
Tabela 4.3. Teor de lignina total, teor de extrativos solúveis em etanol tolueno e teor de holocelulose para as biomassas estudadas.....	29
Tabela 4.4. Rendimentos dos subprodutos da torrefação (base seca) das biomassas de rápido crescimento analisadas.	31
Tabela 4.5. Teor de água presente na fração condensável para as biomassas testadas.	32
Tabela 4.6. Correlação Pearson para as variáveis rendimento em condensáveis totais (RC), teor de holocelulose (HOL), teor de cinzas (CZ), teor de materiais voláteis (MV) e teor de extrativos (EXT) das biomassas analisadas.	34
Tabela 4.7. Correlação Pearson para as variáveis rendimento em condensáveis totais (RC), teor de holocelulose (HOL), teor de cinzas (CZ), teor de materiais voláteis (MV) e teor de extrativos (EXT) das biomassas não-lenhosas analisadas.	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Participação de diferentes fontes na oferta interna de energia no Brasil no ano de 2011. ¹ Resíduos vegetais e industriais, incluindo lixívia (MME, 2012).	3
Figura 2.2. Estrutura da celulose (Sjöström, 1993).	5
Figura 2.3. Fórmulas dos açúcares das hemiceluloses (Fengel e Wegener, 1989).....	6
Figura 2.4. Principais fenômenos físico-químicos envolvidos no processo de degradação térmica de biomassa lignocelulósica durante a pré-pirólise (modificado – Bergman <i>et al.</i> , 2005).	8
Figura 2.5. Esquema do processo de degradação térmica de uma partícula sólida de biomassa, em atmosfera inerte (Neves <i>et al.</i> , 2011).	9
Figura 2.6. Balanço de massa e energia típicos de um processo de torrefação. M= unidade de massa. E= unidade de energia (Bergman <i>et al.</i> , 2005).	11
Figura 3.1. Desenho esquemático do reator de torrefação utilizado. (A): vista geral externa. (B): Detalhes internos. (C): Detalhes dos tubos que compõem o reator.....	21
Figura 3.2. Resumo da metodologia.....	25
Figura 4.1. Resultados da análise imediata para as biomassas estudadas. Médias seguidas pela mesma letra em cada categoria não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.	26
Figura 4.2. Relação entre o teor de holocelulose e o teor de cinzas das biomassas.	30
Figura 4.3. Distribuição dos produtos da torrefação para as biomassas analisadas. ¹ Obtido por diferença. ² base seca.....	33
Figura 4.4. Relação entre o rendimento em condensáveis totais e o teor de holocelulose das biomassas de rápido crescimento analisadas. ¹ b.s.: base seca.	34
Figura 4.5. Relação entre o rendimento em condensáveis totais e o teor de holocelulose das biomassas não-lenhosas analisadas. ¹ b.s.: base seca.	36
Figura 4.6. Relação entre o rendimento em condensáveis totais e o teor de cinzas das biomassas não-lenhosas analisadas. ¹ b.s.: base seca.....	36
Figura 4.7. Relação entre o rendimento em condensáveis totais e o teor de materiais voláteis das biomassas não-lenhosas analisadas. ¹ b.s.: base seca.	37
Figura 4.8. Relações entre o rendimento em condensáveis totais e os teores de holocelulose, materiais voláteis e cinzas das biomassas. ¹ b.s.:base seca.....	37

1 INTRODUÇÃO

Os problemas globais associados ao uso intensivo de combustíveis fósseis aumentaram nos últimos anos o interesse por processos termoquímicos de conversão de biomassa em combustíveis, produtos químicos e outros materiais (Wild *et al.*, 2009).

Materiais lignocelulósicos podem ser usados como matéria-prima para a produção comercial dos mesmos tipos de produtos produzidos a partir do petróleo, como diversos tipos de combustíveis, solventes e outros produtos químicos (Yaman, 2004), uma vez que os principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) podem ser seletivamente devolatilizados em produtos químicos de valor agregado (Wild *et al.*, 2009).

No Brasil, biomassas lignocelulósicas como resíduos de serraria, resíduos da exploração florestal e resíduos agrícolas constituem um enorme potencial para aproveitamento energético e ou valorização química.

A torrefação ou pré-pirólise, processo de tratamento térmico brando que opera com temperaturas entre 220 e 300°C, (Prins *et al.*, 2006; Almeida *et al.* 2010), vem sendo largamente utilizada como pré-tratamento da biomassa. O subproduto sólido, ou seja, a biomassa torrificada, em razão da melhoria de suas propriedades, é normalmente utilizado em processos de gaseificação. O subproduto líquido, representado pelos gases condensáveis, tem sido subaproveitado na geração de energia para o próprio processo ou simplesmente são descartados, uma vez que apresentam um caráter altamente corrosivo para as instalações.

Os gases condensáveis (excluindo a água), que representam cerca de 8% do balanço global do processo de torrefação, tem despertado o interesse da indústria química para o aproveitamento desses materiais na síntese de produtos químicos. No entanto, o baixo rendimento da fração condensável representa um gargalo para a valorização química deste subproduto.

O rendimento em gases condensáveis está associado a parâmetros operacionais do processo, ao tipo e à composição da biomassa utilizada. Com o recente interesse em direcionar o processo de torrefação para a produção de condensáveis, torna-se indispensável realizar estudos voltados para a otimização da produção desse subproduto, bem como avaliar a influência da composição da biomassa no rendimento e na qualidade dos gases condensáveis. O estudo desses fatores permitirá adaptações na matéria-prima, melhorias no

controle do processo, bem como otimização energética e a valorização química dos co-produtos (Tumuluru et al., 2012).

Dentro deste contexto e sob a perspectiva de valorização química dos condensáveis oriundos da torrefação, este estudo teve como objetivo avaliar a influência da composição da biomassa no rendimento em gases condensáveis durante o processo de torrefação de seis biomassas de rápido crescimento.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ASPECTOS GERAIS SOBRE BIOMASSA

Sob a perspectiva de recursos energéticos, biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica de origem animal ou vegetal, e seus derivados, que pode ser utilizado na produção de energia (Yokoyama e Matsumura, 2008). Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma indireta de energia solar, sendo convertida em energia química, através da fotossíntese (ANEEL, 2005).

O termo biomassa abrange uma grande variedade de materiais incluindo resíduos de culturas agrícolas, madeira, plantas marinhas, resíduos florestais, resíduos de pesca, polpa de celulose, lixívia, vinhaça e outros resíduos industriais orgânicos, lixo urbano e doméstico e lodo de esgoto (Yokoyama e Matsumura, 2008).

2.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA NO BRASIL

O Brasil possui uma grande variedade de biomassas lignocelulósicas com potencial para aproveitamento energético e químico em larga escala, a exemplo dos resíduos de serraria, da exploração florestal e uma grande quantidade de resíduos agrícolas.

A lenha tem sido historicamente a biomassa mais utilizada para fins energéticos. Além desta, destacam-se a cana de açúcar e derivados, lixo urbano e resíduos agroindustriais como casca de toras, cavacos de madeira, casca de babaçu e de arroz, sabugo e palha de milho (Lima *et al.*, 2006).

De acordo com dados do Ministério de Minas e Energia – MME (2012), a oferta interna de energia proveniente de biomassa em 2011 foi de 80,3 milhões de toneladas equivalentes de petróleo – tep, montante correspondente a 29,5% da oferta interna de energia no Brasil.

Do total da oferta interna de energia oriunda de biomassa, 42,8 milhões de tep são provenientes dos produtos da cana (bagaço e etanol), 26,4 milhões de tep da lenha e 11,1 milhões de tep oriundos de outras fontes renováveis (resíduos vegetais e industriais, incluindo lixo). A composição da oferta interna de energia no Brasil no ano de 2011 é mostrada na Figura 2.1.

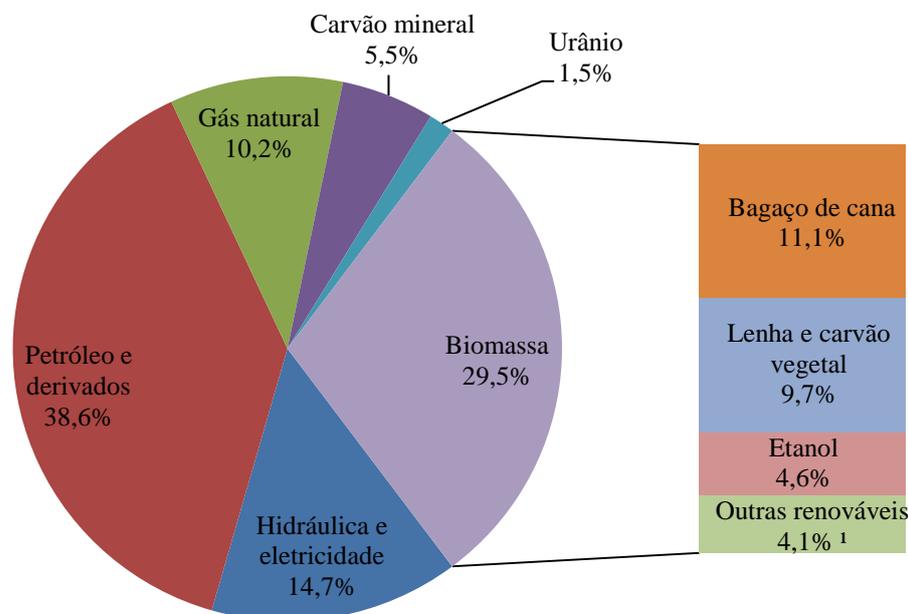


Figura 2.1. Participação de diferentes fontes na oferta interna de energia no Brasil no ano de 2011. ¹ Resíduos vegetais e industriais, incluindo lixo (MME, 2012).

2.3 COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA

A composição da biomassa varia em função de fatores como localização geográfica, clima, tipo de solo e parte da planta (raízes, caule, galhos) e é de fundamental importância para a compreensão do comportamento da biomassa frente a diferentes tratamentos térmicos.

A composição da biomassa pode ser determinada por meio da análise imediata (teor de umidade, teor de materiais voláteis, teor de cinzas e teor de carbono fixo), da análise química elementar (teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio) e da análise química em termos de teor de lignina, celulose, hemicelulose e extrativos.

2.3.1 Composição imediata (cinzas, materiais voláteis e carbono fixo)

A análise imediata de um combustível fornece a porcentagem do material que se queima no estado gasoso (material volátil) e no estado sólido (carbono fixo), bem como o percentual do material residual inorgânico (cinzas), sendo, portanto, de fundamental importância quando se almeja um uso energético da biomassa (Brito & Barrichelo, 1978).

Existe uma relação positiva entre carbono fixo da biomassa e o rendimento em carvão enquanto que os teores de voláteis e de cinzas relacionam-se negativamente com o rendimento em carvão (Brito e Barrichelo, 1977). Desse modo, é esperado que biomassas com maior teor de voláteis conduzam a uma maior produção de gases em detrimento da fase sólida.

2.3.2 Composição química elementar

A composição elementar da madeira varia pouco com a espécie, podendo-se admitir que ela contenha cerca de 50% de carbono, 6% de hidrogênio, 44% de oxigênio e entre 0,1 e 0,5% de nitrogênio (Brito e Barrichelo, 1981).

No entanto, para resíduos agrícolas, essa composição pode variar, principalmente devido à influência das cinzas, uma vez que biomassas com maiores teores de hemiceluloses e cinzas, como é o caso das gramíneas, apresentam maior razão oxigênio/carbono do que madeiras (Oasmaa *et al.*, 2010).

Cortez *et al.* (2008) ressaltam que a composição química elementar é a base para a análise dos processos de combustão, sendo útil para o cálculo dos volumes de ar, gases e entalpia e para a determinação do poder calorífico do combustível.

2.3.3 Composição química

Em termos químicos, a madeira seca é definida como um biopolímero tridimensional composto de uma rede de celulose, hemicelulose e lignina, com menores quantidades de extrativos e substâncias inorgânicas (Rowell *et al.* 2005).

2.3.3.1 Celulose

A celulose é a base estrutural das células das plantas, sendo a mais importante substância natural produzida por organismos vivos, com o teor variando em função da origem da planta (Fengel e Wegener, 1989). É o principal constituinte da madeira, localizada predominantemente na parede secundária das células, com teores variando entre 45 e 50% (base seca) (Sjöström, 1993).

A celulose é um polissacarídeo de alto peso molecular composto por monômeros de glucose ($C_6H_{12}O_6$). As moléculas de celulose são completamente lineares e apresentam uma grande tendência de formarem pontes de hidrogênio intra e intermoleculares (Sjöström, 1993). A estrutura da celulose é mostrada na Figura 2.2.

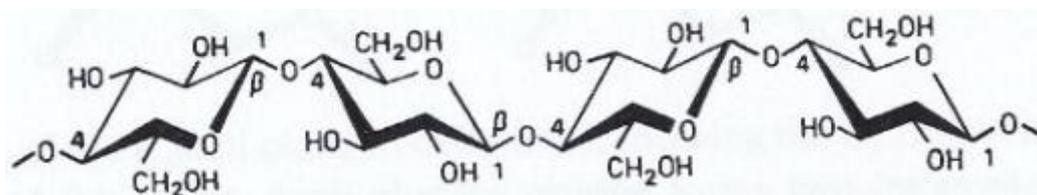


Figura 2.2. Estrutura da celulose (Sjöström, 1993).

Na madeira, existem celuloses cristalinas e não cristalinas, acessíveis e não acessíveis. A superfície da celulose cristalina é acessível, mas o restante inacessível. Grande parte da celulose não cristalina é acessível, mas uma porção é intimamente ligada com polioses e lignina, ficando inacessível, de modo que a separação requer intensivos tratamentos químicos (Rowell *et al.* 2005, Fengel e Wegener, 1989). De acordo com Rowell *et al.* (2005), o conceito de acessibilidade está relacionado à absorção de umidade, polpação, modificações químicas, extrações e interações com microorganismos.

2.3.3.2 Hemiceluloses

Em adição à celulose, uma variedade de polissacarídeos chamados polioses ou hemiceluloses estão presentes na madeira e em outros tecidos de plantas (Fengel e Wegener, 1989). A quantidade de hemiceluloses varia entre 20 e 30 % em relação à massa seca da madeira. A combinação destas com a celulose é referida como holocelulose e representa de 65 a 70% da massa seca da madeira (Rowell *et al.* 2005).

As hemiceluloses diferem da celulose por serem compostas de várias unidades de açúcar, por possuírem cadeias moleculares muito mais curtas e pelas ramificações das cadeias de moléculas (Fengel e Wegener, 1989). As unidades de açúcar que compõem as hemiceluloses são mostradas na Figura 2.3.

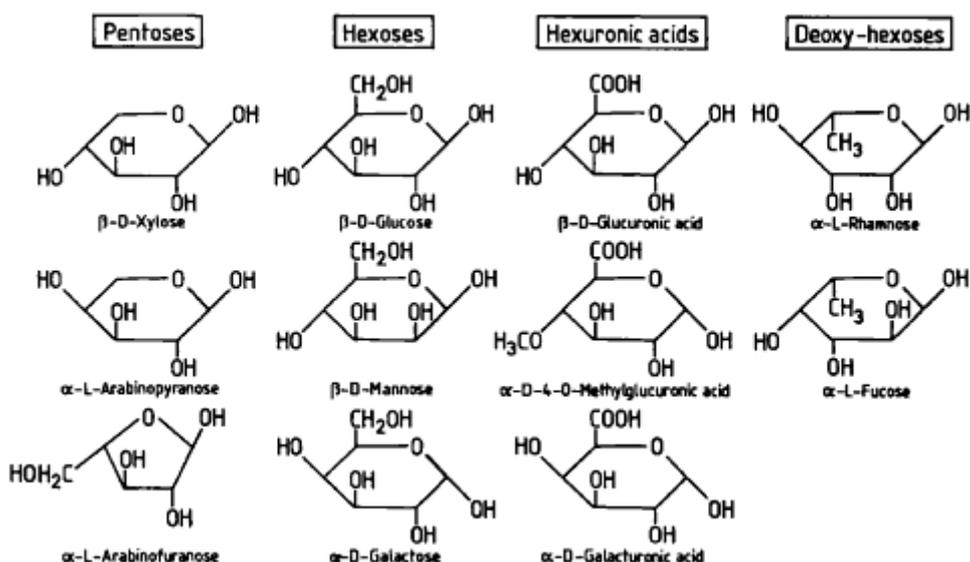


Figura 2.3. Fórmulas dos açúcares das hemiceluloses (Fengel e Wegener, 1989).

As hemiceluloses de coníferas e folhosas diferem em termos de composição e estrutura, bem como são encontradas diferenças consideráveis no teor e na composição entre troncos, galhos, raízes e cascas (Sjöström, 1993). As folhosas, em geral, apresentam maior teor de hemiceluloses.

2.3.3.3 Lignina

A lignina é um polímero aromático, amorfo, altamente complexo, constituído de unidades de fenil-propano. Os precursores da biosíntese da lignina são álcool-*p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Rowell *et al.* 2005).

A lignina é distribuída na parede secundária da célula, com maior concentração na lamela média (Sjöström, 1993). Esse processo, conhecido como lignificação, é responsável pelo endurecimento das paredes celulares.

O teor de lignina em diferentes plantas é muito variável. Na madeira, o conteúdo de lignina varia de 20 a 40% (Fengel e Wegener, 1989). O teor de lignina das coníferas é

maior do que nas folhosas além de existirem algumas diferenças estruturais (Rowell *et al.* 2005). Além disso, podem existir variações nos teores de lignina entre diferentes partes da árvore (Fengel e Wegener, 1989).

2.3.3.4 Extrativos

Extrativos são substâncias químicas presentes na madeira, em proporção minoritária, que podem ser extraídos utilizando solventes como o etanol, acetona e diclorometano (Sjöström, 1993).

Os extrativos são constituídos principalmente de gorduras, ácidos resinosos, terpenos e fenóis, sendo na maioria das vezes localizados no cerne da madeira, e em alguns casos, são responsáveis pela cor, odor e durabilidade natural da madeira (Rowell *et al.* 2005).

2.4 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA BIOMASSA

2.4.1 Comportamento térmico dos componentes da biomassa

A biomassa é constituída basicamente de hemicelulose, celulose e lignina, os quais possuem comportamentos térmicos diferentes (Couhert *et al.*, 2009). Pequenas quantidades de extrativos e materiais inorgânicos também estão presentes, dependendo do tipo de biomassa (Di Blasi, 1993). Análises termogravimétricas indicam que esses polímeros se degradam em faixas distintas, porém algumas vezes sobrepostas. A decomposição da hemicelulose ocorre entre 200 e 300°C, da celulose entre 300 e 400°C e a lignina se decompõe mais lentamente, numa faixa mais ampla, entre 250 e 500°C (Wild *et al.*, 2009).

Bergman *et al.* (2005) descrevem através do diagrama da Figura 2.4, os fenômenos físicos e químicos envolvidos no processo de decomposição térmica desses polímeros para condições de pré-pirólise (temperaturas inferiores a 300°C). De acordo com esses autores, os fenômenos envolvidos nos regimes de temperatura indicados pelas letras A, B, C e D na figura 2.4 são os seguintes: A - secagem física da biomassa; B - plastificação da lignina; C - despolimerização e condensação de polímeros (que sofreram encurtamento) no interior da estrutura sólida da biomassa; D - devolatilização e carbonização limitadas de polímeros

intactos e da estrutura sólida formada em C; E - devolatilização e carbonização extensiva dos polímeros e dos produtos sólidos formados em D.

A lignina apresenta maior tendência à formação de produto sólido, enquanto a celulose e as hemiceluloses tendem a se decompor em produtos voláteis a temperaturas acima de 300°C (Di Blasi, 1993).

Os produtos da degradação da biomassa são agrupados em três fases: sólida (carvão ou sólido torreficado), líquida (água, compostos orgânicos e lipídeos) e gases (principalmente CO e CO₂).

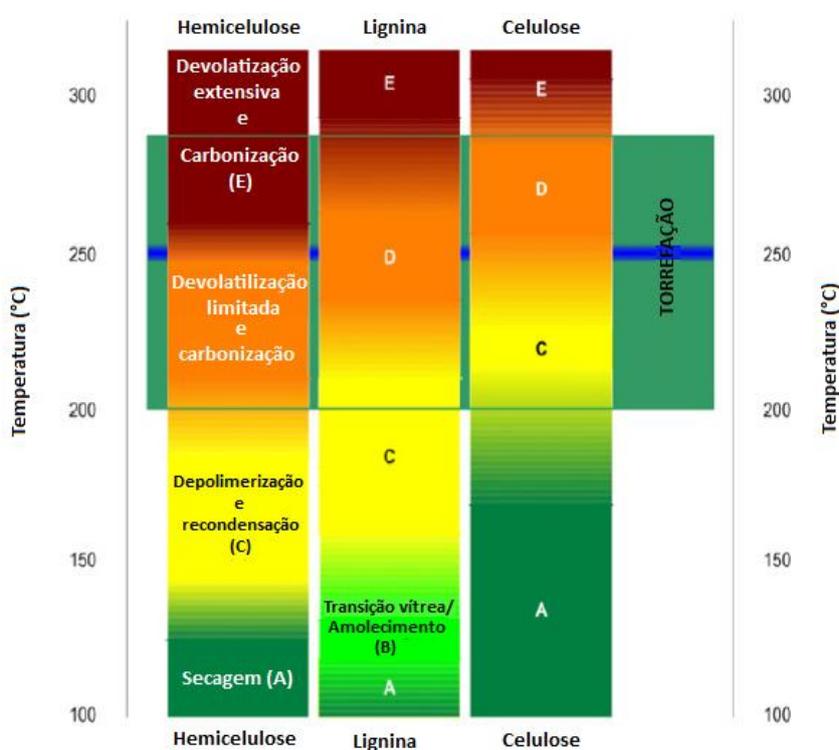


Figura 2.4. Principais fenômenos físico-químicos envolvidos no processo de degradação térmica de biomassa lignocelulósica durante a pré-pirólise (modificado – Bergman *et al.*, 2005).

2.4.2 Processos envolvidos na degradação

A pirólise de biomassa é induzida pelo calor transportado do gás circundante para a partícula de combustível, por meio dos processos de condução e convecção, fazendo com que se decomponha termicamente em diversos produtos (Neves *et al.*, 2011).

A Figura 2.5 ilustra os processos que ocorrem após a introdução de uma partícula de biomassa sólida em um ambiente com fornecimento de calor.

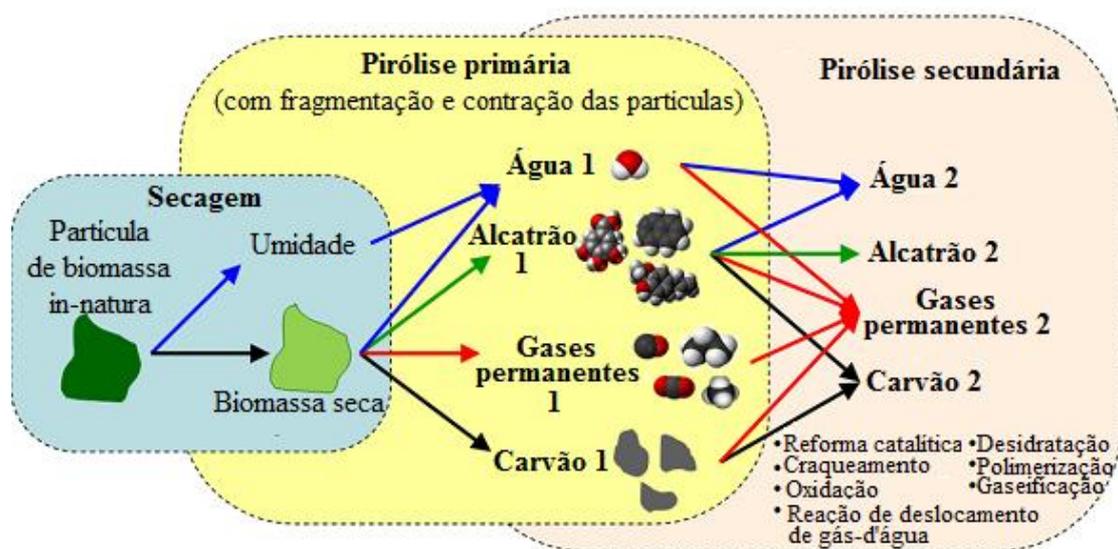


Figura 2.5. Esquema do processo de degradação térmica de uma partícula sólida de biomassa, em atmosfera inerte (Neves *et al.*, 2011).

De acordo com Di Blasi (1993), inicialmente ocorre o aquecimento transiente do sólido por condução, que posteriormente causa a degradação térmica das regiões vizinhas. Nessa etapa ocorre a evaporação da umidade (secagem) e a eliminação progressiva de voláteis (pirólise primária) (Neves *et al.*, 2011).

De acordo com Neves *et al.* (2011), os voláteis primários (produtos acompanhados do número 1, na Figura 2.5) são produzidos pela quebra de ligações químicas presentes na hemicelulose, celulose, lignina e extrativos e são compostos de gases permanentes (CO, CO₂, CH₄) e gases condensáveis à temperatura ambiente (compostos orgânicos e água). Quando a maior parte dos voláteis são eliminados do sólido, uma camada de carvão é formada (Di Blasi, 1993). Esses eventos constituem a chamada pirólise primária e ocorrem a temperaturas inferiores a 500°C.

Caso o processo seja conduzido em temperaturas mais elevadas, os voláteis primários podem participar de reações secundárias (craqueamento, desidratação,

condensação, polimerização, oxidação e gaseificação) e formar os produtos da pirólise secundária (Neves *et al.*, 2011).

2.5 O PROCESSO DE TORREFAÇÃO

A torrefação é um processo de tratamento térmico que se desenvolve na fase endotérmica da pirólise, entre 200 e 300°C, em atmosfera inerte (Prins *et al.*, 2006; Almeida *et al.* 2010) onde a hemicelulose, fração mais reativa da biomassa e principal fonte de voláteis, é decomposta (Bergman *et al.* 2005a; Prins *et al.*, 2006; Arias *et al.*, 2008).

O resultado deste processo é um material sólido intermediário entre a biomassa e o carvão, com altos rendimentos energéticos (Felfli *et al.* 2000), além de voláteis condensáveis que podem servir de matéria-prima para produtos químicos (Tumuluru *et al.*, 2012), uma vez que os principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) podem ser seletivamente devolatilizados em produtos químicos de valor agregado (Wild *et al.*, 2009).

A torrefação ocorre sob atmosfera inerte para evitar a combustão e para que não haja interação adicional dos voláteis oriundos do processo com o vapor, ar ou outro gás da atmosfera de trabalho (Neves *et al.*, 2011)

Inicialmente vista como um processo destinado à produção de um substituto ao carvão vegetal (Schwob e Bourgeois, 1982), a torrefação teve na década de 90 as pesquisas orientadas para a produção de madeira para a construção, uma vez que a madeira torrificada apresenta vantagens como a redução da higroscopicidade e aumento da durabilidade natural (Hakkou *et al.* 2006; Van der Stelt *et al.*, 2011). A partir do ano 2000 esteve mais voltada para fins energéticos, utilizada principalmente como pré-tratamento da biomassa, tornando-a apta a ser utilizada em processos de gaseificação em razão de suas boas qualidades de fluidização (Bergman *et al.*, 2005a).

2.5.1 Balanço de massa e energia do processo de torrefação

Num processo de torrefação típico, a distribuição dos subprodutos é de 70% ou mais de biomassa torrificada e 30% de gases (gases condensáveis e não condensáveis)

(Bergman *et al.*, 2005). A figura 2.6 apresenta o balanço de massa e de energia de um processo de torrefação de biomassa.

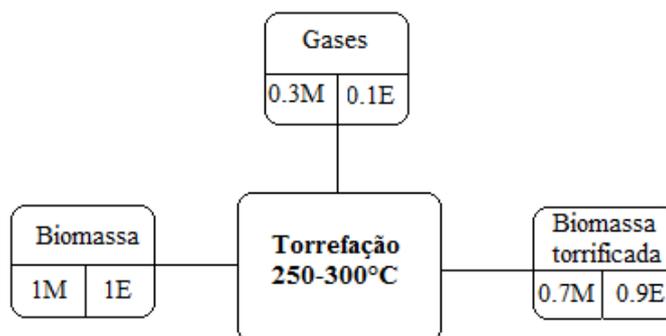


Figura 2.6. Balanço de massa e energia típicos de um processo de torrefação. M= unidade de massa. E= unidade de energia (Bergman *et al.*, 2005).

Os principais produtos da torrefação são: um produto sólido de cor marrom, com reduzido teor de umidade (entre 1 e 6%) (Tumuluru *et al.*, 2011), uma fase líquida composta de água (que é eliminada da biomassa pela evaporação), ácido acético (proveniente de grupos metóxi e acetóxi presentes como cadeias laterais em unidades de xilose das hemiceluloses) e lipídeos (compostos presentes na biomassa, tais como ceras e ácidos graxos) e uma porção gasosa (gases permanentes), composta de CO e CO₂, além de pequenas quantidades de metano (Prins *et al.*, 2006; Tumuluru *et al.*, 2012). De acordo com Prins *et al.* (2006), a formação de CO₂ pode ser explicada pela descarboxilação de grupos ácidos na madeira.

Os rendimentos e as propriedades dos produtos da torrefação são influenciadas por diversos parâmetros incluindo a composição da biomassa, o tamanho da partícula, temperatura do processo, tempo de residência, taxa de aquecimento (Rodrigues e Rousset, 2009; Medic *et al.*, 2010) e teor de oxigênio na atmosfera de trabalho (Rousset *et al.* 2012). Um dos parâmetros mais importantes na distribuição dos produtos da torrefação é a composição da biomassa, principalmente em termos de conteúdo de hemicelulose, celulose e lignina (Van der Stelt *et al.*, 2011).

2.6 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O RENDIMENTO DOS PRODUTOS DA TORREFAÇÃO

2.6.1 Temperatura e tempo de residência

De uma maneira geral, tanto na pirólise quanto na torrefação, aumentos na temperatura e na taxa de aquecimento aumentam a taxa de degradação térmica, levando à formação mais acentuada de subprodutos líquidos em detrimento da fase sólida.

O aumento de temperatura conduz a uma redução no rendimento da fase sólida da torrefação, sendo que acima de 250°C o rendimento em sólido cai exponencialmente (Bergman *et al.*, 2005a).

Na pirólise, há um certo limite para o aumento de temperatura, quando se pretende maximizar a produção de bio-óleo. Estudos tem mostrado que ao aumentar a temperatura até cerca de 450°C, otimiza-se a produção de bio-óleo (Kumar *et al.* 2010, Isa *et al.* 2011), porém, acima deste valor ocorre redução do rendimento em líquido e aumento do rendimento em gás, provavelmente devido às reações secundárias de craqueamento dos líquidos da pirólise em produtos gasosos (Onay e Kockar, 2003; Kumar *et al.*, 2010).

No caso da torrefação, ainda não há estudos voltados para a otimização dos parâmetros do processo para produção de condensáveis. Desse modo, o ideal seria conduzir um experimento fatorial com diferentes combinações de temperatura, taxa de aquecimento, tempos de residência e tamanho de partícula que garantissem estatisticamente qual combinação de fatores seria a ideal para maximizar a produção de condensáveis, como o estudo fatorial realizado por Isa *et al.* (2011), buscando a combinação de parâmetros que maximizassem a produção de bio-óleo na pirólise de casca de arroz.

O tempo de residência influencia principalmente a degradação da hemicelulose, polímero mais reativo durante o processo de torrefação enquanto a celulose apresenta limitada perda de massa quando se utiliza tempos de reação curtos (menores que 30 minutos) (Bergman *et al.*, 2005a).

Pode-se afirmar que as características da torrefação são mais afetadas pela temperatura do que pelo tempo de residência. De acordo com Bergman *et al.* (2005a), a temperatura determina a ocorrência e a cinética de reações de decomposição, o que explica

o fato de um pequeno aumento de temperatura aumentar mais a taxa de degradação do que um aumento significativo no tempo de reação.

Desse modo, o aumento no tempo de residência no processo de torrefação favorece a formação de gases em detrimento da fase sólida, apesar dessa influência não ser tão significativa quanto um aumento da temperatura, como pode ser observado nos estudos realizados por Prins *et al.* (2006) e Wannapeera *et al.* (2011).

2.6.2 Taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) utilizada nos processos de pirólise influencia as reações secundárias de degradação, o que afeta a distribuição dos produtos (sólido, líquido e gás).

Strezov *et al.* (2008) observaram que o rendimento em líquido da pirólise de capim elefante aumentou com o aumento da taxa de aquecimento, enquanto o rendimento em carvão foi pouco afetado. Segundo os autores, a principal razão para a mudança na distribuição dos produtos da pirólise é a redução das reações secundárias quando se utiliza altas taxas de aquecimento.

Kumar *et al.* (2010) sugerem que o aumento da taxa de aquecimento reduz os efeitos de transferência de calor e massa nas partículas, aumentando o rendimento de bioóleo.

2.6.3 Tamanho da partícula

De acordo com Pérez *et al.* (2002), o aumento nas dimensões da partícula provoca redução na condução do calor dentro do sólido, alterando os rendimentos dos produtos da pirólise.

Segundo Wang *et al.* (2012), quanto menor o tamanho da partícula, maior a densidade à granel e, portanto, maior a superfície de contato das partículas, o que aumenta a eficiência da transferência de calor durante o processo de torrefação.

Resultados do trabalho de Raveendran *et al.* (1996) mostraram que o tamanho da amostra influencia nas reações secundárias e, portanto, na distribuição dos produtos da pirólise.

Na torrefação típica (que não é voltada para a produção de condensáveis), devido às baixas taxas de aquecimento e aos longos tempos de residência normalmente utilizados, a

influência do tamanho da partícula não é tão grande como na pirólise *flash*, por exemplo (Bergman e Kiel, 2005). Bergman *et al.* (2005a) não observaram limitações de transferência de calor quando analisaram a torrefação de partículas de biomassa em três faixas de tamanho diferentes (com até 5cm), com os demais parâmetros constantes.

Em relação ao subproduto sólido da torrefação, partículas menores se decompõem mais completamente e parte do carbono também é pirolisado, levando a uma redução do poder calorífico do sólido formado (Wang *et al.*, 2012).

É importante ressaltar que para um dado tamanho de partícula, a transferência de calor em seu interior vai depender das características de transferência de calor do reator utilizado (Di Blasi, 1992, citado por Perez *et al.*, 2002; Bergman e Kiel, 2005). Desse modo, quando se pretende reduzir as limitações de transferência de calor deve-se utilizar reatores cuja conformação garanta a existência de uma zona isotérmica, onde o calor seja distribuído uniformemente e a taxa de aquecimento nas partículas de biomassa seja homogênea.

2.6.4 Composição da atmosfera de trabalho

A torrefação, tal como a pirólise, pode ser afetada pelo fluxo do gás de arraste utilizado no processo (Medic *et al.*, 2012), visto que pode haver interação adicional dos voláteis oriundos do processo com o vapor, ar ou outro gás da atmosfera de trabalho (Neves *et al.* 2011).

De acordo com Prins *et al.* (2006), o monóxido de carbono, um dos principais componentes dos produtos gasosos da torrefação, é formado em uma reação secundária. A sua formação durante a torrefação pode ser explicada pela reação do CO₂ e vapor com o resíduo sólido formado, à medida que a temperatura aumenta (White *et al.* 2002 citados por Prins *et al.*, 2006). Materiais minerais presentes na biomassa podem catalisar essas reações (Prins, 2005). Resultados obtidos por Prins *et al.* (2006) confirmaram esse fato, visto que a razão CO₂/CO reduziu com o aumento do tempo de residência utilizado (5, 10 e 30 minutos). Esses autores observaram uma maior formação de CO na torrefação de palha de trigo, que contém grande quantidade de materiais minerais, do que na torrefação de madeira.

Em relação ao teor de oxigênio na atmosfera de trabalho durante a torrefação, um estudo recente de Rousset *et al.* (2012), mostrou não haver diferenças significativas na reatividade da biomassa nem nas características do sólido torrificado, quando se comparou

atmosferas de trabalho com 2, 6, 10 e 21% de oxigênio a 240°C. Quando se utilizou 280°C, apenas o teor de oxigênio mais elevado (21%) influenciou a reatividade e a qualidade da madeira torreficada. Resultados como esses indicam ser possível diminuir o fluxo do gás de arraste (geralmente nitrogênio) usado no processo, o que reduziria os custos de operação de plantas de torrefação.

2.6.5 Composição da biomassa

De acordo com Bergman e Kiel (2005), apesar das características dos subprodutos da torrefação serem similares para diferentes biomassas, principalmente devido ao fato de serem constituídas dos mesmos polímeros (celulose, hemicelulose e lignina), o rendimento do processo e a reatividade vão variar para biomassas diferentes, mesmo que as condições operacionais sejam idênticas.

2.6.5.1 Influência dos teores de hemicelulose, celulose, lignina e extrativos

A influência da composição química da biomassa, em termos de celulose, hemicelulose e lignina na distribuição dos produtos da pirólise tem sido estudada por diversos autores sem, no entanto, chegarem a um consenso sobre a possibilidade de predição dos subprodutos do processo a partir desses polímeros.

Parte dos trabalhos conclui que os componentes macromoleculares determinam fortemente as características e a distribuição dos subprodutos da pirólise e da torrefação (Raveendran *et al.*, 1996; Chen e Kuo, 2011) enquanto outros autores concluem não ser possível devido à interação que ocorre entre esses componentes durante o processo de degradação (Couhert *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2006, Wang *et al.* 2011).

Prins *et al.* (2006) concluíram que as diferenças na composição dos produtos da torrefação de diferentes espécies são devidas às diferenças de reatividade das biomassas testadas. Os autores descrevem a presença de grupos acetóxi e metóxi nas cadeias de xilose presentes na fração de hemicelulose de algumas espécies como determinante para a formação mais acentuada de voláteis, como o ácido acético e o metanol.

De acordo com Bergman e Kiel (2005), o rendimento do processo também pode variar em função de diferenças no conteúdo de extrativos e lipídeos entre diferentes biomassas, como é o caso do capim, que geralmente contém mais ceras do que a madeira.

No entanto, ainda de acordo com esses autores, essas substâncias parecem não estar envolvidas nas reações de decomposição da torrefação, mas são expulsas da biomassa por evaporação e conseqüentemente alteram o rendimento do processo.

2.6.5.2 Influência dos teores de cinzas e materiais voláteis

Uma alta concentração de minerais na biomassa promove um aumento do rendimento em sólido e gases não-condensáveis em detrimento da fase líquida, enquanto que a eliminação das cinzas presentes na biomassa por meio de processos de pré-tratamento da biomassa como a desmineralização, promove um aumento no rendimento de produtos condensáveis em detrimento da fase sólida (Di Blasi *et al.* 2000).

Estudos desenvolvidos por Raveendran *et al.* (1995) e Di Blasi *et al.* (2000) mostraram que em biomassas com maior teor de materiais inorgânicos a taxa máxima de devolatização é menor, enquanto que em biomassas submetidas a pré-tratamentos de desmineralização a taxa máxima de devolatização é significativamente mais alta. O aumento da taxa de devolatização decorrente da eliminação das cinzas no estudo de Raveendran *et al.* (1995) resultou no aumento do rendimento de voláteis condensáveis e redução do rendimento em gases não-condensáveis durante a pirólise de treze diferentes tipos de biomassa. De acordo com White *et al.* (2002), citados por Prins *et al.* (2006), o monóxido de carbono, um dos principais componentes dos gases não condensáveis da torrefação, é formado pela reação do CO₂ e do vapor com o resíduo sólido formado, à medida que a temperatura aumenta. Materiais minerais presentes na biomassa podem catalisar essas reações, levando à formação mais acentuada de gases não condensáveis (Prins, 2005). Gray *et al.* (1985), avaliando o efeito dos materiais minerais na formação dos produtos da pirólise, verificaram que esses materiais podem catalisar a conversão de alcatrão em produtos aquosos.

O estudo conduzido por Raveendran *et al.* (1995) mostrou ainda que o aumento na quantidade e na taxa de liberação dos voláteis causada pela desmineralização, reduziu o tempo de residência desses compostos nos poros do sólido, inibindo a condensação destes nos poros do carvão, o que explica o aumento da superfície específica e do poder de adsorção do carvão obtido e o aumento do rendimento em gases condensáveis.

Vamvuka *et al.* (2010), comparando a reatividade de amostras do colmo e das folhas de capim elefante durante a pirólise, mostraram que tratos culturais como irrigação e

fertilização podem promover a redução do teor de cinzas das folhas, o que resultou em aumentos na taxa máxima de devolatização durante o tratamento térmico dessa gramínea.

Yang *et al.* (2006a), estudando a influência de materiais minerais na pirólise de resíduos de dendê, observaram que o rendimento em carvão diminuiu com a desmineralização feita pela lavagem em água, bem como aumentou com a adição K_2CO_3 . Concluíram também que a adição de K_2CO_3 em biomassa sintética, inibiu a pirólise da hemicelulose e estimulou a pirólise da celulose pelo deslocamento de seu pico de degradação a uma temperatura mais baixa, ocorrendo assim, a sobreposição dos picos DTG desses polímeros.

Nik-Azar *et al.* (1997) estudaram o efeito de materiais minerais nos rendimentos dos produtos da pirólise de madeira e verificaram que as amostras que sofreram desmineralização apresentaram maior rendimento em alcatrão (61%) enquanto as amostras que foram impregnadas com cátions de potássio ou sódio apresentaram apenas 32% de rendimento em alcatrão.

Em relação à influência do teor de voláteis da biomassa na formação de gases condensáveis durante processos de tratamento térmico, Chen *et al.* (2012) destacam que a formação de alcatrão pode estar relacionada à quantidade de materiais voláteis presentes na biomassa. Desse modo, a torrefação de biomassas com maiores teores de materiais voláteis poderá resultar em maiores rendimentos em gases condensáveis.

2.6.5.3 Influência da composição química elementar

Conforme já discutido, a composição química elementar varia pouco entre diferentes madeiras, no entanto, para gramíneas, que possuem maiores teores de cinzas, os teores de carbono e oxigênio podem variar significativamente (Oasmaa *et al.*, 2010).

Os constituintes químicos elementares (carbono, hidrogênio e oxigênio) se combinam para formar os polímeros celulose, hemiceluloses e lignina. A lignina possui 30% de oxigênio em sua composição, enquanto a holocelulose apresenta cerca de 50% (Lewandowski e Kicherer, 1997). A porcentagem de carbono elementar existente na lignina é de cerca de 65%, enquanto nos outros polímeros o teor de carbono elementar varia em torno de 45% (Brito e Barrichello, 1977). Desse modo, biomassas com maiores teores de lignina, e portanto, maiores teores de carbono elementar, apresentam maior tendência à formação de subproduto sólido durante processos de tratamento térmico. Em

contrapartida, biomassas com maior percentual de holocelulose possuem maior teor de oxigênio e tendem a se decompor em produtos voláteis, em detrimento da fase sólida.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

As espécies foram escolhidas em função do ciclo produtivo e dos resíduos gerados na cadeia produtiva, sendo selecionadas espécies de crescimento rápido, devido à preocupação em obter dados que favoreçam a utilização industrial. Os dados referentes às biomassas utilizadas são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Biomassas de rápido crescimento utilizadas no trabalho.

Biomassa	Idade	Origem
Capim elefante (<i>Pennisetum purpureum</i> Schum var Mineiro)	1 ano	Fazenda Água Limpa, Universidade de Brasília.
Bambu (<i>Bambusa vulgaris vulgaris</i>)	1 ano	Plantações da empresa Penha Papéis, Bahia.
Bagão de cana-de-açúcar (<i>Saccharum officinarum</i>)	-	Oriunda de processamento da Empresa Jalles Machado, Goiás.
Híbrido de <i>Eucalyptus urophylla</i> e <i>Eucalyptus camaldulensis</i> .	7,5 anos	Plantio da Empresa Vallourec e Mannesman.
Casca de arroz (<i>Oryza sativa</i>)	-	Agroindústria do Distrito Federal.
Casca de Pinhão-manso (<i>Jatropha curcas</i>)	-	Coleções pertencentes à Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias.

3.2 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA BIOMASSA

3.2.1 Análise imediata

A análise imediata (teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo) foi conduzida de acordo com a norma ABNT NBR8112 (ABNT, 1986).

3.2.2 Análise química elementar

As determinações dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram feitas no analisador elementar Vario Macro CHN, de acordo com os procedimentos contidos na norma europeia XP CEN/TS 15104 e na norma interna do Cirad (Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento) código MOS2-031, versão 01 (2011).

A preparação das amostras para os ensaios consistiu na trituração e homogeneização. Após esse processo foram pesadas em balança com precisão de 0,1mg, amostras de 100mg, e envolvidas em cápsulas de estanho para introdução no forno (tubo de combustão) à 960°C, com fluxo de oxigênio.

O método de determinação baseia-se na conversão da amostra de biomassa em gás, para separação dos elementos químicos e posterior determinação da condutividade térmica, que é registrada pelo *software* do aparelho.

A determinação do teor de umidade das amostras foi realizada no intervalo máximo de 48 horas antes ou após o ensaio, conforme preconiza a norma. Os resultados foram obtidos em base seca e livre de cinzas.

O teor de oxigênio foi obtido por diferença, somando-se os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e subtraindo de 100%.

3.2.3 Determinação dos teores de lignina, extrativos e holocelulose

3.2.3.1 Preparação das amostras

A preparação das amostras para os ensaios foi feita de acordo com os procedimentos contidos na norma TAPPI T-264 om-88 (TAPPI, 1996a).

Para obter amostras livres de extrativos (preparação necessária para a análise de lignina), bem como para determinar o teor de extrativos solúveis em etanol tolueno foram utilizadas as normas TAPPI T 204 om-88 (TAPPI, 1996b) e TAPPI T-211 om-93 (TAPPI 1996c).

3.2.3.2 Hidrólise ácida das amostras

Amostras de 0,3g de biomassa livre de extrativos, com teor de umidade conhecido foram pesadas em tubos de ensaio. Adicionou-se 3ml de ácido sulfúrico 72% à amostra, misturando-se por cerca de 1 minuto. Os tubos de ensaio foram colocados em banho-maria

a $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ por 2 horas, agitando-se as amostras a cada 15 minutos. As amostras foram então diluídas a 4% pela adição de $84 \pm 0,04\text{ml}$ de água deionizada e transferidas para frascos de 100ml. Os frascos foram autoclavados por 1 hora a $121 \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Após esse processo as amostras foram filtradas, sendo a parte sólida utilizada na determinação do teor de lignina insolúvel e a parte líquida na determinação da lignina solúvel.

3.2.3.3 Determinação do teor de lignina total

O conteúdo de lignina foi determinado de acordo com o método NREL LAP 003 descrito por Templeton e Ehrman (1995) para lignina insolúvel e NREL LAP 004 descrito por Ehrman (1996), para lignina solúvel. As análises foram realizadas em amostras livres de extrativos. O teor de lignina total é a soma das frações solúvel e insolúvel.

3.2.3.4 Determinação do teor de holocelulose

O teor de holocelulose foi obtido por diferença, subtraindo da massa inicial da amostra (livre de extrativos), o teor de lignina total e as cinzas.

3.3 REATOR DE TORREFAÇÃO

Os experimentos foram conduzidos em um reator de torrefação piloto (Figura 3.1) na Área de Energia de Biomassa do Laboratório de Produtos Florestais.

O equipamento consiste de um reator tubular de aço aquecido por resistências elétricas, provido de um sistema de condensação de gases.

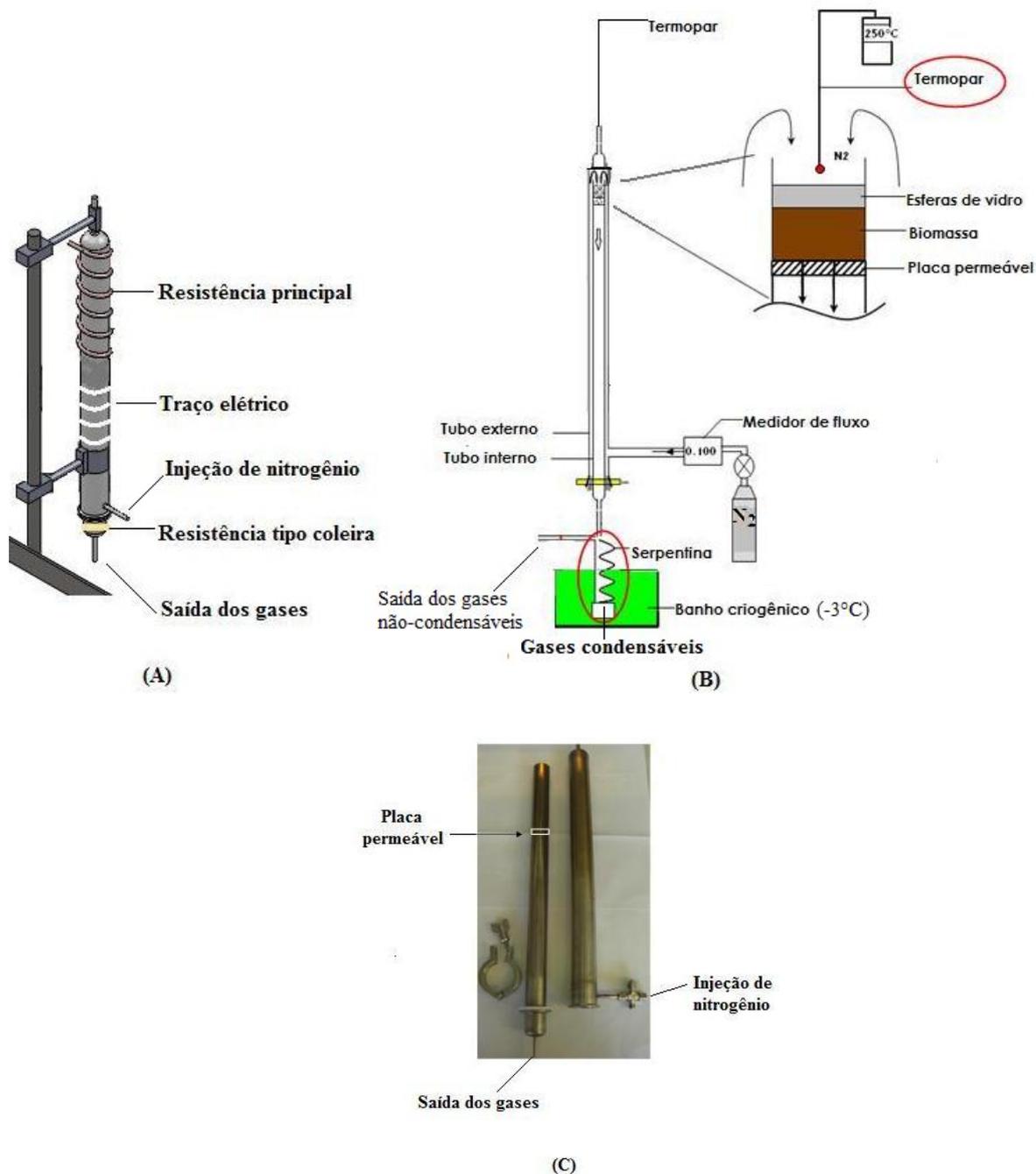


Figura 3.1. Desenho esquemático do reator de torrefação utilizado. (A): vista geral externa. (B): Detalhes internos. (C): Detalhes dos tubos que compõem o reator.

A resistência principal é do tipo tubular espiral, com diâmetro de 8,2mm, dimensões de 42,5x360mm, de 1600W, 220V e 4,0W/cm². Essa resistência recobre 70% do comprimento do reator. Para prevenir a condensação de gases na porção inferior do tubo foram adicionadas uma resistência tipo traço elétrico e uma resistência tipo coleira de 90w de potência, 220V na porção final do reator, mantendo a temperatura em torno de 200°C.

O equipamento é composto de dois tubos de aço (figura 3.1-C), sendo que o externo é fechado na parte superior, possuindo apenas uma abertura para entrada do termopar de controle. O tubo interno possui um compartimento para acomodar a biomassa em sua porção superior, que consiste de uma placa microperfurada, permitindo a circulação de gases.

A injeção de nitrogênio foi feita pela parte inferior lateral do reator, durante todo o processo, inclusive durante o resfriamento, com fluxo de 0,1 l/min, utilizando-se o controlador de fluxo Brooks, Série Smart, modelo 5850S, para garantir atmosfera inerte. O nitrogênio foi direcionado juntamente com os gases oriundos do processo até o sistema de condensação, imerso em um banho criogênico à cerca de -3 °C. Os gases condensáveis ficaram retidos no condensador tipo serpentina e os gases não-condensáveis foram eliminados pela saída lateral do condensador.

3.4 PARÂMETROS DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO

Os ensaios foram conduzidos com temperatura de 250°C, taxa de aquecimento de 20°C/min e tempo de residência de 15 minutos para todas as biomassas. Como os processos de transferência de calor e a degradação térmica são facilitados em partículas menores, conforme relatado na revisão de literatura, optou-se por partículas de tamanho reduzido, entre 0,5mm e 1,0mm.

Esses parâmetros foram definidos a partir de tendências gerais observadas na literatura sobre a otimização da produção de condensáveis na pirólise (temperaturas e taxas de aquecimento mais altas e tamanhos de partícula reduzidos) e pela realização de alguns ensaios piloto para adequar os parâmetros operacionais às características do reator utilizado.

Optou-se por padronizar esses parâmetros em todos os ensaios para que se pudesse analisar isoladamente a influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis, sem a interferência dos parâmetros operacionais e de outros fatores que sabidamente interferem no rendimento dos subprodutos, como por exemplo, o tamanho da partícula.

3.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA OS ENSAIOS DE TORREFAÇÃO

As amostras foram preparadas por meio da trituração em moinho de facas e classificadas granulometricamente de modo a obter partículas entre 0,5 e 1,0mm.

Para cada biomassa foram obtidas 5 amostras de aproximadamente 3,5g. As amostras foram secas em estufa até 0% de umidade. Foram misturadas à amostra, cerca de 10g de esferas de vidro (detalhes na figura 3.1-B), visando uniformizar a passagem dos gases durante o processo, proporcionando um tratamento homogêneo às partículas de biomassa.

3.6 OBTENÇÃO DOS RENDIMENTOS DOS SUBPRODUTOS

Os rendimentos dos subprodutos da torrefação (gases condensáveis totais, sólido torreficado e gases não-condensáveis) foram reportados como um percentual da massa inicial seca da biomassa.

3.6.1 Gases condensáveis totais

A massa de condensáveis foi obtida pela pesagem do condensador antes e após o experimento. O rendimento em condensáveis totais – RC foi obtido pela Equação 1.

$$RC (\%) = (MC / MB_{0\%}) \times 100 \quad (1)$$

Onde: MC = Massa de condensáveis totais (g);

MB_{0%} = Massa seca inicial da biomassa (g).

O teor de água presente na fração condensável foi determinado de acordo com o método de titulação Karl Fisher.

3.6.2 Sólido torreficado

O resíduo torreficado, juntamente com as esferas de vidro, foi cuidadosamente retirado do reator e pesado. A massa da biomassa torreficada foi obtida subtraindo-se a massa das esferas de vidro utilizadas. O rendimento em subproduto sólido – RS foi obtido pela Equação 2.

$$RS (\%) = (MB_T / MB_{0\%}) \times 100 \quad (2)$$

Onde: MB_T : Massa de biomassa torrificada (g);

$MB_{0\%}$: Massa seca inicial da biomassa (g).

3.6.3 Gases não-condensáveis

O rendimento em gases não condensáveis – RG foi obtido por diferença. Ressalta-se entretanto, que a fração gasosa expressa dessa forma não representa fielmente a fração de gases não-condensáveis formada no processo, uma vez que quando as frações sólida, líquida e gasosa são obtidas diretamente, não se consegue fechar o balanço de massa em 100%.

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA E O ESTUDO DE REGRESSÃO

O estudo foi conduzido utilizando-se seis tratamentos (biomassas) e cinco repetições por tratamento (5 ensaios de torrefação).

A partir dos resultados das propriedades das biomassas e dos rendimentos em gases condensáveis da torrefação das mesmas, foi feita a correlação de Pearson entre as variáveis, buscando encontrar correlações entre a composição da biomassa e o rendimento em condensáveis. Para as correlações significativas, foi feita análise de regressão linear.

A variável dependente ou variável resposta é, portanto, o rendimento em condensáveis e as possíveis variáveis independentes ou explicativas são os teores de holocelulose, lignina e extrativos, os teores de materiais voláteis, carbono fixo e cinzas e os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

Todos os dados foram submetidos à análise de variância, e havendo pelo menos uma diferença significativa, foi realizado o teste de Tukey a 5% de probabilidade, visando identificar diferenças significativas entre as médias obtidas.

A análise dos dados foi feita utilizando-se o *software* SPSS 13.0.

3.8 RESUMO DA METODOLOGIA

O esquema da Figura 3.2 resume a metodologia utilizada no presente estudo.

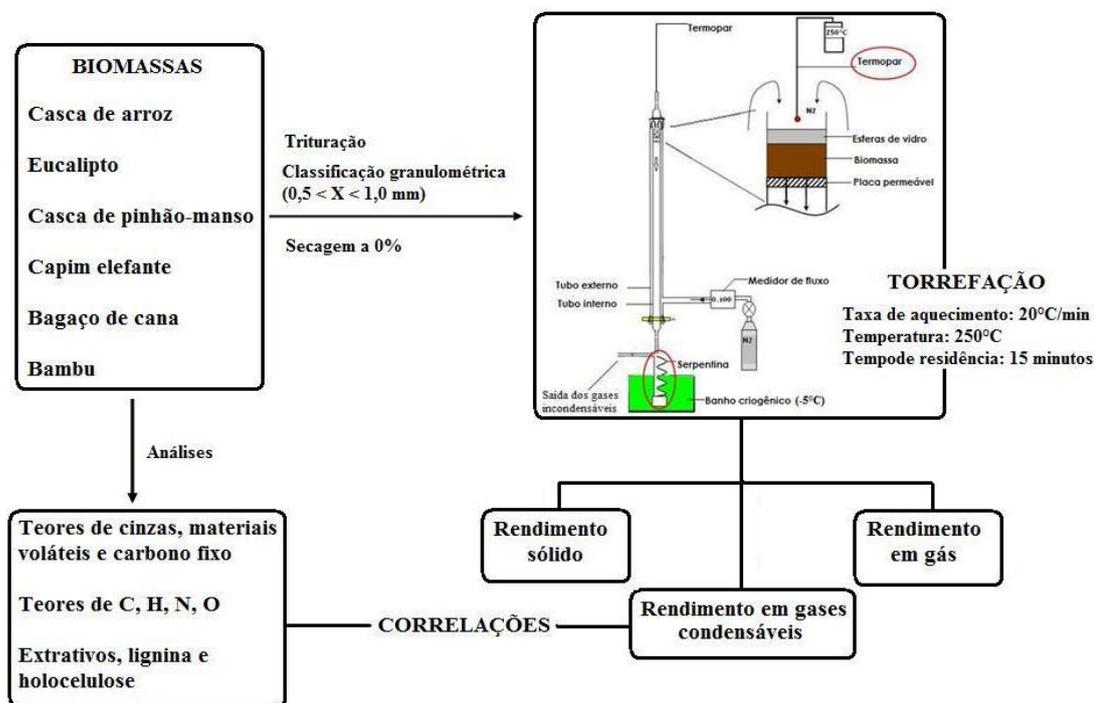


Figura 3.2. Resumo da metodologia.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 COMPOSIÇÃO DAS BIOMASSAS

4.1.1 Análise imediata

O teor de cinzas variou de 0,27% para o eucalipto a 26,4% para a casca de arroz, e o teor de materiais voláteis variou de 81,7% para o eucalipto a 55,9% para a casca de arroz (Figura 4.1). O teor de carbono fixo variou de 13,92 a 21,28%, respectivamente para o bagaço de cana e o pinhão-manso.

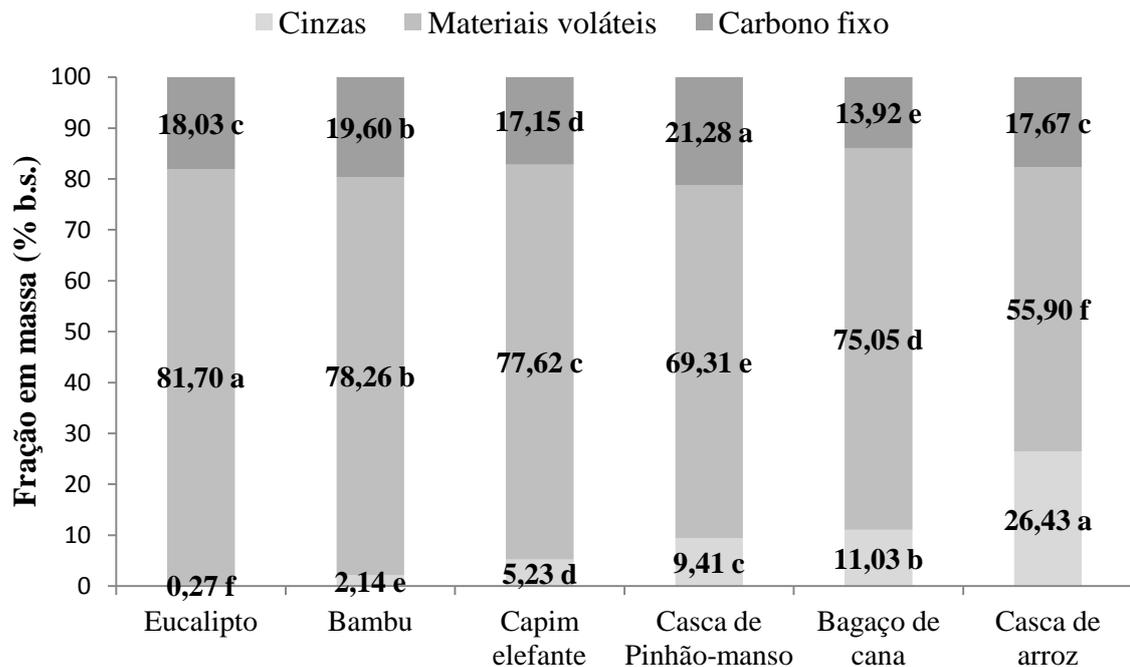


Figura 4.1. Resultados da análise imediata para as biomassas estudadas. Médias seguidas pela mesma letra em cada categoria não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

A literatura registra uma ampla variação de teor de cinzas e voláteis para a casca de arroz, variando de 10,95 a 24,60% para cinzas e de 55 a 80,45% para voláteis (Jain *et al.*, 1994; Mansaray e Ghaly, 1998; Abu Bakar *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2012;).

Os valores encontrados para o clone de eucalipto mostraram-se próximos aos encontrados por Brito e Barrichelo (1978) para outras espécies de eucalipto.

Os teores de cinzas e materiais voláteis encontrados para a casca de pinhão-mansão são inferiores aos valores encontrados por Vale *et al.* (2011), que registraram 14,4% e 72,6%, respectivamente para o teor de cinzas e voláteis. Vyas e Singh (2007) registraram um teor de cinzas de 3,97%, inferior ao encontrado neste trabalho, e um teor de voláteis ligeiramente maior, 71,04%.

Em relação ao capim elefante, a literatura registra teores de cinzas mais altos do que o encontrado no presente trabalho. Seye *et al.* (2003) encontraram 11,34% para cinzas e 61,86% para teor de voláteis e Pérez *et al.* (2002) encontraram 11% e 74% respectivamente para esses dois parâmetros. Ressalta-se que o capim utilizado no presente estudo foi cortado com 1 ano de idade e a relação colmo/folha é maior do que a encontrada em capins mais jovens, normalmente utilizados. De acordo com Vamvuka *et al.* (2010), o

teor de cinzas em folhas de capim é maior do que aquele encontrado no colmo. Esse fato pode explicar o menor teor de cinzas encontrado para este material.

Os teores de cinzas e voláteis do bagaço de cana diferiram dos valores encontrados por Seye *et al.* (2003), que registraram 4% para o teor de cinzas e 69,39% para materiais voláteis.

O teores de cinzas e materiais voláteis do bambu são próximos aos encontrados por Rousset *et al.* (2011), respectivamente 2,13 e 80,13% para esses dois parâmetros.

4.1.2 Composição química elementar

Os teores de carbono variaram de 47,30 a 50,78%, respectivamente para a casca de arroz e a casca de pinhão-manso enquanto os teores de oxigênio variaram de 45,70 a 41,25% para as mesmas espécies (Tabela 4.1). Os teores de hidrogênio e nitrogênio apresentaram pouca variação entre as biomassas analisadas.

As médias da razão O/C variaram de 0,81 a 0,97 respectivamente para a casca de pinhão-manso e casca de arroz. O bagaço de cana e a casca de arroz, biomassas com os maiores teores de cinzas, apresentaram as maiores razões O/C. Segundo Oasmaa *et al.* (2010), biomassas com menos lignina e mais hemiceluloses e cinzas, como as gramíneas, apresentam maiores razões O/C, uma vez que a lignina possui 30% de oxigênio e 65% de carbono elementar em sua composição, enquanto os outros polímeros apresentam cerca de 50% de oxigênio e 45% de carbono (Brito e Barrichello, 1977; Lewandowski e Kicherer, 1997).

Tabela 4.1. Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e razão O/C para as biomassas estudadas*

Biomassa	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)¹	O/C
Casca de Pinhão-manso	50,78 a	6,46 a	1,51 a	41,25 d	0,81 d
Eucalipto	50,74 a	5,86 c	0,17 e	43,24 c	0,85 c
Bambu	49,56 b	6,06 b	0,36 d	44,02 b	0,89 b
Capim elefante	49,17 b	6,11 b	1,09 b	43,63 c	0,89 b
Bagaço de cana	48,11 c	5,87 c	0,48 d	45,54 a	0,95 a
Casca de arroz	47,30 d	6,08 b	0,92 c	45,70 a	0,97 a

Médias seguidas pela mesma letra em cada coluna não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. ¹ Obtido por diferença. *Percentuais expressos em base seca e livre de cinzas.

Os valores encontrados para a composição química elementar das biomassas variaram em relação aos valores obtidos na literatura, como pode ser observado na Tabela 4.2. Ressalta-se que essas diferenças podem ser, em parte, decorrentes da falta de padronização para o cálculo dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, visto que alguns autores utilizam apenas base seca para o cálculo desses componentes enquanto outros autores utilizam base seca e livre de cinzas.

Tabela 4.2. Composição química elementar das biomassas estudadas obtida na literatura.

Biomassa	C	H	N	O	O/C	Fonte
Casca de arroz	39,1	5,8	0,30	54,7	1,40	Ramos e Paula <i>et al.</i> (2011)
	44,0	6,5	0,24	43,9	0,99	Wang <i>et al.</i> (2012)
Eucalipto	50,1	6,0	0,1	44,0	0,87	Oasmaa <i>et al.</i> (2010)
	48,6	6,16	0,28	44,9	0,92	Guerrero <i>et al.</i> (2005)
Capim elefante	40,9	5,6	1,7	51,7	1,30	Seye <i>et al.</i> (2003)
	46,5	6,4	0,25	46,9	1,03	Huang <i>et al.</i> (2012)
Bagaço de cana	45,3	6,8	0,50	47,1	0,99	Ramos e Paula <i>et al.</i> (2011)
	46,7	5,9	0,87	46,5	0,99	Seye <i>et al.</i> (2003)
Bambu	46,8	6,38	0,25	46,59	0,99	Rousset <i>et al.</i> (2011)

4.1.3 Composição química

O teor de lignina total entre as biomassas analisadas variou de 23,2 a 30,1%, respectivamente para o capim elefante e a madeira de eucalipto (Tabela 4.3).

As médias de teor de lignina da casca de pinhão-mansão, do bagaço de cana e do bambu são estatisticamente iguais enquanto as médias do teor de extrativos são estatisticamente diferentes para todas as biomassas, variando de 1,63 a 7,81%, respectivamente para casca de arroz e casca de pinhão-mansão. Já os teores de holocelulose, com algumas médias apresentando igualdade estatística, variaram de 55,8 a 74,2%, respectivamente para a casca de arroz e para o bambu.

Tabela 4.3. Teor de lignina total, teor de extrativos solúveis em etanol tolueno e teor de holocelulose para as biomassas estudadas.

Biomassa	Lignina total (%)	Extrativos (%)	Holocelulose (%)
Eucalipto	30,11 a	4,64 e	69,69 b
Casca de arroz	26,95 b	1,63 f	55,83 c
Casca de Pinhão-manso	25,99 bc	7,81 a	70,26 b
Bambu	25,79 bc	5,46 d	73,67 a
Bagaço de cana	24,86 cd	6,85 b	70,31 b
Capim elefante	23,21 d	6,15 c	74,15 a

Médias seguidas pela mesma letra em cada coluna não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

A casca de arroz apresentou alto teor de lignina, compatível com resultados encontrados por Mansaray e Ghaly (1998), que analisaram quatro variedades de arroz e encontraram teores de lignina variando entre 24,95 e 30,70 e teores de holocelulose entre 49,3 e 56,8%.

O teor de lignina do capim elefante é superior aos valores encontrados por Morais *et al.* (2009), que registraram valores médios de 12% para quatro variedades de capim elefante e por Santos *et al.* (2001), que encontraram cerca de 8,5% para a variedade “roxo”. O maior teor de lignina encontrado neste estudo pode estar relacionado à avançada idade de corte do material usado no presente estudo (1 ano), onde a razão colmo/folha é maior do que em amostras de capim mais jovens.

Os teores de lignina e holocelulose do bambu estão acima dos valores encontrados por Gomide *et al.* (1981) que encontraram 21,8% para teor de lignina e 68% de holocelulose para *Bambusa vulgaris* de 1 ano de idade. Já Rousset *et al.* (2011) encontraram teor de lignina de 26% para esta espécie, próximo ao encontrado no presente estudo.

Os teores de lignina do bambu, do bagaço de cana e da casca de pinhão-manso não diferem estatisticamente, no entanto, o bambu apresentou teor de holocelulose superior às demais, o que pode conferir a essa gramínea um maior potencial de degradação térmica no processo de torrefação.

Foi encontrada uma correlação negativa significativa entre os teores de holocelulose das biomassas e o teor de cinzas (Figura 4.2). Quando analisadas apenas as biomassas não-lenhosas, excluindo-se o eucalipto, essa relação torna-se ainda mais

significativa (linha tracejada). Essa relação pode ser explicada pelo fato de o teor de holocelulose ser determinado a partir da biomassa livre de extrativos, subtraindo-se o teor de lignina total e as cinzas. Desse modo, os maiores teores de holocelulose estarão associados aos menores teores de cinzas.

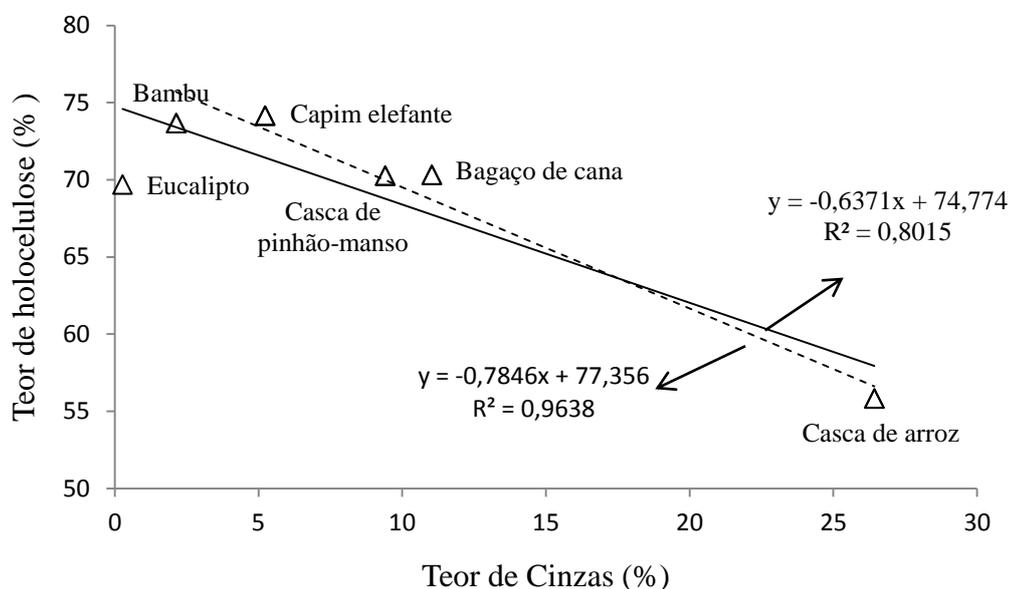


Figura 4.2. Relação entre o teor de holocelulose e o teor de cinzas das biomassas.

4.2 BALANÇO DE MASSA DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO

A Tabela 4.4 apresenta os rendimentos dos produtos da torrefação para as biomassas analisadas. A precisão experimental foi considerada boa, visto que o coeficiente de variação foi igual ou inferior a 5% para as estimativas de rendimento em gases condensáveis totais e subproduto sólido. Os resultados da análise de variância, os valores de desvio padrão e os coeficientes de variação constam nos apêndices A e B.

Tabela 4.4. Rendimentos dos subprodutos da torrefação (base seca) das biomassas de rápido crescimento analisadas.

Biomassa	Rendimento em gases condensáveis totais	Rendimento sólido	Rendimento em gases não-condensáveis ¹
Bambu	32,66 a	46,27 d	21,07 bc
Bagaço de cana	28,04 b	50,59 bc	21,37 b
Capim elefante	27,67 b	54,19 b	18,14 cd
Casca de Pinhão-manso	26,23 b	47,46 cd	26,31 a
Eucalipto	23,64 c	62,42 a	13,94 e
Casca de arroz	20,23 d	63,15 a	16,63 de

¹ Obtido por diferença. Médias seguidas pela mesma letra em cada coluna não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os rendimentos médios encontrados para as biomassas testadas foram de 26,5%, 54% e 19,5%, respectivamente para os condensáveis totais, sólido e gases não-condensáveis.

O rendimento em gases condensáveis variou de 20,2 a 32,7%, respectivamente para a casca de arroz e o bambu. Os rendimentos da casca de pinhão-manso, do capim elefante e do bagaço de cana não diferiram estatisticamente. A maior perda de massa com consequente redução do rendimento em subproduto sólido e mais alto rendimento em condensáveis totais obtida para o bambu também foi observada por Chen et al. (2011) estudando a torrefação de uma espécie de bambu e duas espécies de madeiras. Esses autores verificaram que o bambu apresentou maior taxa de degradação independente da temperatura utilizada e atribuíram esse fato ao maior teor de hemicelulose do bambu em relação às outras biomassas utilizadas. De acordo com Butler *et al.* (2011), a formação de gases na pirólise de gramíneas e palhas é mais acentuada, uma vez que essas biomassas normalmente possuem altos teores de hemiceluloses. A casca de arroz, no entanto, apresentou alto teor de lignina e baixo teor de holocelulose, levando a uma menor perda de massa das amostras, maior rendimento em subproduto sólido e menor rendimento em condensáveis.

O rendimento em gases condensáveis mostrou-se inversamente proporcional ao rendimento em subproduto sólido. A casca de pinhão-manso e o bambu apresentaram rendimentos sólidos estatisticamente iguais, no entanto, o bambu apresentou um

rendimento em condensáveis significativamente maior, com menor formação de gases não-condensáveis.

Em relação à composição da fração condensável, os teores de água variaram de 42 a 67%, respectivamente para o eucalipto e a casca de pinhão-manso (Tabela 4.5).

Tabela 4.5. Teor de água presente na fração condensável para as biomassas testadas.

Biomassa	Teor de água na fração condensável (%)
Casca de pinhão-manso	67,1
Capim elefante	56,3
Bambu	53,3
Casca de arroz	50,7
Bagaço de cana	42,4
Eucalipto	42,0

Em processos industriais onde haja interesse na valorização química dos condensáveis da torrefação, é desejável que o teor de água na fração condensável seja reduzido, portanto, é necessário estudar os fatores relacionados à formação de água durante o processo. Wannapeera *et al.* (2011) observaram um incremento do teor de água na fração condensável de 6,1 para 9,5% quando aumentaram de 0 a 30 minutos o tempo de residência da torrefação da madeira de leucena. Desse modo, utilizar tempos de residência curtos pode ser uma alternativa para reduzir o teor de água na fração condensável do processo de torrefação.

A Figura 4.3 mostra os rendimentos dos produtos da torrefação para as biomassas analisadas, incluindo o subproduto sólido, a composição da fração condensável (água e líquidos orgânicos) e os gases não-condensáveis.

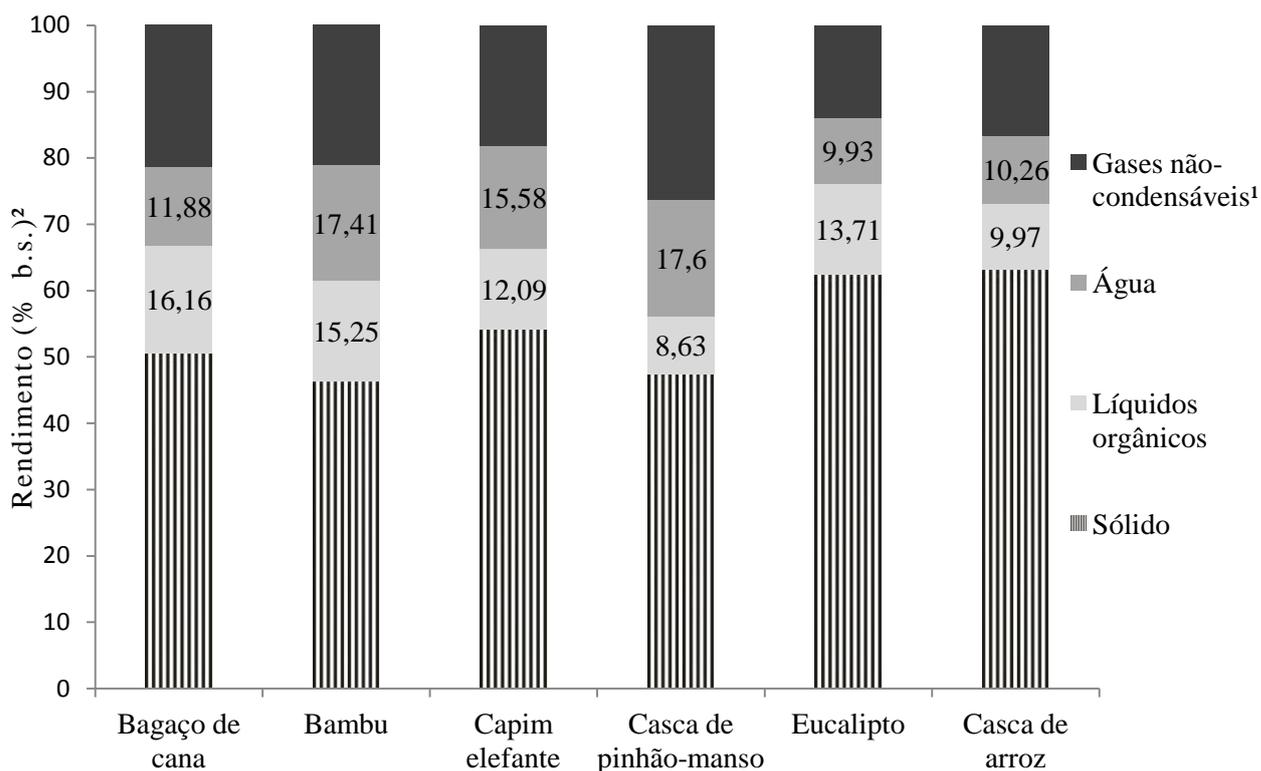


Figura 4.3. Distribuição dos produtos da torrefação para as biomassas analisadas. ¹Obtido por diferença. ² base seca.

Analisando a distribuição dos subprodutos da torrefação na Figura 4.3, observa-se que entre as biomassas analisadas, o bagaço de cana e o bambu são as mais promissoras para a produção de condensáveis no processo de torrefação, visto que apresentam os maiores rendimentos em líquidos orgânicos na fração condensável.

4.3 CORRELAÇÕES ENTRE A COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA E O RENDIMENTO EM GASES CONDENSÁVEIS

Uma matriz de correlação Pearson incluindo todas as variáveis estudadas foi feita visando obter dados que elucidassem algumas tendências observadas. Essa matriz consta no apêndice C deste trabalho. No entanto, apresenta-se na Tabela 4.6 uma matriz reduzida, mostrando apenas as correlações consideradas mais importantes para a análise dos dados, que incluem as variáveis rendimento em gases condensáveis totais, teor de holocelulose, teor de cinzas, teor de materiais voláteis e teor de extrativos.

Tabela 4.6. Correlação Pearson para as variáveis rendimento em condensáveis totais (RC), teor de holocelulose (HOL), teor de cinzas (CZ), teor de materiais voláteis (MV) e teor de extrativos (EXT) das biomassas analisadas.

	RC (%) ¹	HOL (%)	CZ (%)	MV (%)	EXT (%)
RC ¹ (%)	1	0,825 *	-0,642	0,631	0,629
HOL (%)		1	-0,895 *	0,886 *	0,804
CZ (%)			1	-0,965 *	-0,574
MV (%)				1	0,554
EXT (%)					1

Em que * = significativo a 5% de probabilidade. ¹base seca.

Observa-se pela tabela 4.6, que o rendimento em gases condensáveis só apresentou correlação significativa com o teor de holocelulose ($R=0,83$), refletindo provavelmente o efeito do teor de hemiceluloses das biomassas. Esta correlação positiva era esperada, uma vez que na faixa de temperatura da torrefação, as hemiceluloses, principais fontes de voláteis, são os polímeros mais degradados (Bergman *et al.* 2005a; Prins *et al.*, 2006; Arias *et al.*, 2008). Apesar dessa correlação significativa, o modelo de regressão para as duas variáveis não é satisfatório (Figura 4.4). O coeficiente de determinação é apenas 0,68, o que do ponto de vista estatístico, significa que 68% da variação no rendimento em condensáveis totais pode ser explicada pela variação no teor de holocelulose e os outros 32% são oriundos de outros fatores.

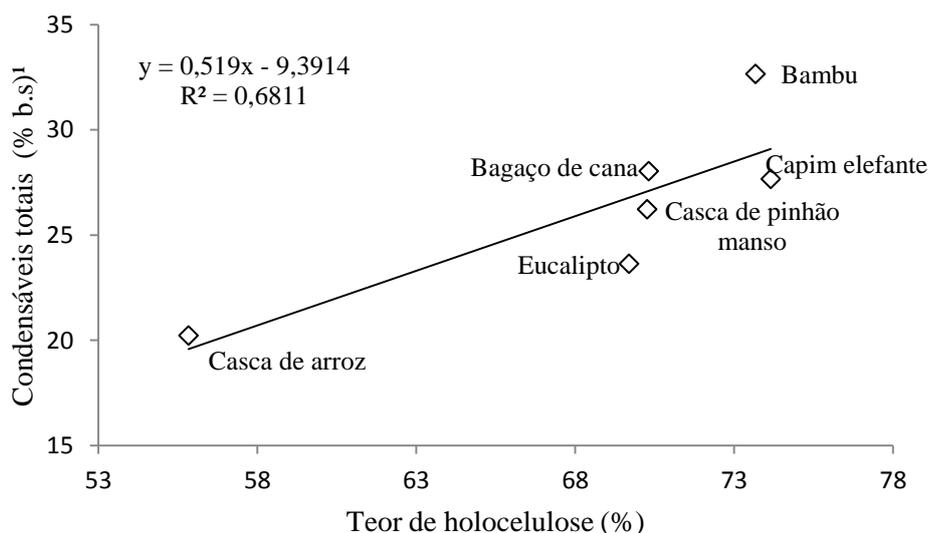


Figura 4.4. Relação entre o rendimento em condensáveis totais e o teor de holocelulose das biomassas de rápido crescimento analisadas. ¹ b.s.: base seca.

Apesar de não significativa, foi registrada uma correlação negativa moderada entre o rendimento em condensáveis e o teor de cinzas das biomassas e correlação positiva da mesma magnitude entre o rendimento em condensáveis e os teores de voláteis e extrativos das biomassas. Oasmaa *et al.* (2010) também encontraram correlação negativa entre o rendimento em condensáveis e o teor de cinzas e uma correlação positiva deste subproduto com o teor de voláteis ao estudar a pirólise rápida de doze tipos de biomassa.

Ao analisar apenas as biomassas não lenhosas, excluindo-se o eucalipto, verificou-se que a correlação entre o rendimento em condensáveis e o teor de holocelulose mostra-se ainda mais significativa, com coeficiente de correlação igual a 0,89 (Tabela 4.7). As correlações entre o rendimento em condensáveis e os teores de cinzas e voláteis são acentuadas, tornando-se significativas, com coeficientes de correlação iguais a -0,94 e 0,93, respectivamente para os dois parâmetros. Os modelos de regressão para essas variáveis, considerando apenas biomassas não lenhosas são mostrados nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7.

Tabela 4.7. Correlação Pearson para as variáveis rendimento em condensáveis totais (RC), teor de holocelulose (HOL), teor de cinzas (CZ), teor de materiais voláteis (MV) e teor de extrativos (EXT) das biomassas não-lenhosas analisadas.

	RC (%)¹	HOL (%)	CZ (%)	MV (%)	EXT (%)
RC¹ (%)	1	0,890 *	-0,937 *	0,925 *	0,614
HOL (%)		1	-0,982 *	0,972 *	0,827
CZ (%)			1	-0,956 *	-0,749
MV (%)				1	0,727
EXT (%)					1

Em que * = significativo a 5% de probabilidade. ¹ base seca.

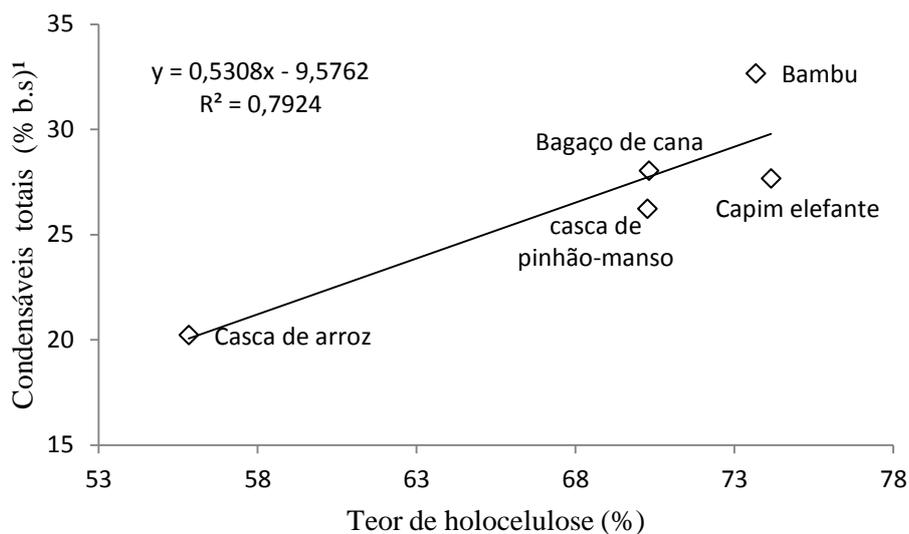


Figura 4.5. Relação entre o rendimento em condensáveis totais e o teor de holocelulose das biomassas não-lenhosas analisadas. ¹ b.s.: base seca.

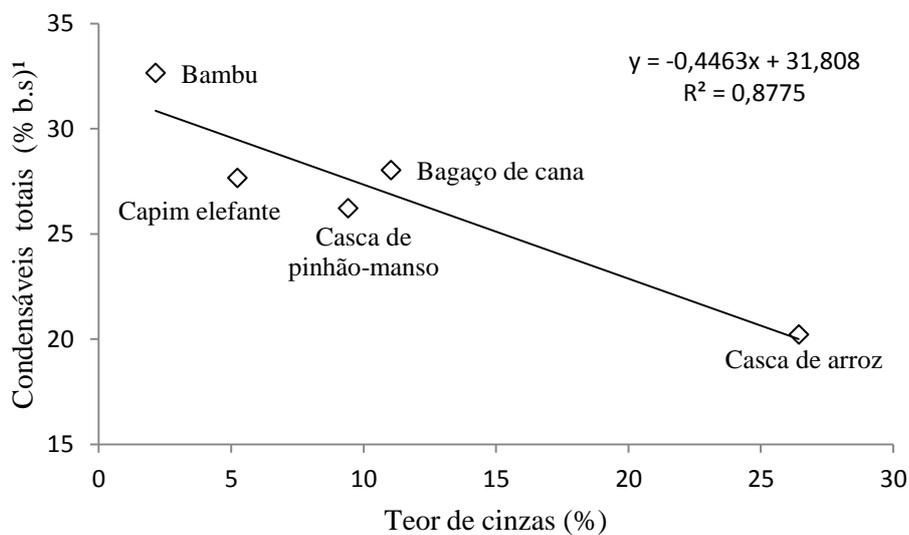


Figura 4.6. Relação entre o rendimento em condensáveis totais e o teor de cinzas das biomassas não-lenhosas analisadas. ¹ b.s.: base seca.

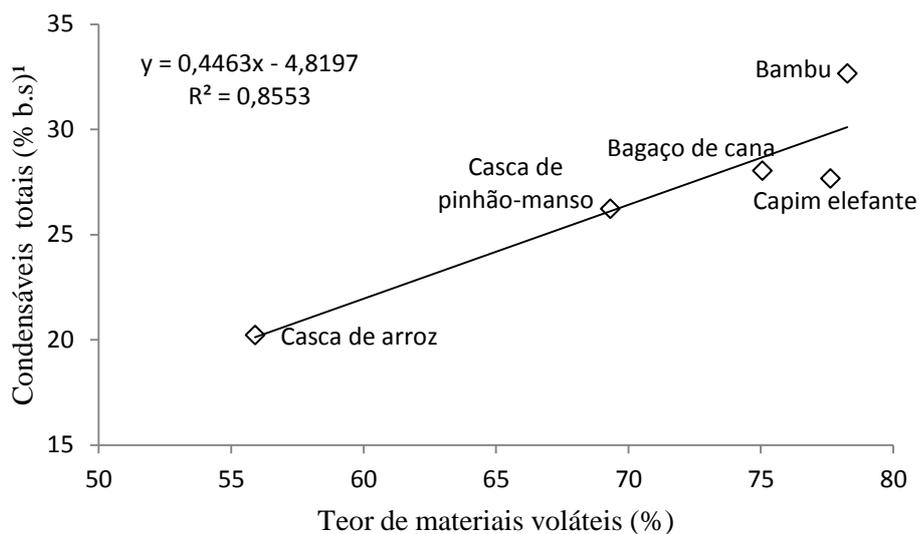


Figura 4.7. Relação entre o rendimento em condensáveis totais e o teor de materiais voláteis das biomassas não-lenhosas analisadas. ¹ b.s.: base seca.

Avaliando globalmente as biomassas estudadas, incluindo o eucalipto, observa-se que o rendimento em condensáveis esteve associado em maior grau ao teor de holocelulose, porém com influência moderada do teor de cinzas, voláteis e extrativos. Assim, estudos futuros poderiam investigar a existência de regressão múltipla entre esses fatores e o rendimento em condensáveis. A Figura 4.8 resume as tendências observadas em relação às correlações entre a composição da biomassa e o rendimento em condensáveis.

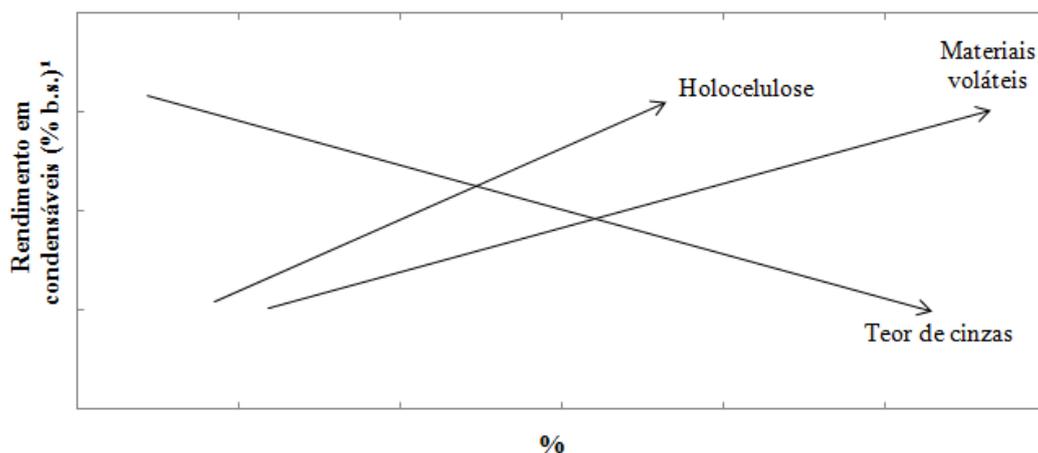


Figura 4.8. Relações entre o rendimento em condensáveis totais e os teores de holocelulose, materiais voláteis e cinzas das biomassas. ¹ b.s.: base seca.

Em função da composição das biomassas estudadas e de suas correlações com o rendimento em condensáveis da torrefação, pode-se afirmar que o bambu é a biomassa mais promissora para produção de condensáveis entre as analisadas, uma vez que reúne os três fatores favoráveis à produção desse subproduto: altos teores de holocelulose e voláteis e baixo teor de cinzas.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 CONCLUSÕES

- O teor de holocelulose apresentou correlação positiva e significativa com o rendimento em gases condensáveis do processo de torrefação.
- O teor de cinzas apresentou correlação negativa, porém não significativa, com o rendimento em gases condensáveis, enquanto o teor de voláteis mostrou uma correlação positiva, também não significativa, com este subproduto da torrefação.
- Entre as biomassas não-lenhosas, verificou-se que as correlações entre o rendimento em condensáveis e os teores de holocelulose, materiais voláteis e cinzas são nitidamente acentuadas, passando a ser significativas para esses dois últimos.
- O bambu é a biomassa mais promissora para a produção de condensáveis entre as analisadas, uma vez que reúne os três fatores favoráveis à produção desse subproduto: altos teores de holocelulose e materiais voláteis e baixo teor de cinzas.

5.2 RECOMENDAÇÕES

- A influência dos teores de cinzas e materiais voláteis, se confirmada em trabalhos futuros, poderá permitir a utilização desses parâmetros como indicadores de fácil obtenção para estimar o rendimento em condensáveis do processo de torrefação.
- É necessário ampliar o número de espécies estudadas, visando aumentar a variação nas propriedades analisadas, e assim confirmar as tendências observadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU BAKAR, M.S.; TITLOYE, J.O. Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, no prelo, 2012

- ALMEIDA, G.; BRITO, J. O.; PERRÉ, P. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 24, p. 9778-9784, 2010.
- ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Atlas de energia elétrica do Brasil, 2005, 2. ed. Brasília, DF: ANEEL. Disponível em: http://www3.aneel.gov.br/atlas/atlas_2edicao/apresentacao/apresentacao.htm. Acesso em 12/04/2010.
- ARIAS, B.; PEVIDA, C.; FERMOSE, J.; PLAZA, M.G.; RUBIERA, F.; PIS, J.J. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 2, p. 169-175, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 8112/83 – Carvão vegetal – análise imediata, 1983, 6 p.
- BERGMAN, P.C.A.; BOERSMA, A.R.; KIEL, J.H.A.; PRINS, M.J.; PTASINSKI, K.J.; JANSSEN, F.G.G.J. “Torrefied biomass for entrained-flow gasification of biomass”, Report ECN-C--05-026, ECN, Petten, 2005a.
- BERGMAN, P.C.A.; BOERSMA, A.R.; ZWART, R.W.H.; KIEL, J.H.A. Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations, ECN-C--05-013, 2005.
- BERGMAN, PCA; KIEL, JHA. Torrefaction for biomass upgrading. In: Proceedings of 14th European Biomass Conference and Exhibition, 2005.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Características do eucalipto como combustível: análise química imediata da madeira e da casca. IPEF, n.16, p. 63-70, 1978.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Considerações sobre a produção de carvão vegetal com madeiras da Amazônia. Série Técnica IPEF, Piracicaba, v. 2, n. 5, p. 1-25, 1981.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. IPEF, n.14, p. 9-20, 1977.
- BUTLER, E.; DEVLIN, G.; MEIER, D.; MCDONNELL, K. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, n. 8, p. 4171-4186, 2011.
- CHEN, H.; WANG, Y.; XU, G.; YOSHIKAWA, K. Fuel-N Evolution during the Pyrolysis of Industrial Biomass Wastes with High Nitrogen Content. **Energies**, v. 5, p. 5418-5438, 2012.
- CHEN, W.-H., CHENG, W.-Y., LU, K.-M., HUANG, Y.-P. An evaluation on improvement of pulverized biomass property for solid fuel through torrefaction. **Applied Energy**, v. 88, n. 11, p. 3636–3644, 2011.

- CHEN, W-H, KUO, P-C. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. **Energy**, v. 36, p. 803-811, 2011).
- CORTEZ, L.A.B; LORA, E.E.S.; GOMEZ, E.O. Caracterização da biomassa. In: CORTEZ, L.A.B; LORA, E.E.S.; GOMEZ, E.O. (org). **Biomassa para energia**. Campinas, São Paulo: Editora da UNICAMP, 2008.
- COUHERT, C.; COMMANDRE, J. M.; SALVADOR, S. Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin? **Fuel**, v. 88, p. 408–417, 2009.
- DI BLASI, C. Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 19, p. 71 104, 1993.
- DI BLASI, C.; BRANCA, C., D'ERRICO, G. Degradation characteristics of straw and washed straw. **Thermochimica Acta**, v. 364, p. 133-142, 2000.
- EHRMAN T. Laboratory Analytical Procedure: Determination of Acid-Soluble Lignin in Biomass. Laboratory Analytical Procedure 004. Midwest Research Institute, Kansas, 1996.
- FELFLI, F. E. F.; LUENGO, C. A.; SOLER, P. B. Torrefação de Biomassa: Características, Aplicações e Perspectivas. In: Encontro de Energia no Meio Rural – AGRENER 2000. 2000, 5p.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 613 p., 1989.
- GOMIDE, J. L.; R. C. OLIVEIRA; J. L. COLODETTE. Influência da idade do *Bambusa vulgaris* nas suas características químicas e anatômicas visando a produção de polpa celulósica, In: 14º Congresso Anual da ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 1981, v. 1, pgs 05-29.
- GRAY, M. R.; CORCORAM, W. H.; GAVALAS, G. R. Pyrolysis of a Wood-Derived Material. Effects of Moisture and Ash Content. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, p.646-651, 1985.
- GUERRERO, M., RUIZ, M.P., ALZUETA, M.U., BILBAO, R., MILLERA, A. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 307-314, 2005.
- HAKKOU, M.; PÉTRISANS, M.; GERARGIN, P.; ZOULALIAN, A. Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. **Polymer Degradation and stability**, v. 91, p. 393-397, 2006.
- HUANG, Y.F.; CHEN, W.R.; CHIUEH, P.T.; KUAN, W.H.; LO, S.L. Microwave torrefaction of rice straw and pennisetum. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 1–7. 2012.

- ISA, K.M. ; DAUD, S. ; HAMIDIN, N. ; ISMAIL, K. ; SAAD, S.A. ; KASIM, F.H. Thermogravimetric analysis and the optimisation of bio-oil yield from fixed-bed pyrolysis of rice husk using response surface methodology (RSM). **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 481-487, 2011.
- JAIN, A.; RAJESWARA RAO, T.; SAMBI, S.S.; GROVER, P.D. Energy and chemicals from rice husk. **Biomass and Bioenergy**, v.7, p. 285-289, 1994.
- KUMAR, G. ; PANDA, A. C. ; SINGH, R. K. Optimization of process for the production of bio-oil from eucalyptus wood. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 2, p.162-167, 2010.
- LEWANDOWSKI, I; KICHERER, A. Combustion quality of biomass: practical relevance and experiments to modify the biomass quality of *Miscanthus x giganteus*. **European Journal of Agronomy**, v. 6, p. 163 – 177, 1997.
- LIMA, M. S. O.; REBELATTO, D. A. N.; SOUZA E SAVI , E. M. 2006. O papel das fontes renováveis de energia na mitigação da mudança climática, In: XIII SIMPEP - Bauru, SP, Brasil, 6 a 8 de Novembro de 2006.
- MANSARAY, K.G.; GHALY, A.E. Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. **Bioresource Technology**, v. 65, p.16–20, 1998.
- MEDIC, D.; DARR, M.; POTTER, B.; SHAH, A. Effect of Torrefaction Process Parameters on Biomass Feedstock Upgrading, In: *ASABE Annual International Meeting*, (Ed.) ASABE, Vol. Paper Number: 1009316, ASABE. David L. Lawrence Convention Center, Pittsburgh, Pennsylvania, 2010, 20 a 23 de junho.
- MEDIC, D.; DARR, M.; SHAH, A.; RAHN, S. The Effects of Particle Size, Different Corn Stover Components, and Gas Residence Time on Torrefaction of Corn Stover. **Energies**, v. 5, p. 1199-1214, 2012.
- MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Balanço energético nacional – BEN 2012. Ano base 2011: Rio de Janeiro, EPE, 2012. Disponível em: <http://ben.epe.gov.br/>. Acesso em 01/11/12.
- MORAIS, R. F.; SOUZA, B.J.; LEITE, J.M.; SOARES, L.H.B. Elephant grass genotypes for bioenergy production by direct biomass combustion. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 2, 2009.
- NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GÓMEZ-BAREA, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 611-630, 2011.
- NIK-AZAR, M.; HAJALIGOL, M.R.; SOHRABI, M.; DABIR, B. Mineral matter effects in rapid pyrolysis of beech wood. **Fuel Processing Technology**, v. 51, p. 7-17, 1997.
- OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; ARPIAINEN, V.; KUOPPALA, E.; SIPILÄ, K. Fast Pyrolysis Bio-Oils from Wood and Agricultural Residues. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 2, p. 1380-1388, 2010.

- ONAY, O., KOCKAR, O.M., Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. **Renewable Energy**, v. 28, p. 2417-2433, 2003.
- PEREZ, J. M. M., CORTEZ, L. A. B.; GOMEZ, E. O. Pirólise lenta unidimensional de uma grande partícula de capim elefante e bagaço de cana-de-açúcar em um reator de leito fixo. In: Encontro de energia no meio rural 4, 2002, Campinas. Proceedings online. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022002000200038&lng=en&nrm=abn>. Acesso em 15 de julho de 2012.
- PRINS, M. J. **Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction**. 2005. 150 p. Tese (Doutorado) – Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven.
- PRINS, M. J.; PTASINSKI, K.J.; JANSSEN, F.J.J.G. Torrefaction of wood: Part 2. Analysis of products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 35-40, 2006.
- RAMOS E PAULA, L. E.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K.C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, n. 8, p. 987-998, 1996.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILART, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel**, v. 74, n. 12, p. 1812-1822, 1995.
- RODRIGUES, T.O.; ROUSSET, P. Effects of torrefaction on energy properties of Eucalyptus grandis wood. **Cerne**, v. 15, n. 4, p. 446-452, 2009.
- ROUSSET, P.; AGUIAR, C.; LABBÉ, N.; COMMANDRÉ, J-M. Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 17, p. 8225-8231, 2011.
- ROUSSET, P.; MACEDO, L.; COMMANDRÉ, J. M.; MOREIRA, A. Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p. 86-91, 2012.
- ROWELL, R. M.; PETERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M.A. Cell wall chemistry. In: Rowell, R.M. (ed), **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. Boca Raton: CRC Press, p. 35-72, 2005.
- SANTOS, E. A.; SILVA, D. S.; QUEIROZ FILHO, J. L. Composição Química do Capim-Elefante cv. Roxo Cortado em Diferentes Alturas. **Revista Brasileira de zootecnia**, v. 30, n. 1, p. 18-23, 2001.
- SCHWOB, Y.; BOURGEOIS, J. P. Le bois torréfié, réducteur d'avenir? **Economie et forêt**, v. xxxiv-6, p. 419-427, 1982.

- SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: Proceedings of the 3º Encontro de Energia no Meio Rural, 2003, Campinas, Brasil.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and application**. London: Academic Press, 293 p., 1993.
- STREZOV, V.; EVANS, T. J.; HAYMAN, C. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum* Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8394–8399, 2008.
- TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Ash in Wood, Pulp, Paper and Paperboard: Combustion at 525 °C. T-211 om-93. TAPPI Test Methods. Atlanta: TAPPI Press, 1996c.
- TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Preparation of Wood for Chemical Analysis. T-264 om-88. TAPPI Test Methods. Atlanta: TAPPI Press, 1996a.
- TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Solvent Extractives of Wood and Pulp. T-204 om-88. TAPPI Test Methods. Atlanta: TAPPI Press, 1996b.
- TEMPLETON, D; EHRMAN, T. Determination of Acid-Insoluble Lignin in Biomass. Chemical Analysis and Testing Task. Laboratory Analytical Procedure 003. Midwest Research Institute, Kansas, 1995.
- TUMULURU, J. S; SOKHANSANJ, S., CHRISTOPHER; WRIGHT, T; KREMER, T. GC Analysis of Volatiles and Other Products from Biomass Torrefaction Process, *Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*, 2012, Dr. Mustafa Ali Mohd (Ed.), ISBN: 978-953-51-0298-4, InTech, Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/advanced-gas-chromatography-progress-in-agricultural-biomedical-and-industrial-applications/gc-analysis-of-volatiles-and-other-products-from-biomass-torrefaction-process>.
- TUMULURU, J.S., SOKHANSANJ, S., HESS, R.J., WRIGHT, C.T. AND BOARDMAN, R.D. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. **Industrial Biotechnology**, v. 7, n. 5, p. 384-401, 2011.
- VALE, A. T.; MENDES, R. M.; AMORIM, M. R. S.; DANTAS, V. F. S. Potencial energético da biomassa e carvão vegetal do epicarpo e da torta de pinhão manso (*Jatropha curcas*). **Cerne**, v. 17, n. 2, p. 267-273, 2011.
- VAMVUKA, D.S.; SFAKIOTAKIS, V.T. Evaluation of production yield and thermal processing of switchgrass as a bio-energy crop for the Mediterranean region. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 988–996, 2010.
- VAN DER STELT, M.J.C.; GERHAUSER, H.; KIEL, J.H.A.; PTASINSKI, K.J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 3748 – 3762, 2011.

- VYAS, D.K.; SINGH, R.N. Feasibility study of Jatropha seed husk as an open core gasifier feedstock. **Renewable Energy**, v. 32, p. 512–517, 2007.
- WANG, M.J.; HUANG, Y.F; CHIUEH, P.T.; KUAN, W.H.; LO, S.L. Microwave-induced torrefaction of rice husk and sugarcane residues. **Energy**, v. 37, p. 177-184, 2012.
- WANG, S.; GUO, X.; WANG, K.; LUO, Z. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, p. 183–189, 2011.
- WANNAPEERA, J., FUNGTAMMASAN, B., WORASUWANNARAK, N. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, p. 99-105, 2011.
- WILD, P.J.; DEN UIL, H.; REITH, J.H.; KIEL, J.H.A.; HEERES, H.J. Biomass valorisation by staged degasification: A new pyrolysis-based thermochemical conversion. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 124–133, 2009.
- YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, p. 651– 671, 2004.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; ZHENG, C.; LEE, D. H.; LIANG, D. T. Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes. **Combustion and Flame**, v. 146, p. 605–611, 2006a.
- YANG, H.P.; YAN, R.; CHEN, H. P; ZHENG, C.G.; LEE, D. H. LIANG, D.T. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy Fuels**, v. 20, n. 1, p. 388–393 , 2006.
- YOKOYAMA, S.; MATSUMURA, Y. (eds). **The Asian Biomass Handbook – A guide for biomass production and utilization**. The Japan Institute of Energy, 326 p., 2008.

APÊNDICES

A – ANÁLISE ESTATÍSTICA DA TABELA 4.4 (ANOVA)

A.1. Rendimentos dos subprodutos da torrefação (base seca) de seis biomassas de rápido crescimento.

Biomassa	Rendimento em condensáveis totais			Rendimento sólido			Rendimento em gases não-condensáveis ¹		
	Média	DP	CV (%)	Média	DP	CV (%)	Média	DP	CV (%)
Bambu	32,66 d	1,56	4,76	46,27 d	1,73	3,74	21,07 bc	1,32	6,25
Bagaço de cana	28,04 c	1,26	4,51	50,59 bc	2,55	5,04	21,37 b	2,45	11,47
Capim elefante	27,67 c	1,30	4,68	54,19 b	1,93	3,56	18,14 cd	0,74	4,07
Casca de Pinhão-mansô	26,23 c	1,28	4,87	47,46 cd	1,28	1,14	26,31 a	1,73	6,56
Eucalipto	23,64 b	0,99	4,19	62,42 a	2,58	4,13	13,94 e	1,78	12,79
Casca de arroz	20,23 a	0,73	3,62	63,15 a	1,40	2,21	16,63 de	1,09	6,58

¹ Obtido por diferença. Médias seguidas pela mesma letra em cada coluna não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

A.2. Anova do rendimento em condensáveis.

ANOVA					
Fontes de variação	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F	P-valor
Tratamentos	5	446,5128	89,3026	60,626794 *	7,937E-13
Resíduos	24	35,35172	1,4730		
Total	29				

A.3. Anova do rendimento sólido.

ANOVA					
Fontes de variação	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F	P-valor
Tratamentos	5	1343,4489	268,6898	72,93076 *	1,021E-13
Resíduos	24	88,4202	3,6842		
Total	29				

A.4. Anova do rendimento em gases não-condensáveis

ANOVA					
Fontes de variação	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F	P-valor
Tratamentos	5	466,1226942	93,22453883	35,75579 *	2,3036E-10
Resíduos	24	62,57417242	2,607257184		
Total	29				

Em que * = significativo a 5% de probabilidade (P-valor<0,05).

B – ANÁLISE ESTATÍSTICA DA TABELA 4.4 (TESTE DE TUKEY)

B.1. Teste de Tukey para rendimento em condensáveis.

TESTE DE TUKEY	
Níveis	P-valor
BC-BB	4,39E-05 *
CA-BB	3,15E-13 *
CE-BB	1,36E-05 *
PM-BB	1,94E-07 *
VM-BB	2,74E-10 *
CA-BC	4,88E-09 *
CE-BC	0,996188 ns
PM-BC	0,209784 ns
VM-BC	8,61E-05 *
CE-CA	1,26E-08 *
PM-CA	6,5E-07 *
VM-CA	0,002097 *
PM-CE	0,441317 ns
VM-CE	0,000285 *
VM-PM	0,026498 *

B.2. Teste de Tukey para rendimento sólido e rendimento em gases não condensáveis.

SÓLIDO		GÁS	
TESTE DE TUKEY		TESTE DE TUKEY	
Níveis	P-valor	Níveis	P-valor
BC-BB	0,017652 *	BC-BB	0,999653 ns
CA-BB	8,01E-12 *	CA-BB	0,002669 *
CE-BB	1,31E-05 *	CE-BB	0,08056 ns
PM-BB	0,919466 ns	PM-BB	0,000386 *
VM-BB	2,06E-11 *	VM-BB	4,47E-06 *
CA-BC	3,59E-09 *	CA-BC	0,001289 *
CE-BC	0,065628 ns	CE-BC	0,043067 *
PM-BC	0,142245 ns	PM-BC	0,000802 *
VM-BC	1,15E-08 *	VM-BC	2,26E-06 *
CE-CA	1,76E-06 *	CE-CA	0,678482 ns
PM-CA	3,82E-11 *	PM-CA	1,96E-08 *
VM-CA	0,989991 ns	VM-CA	0,12836 ns
PM-CE	0,000141 *	PM-CE	4,45E-07 *
VM-CE	7,07E-06 *	VM-CE	0,004732 *
VM-PM	1,04E-10 *	VM-PM	1,49E-10 *

Em que * = contraste entre as médias significativo a 5% de probabilidade (P-valor<0,05).
 CA: casca de arroz; VM: eucalipto; PM: casca de pinhão-mansão; CE: capim elefante; BC: bagaço de cana; BB: bambu.

C – MATRIZ DE CORRELAÇÃO PEARSON COM TODAS AS VARIÁVEIS ANALISADAS

	RC ¹	CZ	MV	CF	C	H	N	O	O/C	LIG	EXT	HOL
RC ¹	1	-0,642	0,631	0,070	0,258	0,024	-0,190	-0,165	-0,215	-0,490	0,629	0,825*
CZ		1	-0,965*	-0,177	-0,766	0,163	0,384	0,511	0,648	-0,089	-0,574	-0,895*
MV			1	-0,087	0,608	-0,365	-0,499	-0,313	-0,465	0,030	0,554	0,886*
CF				1	0,631	0,753	0,415	-0,765	-0,718	0,227	0,100	0,075
C					1	0,319	0,036	-0,903*	-0,973*	0,352	0,545	0,601
H						1	0,889*	-0,680	-0,522	-0,294	0,340	0,015
N							1	-0,458	-0,266	-0,476	0,269	-0,124
O								1	0,978*	-0,111	-0,592	-0,475
O/C									1	-0,229	-0,584	-0,548
LIG										1	-0,421	-0,341
EXT											1	0,804
HOL												1

Em que * = significativo a 5% de probabilidade.

RC: Rendimento em condensáveis totais (%); CZ: teor de cinzas (%); MV: materiais voláteis (%), CF: carbono fixo (%); C: carbono (%); H: hidrogênio (%); N: nitrogênio; O: oxigênio; O/C: razão O/C; LIG: lignina total (%); EXT: extrativos solúveis em etanol tolueno (%); HOL: holocelulose (%) Teor de Holocelulose;

¹ base seca (em relação à massa inicial de biomassa seca a 0%);

D – MATRIZ DE CORRELAÇÃO PEARSON COM TODAS AS VARIÁVEIS ANALISADAS (SEM A MADEIRA DE EUCALIPTO)

	RC ¹	CZ	MV	CF	C	H	N	O	O/C	LIG	EXT	HOL
RC ¹	1	-0,937*	0,925*	0,079	0,521	-0,156	-0,476	-0,246	-0,371	-0,426	0,614	0,890*
CZ		1	-0,956*	-0,190	-0,696	-0,072	0,171	0,483	0,584	0,606	-0,749	-0,982*
MV			1	-0,107	0,488	-0,187	-0,327	-0,257	-0,363	-0,730	0,727	0,972*
CF				1	0,724	0,867	0,516	-0,777	-0,762	0,389	0,105	0,074
C					1	0,749	0,460	-0,954*	-0,985*	-0,166	0,753	0,670
H						1	0,854	-0,899*	-0,842	0,224	0,295	0,046
N							1	-0,704	-0,605	-0,006	0,208	-0,115
O								1	0,991*	0,099	-0,650	-0,475
O/C									1	0,132	-0,704	-0,568
LIG										1	-0,506	-0,705
EXT											1	0,827
HOL												1

Em que * = significativo a 5% de probabilidade.

RC: Rendimento em condensáveis totais (%); CZ: teor de cinzas (%); MV: materiais voláteis (%), CF: carbono fixo (%); C: carbono (%); H: hidrogênio (%); N: nitrogênio; O: oxigênio; O/C: razão O/C; LIG: lignina total (%); EXT: extrativos solúveis em etanol tolueno (%); HOL: holocelulose (%) Teor de Holocelulose;

¹ base seca (em relação à massa inicial de biomassa seca a 0%);