

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**  
**MESTRADO PROFISSIONAL**

**SUELEM DAIANE FERREIRA**

**ESTUDO DA VIABILIDADE DA CONVERSÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS DE**  
**FIBRA DE MÉDIA DENSIDADE (MDF)**

**CAXIAS DO SUL**

**2013**

**SUELEM DAIANE FERREIRA**

**ESTUDO DA VIABILIDADE DA CONVERSÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS DE  
FIBRA DE MÉDIA DENSIDADE (MDF)**

Dissertação apresentada ao programa de Pós -  
Graduação em Engenharia Mecânica –  
Mestrado Profissional, visando a obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Mecânica pela  
Universidade de Caxias do Sul.  
Área de concentração: Energia.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Altafini

Caxias do Sul, 2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

F383e Ferreira, Suelem Daiane, 1987-

Estudo da viabilidade da conversão térmica de resíduos de fibra de  
média densidade (MDF) / Suelem Daiane Ferreira. - 2013.  
109 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2013.

Apresenta bibliografia.

“Orientação: Prof. Dr. Carlos Roberto Altafini.”

1. Madeira – Produtos. 2. Pirólise. I. Título.

CDU 2.ed.: 674.81

Índice para o catálogo sistemático:

- |                       |            |
|-----------------------|------------|
| 1. Madeira – Produtos | 674.81     |
| 2. Pirólise           | 66.092-977 |

Catalogação na fonte elaborada pelo bibliotecário  
Marcelo Votto Teixeira – CRB 10/ 1974

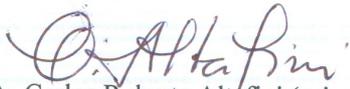
***"Estudo da viabilidade da conversão térmica de resíduos de fibra de média densidade (MDF)".***

**Suelem Daiane Ferreira**

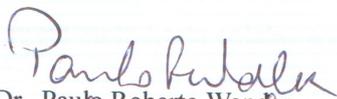
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, Área de Concentração: Projeto e Fabricação.

Caxias do Sul, 18 de dezembro de 2013.

**Banca Examinadora:**



Prof. Dr. Carlos Roberto Altafini (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Paulo Roberto Wander  
Universidade do Vale do Rio dos Sinos



Prof. Dr. Marcelo Godinho  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley /Cruz  
Universidade de Caxias do Sul

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos que estiveram envolvidos durante todo este período.

Agradeço imensamente ao meu orientador Dr. Carlos Roberto Altafini por toda sua dedicação, amizade e atenção em cada etapa desse trabalho, pelos finais de semanas frios que passamos realizando ensaios, madrugadas analisando cada resultado, por toda a paciência e principalmente por ter acreditado em mim, dando-me suporte a cada passo.

Ao professor Dr. Marcelo Godinho que esteve sempre presente, sugerindo e buscando contribuir de forma significativa.

Ao Ricardo Atencio e a Daniele Perondi por toda ajuda nos ensaios, não importando a condição climática, nem o dia da semana.

A empresa CENTENARO cavacos por ceder o MDF.

A minha família, meu esposo Ronaldo, meus pais Milton e Marli e meus irmãos, agradeço pela confiança e suporte em cada etapa da vida, inclusive a vida acadêmica. Sem a compreensão de vocês nada disso seria possível. Ainda veremos e desfrutaremos juntos os frutos deste trabalho.

No mais, a todos os técnicos e servidores da UCS, CIENTEC e BIOAGRI que de forma direta ou indireta colaboraram para a realização deste trabalho.

*“Se cheguei até aqui, foi porque me apoiei em ombros de gigantes.”*

Isaac Newton

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>11</b>
<b>NOMENCLATURAS .....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>14</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>15</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>16</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>19</b>
<b>3. Revisão BIBLIOGÁFICA .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1 Biomassa .....</b>	<b>20</b>
<b>3.2 Composição química da madeira.....</b>	<b>20</b>
3.2.1 Celulose .....	21
3.2.2 Hemicelulose ou polioses .....	21
3.2.3 Lignina .....	22
3.2.4 Extrativos e Minerais.....	23
3.2.5 Propriedades da madeira.....	24
<b>3.3 Painéis de madeira .....</b>	<b>25</b>
3.3.1 MDF.....	25
<b>3.4 Panorama do polo moveleiro do Rio Grande do Sul.....</b>	<b>28</b>
<b>3.5 Processos Termoquímicos .....</b>	<b>28</b>
3.5.1 Pirólise.....	29
3.5.2 Bio-óleo .....	30
3.5.3 <i>Char</i> .....	31
3.5.4 Gás Combustível .....	32
<b>3.6 Reatores de pirólise .....</b>	<b>33</b>
<b>3.7 Parâmetros cinéticos do processo de pirólise e combustão da biomassa.....</b>	<b>34</b>
<b>4 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS .....</b>	<b>39</b>
<b>4.1 MATERIAIS .....</b>	<b>39</b>
<b>4.2 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
4.2.1 Processos para caracterização do MDF e dos produtos da pirólise .....	40

4.2.2	Determinação dos percentuais de celulose, hemicelulose e lignina.....	41
4.2.3	Análise elementar.....	41
4.2.4	Análise imediata.....	42
4.2.5	Teor de metais, minerais e fenóis.....	42
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	42
4.2.7	Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	42
4.2.8	Análise térmica .....	43
4.2.9	Rotavapor.....	44
4.2.10	Cromatografia gasosa .....	44
4.2.11	Reator piloto com rosca transportadora.....	46
4.2.12	Procedimento experimental no reator de pirólise e determinação do rendimento global do sistema e rendimento dos produtos da pirólise .....	51
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização do MDF.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Composição do MDF (van Soest).....</b>	<b>56</b>
5.1.2	Análise Imediata .....	56
5.1.3	Análise elementar.....	57
<b>5.2</b>	<b>Análise térmica.....</b>	<b>59</b>
5.2.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	59
5.2.2	Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de pirólise e combustão do MDF....	61
<b>5.3</b>	<b>Resultados obtidos na pirólise .....</b>	<b>68</b>
5.3.1	Char.....	68
5.3.2	Bio-óleo .....	73
5.3.3	Gás combustível.....	75
5.3.4	Quantificação dos produtos da pirólise .....	77
<b>5.4</b>	<b>Rendimento energético.....</b>	<b>79</b>
<b>5.5</b>	<b>Balanco de carbono e hidrogênio.....</b>	<b>82</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>85</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES DE ALTERAÇÕES PARA MELHORIAS NO REATOR DE PIRÓLISE.....</b>	<b>87</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>88</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>89</b>
	<b>Apêndice A .....</b>	<b>98</b>
	<b>Apêndice B .....</b>	<b>103</b>

**Apêndice C ..... 105**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição dos principais subcomponentes da biomassa na parede celular .....	20
Figura 2 - Composição da madeira .....	21
Figura 3 - Estrutura química da celulose.....	21
Figura 4 - Estruturas químicas das moléculas básicas que compõem a hemicelulose .....	22
Figura 5 - Estrutura da lignina .....	22
Figura 6 - Processo de produção industrial do MDF .....	27
Figura 7 - Exemplo de aplicações do bio-óleo .....	31
Figura 8 - MDF em forma de cavaco .....	39
Figura 9 - MDF flocculado .....	40
Figura 10 - MDF com granulometria inferior a 0,21 mm .....	40
Figura 11 - Balança Termogravimétrica utilizada nos ensaios .....	44
Figura 12 - Rotavapor .....	44
Figura 13 - Cromatógrafo .....	45
Figura 14 - Compostos identificados em cada uma das três corridas .....	46
Figura 15 - Reator com rosca transportadora .....	47
Figura 16 - Reator com rosca transportadora .....	48
Figura 17 - Fluxograma do reator de pirólise de rosca transportadora .....	49
Figura 18 - Torre de resfriamento.....	50
Figura 19 - Lavador de Gases.....	51
Figura 20 - Micrografia obtida por MEV do MDF.....	59
Figura 21 - FTIR (Atmosfera inerte) .....	60
Figura 22 - FTIR (Ar Artificial) .....	60
Figura 23 - DTG do MDF obtido nas diferentes taxas de aquecimento .....	61
Figura 24 - TGA do MDF obtido nas diferentes taxas de aquecimento .....	62
Figura 25 - Diferentes mecanismos testados para o método de Coats-Redfern, na taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	63
Figura 26 - DTG do MDF obtido na taxa de aquecimento de $25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em ar artificial .....	64
Figura 27 - Mecanismos testados para o método de Coats-Redfern (R2).....	65
Figura 28 - Mecanismos testados para o método de Coats-Redfern (R3).....	66
Figura 29 - MEV do char gerado na pirólise do MDF à $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	69
Figura 30 - MEV do char gerado na pirólise do MDF à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	69
Figura 31 - MEV do char gerado na pirólise do MDF à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	70
Figura 32 - Char gerado na pirólise do MDF no experimento 450 - 29 .....	72

Figura 33 - Bio-óleo produzido na pirólise do MDF .....	73
Figura 34 - FTIR do bio-óleo de pirólise do MDF .....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos .....	23
Tabela 2 - Análise elementar do eucalipto em (% m) encontrados na literatura.....	24
Tabela 3 - Análise imediata do eucalipto .....	24
Tabela 4 - Estimativa dos volumes mensais dos resíduos gerados por classe de matéria-prima e por municípios nas empresas visitadas.....	28
Tabela 5 - Principais tipos de pirólise e seus parâmetros operacionais. ....	29
Tabela 6 - Principais propriedades dos bio-óleos .....	31
Tabela 7 - Propriedades do char produzido no processo de pirólise de serragem de eucalipto	32
Tabela 8 - Composição do gás de pirólise de resíduos agro-florestal e resíduos de pinheiro .	32
Tabela 9 - Reatores de pirólise em operação no mundo .....	34
Tabela 10 - Modelos matemáticos para $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ .....	36
Tabela 11 - Estimativa das taxas de aquecimento do resíduo de MDF no reator.....	52
Tabela 12 - Análise imediata do MDF.....	56
Tabela 13 - Análise elementar da amostra de MDF .....	57
Tabela 14 - Concentração de metais e minerais presentes no MDF.....	57
Tabela 15 - Concentração de fenóis presentes no MDF .....	58
Tabela 16 - Poder calorífico do MDF .....	58
Tabela 17 - Comprimentos de onda identificados no MDF .....	60
Tabela 18 - Temperaturas de Máximo .....	62
Tabela 19 - Coeficientes de Correlação ( $R^2$ ) para os mecanismos avaliados nas diferentes taxas de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).....	63
Tabela 20 - Valores de energia de ativação e do fator pré-exponencial obtidos utilizando diferentes métodos de ajuste.....	64
Tabela 21 - Temperaturas de Máximo .....	65
Tabela 22 - Coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para os mecanismos avaliados nas diferentes taxas de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).....	66
Tabela 23 - Valores de energia de ativação e do fator pré-exponencial obtidos utilizando diferentes métodos de ajuste.....	67
Tabela 24 - Dados cinéticos encontrados na literatura para biomassa sob ar artificial .....	67
Tabela 25 - Análise imediata do char em (% m) .....	71
Tabela 26 - Análise elementar e poder calorífico do <i>char</i> gerado nos experimentos 450 – 29 e 600 - 39 .....	72
Tabela 27 - Análise elementar (%m) e poder calorífico do bio-óleo (fase aquosa) .....	75

Tabela 28 - Análise elementar (%m) e poder calorífico da borra de bio-óleo .....	75
Tabela 29 - Compostos presentes no gás combustível da pirólise do MDF .....	75
Tabela 30 - Compostos presentes nos gases combustíveis da pirólise de biomassas .....	76
Tabela 31 - Propriedades calculadas do gás combustível .....	76
Tabela 32 - Médias do balanço de massa nos experimentos de pirólise a 450 °C em b.u. ....	77
Tabela 33 - Médias do balanço de massa nos experimentos de pirólise a 600 °C em b.u. ....	77
Tabela 34 - Médias do balanço de massa nos experimentos de pirólise a 450 °C em b.s.....	78
Tabela 35 - Médias do balanço de massa nos experimentos de pirólise a 600 °C em b.s.....	78
Tabela 36 - Resumo dos valores considerados para estimativa do rendimento energético .....	80

## NOMENCLATURAS

A	Fator pré-exponencial
A2	Mecanismo proposto por Avrami-Erofeev de ordem 2
A3	Mecanismo proposto por Avrami-Erofeev de ordem 3
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABIPA	Associação Brasileira da Indústria de Painéis de Madeira
ASTM	<i>do inglês, American Society for Testing and Materials</i>
b.u	base úmida
b.s	base seca
CHNS	Análise elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre
CIENTEC	Fundação de Ciência e Tecnologia
D2	Equação de Valensi de ordem 2
D3	Equação de Valensi de ordem 3
DTG	Análise Térmica Diferencial
F1	Mecanismo de primeira ordem
F2	Mecanismo de segunda ordem
FTIR	Do inglês, Fourier Transform InfraRed
Fn	Mecanismo de ordem n
LAPAM	Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais da Universidade de Caxias do Sul
LAPOL	Laboratório de Polímeros
MDF	<i>Medium Density Fiberboard</i>
MDP	<i>Medium Density Particleboard</i>
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
MOVERGS	Associação das Indústrias de Móveis do Estado do Rio Grande do Sul
R2	Mecanismo “ <i>Contracting Sphere</i> ”
R3	Mecanismo “ <i>Contracting Cylinder</i> ”
SMEWW	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
TGA	Análise Termogravimétrica, ou do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>
TGA	Do inglês Thermogravimetric Analysis

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$\beta$	taxa de aquecimento
$E_a$	energia de ativação aparente
$\bar{k}$	média da constante de reação
$m_i$	massa inicial (kg)
$m_t$	massa a qualquer tempo (kg)
$m_f$	massa final (kg)
$\bar{R}$	constante universal dos gases (8,3145 kJ·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
$R_1$	primeira região
$R_2$	segunda região
$R_3$	terceira região
$R^2$	coeficiente de correlação
$T$	temperatura absoluta (K)
$T'$	temperatura onde a taxa de reação é máxima, associado ao modelo de Coats & Redfern (K)
$T_{max}$	temperatura onde a taxa de reação é máxima, associado ao modelo de Van Krevelen (K)

## RESUMO

Resíduos de fibra de média densidade (MDF) são gerados diariamente por diversos setores, dentre eles destaca-se o setor moveleiro. O aproveitamento do resíduo de MDF por meio da conversão térmica pode ser uma alternativa para sua disposição final. A pirólise é uma das mais promissoras tecnologias de conversão térmica, gerando produtos de valor agregado, destacando-se de outras fontes de energias renováveis. Os produtos oriundos do processo de pirólise são: o *char*, bio-óleo e gases combustíveis, que possuem bom poder calorífico, tendo várias aplicações, tanto na indústria química, quanto na geração de energia. O conhecimento de cinética foi fundamental para a implementação do processo de pirólise em um reator de escala piloto de operação semi-contínua. A cinética da degradação térmica do MDF foi avaliada em condições não-isotérmicas através de análises termogravimétricas (TGA/DTG) em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e com ar artificial (mistura de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>). Essas análises foram realizadas com amostras de diâmetro de partícula inferior a 0,21 mm e massa inicial de 10 mg. Para as análises termogravimétricas com N<sub>2</sub> foram utilizadas as seguintes taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 25, 50, 75 e 100 °C·min<sup>-1</sup>, enquanto os ensaios com ar artificial foram conduzidos a uma taxa de aquecimento de 25 °C·min<sup>-1</sup>. Os experimentos em atmosfera inerte mostraram que a região onde ocorre a principal perda de massa do MDF acontece entre 200 °C e 500 °C, a energia de ativação variou de 137 a 152 kJ·mol<sup>-1</sup> e o fator pré-exponencial de 2·10<sup>10</sup> a 5·10<sup>11</sup> min<sup>-1</sup>. Os experimentos com ar artificial indicaram que a degradação do MDF ocorreu em três regiões distintas: a primeira variando da temperatura ambiente até 200 °C, a segunda de 200 à 330 °C e a terceira entre 350 e 500 °C. Entretanto, foi na segunda região que ocorreu a principal perda de massa, sendo a energia de ativação variável entre 149 a 179 kJ·mol<sup>-1</sup> e o fator pré-exponencial de 2,7·10<sup>15</sup> a 3,8·10<sup>16</sup> min<sup>-1</sup>. Na terceira região a energia de ativação variou de 144,9 a 155,9 kJ·mol<sup>-1</sup> e o fator pré-exponencial de 1,3·10<sup>9</sup> a 2,6·10<sup>11</sup> min<sup>-1</sup>. Os parâmetros cinéticos foram determinados através dos métodos não-isoconversionais: Coats-Redfern; MacCallum-Tanner; e Van Krevelen. O MDF foi caracterizado quanto à concentração de metais, minerais, celulose, hemicelulose, lignina, teor de fenóis, Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), análise elementar, análise imediata e poder calorífico. A pirólise do MDF foi avaliada em um reator de escala piloto de operação semi-contínua com rosca transportadora visando caracterizar e quantificar os produtos gerados no processo de pirólise em diferentes taxas de aquecimento. O rendimento do *char* variou entre 18,6 e 34,3 (% massa), o rendimento do bio-óleo variou entre 22,9 e 30,2 (% massa) e o rendimento do gás combustível 37,3 e 58,6 (% massa). A caracterização dos produtos gerados no processo de pirólise foi realizada através de MEV, FTIR, análise elementar, análise imediata, poder calorífico e cromatografia gasosa. Uma estimativa do rendimento energético global do sistema de pirólise empregado operando a 600 °C indicou um valor de 21,8%. Também foram estimados o rendimento energético de cada produto da reação comparativamente ao conteúdo energético do resíduo de MDF pirolisado: 44,8% no gás combustível produzido; 33,5% no *char*; e 24,2% no bio-óleo produzido.

**Palavras-chave:** MDF, pirólise, rendimento, cinética heterogênea.

## ABSTRACT

Waste Medium density fiberboard (MDF) are generated daily by various sectors, among them stands the furniture sector. Utilization of the MDF waste through thermal conversion can be an alternative to its final disposition. Pyrolysis is one of the most promising technologies for thermal conversion, generating value added products, differentiates it from other renewable energy sources. The products from the pyrolysis process are: char, bio-oil and combustible gases, which have good heating value, with many applications in both chemical industry and in power generation. Knowledge of kinetics was very important in the implementation of the pyrolysis process on a pilot scale reactor by batch. The kinetics of thermal degradation of MDF was evaluated in non- isothermal conditions by means of thermogravimetric analysis (TGA/DTG) in an inert atmosphere ( $N_2$ ), and artificial air (a mixture of  $N_2$  and  $O_2$ ). These analyzes were performed with samples of particle diameter less than 0.21 mm and initial mass of 10 mg. For  $N_2$  thermogravimetric analysis were used the following heating rate: 5, 10, 15, 25, 50, 75 and  $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , while the artificial tests were conducted with air at a heating rate of  $25\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . The experiments on inert atmosphere showed that the main MDF weight loss region occurred between  $200\text{ }^\circ\text{C}$  and  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , the activation energy ranging from 137 to  $152\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , and the pre-exponential factor from  $2\cdot 10^{10}$  to  $5\cdot 10^{11}\text{ min}^{-1}$ . The experiments on artificial air indicated that MDF degradation occurred in three distinct regions: the first ranging from room temperature to  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , the second  $200$  to  $330\text{ }^\circ\text{C}$  and finally the third between  $350$  and  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . However, was in the second region that there was the main mass loss, and the activation energy ranging from 149 to  $179\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and pre-exponential factor of  $2.7\cdot 10^{15}$  to  $3.8\cdot 10^{16}\text{ min}^{-1}$ . In the third region the activation energy ranged from 144.9 to  $155.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and pre-exponential factor from  $1.3\cdot 10^9$  to  $2.6\cdot 10^{11}\text{ min}^{-1}$ . The kinetic parameters were determined by non- isoconversionals methods: Coats - Redfern, MacCallum - Tanner, and Van Krevelen. The MDF was characterized by the concentration of metals, minerals, cellulose, hemicellulose, lignin, phenol content, by Scanning Electron Microscopy (SEM), elemental analysis, proximate analysis and heating value. The pyrolysis of MDF was evaluated in a pilot scale reactor by batch with screw conveyor at different heating rates in order to characterize and quantify the products from the pyrolysis process. The char yield ranged between 18.6 and 34.3 (% mass), the of bio-oil yield ranged between 22.9 and 30.2 (% mass) and of fuel gas yield from 37.3 to 58.6 (% mass). The characterization of the products generated in the pyrolysis process was performed by SEM, FTIR, elemental analysis, proximate analysis, heating value and gas chromatography. An estimate of the overall energy yield of the pyrolysis system used operating at  $600\text{ }^\circ\text{C}$  indicated a value of 21.8. The energy yield of each one of the reaction products compared to the heating value of the MDF wastes pyrolysed were also estimated: 44.8% in the fuel gas produced; 33.5% in the char produced

**Keywords:** MDF, pyrolysis, yield, heterogeneous kinetics.

## 1. INTRODUÇÃO

A madeira é empregada em diversos setores: fabricação de móveis, construção civil, geração de energia etc.; e o seu ciclo de vida é longo, gerando grandes quantidades de resíduos desde o processo de manufatura até o descarte. Conforme o processamento da madeira, a mesma pode conter contaminantes, sendo necessário um cuidado especial na destinação final.

Há no Brasil cerca de 15 mil empresas relacionadas ao setor moveleiro, e o Rio Grande do Sul conta com aproximadamente 2.700 empresas, possuindo um faturamento de R\$ 4,65 bilhões, representando 15,6% do faturamento nacional. Segundo a Associação das Indústrias de Móveis do Estado do Rio Grande do Sul – MOVERGS (2010), na última década o crescimento do setor moveleiro nacional foi superior a 200% e o do setor moveleiro gaúcho foi de 145%.

A indústria moveleira gera uma grande quantidade de resíduos sólidos, em especial, nos processos de beneficiamento da madeira, gerando em maior quantidade serragem, cavaco e a maravalha. De acordo com Martins (2007) o Brasil gera cerca 620 mil toneladas por ano de serragem de eucalipto, em sua maior parte, queimadas a céu aberto, descartadas no ambiente ou removidas para aterros inadequados.

Nos Estados Unidos o MDF (*Medium Density Fiberboard*) foi fabricado pela primeira vez em 1960. Em 1997 a empresa Duratex implementou o MDF no Brasil, sendo hoje muito utilizado pelas indústrias de móveis devido à sua estrutura, que garante resultados satisfatórios. Segundo Castro (2000), a confecção do MDF em forma de painéis homogêneos lhe confere ótima resistência mecânica, permitindo sua utilização até em painéis estruturais. No MDF as fibras de madeira são aglutinadas e compactadas entre si com resina sintética através da ação conjunta de pressão e calor em prensas. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Painéis de Madeira (ABIPA, 2010), os painéis são produzidos com madeiras provenientes de florestas plantadas dos gêneros Pinus e Eucaliptos.

Em sua composição o MDF possui adição de resinas, em especial, de ureia-formaldeído. De acordo com Gan *et al.*, 2004 o MDF apresenta cerca de 10% de adição desta resina, sendo o resíduo dessa madeira aglutinada, muitas vezes, destinado às olarias, aviários e outras empresas, nas quais é utilizado como fonte de calor.

Dentre as tecnologias mais relevantes de conversão térmica para a biomassa estão a combustão e a pirólise. A pirólise é uma alternativa para aproveitar o MDF gerado pela indústria moveleira, sendo considerada uma promissora tecnologia de conversão térmica,

gerando produtos de valor no mercado (*char*, bio-óleo e gás combustível). A pirólise é caracterizada pela degradação térmica de um combustível sólido, na ausência de oxigênio.

Segundo Gómez (2004), a pirólise possibilita produzir especialidades químicas e produtos com maior valor agregado tornando o processo muito atraente quando comparado às outras fontes renováveis de energia limpa.

No presente trabalho o MDF foi caracterizado através de análise térmica, análise imediata, análise elementar, poder calorífico, composição da madeira (celulose, hemicelulose e lignina), microscopia eletrônica por varredura e concentração de metais. Após a caracterização do MDF foi realizado um estudo sobre a cinética da sua pirólise e combustão. Também foram investigadas e caracterizadas as frações dos produtos gerados no processo de pirólise (*char*, bio-óleo e gás combustível) em um reator em escala piloto com rosca transportadora e alimentado de modo semi-contínuo.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar a viabilidade de conversão térmica do MDF, através da avaliação da cinética de reação da pirólise e combustão, da caracterização e da quantificação dos produtos gerados no processo de pirólise em um reator de escala piloto por batelada.

### 2.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram necessários:

- a) Caracterizar o MDF, através de análise térmica, análise imediata, análise elementar, poder calorífico, composição da madeira (celulose, hemicelulose e lignina), microscopia eletrônica por varredura e concentração de metais e minerais.
- b) Determinar os parâmetros cinéticos da reação de pirólise e da reação de combustão do MDF (energia de ativação e fator pré-exponencial), e o mecanismo controlador da reação.
- c) Determinar o rendimento e caracterizar os produtos gerados (*char*, bio-óleo e gás combustível) no processo de pirólise em um reator por batelada, através de diferentes análises: análise elementar, análise imediata, poder calorífico e Microscopia Eletrônica por varredura (MEV) e cromatografia gasosa.
- d) Realizar o balanço mássico e energético do reator de pirólise.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

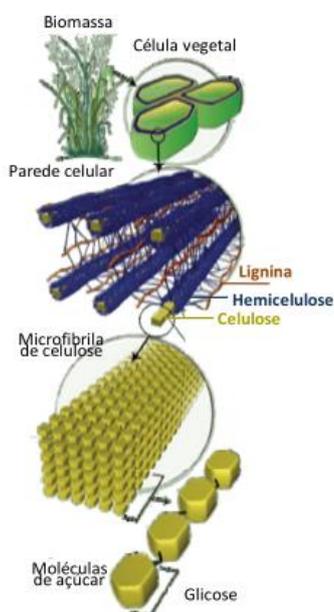
#### 3.1 Biomassa

A biomassa é uma fonte de energia renovável abundante, de baixo custo, com potencial energético, limpo e renovável, composta de matéria orgânica. Seu conceito abrange todo o material proveniente do cultivo de plantas ou de adubo animal, envolvendo toda a matéria orgânica de origem vegetal ou animal, podendo ser obtida da madeira de florestas naturais ou plantada, dos resíduos agrícolas e florestais, dos processos industriais e dos resíduos de origem humana e animal (CARDOSO, 2009; MESA PÉREZ, 2004).

#### 3.2 Composição química da madeira

A madeira é uma mistura de polímeros naturais conhecidos como celulose, hemicelulose, lignina e menores quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas, presentes na parede celular das plantas. A madeira contém quantidades variáveis de substâncias com menor peso molecular, na qual os extrativos incluem uma gama de compostos orgânicos. No eucalipto, por exemplo, englobam principalmente os óleos essenciais, resinas, taninos, ácidos graxos e pigmentos (VERVERIS *et al.*, 2007) (figura 1).

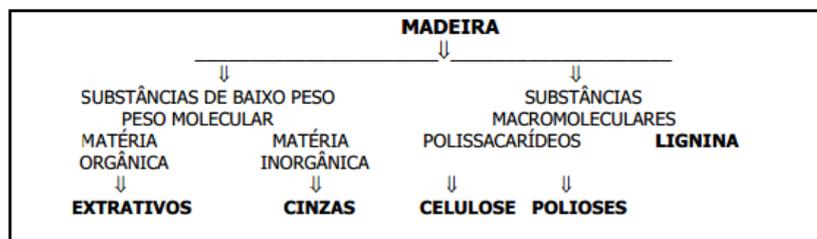
**Figura 1 - Distribuição dos principais subcomponentes da biomassa na parede celular**



Fonte: YARRIS (2009).

A figura 2 apresenta esquematicamente a composição química da madeira.

**Figura 2 - Composição da madeira**



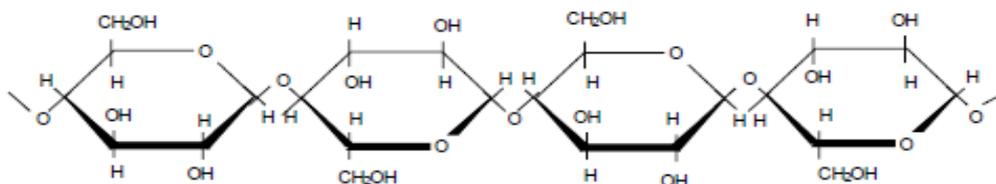
Fonte: Klock *et al.* (2005)

### 3.2.1 Celulose

A celulose ( $C_6H_{10}O_5$ ) (figura 3) é o principal componente da madeira e o mais abundante, apresentando a mesma estrutura para todos os tipos de biomassa.

Sendo constituída por moléculas de glicose unidas linearmente por ligações glicosídicas  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4), a celulose resulta num polímero de alto peso molecular. Há uma forte interação entre os componentes da molécula de celulose devido ao grande número de ligações de hidrogênio. Suas cadeias nas paredes celulares são compactantes, de modo que suas fibras apresentam estruturas cristalinas, sendo insolúvel em água e solventes orgânicos, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente (KLASS e EMERT, 1981; SHAFIZADEH, 1982; TONBUL, 2008).

**Figura 3 - Estrutura química da celulose**



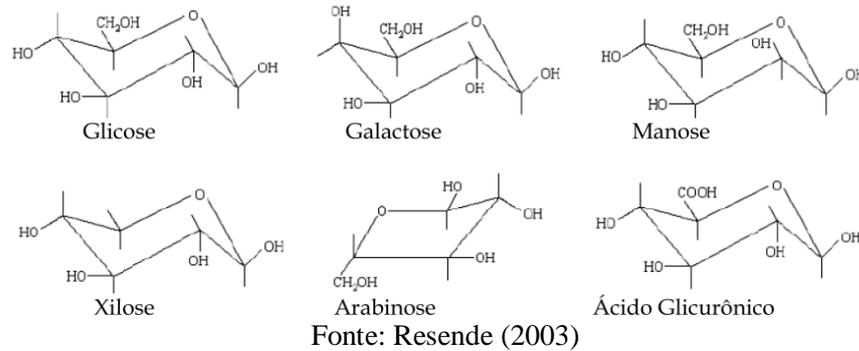
Fonte: Klock *et al.* (2005)

### 3.2.2 Hemicelulose ou polioeses

A hemicelulose (figura 4) é um conjunto de polímeros ramificados e amorfos, com baixos graus de polimerização estando intimamente associada à celulose, na parede celular da biomassa e facilmente hidrolisáveis, sendo composta basicamente por: xilose, manose,

glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucurônico e ácido metilglucourônico (RESENDE, 2003; WHITE *et al.*, 2011).

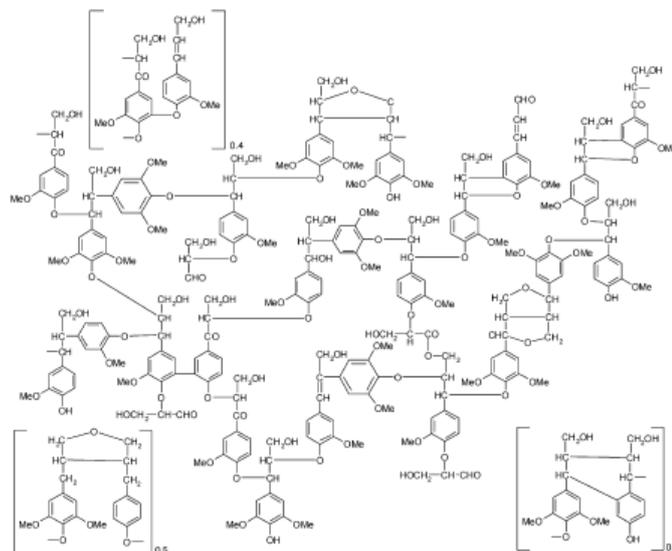
**Figura 4 - Estruturas químicas das moléculas básicas que compõem a hemicelulose**



### 3.2.3 Lignina

A lignina (figura 5) é um polímero amorfo e heterogêneo de natureza aromática e tridimensional. Apresenta como base estrutural unidades fenilpropanóides que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico (FERREIRA, 2010). A função da lignina é de proteger os elementos vasculares, além de ser um elemento de suporte para toda a célula, conferindo propriedades de elasticidade e resistência únicas (ROSA, 2003). Os principais componentes da lignina são os seguintes: álcool p-cumaril (p-hidroxifenila), álcool coniferil (guaiacila) e álcool sinapil (siringila) (RESENDE, 2003).

**Figura 5 - Estrutura da lignina**



Fonte: Sharma *et al.*(2004)

### 3.2.4 Extrativos e Minerais

Os extrativos são caracterizados como substâncias químicas que podem ser extraídos por solventes, não pertencendo à estrutura química da parede celular, sendo composto por terpenos, ácidos graxos, taninos, pigmentos, resinas e ceras (ÓRFÃO *et al.*, 1999; KLOCK *et al.*, 2005).

Os principais componentes minerais da madeira são o óxido de cálcio (CaO), o óxido de magnésio (MgO), o pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), o óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e o óxido de potássio (K<sub>2</sub>O) (TRUGILHO *et al.*, 1996).

A tabela 1 apresenta a concentração (% massa) de celulose, hemicelulose, lignina e cinza para diferentes biomassas.

**Tabela 1 - Composição média de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos**

Biomassa	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	Referência
Bagaço de cana	41,3	22,64	18,26	2,88	JENKINS(1990)
	44	28	23	-	LASER et al. (2002)*
	39,4	24,9	23,1	-	US DOE (2006)*
	43,5	29	24,5	-	PASQUINI et al.(2005)*
	38,9	26,2	23,9	-	GÁMEZ et al (2006)*
	40,2	24,4	25,1	-	NEUREITER et al (2002)
Fibra de coco	47,7	25,9	17,8	0,9	JENKINS(1990)
Casca de coco	36,6	25,1	28,7	0,7	JENKINS(1990)
Sabugo de milho	40,3	28,7	16,6	2,8	JENKINS(1990)
	31,7	34,7	20,3	-	AGUIAR (2010)
Pé de milho	42,7	23,6	17,5	6,8	JENKINS(1990)
Resíduo de algodão	77,8	16,0	0	5,4	JENKINS(1990)
Casca de amendoim	35,7	18,7	30,2	5,8	JENKINS(1990)
Casca de milho	33,3	26,9	14,0	18,1	JENKINS(1990)
	37,6	34,5	12,6	-	AGUIAR (2010)
Casca de arroz	31,3	24,3	14,3	23,5	JENKINS(1990)
Palha de arroz	37,0	22,7	13,6	19,8	JENKINS(1990)
	43,5	22	17,2	-	MUSSATO (2002)
Madeira	39,7	24,0	24,7	0,9	JENKINS(1990)
Palha de trigo	30,5	28,9	16,4	11,2	JENKINS(1990)
	33,8	31,8	20,1	-	CÂNDIDO (2002)
Farelo de cevada	23,0	32,7	24,4	-	AGUIAR (2010)
Eucaliptus globulus	46,3	17,1	22,9	-	AGUIAR (2010)
Casca de avia	30,5	28,6	23,8	-	FELIPE et al. (2003)
Eucapiltus grandis	40,2	16,7	26,9	-	CANETTIERI (2001)
Palha de sorgo	34	44	20	-	AGUIAR (2010)

Fonte: adaptado de Santos, 2011

### 3.2.5 Propriedades da madeira

O poder calorífico é caracterizado como a quantidade de calor liberado em um processo de combustão de uma determinada amostra. A variação desse valor está relacionada com a umidade presente na biomassa a ser utilizada em determinado processo (KIM *et al.*, 2013).

Na análise elementar são avaliadas as frações mássicas do carbono, hidrogênio, enxofre e nitrogênio (CORTEZ *et al.*, 2009; KHAN *et al.*, 2009). A tabela 2 apresenta a composição elementar de três tipos de eucalipto encontrados na literatura.

**Tabela 2 - Análise elementar do eucalipto em (% m) encontrados na literatura**

Elemento	Eucalipto <sup>a</sup>	Eucalipto <sup>b</sup>	Eucalipto <sup>c</sup>
Carbono	51,22	46,60	49,25
Hidrogênio	5,86	5,90	5,87
Nitrogênio	<0,30	<0,20	0,30
Oxigênio	42,62	47,60	43,97
Enxofre Total	-	-	0,01

Fonte: <sup>a</sup>ELYOUNSSI *et al.*, 2012; <sup>b</sup>KIM *et al.*, 2013; <sup>c</sup>CORTEZ *et al.*, 2009.

A análise imediata quantifica as frações mássicas de carbono fixo, matéria volátil, teor de umidade e cinza. Os materiais voláteis presentes na composição da biomassa são de fundamental importância durante a ignição e as etapas iniciais do processo de conversão térmica. Em geral, as biomassas possuem elevadas quantidades de matéria volátil (tabela 3).

A determinação da umidade é uma propriedade importante, pois ela interfere diretamente nos processos termoquímicos, influenciando a temperatura de ignição.

O carbono fixo é a fração que se mantém após a liberação da matéria volátil, enquanto o teor de cinzas indica a quantidade de material inerte residual (JENKINS *et al.*, 1990).

**Tabela 3 - Análise imediata do eucalipto**

Parâmetros	Eucalipto <sup>a</sup>	Eucalipto <sup>b</sup>	Pinus <sup>b</sup>
Umidade	9,40	-	-
Matéria Volátil	80,81	81,42	82,54
Cinzas	0,57	0,79	0,29
Carbono Fixo	18,62	17,82	17,70

Fonte: <sup>a</sup>ELYOUNSSI *et al.*, 2012; <sup>b</sup>CORTEZ *et al.*, 2009.

### 3.3 Painéis de madeira

Os painéis de madeira podem ser definidos como produtos compostos de elementos de madeira como lâminas, sarrafos, partículas e fibras, obtidos a partir da compressão da madeira e reconstituídos através de ligação adesiva pela ação da pressão e temperatura (IWAKIRI *et al.*, 2005), surgiram da necessidade de amenizar a anisotropia e a instabilidade dimensional da madeira maciça, diminuir seu custo e melhorar as propriedades isolantes, térmicas e acústicas. Adicionalmente, suprem uma necessidade reconhecida no uso da madeira serrada e ampliam a sua superfície útil, através da expansão de uma de suas dimensões (a largura), para assim aperfeiçoar a sua aplicação (REMADE, 2004).

O setor moveleiro utiliza como matéria-prima florestal os painéis de madeira, dentre os principais cita-se o MDF (*medium density fiber*), o MDP (*medium density particolate*) e o compensado.

De acordo com o Relatório Setorial da Indústria de Móveis do Brasil (2008), 63% do consumo nacional do setor é de madeiras industrializadas (MDF, MDP, aglomerado, etc.), 37% de madeiras serradas (pinus e eucalipto) e apenas 2% da matéria prima de móveis é importada.

O setor produtor de móveis no Rio Grande do Sul é formado por um conjunto de 2.344 empresas, o que representa 14,4% do total de empresas no Brasil (Relatório Setorial da Indústria de Móveis do Brasil, 2012).

Segundo Razer (2006), os principais fatores de diferenciação para a tipologia dos painéis é a variação na geometria dos elementos de madeira, densidade e processo de fabricação. Devem ser consideradas outras variáveis do processo como o tipo e a quantidade de resina, a constituição em camadas e os tipos de aditivos químicos.

Segundo a ABIPA (2010), os painéis são produzidos com madeiras provenientes de florestas plantadas dos gêneros Pinus e Eucaliptos, sendo um produto ecologicamente correto. É importante ressaltar que os fabricantes desses painéis não declaram, obviamente, a verdadeira composição dos mesmos, em termos de percentual da pinus, eucalipto e resina agregada, nem tão pouco foram encontrados na literatura.

#### 3.3.1 MDF

MDF são painéis de fibra de média densidade, amplamente utilizados na construção de edifícios, fabricação de móveis e indústrias de embalagens, sendo um excelente produto para

aplicações que requerem um desempenho consistente, estabilidade e fino acabamento (WALTHER *et al.*, 2006; GUPTA, 2007; CAMPOS e LAHR, 2004).

Segundo a FEPAM (2012), o MDF é um material de média densidade constituído a partir da aglutinação de fibras de madeira com resinas sintéticas, parafinas, aditivos e ação conjunta de temperatura e pressão. Isso resulta em um painel homogêneo e de grande estabilidade dimensional.

Conforme Youngquist (1998), o MDF é um produto homogêneo, uniforme, estável, de superfície plana e lisa que oferece boa trabalhabilidade, alta usinabilidade para encaixar, entalhar, cortar, parafusar, perfurar e moldurar, economia quanto à redução no uso de tintas, tingidores, laca e vernizes, economia no consumo de adesivo por metro quadrado, além de apresentar ótima aceitação para receber revestimentos com diversos acabamentos.

Segundo Castro (2000), o MDF é amplamente utilizado pelas indústrias de móveis e gabinetes, pois a solidez e a uniformidade garantem resultados satisfatórios no uso de técnicas convencionais, e também, suas características de resistência mecânica permitem sua utilização até em painéis estruturais.

De acordo com Sellers (2001), as madeiras mais utilizadas para a produção de MDF são o pinus e o eucalipto.

Segundo Campos (2004), as etapas de produção das chapas de MDF são as seguintes:

- Descascagem - processo pelo qual a madeira bruta é descascada separando-se a casca da madeira. Aproximadamente 10% do peso das toras recebidas são relativas às cascas que, uma vez retiradas no descascador, são levadas para esteiras mecânicas até um forno para serem queimadas, de forma a gerar energia utilizada no processo produtivo.

- Produção de cavacos - uma vez descascadas, as toras passam por um picador (*Chipper*), que as transforma em cavacos com dimensões definidas. Os cavacos são transportados através de esteiras mecânicas para serem armazenadas em silos.

- Lavagem dos cavacos para retirar a areia (sílica) da madeira, que prejudica a qualidade final do produto.

- Produção de fibras - os cavacos são transformados em fibras através de um processo termomecânico de desfibrção.

- Dosagem de cola - geralmente é utilizada a resina melamínica uréia-formaldeído que é misturada com a fibra de madeira em proporções de 10 a 15% de resina e 90 a 85% de fibra de madeira, definindo o tipo e a qualidade do MDF.

- Secagem da madeira - a mistura fibra/resina vai para o secador, no qual a madeira sofre uma redução de 80% para 10% em sua umidade. A resina passa por um processo de cura, reforçando suas características de cola.

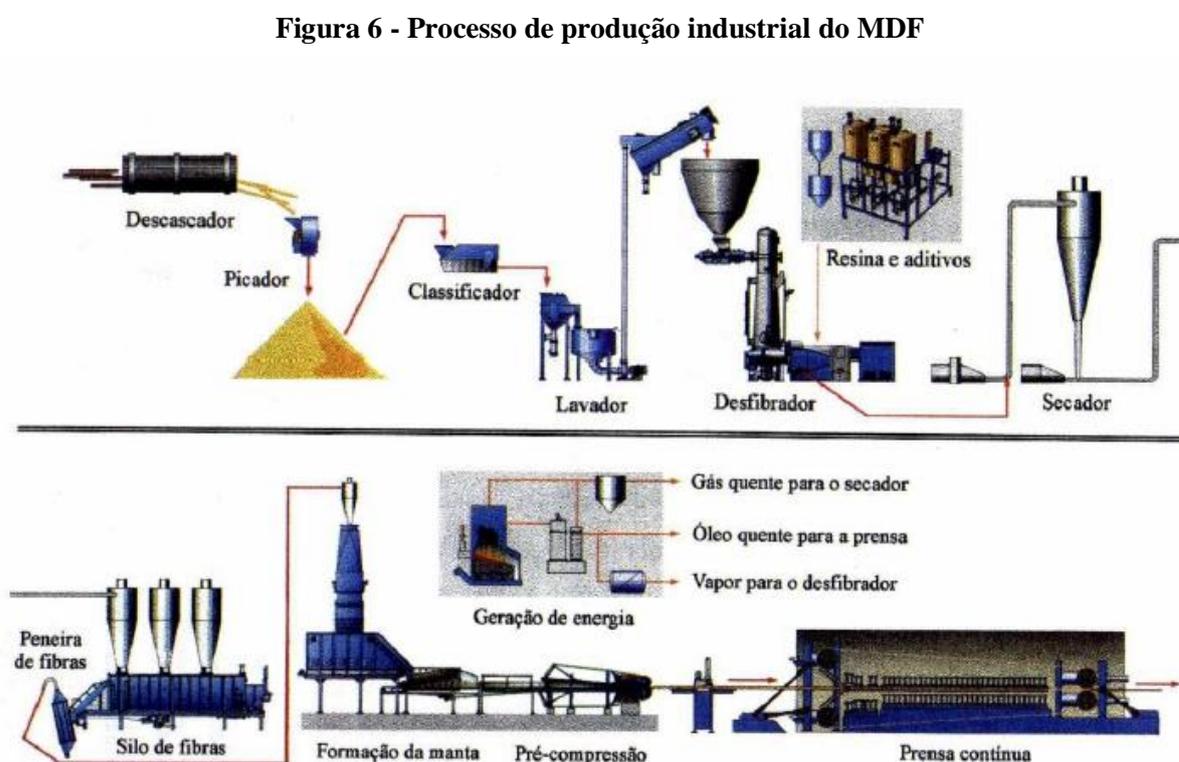
- Produção do colchão de fibras - após a secagem, a mistura fibra/resina vai para a linha de formação, onde é concebido o colchão de fibras. Em tal processo ocorre a distribuição a seco das fibras de maneira uniforme.

- Prensagem - o colchão de fibras é transformado em chapas de MDF através do processo mecânico de prensagem e do processo termo-químico de cura das resinas com as fibras, ambos contínuos.

- Climatização - após a prensagem, as chapas são submetidas ao processo de climatização, durante o qual ocorre a consolidação da chapa de fibras no que se refere a seus aspectos de estabilidade dimensional e cura de resina.

- Acabamento - nesta etapa é retirado o refilo das chapas, proporcionando o acabamento nas bordas. Também se determina a dimensão final da chapa (comprimento e largura).

A figura 6 ilustra o processo de produção de fabricação do MDF.



Fonte: Castro (2000)

### 3.4 Panorama do polo moveleiro do Rio Grande do Sul

O maior polo moveleiro do Rio Grande do Sul encontra-se no município de Bento Gonçalves, estando voltado principalmente para a fabricação de móveis retilíneos seriados (painéis de madeira aglomerada, chapa dura e MDF).

Bento Gonçalves possui aproximadamente 300 empresas instaladas, o que representa 14% em relação às empresas moveleiras do Estado e 2% do total do País. Além disso, é a cidade que mais produz se comparada com os principais pólos moveleiros, equivalendo a 30% do total produzido nesses pólos (ABIMÓVEL, 2011). Portanto, a cidade é um importante polo exportador de móveis, sendo a segunda do Brasil e a primeira do Rio Grande do Sul que mais exportou móveis no ano de 2010, representando 42,13% do faturamento gaúcho no setor.

Segundo Hillig (2006), é estimado que em Bento Gonçalves a produção mensal de resíduo de MDF seja em torno de 141,1 toneladas, 116,3 toneladas de madeira bruta, 975,2 toneladas de aglomerado e 10,6 toneladas de compensado.

A tabela 4 apresenta uma estimativa dos volumes mensais de resíduos de diferentes painéis de madeira gerados no Rio Grande do Sul, nas cidades de Bento Gonçalves, Caxias do Sul, Flores da Cunha e Lagoa Vermelha.

**Tabela 4 - Estimativa dos volumes mensais dos resíduos gerados por classe de matéria-prima e por municípios nas empresas visitadas**

Município	Madeira			MDF			Aglomerado		Compensado	
	V <sub>S</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>M</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>R</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>S</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>M</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>R</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>S</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>R</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>S</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>R</sub> (m <sup>3</sup> )
Bento Gonçalves	771	93	736	297	38	283	1472	1407	19	18
Caxias do sul	392	156	154	9	3	4	6	2	78	31
Flores da Cunha	2022	3385	463	311	551	71	277	63	10	2
Lagoa Vermelha	58	170	25	232	681	100	203	87	2	1
<b>Totais</b>	3243	3804	1378	849	1273	458	1958	1559	109	52

Legenda: V<sub>S</sub>=Volume de serragem gerada; V<sub>M</sub>=Volume de maravalha gerada; V<sub>R</sub>=Volume de retalhos gerados.

Fonte: adaptado de Hillig *et al.* (2004)

### 3.5 Processos Termoquímicos

Os principais métodos de conversão termoquímica da biomassa podem ser classificados da seguinte forma: liquefação, pirólise, gaseificação, e combustão (MESA, *et al.* 2003; DEMIRBAS, 2009).

A liquefação da biomassa é um tipo de hidrogenação, na qual a matéria orgânica é misturada com um solvente em presença de um catalisador em alta pressão e temperatura moderada (523 a 603 K), gerando um produto líquido (DEMIRBAS,2009).

A pirólise ocorre na ausência total de oxigênio a temperaturas de operação relativamente baixas (BASU, 2010). A quantidade dos produtos gasosos, líquidos e sólidos gerados no processo de pirólise depende muito do tipo do processo utilizado e dos parâmetros de reação.

A gaseificação é o processo de termoconversão, no qual a biomassa sólida se converte em um gás por meio da oxidação parcial a elevada temperatura (773 a 1573 K), (DEMIRBAS,2009).

A combustão é o processo de oxidação de um determinado material, que acontece através de um conjunto de reações de radicais livres em que o carbono e o hidrogênio no combustível reagem com o oxigênio formando CO<sub>2</sub>, água e liberando calor útil (BRIDGWATER, 2001).

### 3.5.1 Pirólise

A pirólise, segundo registros, foi utilizada inicialmente pelos egípcios a fim de obter piche, muito empregado na calafetagem de barcos e vedação de tumbas (CARDOSO, 2009). Definida como um processo térmico em que a degradação de uma matéria orgânica ocorre pelo calor na ausência de oxigênio, formando três produtos: carvão (*char*), bio-óleo (no caso de pirólise de biomassa) e gás combustível. A proporção dos produtos gerados no processo de pirólise depende dos parâmetros de operação.

O objetivo principal do processo de pirólise é obter produtos que possuam densidade energética superior à biomassa (KIMURA, 2009). A tabela 5 apresenta os principais tipos de pirólise e seus parâmetros de operação.

**Tabela 5 - Principais tipos de pirólise e seus parâmetros operacionais.**

Pirólise	Tempo de residência	Temperatura [K]	Taxa de aquecimento
<b>Carbonização</b>	Dias	673	Muito lenta
<b>Convencional</b>	5-30 min	873	6 – 60 °C·min <sup>-1</sup>
<b>Lenta</b>	20-200 min	898	Lenta
<b>Rápida</b>	0,5-5 s	923	600 – 12000 °C·min <sup>-1</sup>

Fonte: adaptado de Demirbas, 2009.

A aplicação comercial dos produtos da pirólise é diferente devido à composição de cada produto.

### 3.5.2 Bio-óleo

Uma grande parte dos vapores produzidos pode ser condensada formando uma mistura líquida de duas fases (*tar*): uma aquosa (extrato ácido) e outra orgânica (bio-óleo), deixando os gases não condensáveis, geralmente CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, como um combustível para uso imediato (SANTOS, 2011).

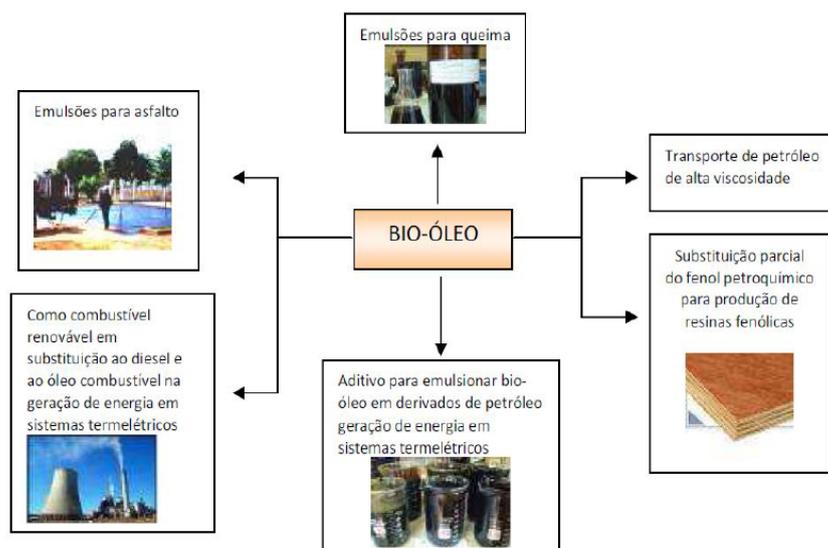
O bio-óleo é um dos produtos de pirólise mais desejados, visto que apresenta alto poder calorífico, é facilmente transportado e armazenado, possui baixo conteúdo de nitrogênio e enxofre e elevada concentração de oxigênio, além da possibilidade de sua conversão em produtos químicos (APAYDIN-VAROL *et al.*, 2007).

O teor de oxigênio no bio-óleo varia de 35 a 40 % em massa, distribuídos em mais que 300 compostos identificados no óleo (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

A aplicação do bio-óleo (figura 7) em sistemas estacionários de energia elétrica tem sido promissora e espera-se que este substitua gradualmente os derivados de petróleo. Outra aplicação de uso não energético do bio-óleo seria na substituição parcial em formulações de resinas fenólicas, além de ser considerado um promissor substituto de combustíveis fósseis, sendo utilizado na combustão em caldeiras fornos, em motores e em turbinas (BRIDGWATER, 2012; ONAY, 2007; MAHFUD, 2007).

O extrato ácido é definido como a fase aquosa obtida na condensação dos voláteis, e tem sido empregado na produção de inseticidas e fungicidas, adubo natural e na produção de combustíveis leves (BIOWARE, 2013).

O bio-óleo pode conter diversos componentes classificados de acordo com o grupo funcional, que em geral, são mais de 200, dentre eles destacam-se os principais compostos: ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, fenóis, alcenos, aromáticos, guaiacol, siringol, açúcares e compostos multifuncionais (MARTINI 2009; AMEN-CHEN *et al.*, 2001; MAHFUD, 2007).

**Figura 7 - Exemplo de aplicações do bio-óleo**

Fonte: Bioware (2013)

A tabela 6 apresenta as propriedades identificadas em diversos bio-óleos.

**Tabela 6 - Principais propriedades dos bio-óleos**

Propriedades	Valores Médios
Teor de umidade	15-30% (massa)
Densidade	1200 kg·m <sup>-3</sup>
Oxigênio	35-60% (massa)
Carbono	50-58% (massa)
Hidrogênio	5-7% (massa)
Ph	2,5
Poder Calorífico Superior	17 MJ·kg <sup>-1</sup>
Sólidos	1% (massa)
Viscosidade	10-1000 cP (40 °C)

Fonte: Bridgwater, 2012

### 3.5.3 Char

A matriz sólida gerada no processo de pirólise (*char*) tem hoje uma grande aplicação na mineração para pelotização de minério de ferro e na combustão em suspensão quando compactados em briquetes ou pellets. O *char* pode substituir o carvão vegetal e a lenha na combustão em altos-fornos da indústria siderúrgica. Além disso, o *char* pode ser utilizado para adubação orgânica já que é rico em carbono, sendo também utilizado como material adsorvente, promovendo a retenção de nutrientes e água no solo, podendo ainda ocasionar a redução de contaminantes e a erosão (MULLEN *et al.*, 2010; BRIDGWATER, 2012).

O *char* é constituído basicamente de hidrocarbonetos aromáticos polinucleados, apresentando superfície porosa com predominância de mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetros superiores a 50 nm) (COULSON e RICHARDSON, 2002). As propriedades do *char* variam conforme a biomassa utilizada e as condições de operação do reator (temperatura, tempo e taxa de aquecimento) (ARENILLAS *et al.*, 2002; GUERRERO *et al.*, 2005).

**Tabela 7 - Propriedades do char produzido no processo de pirólise de serragem de eucalipto**

Propriedades	% (em massa)
Matéria volátil	26
Carbono fixo	73,4
Cinzas	0,6
Umidade	4,4
Massa específica	100 kg·m <sup>-3</sup>

Fonte: Adaptado de Martins *et al.*, 2007<sub>a</sub>; Martins *et al.*, 2007<sub>b</sub>

### 3.5.4 Gás Combustível

O produto gasoso (gás combustível) formado no processo de pirólise consiste em uma mistura de gases do tipo: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), hidrogênio (H<sub>2</sub>), propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), amônia (NH<sub>3</sub>), entre outros. Pode ser utilizado no próprio processo de pirólise, como fonte adicional de calor, ou ainda pode ser utilizado em sistemas de conversão. Alguns estudos afirmam que a elevada temperatura de pirólise aumenta o rendimento de produção de gás (BRIDGWATER, 2001; WRIGHT *et al.*, 2010; BRIDGWATER, 2012).

A tabela 8 apresenta composição das frações gasosas gerado na pirólise para resíduos agro-florestais e resíduos de pinheiro, obtidos na pirólise lenta, em um reator contínuo (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000).

**Tabela 8 - Composição do gás de pirólise de resíduos agro-florestal e resíduos de pinheiro**

Componente do gás	% (em volume)	
	Resíduo agro-florestal	Resíduo de pinheiro
Dióxido de carbono	27,60	16,30
Monóxido de carbono	21,80	13,20
Nitrogênio	38,2	48,4
Metano	4,70	-
Etano	0,30	-
Hidrogênio	4,7	7,90
Propano	-	-
Amônia	-	-

Fonte: Bridgwater e Peacocke, 2000

### 3.6 Reatores de pirólise

O reator é um dos principais elementos envolvidos no processo de pirólise. Segundo Bridgwater e Peacocke (2000) e Bridgwater (2012) a pirólise de biomassa pode ser realizada em diversos tipos de reatores, porém os mais usuais são os reatores de:

- leito fixo;
- rosca transportadora;
- leito fluidizado;
- leito borbulhante; e
- leito circulante.

Vários desses reatores, em escala de bancada, foram, e ainda são estudados por diversos autores. Entretanto, hoje, muitos estudos são realizados em reatores em escala de protótipos industriais. Alguns desses reatores citados por Bridgwater e Peacocke (2000) e outros autores são brevemente descritos a seguir:

- reator de leito fluidizado borbulhante da empresa Wellman/Inglaterra com capacidade de alimentação de  $250 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  de biomassa;
- reatores de leito fluidizado borbulhante pertencentes, dois à empresa Dynamotive/Canadá com capacidades de  $75 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  e  $400 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ , e outro à empresa RTI/Canadá com capacidade de  $20 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ;
- reatores de leito circulante com capacidade de até  $3300 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  pertencentes à empresa americana Red Arrow/EUA;
- reatores de leito fluidizado fabricados pela empresa canadense Ensyn foram instalados na empresa ENEL/Itália (capacidade de  $650 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ) e um de  $20 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  no instituto VTT/Finlândia;
- reator de leito circulante de capacidade de  $10 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  de biomassa em operação na fundação CRES/Grécia;
- reator experimental de leito rotativo opera no instituto BTG/Holanda com capacidade de  $250 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ , e outro de  $2000 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ;
- reatores operantes na modalidade de pirólise ablativa funcionam, um no National Renewable Energy Laboratory – NREL/EUA, e outro na Universidade de Aston/ Inglaterra, ambos com capacidade de alimentação de biomassa de  $20 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ;

- reator de pirólise a vácuo com capacidade de 3500 kg·h<sup>-1</sup> pertence à empresa Pyrovac/Canadá;
- reator de leito fluidizado operante na Universidade de Campinas - UNICAMP, sendo o primeiro reator de pirólise rápida de biomassa no Brasil para produzir bio-óleo (ROCHA, *et al.*, 2004);
- reator de rosca semi-contínuo e semi-escala piloto da Universidade de Leoben/Áustria (AGIRRE *et al.*, 2013) para o processamento de 1 a 10 kg·h<sup>-1</sup> de biomassa.

Na tabela 9 é mostrado resumidamente os reatores mencionados anteriormente.

**Tabela 9 - Reatores de pirólise em operação no mundo**

<b>Tipo de reator</b>	<b>Empresa ou instituição/Local</b>	<b>Capacidade de biomassa (kg·h<sup>-1</sup>)</b>
de leito rotativo	BTG/Holanda <sup>a</sup>	250
de leito rotativo	BTG/Holanda <sup>a</sup>	2000
de leito fluidizado	Ensyn/Canadá – ENEL/Itália <sup>a</sup>	650
de leito fluidizado	Ensyn/Canadá – VTT/Finlândia <sup>a</sup>	20
de leito fluidizado	Unicamp/Brasil <sup>b</sup>	200
de leito fluidizado borbulhante	Wellman/Inglaterra <sup>a</sup>	250
de leito fluidizado borbulhante	Dynamotive/Canadá <sup>a</sup>	75
de leito fluidizado borbulhante	Dynamotive/Canadá <sup>a</sup>	400
de leito fluidizado borbulhante	RTI/Canadá <sup>a</sup>	20
de leito circulante	Red Arrow/EUA <sup>a</sup>	3300
de leito circulante	CRES/Grécia <sup>a</sup>	10
Ablativo	NREL/EUA <sup>a</sup>	Não mencionado
Ablativo	Universidade de Aston/Inglaterra <sup>*</sup>	20
à vácuo	Pyrovac/Canadá <sup>a</sup>	3500
de rosca semi-contínuo	Universidade de Leoben/Áustria <sup>c</sup>	10

Fonte: Bridgwater e Peacocke<sup>a</sup>, 2000; Rocha, *et al.*, 2004<sup>b</sup>; Agirre, *et al.*, 2013<sup>c</sup>

### 3.7 Parâmetros cinéticos do processo de pirólise e combustão da biomassa

De acordo com Mesa, *et al.* (2003) e Regland e Aerts (1996) as tecnologias baseadas na pirólise e combustão da biomassa exigem um conhecimento da cinética de degradação térmica, sendo uma ferramenta útil para modelar e para avaliar os métodos de trabalho em reatores, fornos, caldeiras ou processos industriais.

O estudo da cinética da reação de pirólise e da combustão é um fator determinante para definição dos parâmetros cinéticos (energia de ativação/fator pré-exponencial), bem como para determinação do mecanismo da reação. A investigação é feita identificando a temperatura em que a decomposição do material inicia, bem como a perda de massa em função da temperatura.

Os parâmetros cinéticos determinados pelos modelos matemáticos são a energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ). A “ $E_a$ ” é essencialmente sensível a temperatura de reação, enquanto o fator “ $A$ ” está relacionado com a estrutura do material. Portanto, a reatividade da madeira é caracterizada apenas pela energia de ativação (ELLA *et al.*, 2005).

Vários são os métodos de ajuste utilizados para definição dos parâmetros cinéticos e do mecanismo controlador, sendo os modelos matemáticos mais empregados o de Coats-Redfern, de MacCallum-Tanner e o de van Krevelen. Esses métodos têm sido amplamente utilizados para fornecer informações sobre o mecanismo controlador da cinética (REGNIER e GUIBE, 1997; FRAGA e NUNEZ, 2001).

Na termogravimetria não-isotérmica a fração de material pirolisado ( $\alpha$ ) pode ser obtida a partir da equação (1):

$$\alpha = \frac{m_i - m_\tau}{m_i - m_f} \quad (1)$$

Onde,  $m_i$  é a massa inicial,  $m_\tau$  é a massa em qualquer instante a uma temperatura  $T$  e  $m_f$  é a massa final do experimento, respectivamente.

De acordo com (Regnier & Guibe, 1997; Lua & Su, 2006; Aboulkas *et al.*, 2009; Jiang *et al.*, 2010; Sumar-Ristovic *et al.*, 2011 e Perondi, *et al.*, 2012), o processo de pirólise pode ser caracterizado pela Eq. (2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

onde,  $k(T)$  é a constante da taxa de reação,  $A$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação aparente,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\bar{R}$  é a constante universal dos gases (8,3145 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>). A Eq. (2) é também usada na sua forma integral, para condições não isotérmicas conforme a Eq. (3):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (3)$$

onde,  $\beta$  é a taxa de aquecimento ( $\beta = dT/dt$ ).

Na tabela 10 estão representados os mecanismos avaliados neste trabalho e mais empregados na cinética de reação de estado sólido. As equações da cinética para  $f(\alpha)$  e  $g(\alpha)$  de reação de estado sólido são normalmente formalizadas a partir de tipos individuais de mecanismos que envolvem reações químicas, reações controladas pelo movimento das fronteiras de fase, por simples nucleação, por nucleação seguida por crescimento de núcleos e por difusão. Reações essas caracterizadas em uma, duas e três dimensões, seguindo determinadas leis matemáticas (potência, exponencial, parabólica, etc.) e/ou de transporte (ŠESTAK e BERGGREN, 1971).

**Tabela 10 - Modelos matemáticos para  $f(\alpha)$  e  $g(\alpha)$**

	<b>Mecanismo</b>	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<b>Reação química</b>	Primeira ordem (F1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
	Segunda ordem (F2)	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
	Ordem n (Fn)	$(1-\alpha)^n$	$\frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1}$
<b>Nucleação-crescimento</b>	Avrami-Erofeev (A2)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
	Avrami-Erofeev (A3)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
<b>Difusão</b>	Unidimensional (D1)	$2\alpha^{-1}$	$\alpha^2$
	Eq. de Valensi (D2)	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
	Eq. de Jander (D3)	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3} [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$
	Eq. de Ginstling-Brounshtein (D4)	$\frac{3}{2} [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$
<b>Reação superficial de ambas fases</b>	Contração de área (R2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1 - (1-\alpha)]^{1/2}$
	Contração de volume (R3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1 - (1-\alpha)]^{1/3}$

Fonte: adaptada de Montserrat *et al.*, 1998; Gao *et al.*, 2002; Kim & Kim, 2005; Vlaev *et al.*, 2008; Lua & Su, 2006; Aboulkas *et al.*, 2009; Jiang *et al.*, 2010; Perondi *et al.*, 2012

A partir das análises de TGA não isotérmicas, a aplicação do método de Coats-Redfern (COATS e REDFERN, 1964) é identificada pela Eq. (4):

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{A\bar{R}}{\beta E_a} \cdot \left(1 - \frac{2\bar{R}T_{\max}}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

onde,  $T_{\max}$  é a temperatura onde a taxa de reação é máxima.

Os parâmetros cinéticos  $E_a$  e  $A$  são obtidos plotando o gráfico  $\ln(g(\alpha)/T^2)$  x  $1/T$ , e o resultado é uma linha reta, cuja inclinação e a interseção fornece os respectivos valores.

A função  $g(\alpha)$  é a integral da função da conversão, a qual depende do mecanismo que controla a reação e ainda do tamanho e da forma das partículas reagentes.

Para o método de MacCallum e Tanner (1970) é utilizado a Eq. (5):

$$\log g(\alpha) = \log \frac{AE_a}{\beta R} - 0,4828E_a^{0,4351} - \left( \frac{0,449 + 0,217E_a}{T \cdot 10^{-3}} \right) \quad (5)$$

Neste caso,  $E_a$  e  $A$  são obtidos plotando o gráfico  $\log g(\alpha)$  x  $1/T$ , e o resultado é uma linha reta, cuja,  $E_a$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) é identificado através do coeficiente angular da reta e  $A$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é determinado através do coeficiente linear da reta. (Apêndice C)

Já no método de van Krevelen, *et al.* (1951) é utilizado a Eq. (6):

$$\ln g(\alpha) = \ln B + \left[ \frac{E_a}{RT_{max}} + I \right] \ln T \quad (6)$$

onde,

$$B = \frac{A}{\beta} \left[ \frac{E_a}{RT_{max}} + I \right]^{-1} \left[ \frac{0,368}{T_{max}} \right]^{E_a/RT_{max}} \quad (7)$$

Novamente para determinar  $E_a$  e  $A$  é necessário plotar o gráfico  $\ln g(\alpha)$  x  $\ln T$ , e o resultado é uma linha reta, cuja,  $E_a$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) é identificado através do coeficiente angular da reta e  $A$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é determinado através do coeficiente linear da reta.

Na literatura há diversos estudos envolvendo análise térmica e determinação dos parâmetros cinéticos para biomassas, tal como o estudo térmico realizado por Cruz, *et al* (2012), que sob atmosfera oxidante envolvendo serragem de pinus e casca de arroz determinaram esses parâmetros. Bianchi *et al* (2010), realizaram um estudo termogravimétrico em atmosfera inerte para dois tipos de madeira: pinus e garapeira; os parâmetros cinéticos foram estimados pelo método proposto por Flynn-Wall-Ozawa. Outros trabalhos foram realizados por Munir *et al* (2009) e Wang *et al* (2006).

No processo de pirólise a biomassa recebe calor, e com isso, é gerado um gradiente radial de temperaturas dentro da partícula. Quando a partícula atinge a temperatura de

vaporização dos voláteis nela contidos, estes se volatilizam, por difusão, cria-se um gradiente de concentração de voláteis e conseqüentemente, um fluxo de voláteis do interior para a superfície das partículas, podendo acontecer reações de isomerização, condensação, polimerização, etc, e desta forma, transformar o material volátil em gases ou em carvão pirolítico (SANTOS, 2011).

## 4 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

Na primeira etapa deste capítulo são identificados os materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho, e, na sequência, são identificados e caracterizados os equipamentos e procedimentos envolvidos na experimentação conduzida.

### 4.1 MATERIAIS

Os principais materiais envolvidos neste trabalho foram resíduos de fibra de média densidade (MDF) e os materiais derivados da degradação térmica dos resíduos de MDF: *char*, bio-óleo, e gases. As amostras de MDF empregadas nesse trabalho são provenientes de diversas empresas do setor moveleiro da região da Serra Gaúcha. A empresa CENTENARO Cavacos e Serragem/TRANSAMBIENTAL Transportes é responsável por recolher os resíduos e redistribuir para empresas que necessitam do material para queima direta em fornos e caldeiras. A CENTENARO está localizada no Município em Bento Gonçalves/RS/Brasil.

Inicialmente o resíduo recebido estava em forma de cavaco/lasca (figura 8), sendo posteriormente triturado em um moinho de facas ficando na forma de flocos (figura 9). Na sequência, para realizar-se as análises térmicas (TGA/DTG), parte do material triturado passou por peneira da série Tyler Mesh 70 a uma granulometria inferior a 0,21 mm (figura 10).

**Figura 8 - MDF em forma de cavaco**



Fonte: Autor

**Figura 9 - MDF floculado**



Fonte: Autor

**Figura 10 - MDF com granulometria inferior a 0,21 mm**



Fonte: Autor

## **4.2 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS**

A seguir são apresentados os procedimentos empregados para caracterizar os materiais envolvidos no trabalho, identificando também a instrumentação e equipamentos empregados nos processos de caracterização e de experimentação.

### **4.2.1 Processos para caracterização do MDF e dos produtos da pirólise**

Para a caracterização dos resíduos de MDF foram utilizados os seguintes métodos: análise térmica, análise imediata, análise elementar (CHNS), poder calorífico, concentração de fenóis, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e determinação dos percentuais de celulose, hemicelulose e lignina através do método de Van Soest.

Na caracterização do *char* foram utilizados os seguintes métodos: análise imediata, análise elementar (CHNS), poder calorífico e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O bio-óleo foi caracterizado através dos seguintes métodos: análise imediata, análise elementar (CHNS), poder calorífico e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Já na caracterização do gás combustível utilizou-se análise cromatográfica.

#### **4.2.2 Determinação dos percentuais de celulose, hemicelulose e lignina**

Para a determinação dos percentuais de celulose, hemicelulose e lignina presentes no MDF foi utilizada a técnica proposta por Van Soest e Wine (1968). Primeiramente a amostra foi mantida por 4 horas em uma estufa a 105 °C para a remoção da umidade. Na sequência 1 grama da amostra foi submetida por 1 hora a uma digestão de detergente ácido, composto por brometo-cetil-trimetilamônio e ácido sulfúrico ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a uma temperatura de 100 °C. Após a digestão a amostra foi filtrada a vácuo, lavada com acetona e seca por 4 horas a 105 °C. Com esse procedimento determinou-se o percentual de hemicelulose presente na amostra, através da diferença entre a massa inicial e a massa após digestão e secagem. Em seguida, o restante da amostra pós digestão, foi submetida a uma solução de ácido acético e permanganato de potássio (5% - m/m), contendo ferro trivalente e prata monovalente, por 90 minutos, sendo posteriormente filtrada a vácuo e solubilizada, com sua imersão em uma solução composta por 50 gramas de ácido oxálico em 700 mL de etanol 95% (v/v) e 50 mL de ácido clorídrico ( $12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) por 10 minutos. A amostra foi novamente filtrada e solubilizada por mais 30 minutos. Após a amostra foi filtrada a vácuo e lavada duas vezes com etanol 80% (v/v) e acetona. Em seguida a amostra foi seca a 105 °C por 4 horas. O percentual de lignina foi determinado a partir da diferença entre a massa inicial e final. Finalmente o restante da amostra foi incinerada em mufla a 500 °C por duas horas. O percentual de celulose foi determinada a partir da diferença entre a massa inicial e final.

#### **4.2.3 Análise elementar**

A análise elementar fornece as frações mássicas dos seguintes elementos: carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, cloro e oxigênio. A análise elementar foi realizada na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC) de Porto Alegre. Os ensaios foram realizados

segundo as normas D-5373/2008, D-4239/2011, D-4239/2012, D-3176/09 e D-4208/02 (2007).

#### **4.2.4 Análise imediata**

A análise imediata determina o teor de umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas. A análise imediata do MDF foi realizada na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC) e a análise imediata do *char*, foi realizada no Laboratório de Tecnologia e Pesquisas Ambientais (LAPAM) da UCS. Ambas as análises seguiram a norma ASTM:D-7582.

#### **4.2.5 Teor de metais, minerais e fenóis**

A determinação dos metais presentes na amostra (Al, Ca, Fe, Mg, Na, K) foi realizada no LAPAM segundo os métodos 3030E e 3111B do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. A metodologia utilizada na análise de fósforo realizada na CIENTEC é descrita em Tedesco *et al.* (1995). A análise de SiO<sub>2</sub> foi realizada na CIENTEC através do método NBR 5307. Os ensaios para a determinação do percentual de fenol foram realizados segundo o método 3550 C, do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. Para a determinação do formaldeído foi utilizado o método NIOSH 3500-1994. Ambas análises foram realizadas pelo laboratório Bioagri Ambiental de Canoas.

#### **4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) permite, através de imagens, informações estruturais e morfológicas da amostra. A análise foi realizada no laboratório de Microscopia Eletrônica por Varredura da UCS, no equipamento JOEL modelo JSM 6060, com uma tensão de aceleração de 10 kV. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro antes de serem analisadas.

#### **4.2.7 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Essa análise foi utilizada na caracterização do bio-óleo gerado no processo de pirólise e na caracterização do comportamento térmico do MDF, sendo utilizada como uma

ferramenta para identificar grupos químicos funcionais. A análise de FTIR foi realizada no equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific, no Laboratório de Polímeros – LAPOL da UCS.

Para identificar os grupos funcionais presentes no MDF a diferentes temperaturas através do FTIR, inicialmente preparou-se a amostra na termobalança da marca Shimadzu, modelo TGA-50, conduzidas para simular os processos de pirólise e combustão.

As análises, para a pirólise, foram preparadas em atmosfera inerte ( $N_2$ ), conduzidas com uma vazão de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , a uma taxa de aquecimento de  $25 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até as temperaturas de 250, 300 e  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  e, em seguida, mantidas nessas temperaturas por 2h.

Já as análises para a combustão, foram preparadas com uma mistura de  $N_2$  e de  $O_2$ . As vazões desta mistura foram de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $N_2$  e de  $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $O_2$ . A taxa de aquecimento foi de  $25 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até as temperaturas de 200, 250, 300 e  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cerca de 10 mg da amostra foram utilizadas em cada experimento, tanto para a pirólise, quanto para a combustão.

Foram conduzidos ensaios de FTIR com as amostras preparadas (*char* do MDF) na termobalança e o bio-óleo, sendo colocados diretamente no equipamento citado.

#### 4.2.8 Análise térmica

Na análise térmica é possível verificar a variação de massa, em função da variação de temperatura. A análise térmica (TGA/DTG) foi realizada numa termobalança da marca Shimadzu, modelo TGA-50 (figura 11), no Laboratório de Polímeros da UCS. Primeiramente as análises foram realizadas em atmosfera inerte de  $N_2$  e posteriormente em atmosfera oxidante com uma mistura de  $N_2$  e  $O_2$ .

Os ensaios em atmosfera inerte (exemplo apêndice C) foram conduzidos com fluxo de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  nas seguintes taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 25 e 50, 75 e  $99,9 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

No ensaio em atmosfera oxidante, utilizou-se uma mistura de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $N_2$  e  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $O_2$  (cerca de 16,7%  $O_2$ ) de conduzida a uma taxa de aquecimento de  $25 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Em um segundo ensaio utilizou-se uma mistura de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $N_2$  e  $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $O_2$  (cerca de 23,1%  $O_2$ ) conduzida na taxa de aquecimento de  $25 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Todos os testes foram realizados com amostras de diâmetro inferior a 0,21 mm e massa inicial de aproximadamente 10 mg. Os ensaios iniciaram na temperatura ambiente e foram até a temperatura final de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Figura 11 - Balança Termogravimétrica utilizada nos ensaios**



Fonte: Autor

#### 4.2.9 Rotavapor

A remoção da água presente no bio-óleo gerado nos experimentos de pirólise, sendo devidamente filtrado para a remoção de resíduos de *char*, foi realizada utilizando um evaporador rotativo à vácuo da marca Rotavapor R110 (figura 12). A remoção de água no aparelho é feita a pressão interna de 400 mmHg e temperatura de 67 °C (temperatura de ebulição do etanol a esta pressão). No processo utilizou-se cerca de 40 mL de etanol para 100 mL de bio-óleo.

**Figura 12 - Rotavapor**



Fonte: autor

#### 4.2.10 Cromatografia gasosa

Os gases combustíveis gerados no processo de pirólise foram coletados e armazenados em *bags* FlexFoil® (SKC) de 10 L de volume, conforme descrito por Kuhlman *et al.* (2011) e Dowis (2011). Esses *bags* são capazes de preservar os compostos gasosos, inclusive o H<sub>2</sub>, por um longo período de tempo. Após a coleta e armazenagem, as amostras foram levadas para

identificação por cromatografia gasosa em um equipamento da marca Shimadzu (Figura 13) no Laboratório de Cromatografia/Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

**Figura 13 - Cromatógrafo**



Fonte: Autor

Foram necessários três procedimentos para a caracterização/identificação completa dos gases. Para o primeiro procedimento fez-se o uso de  $N_2$  como gás de arraste (vazão de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e uma coluna cromatográfica Porapak Q empacotada de 3,6 m, além de um detector de condutividade térmica (TCD) em temperatura de  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  e temperatura do forno de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nestas condições é possível identificar os compostos  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO+O_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ . Os compostos  $CO$  e  $O_2$  agruparam-se em um único pico, ou seja, a área demonstrada corresponde à soma destes compostos. Na identificação destes compostos foi adotado o tempo de retenção na coluna cromatográfica como parâmetro.

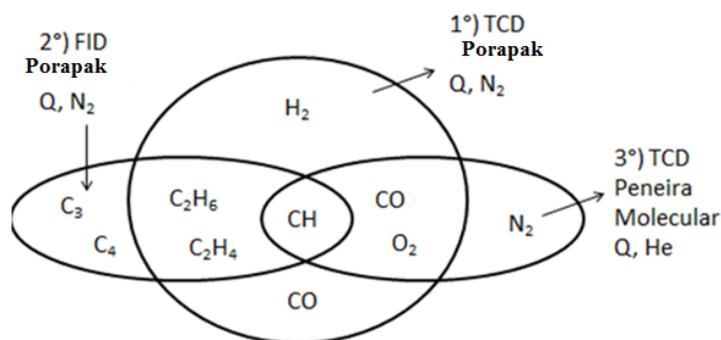
No segundo procedimento adotado também foi utilizado o  $N_2$  como gás de arraste em coluna Porapak Q de 3,6 m, porém com um detector de ionização de chama - FID em temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , permitindo a identificação dos compostos  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3$  e  $C_4$ .

O terceiro e último procedimento empregou Hélio como gás de arraste, peneira molecular 13x e detector de condutividade térmica - TCD em temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , podendo-se identificar os compostos  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ .

É importante destacar que para todos os procedimentos o volume de gás de pirólise injetado no cromatógrafo foi de  $0,3 \text{ mL}$ .

A figura 14 mostra os procedimentos utilizados e os compostos identificados.

**Figura 14 - Compostos identificados em cada uma das três corridas**



Fonte: Adaptado Wenzel, 2013

#### 4.2.11 Reator piloto com rosca transportadora

A pirólise foi avaliada em um reator piloto com rosca transportadora e alimentação por batelada, localizado no Laboratório de Engenharia Química da UCS, Bloco G - sala 107.

As figuras 15 e 16 ilustram uma visão externa do reator, que possui suas partes principais construídas em aço inoxidável AISI 316 e tem capacidade de ser alimentado com até 10 kg de resíduo de biomassa. A rosca transportadora possui em torno de 2 metros de comprimento, diâmetro de 195 mm e passo de 195 mm. Externamente à rosca transportadora há uma câmara de combustão anelar cilíndrica de diâmetro interno de 200 mm e diâmetro externo de 300 mm, por onde fluem os gases quentes provenientes da combustão de GLP em um combustor instalado reator na extremidade oposta ao silo de alimentação, ou seja, os gases circulam externamente ao sistema reacional. Na sequência, os gases de combustão são conduzidos para fora do reator por um sistema de exaustão. Externamente à câmara de combustão há isolamento térmico de 40 mm, constituída por uma manta de lã de rocha, o que minimiza a perda de calor do reator para o meio. Esta manta é mantida presa no reator com o auxílio de chapas de aço inox AISI 304.

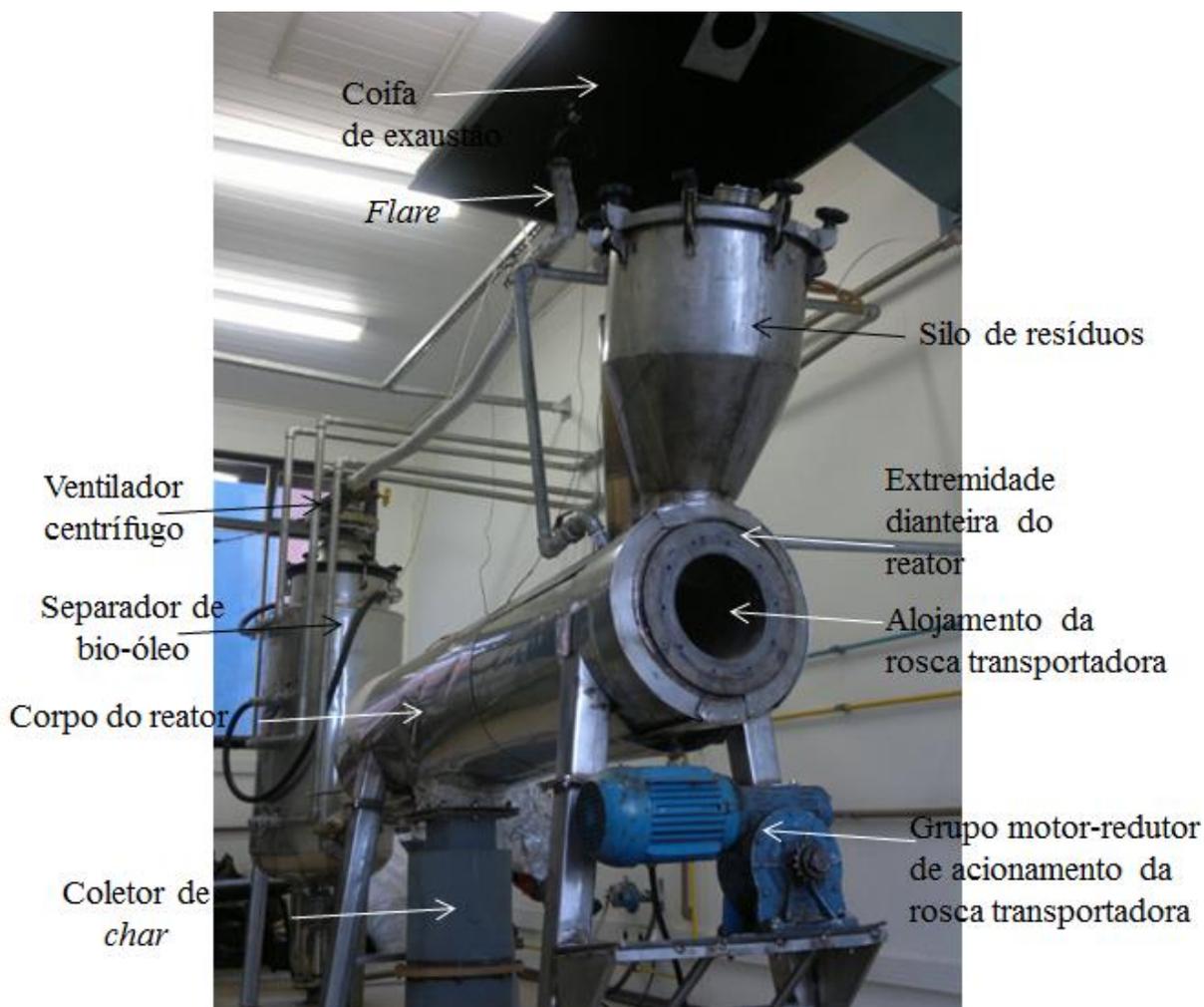
O coletor de resíduos é selado para que reação de degradação térmica seja realizada na ausência de oxigênio. Junto à entrada da rosca transportadora é instalada uma cinta de resfriamento, por onde circula água, para evitar que a reação de pirólise ocorra na entrada do resíduo.

O resíduo em reação desloca-se por meio da rosca transportadora que é acionada por um motor trifásico de 2,2 kW acoplado a um redutor de velocidade. A rotação de saída do redutor é de 14 rpm, podendo chegar a menos de 1 rpm, com o motor elétrico sendo acionado por um inversor de frequência da marca WEG, modelo CFW 10, operante de 1 a 60 Hz.

Nessa condição de operação a ventilação do motor fica prejudicada, sendo instalado externamente um *cooler* de 100 W junto ao ventilador do motor elétrico.

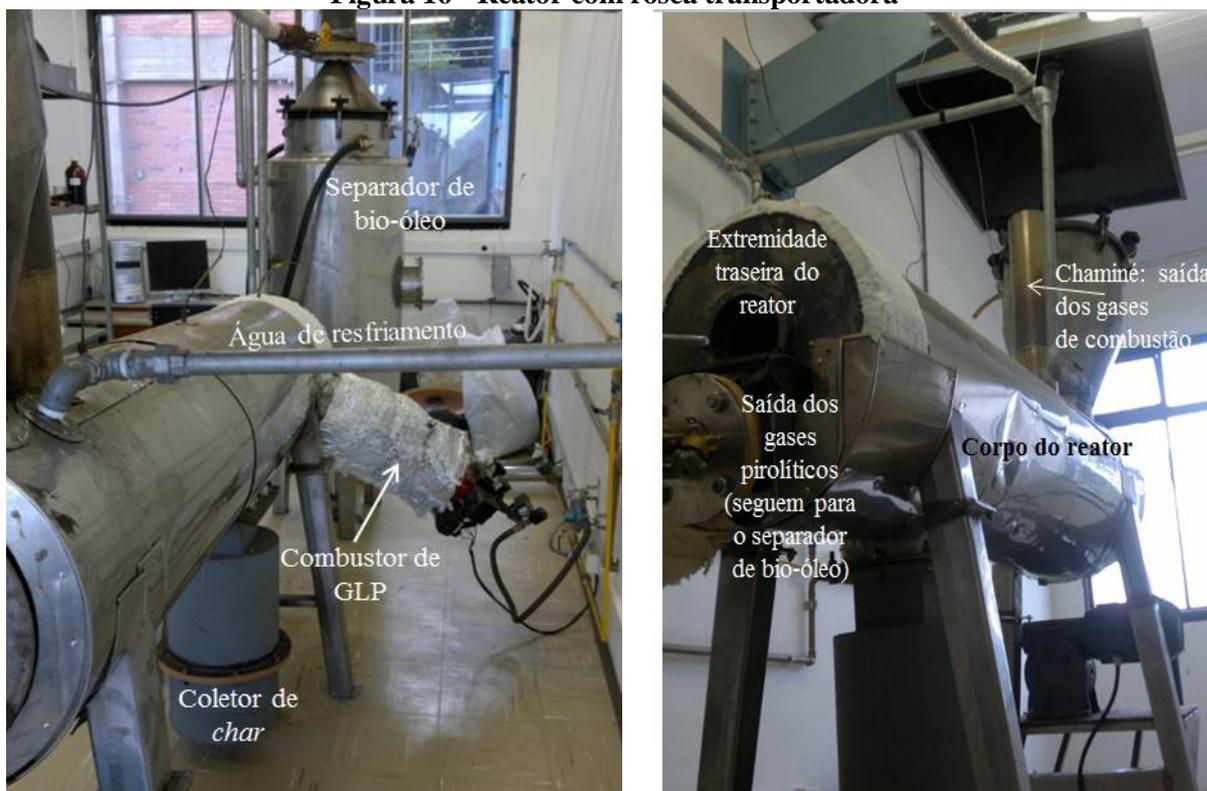
A operação do combustor é comandada por um sistema programado em Elipse/Scada, controlando a temperatura em um dado ponto do reator (entrada, centro ou saída).

**Figura 15 - Reator com rosca transportadora**



Fonte: Autor

**Figura 16 - Reator com rosca transportadora**



Fonte: Autor

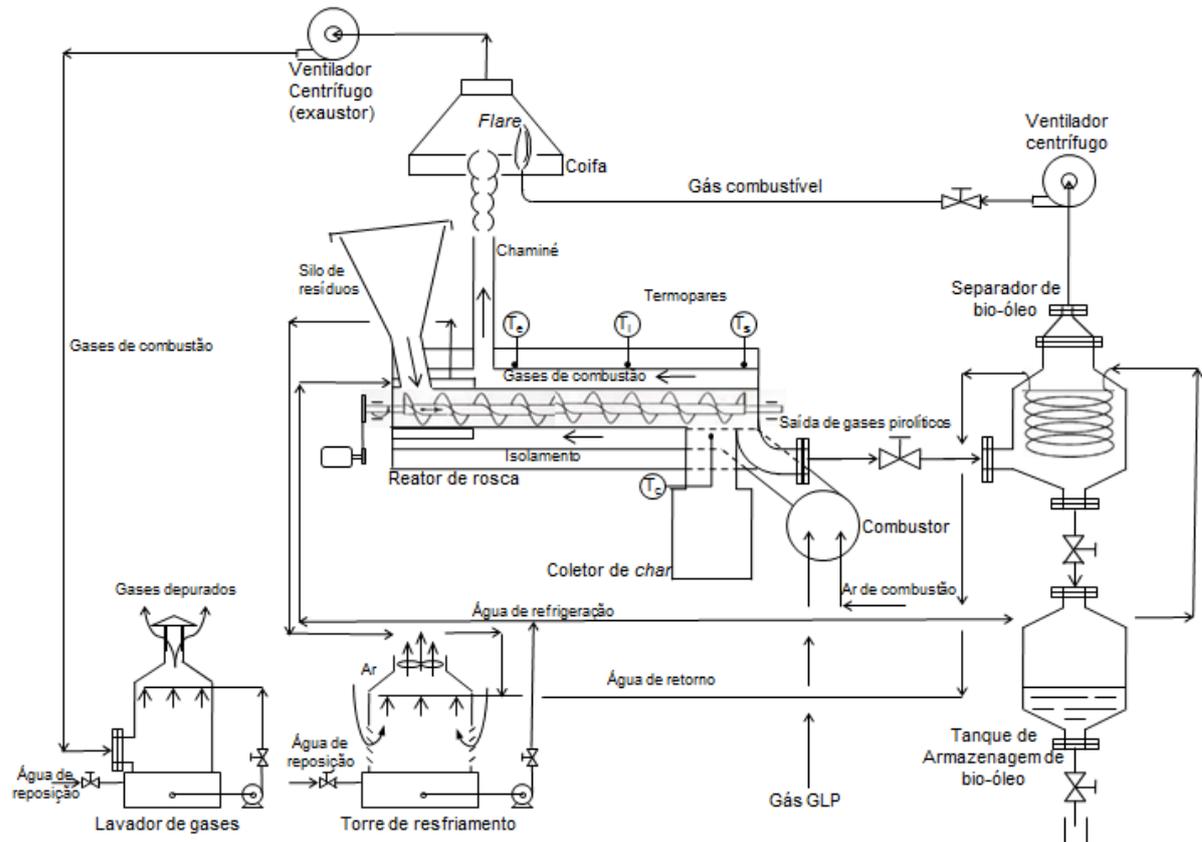
A figura 17 apresenta um fluxograma do reator, no qual se identifica a presença de três termopares, tipo K que controlam as temperaturas em diferentes regiões (entrada, intermediária e saída) pelo supervisório de comando do reator. A 1,34 m da entrada da rosca transportadora há uma abertura para descarga do char que se forma na reação. A descarga se faz dentro de um recipiente acoplado ao reator (coletor de char figura 15) o recipiente possui capacidade para cerca de 40 litros. Na sua entrada está instalado um termopar tipo K, cuja a medida de temperatura é feita por um controlador digital marca Novus e com resolução de 1 °C. A temperatura indicada por esse termopar é a mais interna possível ao reator, sendo empregada para se estabelecer a temperatura de reação.

O combustor instalado no reator é alimentado com gás GLP; é da marca Ecoflan, modelo AZUR 30/GLP 2T, tendo dois estágios de operação, que possibilitam a regulagem da vazão de ar e de gás combustível em cada estágio.

O separador de bio-óleo tem volume de cerca de 300 litros, possuindo externamente duas cintas de resfriamento e internamente um trocador de calor tubular construído com tubo de aço inox 316L de diâmetro externo de 22 mm, diâmetro interno de 17 mm e comprimento de 22 m (área de troca térmica de 1,35 m<sup>2</sup>). Pelas cintas de resfriamento e pelo trocador de calor circula a água na temperatura ambiente, que resfria o gás gerado no processo de pirólise

e condensa os componentes de maior massa molecular (bio-óleo). Sob o separador de bio-óleo está instalado um reservatório de armazenagem de óleo produzido na pirólise (300 litros).

**Figura 17 - Fluxograma do reator de pirólise de rosca transportadora**



Fonte: Autor

A reação de pirólise é conduzida com pressão ligeiramente negativa produzida por um ventilador centrífugo (diâmetro do rotor de 220 mm) com pás voltadas para trás, acionado por um motor elétrico trifásico de 0,37 kW e instalado no topo do separador de bio-óleo. Esse ventilador remove o gás combustível produzido na pirólise, conduzindo-o por meio de uma mangueira de alumínio ao flare instalado na base da coifa de exaustão. Em alguns experimentos se instalou um rotâmetro marca OMEL de 0 a 75 L.min<sup>-1</sup> e resolução de 0,5 L.min<sup>-1</sup> para se medir a vazão de gás combustível produzido. Entretanto, por motivos de entupimento frequente com óleo condensando ao redor do elemento flutuador, decidiu-se retirar o rotâmetro.

A água que circula pelas cintas de resfriamento do sistema e pelo trocador de calor do separador de bio-óleo é conduzida para uma torre de resfriamento da marca Hidro Term,

modelo HT-S 16 de capacidade em torno de 80 kW (figura 18). A torre possui uma bomba de 1,5 kW, um ventilador axial de 1,1 kW e um tanque de 450 litros. A água ao passar pela torre de resfriamento retorna às cintas de resfriamento do reator e do separador de bio-óleo e também ao trocador de calor interno ao separador.

**Figura 18 - Torre de resfriamento**



Fonte: Autor

O primeiro componente do sistema de exaustão mencionado antes é uma coifa, na qual é descarregado os gases de combustão do queimador de GLP do reator e o gás combustível produzido na pirólise, que pode ser queimado no *flare* do sistema. Através da coifa e de dutos os gases (de combustão e combustível) são aspirados por um ventilador centrífugo acionado por um motor elétrico trifásico de 1,5 kW. Esse ventilador conduz os gases para um lavador de gases (figura 19), pelo qual circula água por meio de uma bomba centrífuga de 0,34 kW.

**Figura 19 - Lavador de Gases**

Fonte: Autor

Em um teste preliminar com o resíduo de MDF conforme recebido (cavaco/lasca) houve o trancamento da rosca transportadora do reator, exigindo uma menor granulometria do resíduo usado. Para tanto, o resíduo foi triturado em moinho de facas, como mencionado anteriormente. Com isso, os testes foram realizados com um tamanho de partícula que se aproxima de flocos com diâmetro médio da ordem de 8 mm e espessura de 0,3 mm.

#### **4.2.12 Procedimento experimental no reator de pirólise e determinação do rendimento global do sistema e rendimento dos produtos da pirólise**

O processo de pirólise no reator de rosca transportadora descrito anteriormente foi conduzido conforme o procedimento operacional apresentado no Apêndice A e, uma vez que o reator tenha sido alimentado com resíduo de MDF, o experimento prosseguiu de modo totalmente contínuo.

Os experimentos foram realizados com as frequências de operação do motor elétrico de acionamento da rosca transportadora indicadas no Apêndice A, em particular, com 1, 2 e 3 Hz. Essas frequências proporcionam um tempo de permanência suficiente do resíduo dentro

do reator para garantir o melhor rendimento possível do processo de pirólise. Além disso, as temperaturas de reação estudadas foram acima da temperatura de maior degradação térmica do resíduo de MDF identificada nas análises de TGA que foi em torno de 350 °C, ou seja, os experimentos foram feitos nas temperaturas de 450 e 600 °C. Essas temperaturas foram monitoradas na entrada do coletor de *char*, conforme mencionado anteriormente. Supondo que a entrada do resíduo na rosca foi de 20 °C, estima-se que o aumento de temperatura desse resíduo ao longo dos 1340 mm de rosca, onde há a entrada do coletor de *char*, foi de 430 °C e 580 °C, respectivamente. De acordo com os tempos de percurso do resíduo de MDF da entrada da rosca à caixa coletora de *char* mostrados no Apêndice A, estima-se que as taxas de aquecimento foram aquelas reportadas na tabela 11.

**Tabela 11 - Estimativa das taxas de aquecimento do resíduo de MDF no reator**

Frequência (Hz)	Taxa de aquecimento °C·min <sup>-1</sup>	
	Temp. reação = 450 °C	Temp. reação = 600 °C
1	12,6	17,1
2	28,6	38,7
3	47,8	64,4

Fonte: autor

Portanto, com o inversor de frequência acionando o motor elétrico da rosca transportadora se conseguiu nos experimentos, num regime de trabalho contínuo, taxas de aquecimento que variaram no intervalo de aproximadamente 13 a 65 °C·min<sup>-1</sup>, que de acordo com a tabela 5, refere-se à pirólise convencional. Salienta-se que o uso de frequências mais altas que 3 Hz seriam possíveis, mas exigiriam um maior aporte de calor à reação.

Devido às dificuldades encontradas na alimentação do resíduo de MDF com o silo disponível no reator (formação de vazios e/ou caminhos preferenciais), foi instalado dentro do silo um tubo reto em chapa de aluzinco com diâmetro em torno de 200 mm, dentro do qual era colocado o resíduo. O tubo ficou praticamente na vertical, despejando o resíduo diretamente sobre a rosca transportadora. Com isso, a massa inicial de resíduo ficou limitada em aproximadamente 2,3 kg, embora ainda se tivesse dificuldades de processar toda essa massa.

Para cada uma das duas temperaturas de reação (450 e 600 °C) e para cada frequência (1, 2 e 3 Hz) foram realizados dois experimentos, sendo, desta forma, realizados um total de 12 experimentos. Para fins de obtenção do rendimento do processo de pirólise em termos dos materiais sólidos (*char*) e líquidos (bio-óleo) produzidos a partir do material inicial pirolisado (resíduo de MDF), foram medidas as massas de todos os materiais envolvidos utilizando uma balança digital, marca Marte, modelo AS 5500C, resolução de 0,01 g. Como a instalação do

rotâmetro na saída reator para a medida da vazão de gás combustível só ocorreu nos últimos ensaios, decidiu-se por considerar a massa do produto gasoso por diferença. Ou seja, considerando as análises na base úmida, os resultados médios de massa de gás combustível produzido foram calculados pela diferença entre a massa de resíduo de MDF efetivamente pirolisado e a soma das massas de *char* e bio-óleo produzidos. Para os resultados médios de rendimento na base seca foram necessárias análises de umidade das partes sólidas e líquidas (comentado anteriormente), não sendo, entretanto, computadas as massas de gás combustível produzidas. Exceção a isso se faz a dois experimentos nos quais se teve êxito na análise cromatográfica das amostras de gás combustível coletadas.

Para estimarem-se os rendimentos energéticos do processo de pirólise realizado, foram necessários contabilizar todos os fluxos de energia que entraram e saíram do sistema. Desta forma, comparou-se a energia associada aos produtos desejados (*char*, bio-óleo e gás combustível) na reação com a energia associada aos insumos gastos na mesma. Esses insumos são: resíduo de MDF pirolisado, gás GLP consumido no combustor e motores elétricos usados diretamente no reator e nos equipamentos periféricos (torre de resfriamento, sistema de exaustão e de lavagem dos gases). Os rendimentos energéticos foram estimados para os experimentos que se conseguiu fazer a análise cromatográfica das amostras de gás combustível coletadas. Com as análises volumétricas obtidas (base seca) das amostras de gases, foram calculadas as massas moleculares, as massas específicas e os poderes caloríficos pelas seguintes equações:

$$M = \sum_{i=1}^n \chi_i \cdot M_i \quad (8)$$

onde “ $M$ ” é a massa molecular da mistura gasosa em  $\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$ , “ $\chi_i$ ” é a fração molar do  $i$ ésimo componente da mistura gasosa e “ $M_i$ ” é a massa molecular do  $i$ ésimo componente da mistura.

$$\rho = \frac{p_0 \cdot M}{\bar{R} \cdot T_0} \quad (9)$$

onde “ $\rho$ ” é a massa específica da mistura gasosa em  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  nas condições de referência de pressão “ $p_0$ ” (101,325 kPa) e temperatura “ $T_0$ ” (25 °C = 298,15 K) e “ $\bar{R}$ ” é constante universal dos gases igual a  $8,3145 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}$ .

$$PCS_{vol} = \left| \frac{\sum_{i=1}^n \chi_i \cdot \bar{h}_{RP,i}}{\rho \cdot M} \right| \quad (10)$$

onde “ $PCS_{vol}$ ” é o poder calorífico superior na base volumétrica em  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$  nas condições de referência acima citadas e “ $\bar{h}_{RP,i}$ ” é a entalpia de combustão do  $i$ ésimo componente da mistura combustível em  $\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$  (obtida da diferença entre as entalpias molares de formação dos produtos e dos reagentes da reação de combustão). O poder calorífico superior do gás combustível na base mássica é determinado pela Eq. (11).

$$PCS_{massa} = \frac{PCS_{vol}}{\rho} \quad (11)$$

A massa de GLP consumida foi determinada pesando-se ao início e ao final de cada experimento os bujões P13 (2) que alimentam o combustor do reator. Para tanto, foi utilizada uma balança digital portátil, marca WeiHeng, modelo WH-A05, de 0 a 45 kg e resolução de 0,01 g. O valor adotado para o poder calorífico superior do gás GLP foi de  $49195 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  (PETROBRAS, 2013).

O rendimento energético do reator de pirólise empregado nesse trabalho acoplado aos equipamentos periféricos antes mencionados foi estimado pela Eq. (12).

$$\eta_{global} = \frac{m_{char} \cdot PCS_{char} + m_{bio-\acute{o}leo} \cdot PCS_{bio-\acute{o}leo} + m_{g\acute{a}s} \cdot PCS_{g\acute{a}s}}{m_{MDF} \cdot PCS_{MDF} + m_{GLP} \cdot PCS_{GLP} + E_{Motores}} \quad (12)$$

onde “ $m_{char}$ ” é a massa de *char* produzida (kg), “ $PCS_{char}$ ” é o poder calorífico superior do *char* ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), “ $m_{bio-\acute{o}leo}$ ” é a massa de bio-óleo produzida (kg), “ $PCS_{bio-\acute{o}leo}$ ” é o poder calorífico superior do bio-óleo ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), “ $m_{g\acute{a}s}$ ” é a massa de gás combustível produzida (kg), “ $PCS_{g\acute{a}s}$ ” é o poder calorífico superior do gás ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), “ $m_{MDF}$ ” é a massa de resíduo de MDF pirolisado (kg), “ $PCS_{MDF}$ ” é o poder calorífico superior do MDF ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), “ $m_{GLP}$ ” é a massa de gás GLP consumido no combustor (kg), “ $PCS_{GLP}$ ” é o poder calorífico superior do GLP ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) e “ $E_{Motores}$ ” é a energia consumida nos motores elétricos de acionamento de bombas e ventiladores presentes na instalação (kJ). Essa última grandeza foi determinada pela Eq. (13).

$$E_{Motores} = E_{M,Rosca} + E_{M,VR} + E_{MV,SB} + E_{MB,TR} + E_{MV,TR} + E_{MB,LAV} + E_{MV,LAV} \quad (13)$$

onde “ $E_{M,Rosca}$ ” é a energia elétrica consumida pelo motor elétrico de acionamento da rosca transportadora, “ $E_{M,VR}$ ” é a energia consumida pelo motor de acionamento do *cooler* de ventilação do motor da rosca, “ $E_{MV,SB}$ ” é a energia consumida pelo motor do ventilador instalado no topo do separador de bio-óleo, “ $E_{MB,TR}$ ” é a energia consumida pelo motor da bomba da torre de resfriamento, “ $E_{MV,TR}$ ” é a energia consumida pelo motor do ventilador da torre de resfriamento, “ $E_{MB,LAV}$ ” é a energia consumida pelo motor da bomba do lavador de gases e “ $E_{MV,LAV}$ ” é a energia consumida pelo motor do ventilador do lavador de gases. A energia consumida por cada motor elétrico foi determinado pela Eq. (14).

$$E_{Motor\_Elétrico} = \left( \frac{P_{placa}}{\eta_{motor}} \right) \cdot t \quad (14)$$

onde “ $P_{placa}$ ” é a potência especificada na placa do motor em kW, “ $\eta_{motor}$ ” é o rendimento do motor e “ $t$ ” é o tempo de operação do motor em segundos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do MDF

Neste tópico são apresentados os resultados obtidos a partir dos diferentes processos descritos na metodologia para caracterização do MDF.

#### 5.1.1 Composição do MDF (van Soest)

Os resultados da análise de van Soest para a amostra de MDF foram: 13,9% de extrativos e água, 50,7% de celulose, 22,3% de hemicelulose e 13,1% de lignina.

Bianchi *et al.* (2010) determinaram o percentual de lignina e holocelulose (celulose e hemicelulose) segundo o método Klason para amostras de Pinus, e obtiveram como resultado 12,6% de extrativos e água, 23,6 % de lignina e 60,6% de holocelulose. Tendo em vista os vários fatores que podem influenciar nos referidos resultados, pode-se concluir que os valores encontrados se assemelham aos da literatura.

#### 5.1.2 Análise Imediata

A tabela 12 apresenta os resultados obtidos para a análise imediata, do MDF, comparados aos resultados de Yorulmaz e Atimtay (2009). Todos os dados foram obtidos em base seca.

**Tabela 12 - Análise imediata do MDF**

<b>Propriedade</b>	<b>Presente estudo (% massa, b.s.)</b>	<b>Yorulmaz e Atimtay (2009) (% massa, b.s.)</b>
Umidade	7,26	–
Matéria Volátil	78,30	86,68
Carbono fixo	21,17	11,06
Cinzas	0,53	2,29

Fonte: Autor

Tendo em vista os valores observados na literatura, para o eucalipto (ELYOUNSSI *et al.*, 2012; CORTEZ *et al.*, 2009) apresentados na tabela 3 pode-se concluir que os valores encontrados para o MDF se assemelham tornando o material atrativo para o processo de pirólise devido ao baixo teor de cinzas e elevado teor de matéria volátil.

### 5.1.3 Análise elementar

Os resultados obtidos nos ensaios de análise elementar para o MDF são comparados a aqueles obtidos por Yorulmaz e Atimtay (2009) na tabela 13. Os valores são todos na base seca.

**Tabela 13 - Análise elementar da amostra de MDF**

Elemento	Presente estudo (% massa, b.s.)	Yorulmaz e Atimtay (2009) (% massa, b.s.)
C	52,68	49,57
H	6,43	6,33
N	3,26	4,44
O*	36,93	39,66
S	0,03	–
Cl	0,14	–

\* Por diferença

Fonte: Autor

Pode-se observar que o MDF apresentou pequenas diferenças em relação aos valores obtidos por Yorulmaz e Atimtay (2009). A variação destas diferenças é justificada pela variabilidade entre as espécies de biomassa utilizadas na fabricação de MDF.

### 5.1.4 Teor de metais, minerais, fenol e formaldeído presentes no MDF

A concentração de metais e minerais presentes no MDF são apresentados na tabela 14.

**Tabela 14 - Concentração de metais e minerais presentes no MDF**

Metais/ Minerais	Quantidade (g.kg <sup>-1</sup> )
Al	0,0794
Ca	0,806
Fe	0,077
Mg	0,1854
Na	10,17
K	3,19
P	n.d.
SiO <sub>2</sub>	0,27 (% massa, bs)

Fonte: Autor

A concentração de fenol e formaldeído presentes no MDF é apresentada na tabela 15.

Considera-se a concentração de fenol e formaldeído presente no MDF relativamente pequena, diferenciando-se dos valores citados por GAN *et al.*, 2004 em torno de 10%.

**Tabela 15 - Concentração de fenóis presentes no MDF**

<b>Parâmetros</b>	<b>Resultados</b>
<b>Porcentagem de sólidos (%p/p)</b>	87,3
<b>Fenol (mg/kg)</b>	< 1,58
<b>Formaldeído (mg/kg)</b>	1681

Fonte: Autor

Embora a literatura apresente que a concentração de resina formaldeído é próxima de 10 % o material analisado apresenta uma concentração relativamente baixa próxima a 0,2 %. Gan et al 2004, caracterizou o MDF e identificou que a presença de resina uréia formaldeído é  $9 \% \pm 1$ , já a concentração de formaldeído livre é próximo de 0,00009%.

### 5.1.5 Poder Calorífico

Na tabela 16 são apresentados os valores para o poder calorífico do MDF.

**Tabela 16 - Poder calorífico do MDF**

<b>Parâmetro</b>	<b>MDF</b>
<i>PCS</i> (kJ·kg <sup>-1</sup> )	19005
<i>PCI</i> (kJ·kg <sup>-1</sup> )	17623

Fonte: Autor

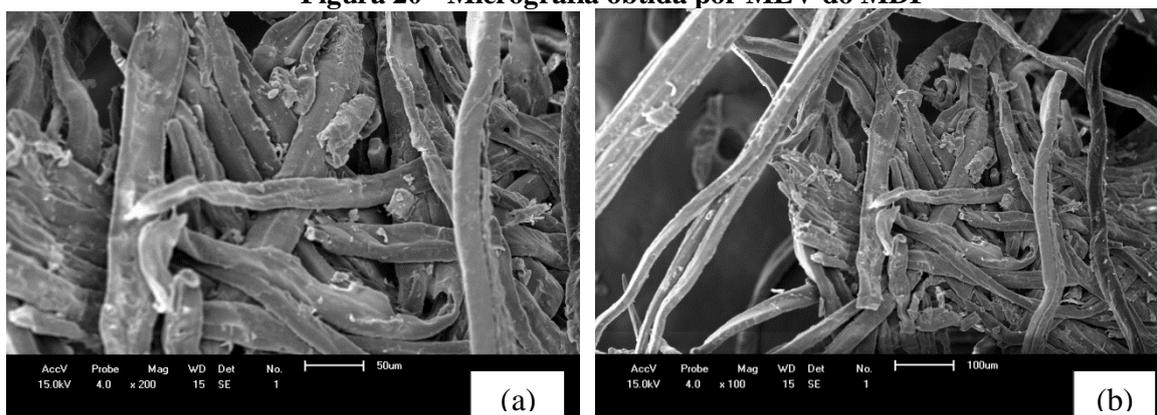
De acordo com Yorulmaz e Atimtay (2009) o poder calorífico do MDF é de aproximadamente 19310 kJ·kg<sup>-1</sup>, valor próximo ao obtido neste trabalho.

### 5.1.6 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) do MDF

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em amostras floculadas do MDF.

As Figuras 20 (a) e (b) mostram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com um aumento de 200 e 100 vezes das fibras do MDF.

**Figura 20 - Micrografia obtida por MEV do MDF**



Fonte: Autor

Através da Microscopia Eletrônica por varredura observa-se a presença de fibras distribuídas irregularmente, características de diversas biomassas.

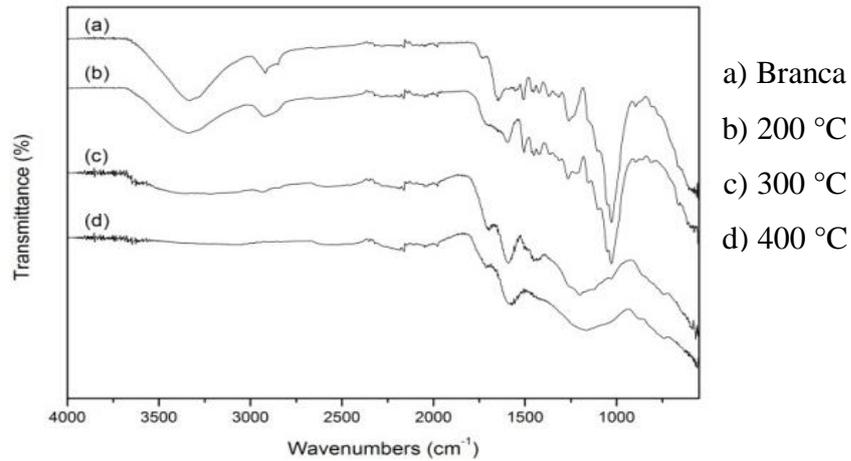
A partir da caracterização do MDF percebe-se que o mesmo tem propriedades semelhantes de uma biomassa convencional, podendo ser utilizado no processo de pirólise.

## 5.2 Análise térmica

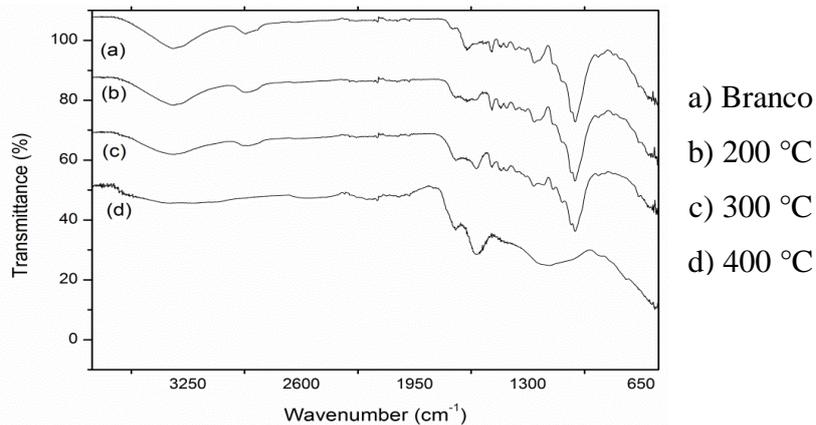
Neste item serão apresentados os resultados das análises de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para diferentes temperaturas, e a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de pirólise e combustão do MDF.

### 5.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 21 são apresentados os espectros referentes às seguintes amostras: (a) representa a amostra original – branca, (b) amostra submetida a temperatura de 200 °C, (c) 300 °C e (d) 400 °C. Para atingirem estas temperaturas, as amostras foram preparadas em uma termobalança em atmosfera inerte simulando o processo de pirólise. Na Figura 22 são apresentados os espectros referentes ao MDF testado com ar artificial, simulando o processo de combustão: (a) temperatura ambiente, (b) 200 °C, (c) 300 °C e (d) 400 °C.

**Figura 21 - FTIR (Atmosfera inerte)**

Fonte: Autor

**Figura 22 - FTIR (Ar Artificial)**

Fonte: Autor

Em ambas as Figuras (21 e 22) são observadas as bandas presentes na análise com a amostra original (branca) do MDF. Os comprimentos de onda identificados são apresentados na Tabela 17.

**Tabela 17 - Comprimentos de onda identificados no MDF**

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )/Referência	Grupo Funcional
3200-3400 cm <sup>-1</sup> (Spinacé 2009)	OH
2860-2970 cm <sup>-1</sup> (Yang <i>et al.</i> , 2007)	C-H
1715-1776 cm <sup>-1</sup> (Spinacé 2009)	C= O
1430-1470 cm <sup>-1</sup> (Yang <i>et al.</i> , 2007)	O- CH <sub>3</sub>
1270 cm <sup>-1</sup> (Spinacé 2009)	C-O-C
1050 cm <sup>-1</sup> (Spinacé 2009)	C-O(H)

Fonte: Autor

Com o aumento da temperatura, inicialmente da temperatura ambiente até 250 °C, posteriormente até 300 °C e finalmente até 400 °C percebe-se a diminuição da intensidade de alguns picos, indicando o rompimento de algumas ligações. Na ligação O-CH<sub>3</sub>, o pico diminui a intensidade na temperatura de 300 °C. A ligação presente no comprimento de onda 1632 cm<sup>-1</sup>, a qual se refere à ligação C=C do anel aromático, permanece a 400°C, indicando a presença de lignina residual e confirmando a estabilidade do anel aromático.

Conforme Bianchi *et al.* (2010) a lignina presente na biomassa apresenta temperaturas de perda de massa mais elevadas que a celulose sendo considerada estável termicamente. Considerando ainda que a hemicelulose se decompõe no intervalo de 225 a 325 °C, a celulose de 325 a 375 °C e a lignina de 250 °C a 500 °C.

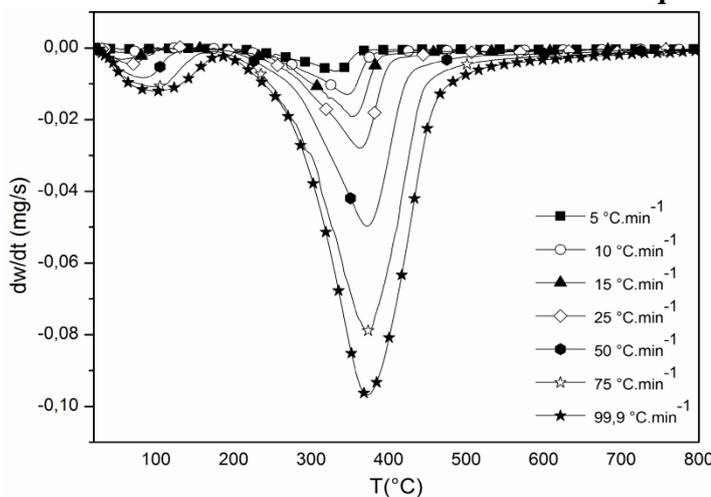
## 5.2.2 Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de pirólise e combustão do MDF

### 5.2.2.1 Análise sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>)

No estudo da cinética não-isotérmica do MDF em atmosfera inerte N<sub>2</sub> foram testados diferentes mecanismos cinéticos (F1, F2, Fn, A2, A3, D1, D2, D3, D4, R2 e R3 - mencionados na tabela 10) para diferentes as taxas de aquecimento.

As Figuras 23 e 24 apresentam a DTG e a TGA do MDF em atmosfera inerte obtida em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15, 25 e 50, 75 e 99,9 °C·min<sup>-1</sup>) no intervalo de temperatura compreendido entre 20 e 800 °C.

Figura 23 - DTG do MDF obtido nas diferentes taxas de aquecimento



Fonte: Autor

Nas curvas de DTG é possível observar as temperaturas onde as taxas de reação são máximas. Com base na figura 24, foi definida a região de estudo, compreendida na faixa de 200 a 500 °C, onde ocorre a principal perda de massa. É possível perceber que quando há um aumento na taxa de aquecimento a decomposição térmica passa a ocorrer em temperaturas mais elevadas, verificando que ocorre um processo de ativação térmica durante a degradação (LUA e SU, 2006).

A Tabela 18 apresenta a temperatura  $T_{(máx)}$  onde a taxa de reação é máxima nas respectivas taxas de aquecimento para a amostra de MDF.

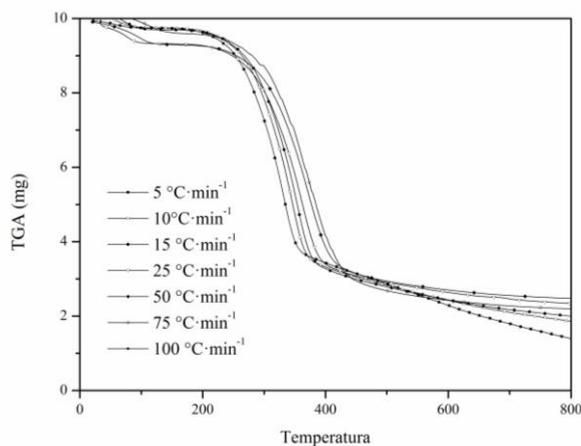
**Tabela 18 - Temperaturas de Máximo**

Taxa de aquecimento $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_{(máx)}$ C
5	327,0
10	340,1
15	348,9
25	358,2
50	365,7
75	368,3
99,9	370,2

Fonte: Autor

A TGA (figura 24) do MDF possui 3 regiões distintas: 1ª região a qual ocorre entre a temperatura ambiente até aproximadamente 100 °C, representando a volatilização de água e extrativos presentes na madeira; 2ª região na qual ocorre a liberação de matéria volátil (entre 225 a 380 °C); e a 3ª região (temperaturas superiores a 380 °C) na qual acontecem reações envolvendo o produto carbonoso (*char*) da reação de pirólise (KERCHER e NAGLE, 2001).

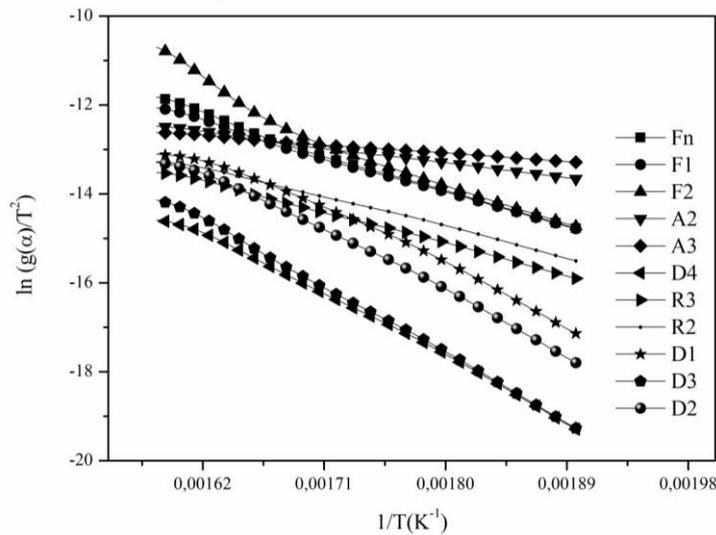
**Figura 24 - TGA do MDF obtido nas diferentes taxas de aquecimento**



Fonte: Autor

A figura 25 apresenta os diferentes mecanismos cinéticos testados na região estudada (200 a 500 °C), através do método de Coats-Redfern para a taxa de aquecimento de 5 °C·min<sup>-1</sup>.

**Figura 25 - Diferentes mecanismos testados para o método de Coats-Redfern, na taxa de aquecimento de 5 °C·min<sup>-1</sup>**



Fonte: Autor

As demais taxas de aquecimento foram testadas através do mesmo método e tiveram comportamento semelhante. A partir da Tabela 19 é possível identificar que o mecanismo D3 apresenta os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) mais próximos a unidade, indicando que a Difusão controla a cinética da reação de pirólise do MDF para todas as taxas de aquecimento.

**Tabela 19 - Coeficientes de Correlação ( $R^2$ ) para os mecanismos avaliados nas diferentes taxas de aquecimento (°C·min<sup>-1</sup>)**

Mecanismo	$\beta = 5$	$\beta = 10$	$\beta = 15$	$\beta = 25$	$\beta = 50$	$\beta = 75$	$\beta = 99,9$
Ordem n (Fn)	0,9949	0,9710	0,9831	0,9788	0,9594	0,9986	0,9992
Primeira ordem (F1)	0,9979	0,9979	0,9950	0,9935	0,9938	0,9988	0,9990
Segunda ordem (F2)	0,9720	0,9674	0,9649	0,9589	0,9594	0,9828	0,9850
Avrami-Erofeev (A2)	0,9974	0,9960	0,9949	0,9992	0,9923	0,9830	0,9996
Avrami-Erofeev (A3)	0,9968	0,9949	0,9935	0,9898	0,9902	0,9974	0,9991
One-Way transport (D1)	0,9895	0,9928	0,9934	0,9943	0,9922	0,9807	0,9798
Valensi Equation (D2)	0,9961	0,9979	0,9985	0,9995	0,9996	0,9901	0,9898
Jander Equation (D3)	0,9994	0,9996	0,9997	0,9997	0,9999	0,9997	0,9997
Ginstling-Brounshtein (D4)	0,9979	0,9991	0,9993	0,9996	0,9990	0,9931	0,9931
Contracting Sphere (R2)	0,9993	0,9996	0,9996	0,9997	0,9999	0,9930	0,9929
Contracting Cylinder (R3)	0,9982	0,9993	0,9995	0,9997	0,9993	0,9962	0,9965

Fonte: Autor

Definido o mecanismo controlador da cinética de reação da pirólise, determinou-se a energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ), utilizando os métodos de Coats-Redfern (CR), MacCallum-Tanner (MT) e Van Krevelen (VK) em diferentes taxas de aquecimento. Os resultados são fornecidos na Tabela 20.

**Tabela 20 - Valores de energia de ativação e do fator pré-exponencial obtidos utilizando diferentes métodos de ajuste**

$\beta$ ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	CR		MT		VK	
	$E_a$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_a$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_a$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )
5	139,2	$2,53\cdot 10^{10}$	141,1	$3,46\cdot 10^{10}$	149,8	$2,13\cdot 10^{11}$
10	140,8	$3,95\cdot 10^{10}$	142,9	$5,66\cdot 10^{10}$	152,4	$3,861\cdot 10^{11}$
15	141,6	$4,71\cdot 10^{10}$	143,7	$6,84\cdot 10^{10}$	152,5	$4,78\cdot 10^{11}$
25	137,9	$2,46\cdot 10^{10}$	140,1	$3,63\cdot 10^{10}$	150,1	$2,55\cdot 10^{11}$
50	137,3	$2,37\cdot 10^{10}$	139,7	$3,66\cdot 10^{10}$	147,9	$1,76\cdot 10^{11}$
75	137,1	$2,42\cdot 10^{10}$	139,9	$2,32\cdot 10^{10}$	150,6	$1,63\cdot 10^{11}$
99,9	138,3	$2,04\cdot 10^{10}$	141,1	$4,10\cdot 10^{10}$	150,1	$2,10\cdot 10^{11}$

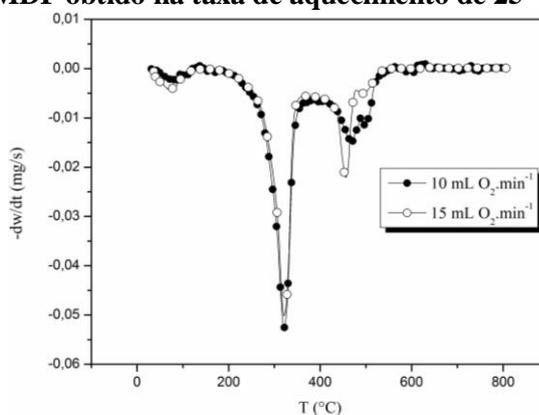
Fonte: Autor

### 5.2.2.2 Análise sob ar artificial ( $\text{N}_2 + \text{O}_2$ )

No estudo da cinética não-isotérmica do MDF com ar artificial foram testados diferentes mecanismos cinéticos ( F1, F2, Fn, A2, A3, D1, D2, D3, D4, R2 e R3) para a taxa de aquecimento de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Primeiramente utilizou-se uma vazão de  $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{O}_2$  (cerca de 16,7% de  $\text{O}_2$ ) de  $\text{O}_e$  posteriormente uma vazão de  $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{O}_2$  (cerca de 23,1% de  $\text{O}_2$ ), juntamente a  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ , em ambos os casos.

A Figura 26 apresenta a DTG do MDF obtida na taxa de aquecimento  $25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  no intervalo de temperatura compreendido entre 20 e  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  em ar artificial.

**Figura 26 - DTG do MDF obtido na taxa de aquecimento de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em ar artificial**



Fonte: Autor

Com base na figura 26, foram definidas as regiões de estudo: região R1 compreendida na faixa da temperatura ambiente até 200 °C, sendo caracterizada pela região onde ocorre a remoção da umidade e extrativos; região R2 de 200 à 330 °C, caracterizada pela oxidação e remoção dos materiais voláteis; e finalmente a região R3 de 350 à 500 °C, caracterizada pela oxidação do *char* restante.

Na tabela 21 são apresentadas as temperaturas onde a taxa de reação é máxima T(máx) para as duas regiões estudadas (R2 e R3) e para as duas misturas avaliadas.

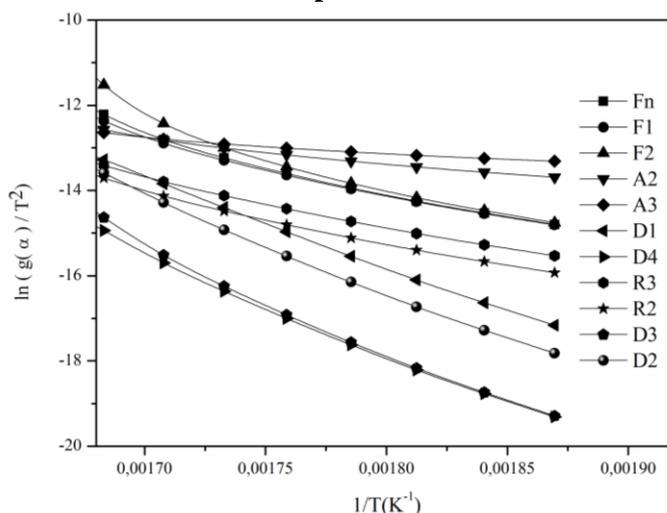
**Tabela 21 - Temperaturas de Máximo**

	T(máx) 2ª Região	T(máx) 3ª Região
10 mL·min <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	318	458
15 mL·min <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	317	451

Fonte: Autor

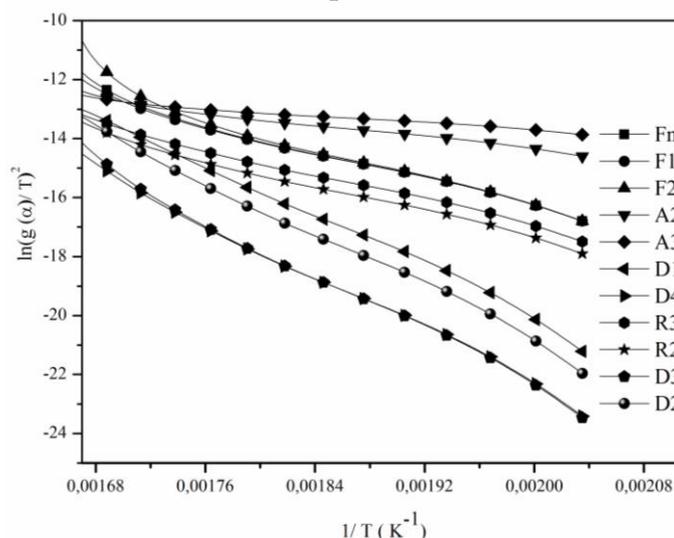
As figuras 27 e 28 apresentam os diferentes mecanismos testados para o método de Coats-Redfern para a análise sob ar artificial (10 mL·min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> + 50 mL·min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>) para as regiões R2 (Figura 27) e R3 (Figura 28) na taxa de aquecimento de 25 °C·min<sup>-1</sup>.

**Figura 27 - Mecanismos testados para o método de Coats-Redfern (R2)**



Fonte: Autor

Figura 28 - Mecanismos testados para o método de Coats-Redfern (R3)



Fonte: Autor

A partir da Tabela 22 é possível identificar que os mecanismos D1 e D4 apresentam os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) mais próximos a unidade, indicando que a Difusão é o mecanismo que controla a combustão.

Tabela 22 - Coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para os mecanismos avaliados nas diferentes taxas de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Mechanism	$\beta = 25$	$\beta = 25$	$\beta = 25$	$\beta = 25$
	$10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de $\text{O}_2$ ( $\text{R}_2$ )	$10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de $\text{O}_2$ ( $\text{R}_3$ )	$15\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de $\text{O}_2$ ( $\text{R}_2$ )	$15\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de $\text{O}_2$ ( $\text{R}_3$ )
Orden $n$ (Fn)	0,9700	0,9866	0,9734	0,9643
First-order (F1)	0,9776	0,9867	0,9735	0,9650
Second-order (F2)	0,9329	0,9512	0,9251	0,9103
Avrami-Erofeev( A2)	0,9738	0,9824	0,9690	0,9563
Avrami-Erofeev (A3)	0,9688	0,9755	0,9631	0,9437
One-Way transport (D1)	0,9988	0,9883	0,9981	0,9928
Valensi Equation (D2)	0,9957	0,9927	0,9941	0,9895
Jander Equation (D3)	0,9888	0,9927	0,9861	0,9807
Ginstling-Brounshtein (D4)	0,9937	0,9933	0,9918	0,9870
Contracting Sphere (R2)	0,9879	0,9915	0,9850	0,9783
Contracting Cylinder (R3)	0,9818	0,9921	0,9895	0,9835

Fonte: Autor

Após a definição do mecanismo controlador da cinética de reação da pirólise, determinou-se a energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ), utilizando os métodos de Coats-Redfern (CR), MacCallum-Tanner (MT) e Van Krevelen (VK) para a taxa de aquecimento de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , para as duas regiões estudadas. Os resultados são fornecidos na Tabela 23.

**Tabela 23 - Valores de energia de ativação e do fator pré-exponencial obtidos utilizando diferentes métodos de ajuste**

$\beta$ (°C·min <sup>-1</sup> )	Região	CR		MT		VK	
		$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$A$ (min <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$A$ (min <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$A$ (min <sup>-1</sup> )
25	10 mL (R <sub>2</sub> )	175,924	2,67·10 <sup>15</sup>	177,838	3,86·10 <sup>15</sup>	149,766	3,69·10 <sup>16</sup>
25	10 mL (R <sub>3</sub> )	144,937	1,29·10 <sup>9</sup>	148,875	2,63·10 <sup>9</sup>	152,378	1,06·10 <sup>10</sup>
25	15 mL (R <sub>2</sub> )	176,630	2,96·10 <sup>15</sup>	178,557	4,30·10 <sup>15</sup>	152,473	3,79·10 <sup>16</sup>
25	15 mL (R <sub>3</sub> )	151,688	3,04·10 <sup>19</sup>	155,983	6,59·10 <sup>9</sup>	150,041	2,62·10 <sup>11</sup>

Fonte: Autor

Na literatura encontram-se estudos relacionados ao comportamento térmico de biomassas, sendo mostrados na tabela 24 resultados cinéticos para ar artificial relatados por alguns autores.

**Tabela 24 - Dados cinéticos encontrados na literatura para biomassa sob ar artificial**

Autor	Biomassa	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$A$ (min <sup>-1</sup> )
CRUZ <i>et al.</i> (2012)	Serragem de pinus	126,73 – 221,85	–
YORULMAZ e ATIMTAY (2009)	MDF	45 – 50	1,46·10 <sup>4</sup> – 2,75·10 <sup>4</sup>
GAO e PAN (2003)	Madeira não tratada	184,2	–

Fonte: Autor

Importantes diferenças podem ser observadas nos resultados reportados (Tabela 24). Estas diferenças podem ser explicadas devido às diferenças entre cada estudo, isto é, o equipamento experimental, a metodologia experimental, as condições experimentais, propriedades físicas do material e a composição química da madeira.

Segundo Bianchi *et al.*, (2010), quando a degradação térmica é realizada em atmosfera oxidante acontece uma redução da energia de ativação nas conversões mais altas ( $\alpha$  - acima de 0,5) da reação, devido ao fato de que o oxigênio acelera a reação de degradação térmica. Durante este processo ocorrem distúrbios causados pela competição entre a volatilização de gases de combustão e sua oxidação instantânea, que podem causar mudanças no processo difusional.

De acordo com Yorulmaz e Atimtay (2009), o processo difusional é caracterizado por: D1 é um processo unidimensional, na qual nenhum gradiente de concentração pode ocorrer em qualquer outra dimensão, D2 é um processo bidimensional controlador para partículas cilíndricas, D3 é aplicada para esferas tridimensionais e D4 é uma função que controla a difusão na reação de partida e no exterior de uma partícula esférica. Assume-se que a reação é

controlada pelo movimento de uma interface a uma velocidade constante e que a reação ocorre quase instantaneamente.

O estudo da cinética de pirólise e combustão permitiu caracterizar o MDF, na análise de seu comportamento térmico. A partir dos resultados foi possível determinar alguns parâmetros para dar sequência nos ensaios de pirólise no reator de rosca transportadora, como a temperatura mínima de operação.

### 5.3 Resultados obtidos na pirólise

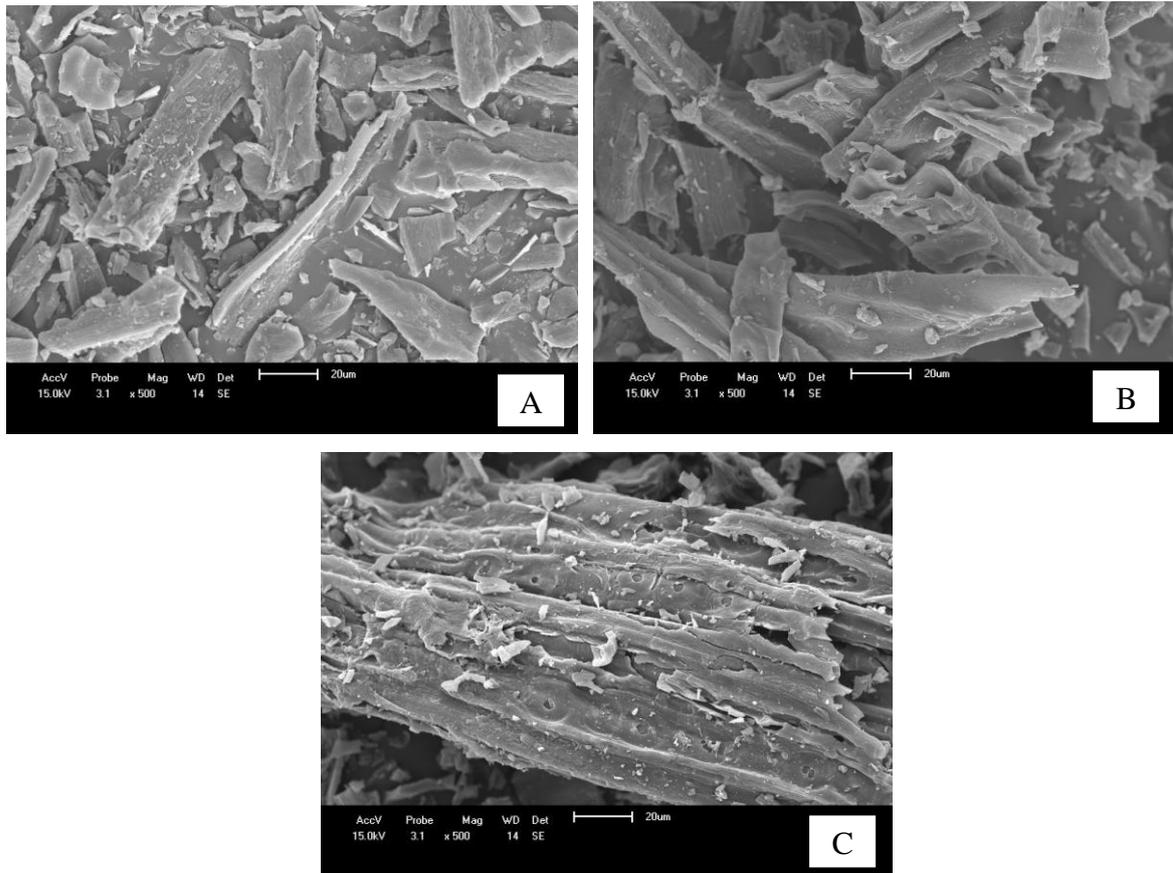
Nessa seção são apresentados os resultados dos experimentos realizados no reator de rosca transportadora. De acordo com o procedimento experimental descrito no capítulo 4 para o reator de rosca transportadora, os experimentos de pirólise foram realizados nas temperaturas de 450 °C e 600 °C (controladas no termopar acoplado na caixa coletora de *char* e próximo ao interior do reator) e nas frequências do motor elétrico de acionamento da rosca de 1, 2 e 3 Hz. Com isso, a taxa de aquecimento variou conforme mostrado na tabela 11. Os experimentos foram duplicados e, portanto, foi um total de 12 experimentos realizados, os quais são referenciados na sequência do trabalho pela temperatura de reação e pela taxa de aquecimento em números arredondados. Os resultados desses experimentos são apresentados nas tabelas do Apêndice B.

Primeiramente apresentam-se os resultados das análises de caracterização dos produtos da pirólise realizada no reator de rosca transportadora.

#### 5.3.1 Char

O *char* produzido no processo de pirólise do reator de rosca transportadora e operando no modo semi-contínuo apresentou aspecto semelhante em ambos os ensaios. A figura 29 apresenta o MEV com ampliação de 500x do *char* gerado no processo de pirólise na temperatura de 450 °C: (a) experimento 450 - 13 (temperatura de reação de 450 °C e taxa de aquecimento cerca de 13 °C·min<sup>-1</sup>); (b) experimento 450 - 29; e (c) experimento 450 - 48.

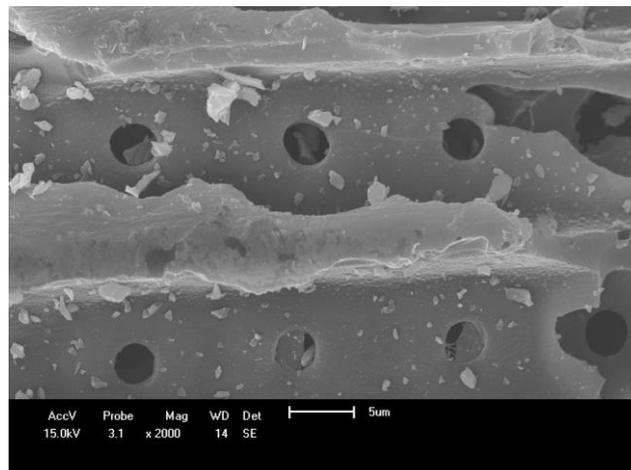
**Figura 29 - MEV do char gerado na pirólise do MDF à 450 °C**



Fonte: Autor

A figura 30 apresenta o MEV com ampliação de 2000x do *char* gerado no processos de pirólise a 600 °C e taxa de aquecimento de 17 °C·min<sup>-1</sup>.

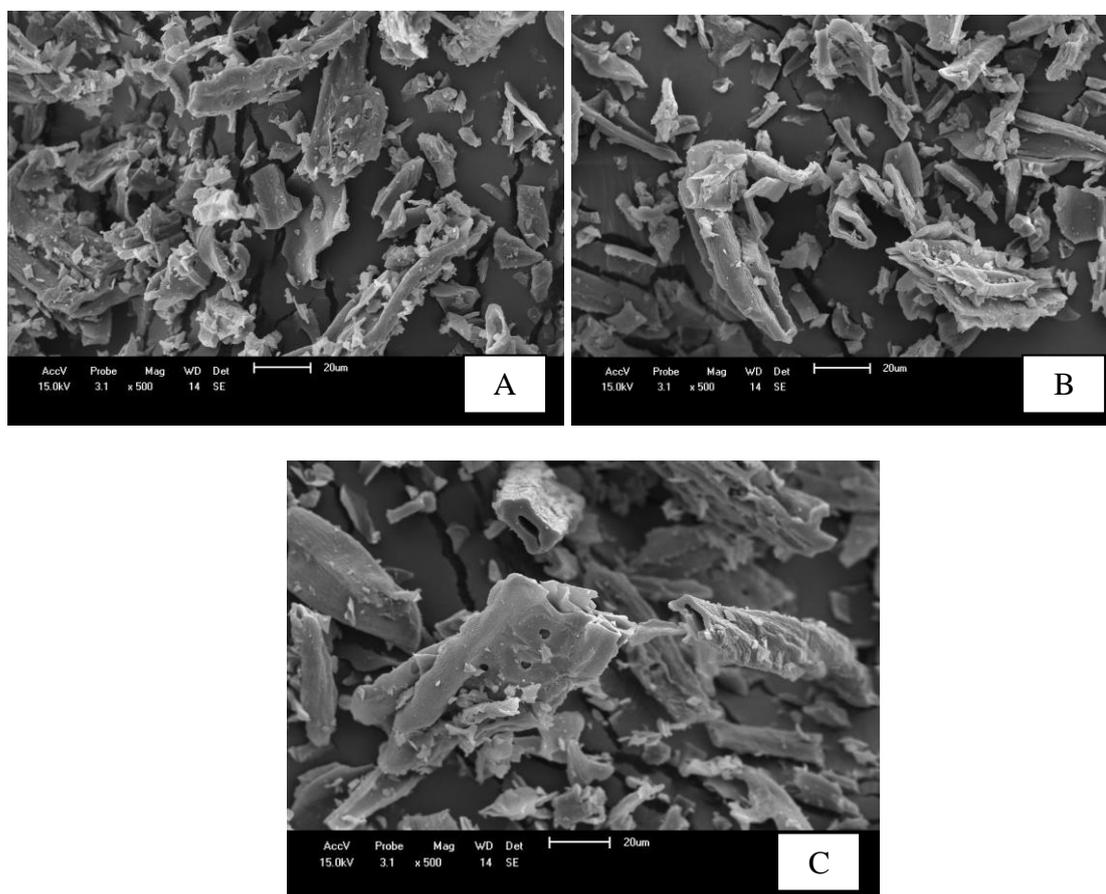
**Figura 30 - MEV do char gerado na pirólise do MDF à 600 °C**



Fonte: Autor

A figura 31 apresenta o MEV com ampliação de 500x do *char* gerado no processo de pirólise para a temperatura de 600 °C: (a) taxa de aquecimento de 17 °C·min<sup>-1</sup>; (b) taxa de aquecimento de 39 °C·min<sup>-1</sup>; e (c) taxa de aquecimento de 65 °C·min<sup>-1</sup>.

**Figura 31 - MEV do char gerado na pirólise do MDF à 600 °C**



Fonte: Autor

Em ambos os ensaios de pirólise as imagens de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) apresentam o rompimento das fibras e a ausência de macroporos. No experimento 600 - 17 as imagens apresentam poros, os quais são usualmente formados quando ocorre a liberação de matéria volátil no processo de pirólise. Gan *et al.* (2004) avaliaram a área superficial e o volume de poros de *char* produzido pela carbonização a 550 °C por 30 minutos de MDF não tratado, bem como de MDF tratado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%. Os autores constataram que não havia nenhuma presença de poros aparente nas imagens de MEV. Observaram através do BET (Brunauer – Emmett – Teller) poros de diâmetros maiores que 50 nm. Concluíram que a presença da resina ureia-formaldeído no material pode ter impedido o desenvolvimento adequado da estrutura porosa.

De acordo com Apaydin-Varol e Putun (2012) o *char* é um material complexo, constituído principalmente de carbono, materiais inorgânicos e hidrocarbonetos voláteis sendo que a pouca quantidade de cinzas favorece a sua utilização em processos térmicos.

A tabela 25 apresenta a análise imediata do *char* para um dos dois experimentos 450 – 29 e para um dos dois experimentos 600 – 39, sendo reportado também os valores obtidos para a pirólise de pinus a 550 °C (APAYDIN-VAROL *et al.*, 2007) e a 600 °C (LÓPEZ *et al.*, 2013).

**Tabela 25 - Análise imediata do char em (%m)**

<b>Propriedade</b>	<b>Char 450 °C</b>	<b>Char 600 °C</b>	<b>Pinus 550 °C</b>	<b>Pinus 600 °C</b>
Umidade	4,25	4,81	1,2	0,80
Matéria volátil	35,99	15,76	6,7	9,10
Carbono fixo	57,83	76,94	87,4	87,20
Cinzas	1,93	2,49	4,7	2,40

Os resultados encontrados na análise imediata do *char* para a pirólise de MDF mostram uma significativa diferença com o aumento da temperatura. A matéria volátil diminuiu com o aumento da temperatura ( 450 °C à 600 °C), já o carbono fixo, o teor de cinzas e umidade aumentam com o aumento da temperatura. Tendência semelhante é relatada por Imam e Capareda (2012), na qual o conteúdo volátil diminui de 20% a 17,8% para amostras pirolisados a 400 e 500 °C, respectivamente. A matéria volátil diminui ainda mais, para 8,2% para as amostras pirolisadas a 600 °C. Já o teor de carbono fixo é de aproximadamente 70% para as amostras pirolisadas a 400 e 500 °C e sobe para 79% para as amostras pirolisados a 600 °C.

A concentração de carbono fixo a 600 °C é a que mais se aproxima dos valores encontrados na literatura, as variações dos resultados encontrados, deve-se a diferentes fatores, tais como, temperatura, diversidade de espécies de madeira, entre outros, considerando ainda, que as resinas existentes no MDF podem influenciar nos dados reportados.

A tabela 26 apresenta a análise elementar e o poder calorífico superior do *char* para o experimento de 450 - 29 e 600 - 39, sendo também mostrados os valores encontrados na literatura da pirólise de pinus a 400 °C (KIM *et al.*, 2012) e pirólise de biomassas a 600 °C (IMAM e CAPAREDA, 2012; AGIRRE *et al.*, 2013).

**Tabela 26 - Análise elementar e poder calorífico do *char* gerado nos experimentos 450 – 29 e 600 - 39**

<b>Propriedade</b>	<b>Char 450 °C</b>	<b>Char 600 °C</b>	<b>Pinus 400 °C</b>	<b>Biomassa<sup>a</sup> 600 °C</b>	<b>Biomassa<sup>b</sup> 600 °C</b>
Carbono	77,78	85,47	70,7	82,00	76,20
Hidrogênio	3,41	2,34	3,4	2,40	2,85
Nitrogênio	4,28	4,05	0,4	1,20	0,84
PCS* (kJ·kg <sup>-1</sup> )	29915	32800	-	29400	-

\*PCS = Poder calorífico superior

Fonte: Autor

A análise elementar mostra que com o aumento da temperatura o teor de carbono aumenta, enquanto o teor de nitrogênio e hidrogênio diminui. Tendência semelhante foi reportada por Kim *et al* (2012), Imam e Capareda (2012), Apaydin-Varol e Putun (2012) e López *et al.* (2013). De acordo com Imam e Capareda (2012), perdas em hidrogênio são explicadas pela quebra de ligações mais fracas dentro da estrutura do *char* tornando-se altamente carbonoso à temperaturas de pirólise mais elevadas.

A figura 32 apresenta o aspecto do *char* obtido no processo de pirólise nos experimentos 450 – 29.

**Figura 32 - *Char* gerado na pirólise do MDF no experimento 450 - 29**



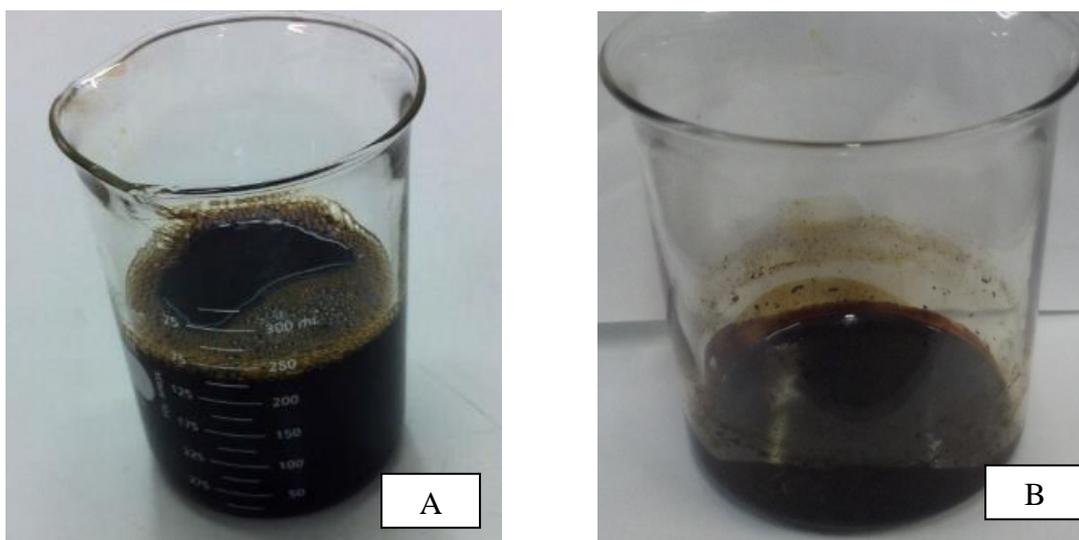
Fonte: Autor

Nos demais ensaios o *char* apresentou aspecto semelhante.

### 5.3.2 Bio-óleo

O bio-óleo gerado no processo de pirólise do MDF a 450 °C e 600 °C apresentou aspecto e coloração semelhante em todos os ensaios. A figura 33 apresenta o bio-óleo em sua fase aquosa (a). Após processado no Rotavapor e o bio-óleo em forma de borra (mais viscoso) (b).

**Figura 33 - Bio-óleo produzido na pirólise do MDF**

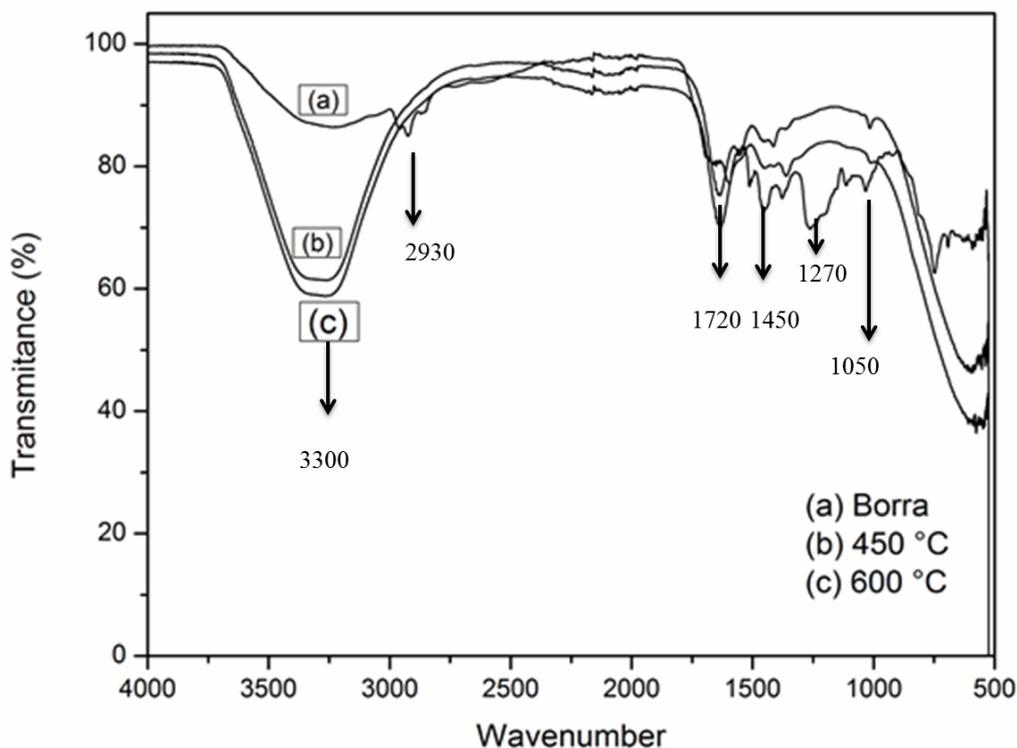


Fonte: Autor

Na coleta do bio-óleo percebeu-se duas fases, ou seja, uma fase aquosa e outra mais viscosa (borra). Grande parte da borra do bio-óleo ficou aderida às paredes do coletor de bio-óleo, dificultando assim, a sua coleta. O percentual de água extraído no Rotavapor para um dos experimentos 450 - 29 foi de 23,0%, enquanto o percentual de água extraído num dos experimentos 600 - 39 foi de 30,0%.

A figura 34 apresenta os espectros de FTIR para o bio-óleo: (a) para a borra do experimento 450 - 29; (b) para a parte aquosa do experimento 450 - 29; e (c) para a parte aquosa do experimento 600 - 39.

Figura 34 - FTIR do bio-óleo de pirólise do MDF



Fonte: Autor

De acordo com as interpretações de Jiang *et al.* (2012), de Zhang *et al.* (2012) e de Apaydın-Varol e Putun (2012), os espectros de FTIR obtidos para o bio-óleo produzido, mostraram as seguintes bandas: a 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$  correspondente às vibrações axiais da ligação O-H, onde atribui-se a presença de fenóis, álcoois, ácidos carboxílicos e principalmente a presença de água; a 2900 – 2800  $\text{cm}^{-1}$ , que está relacionada ao estriamento da ligação C-H de compostos alifáticos e aromáticos; a 1750 – 1600  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído a ligação C = O confirmando a presença de carbonilos, cetonas, aldeídos e ésters, a 1466  $\text{cm}^{-1}$ , que está relacionada às deformações da ligação C-H, indicando a presença de grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e CH; a 1150  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde à deformação angular da ligação C-O de álcoois, fenóis, ésteres e vibrações axiais do esqueleto (C-C). A banda de absorção em torno de 1050 mostra a presença de lignina.

De acordo com Imam e Capareda (2012), as propriedades do bio-óleo são afetadas pela variação da matéria-prima, processos de produção, as condições de reação e de eficiência da coleta.

A tabela 27 apresenta a análise elementar do bio-óleo na sua fase aquosa na base como recebida (b,c.r.).

**Tabela 27 - Análise elementar (%m) e poder calorífico do bio-óleo (fase aquosa)**

Propriedade	Bio-óleo (Exp. 450 – 29)	Bio-óleo (Exp. 600 – 39)
Carbono	7,03	6,92
Hidrogênio	10,57	10,55
Nitrogênio	1,58	1,95
Oxigênio+halogênios+cinzas	NI	NI
PCS (kJ·kg <sup>-1</sup> )	NI	NI

NI = Não identificado

Fonte: Autor

A tabela 28 reporta os resultados da análise elementar (em b.c.r.) para a borra proveniente do experimento 600 – 39.

**Tabela 28 - Análise elementar (%m) e poder calorífico da borra de bio-óleo**

Propriedade	Valor
Carbono	60,97
Hidrogênio	7,61
Nitrogênio	5,87
Enxofre	0,08
Oxigênio+halogênios+cinzas	25,47
PCS (kJ·kg <sup>-1</sup> )	26963

Fonte: Autor

Como observado na tabela 28, os valores da análise realizada para a borra de bio-óleo diferem bastante dos valores reportados para o bio-óleo aquoso na tabela 27, em particular, o teor de carbono e o poder calorífico superior.

### 5.3.3 Gás combustível

O gás combustível gerado no processo de pirólise foi caracterizado através da cromatografia gasosa para as temperaturas de reação de 450 e 600 °C. Os valores médios encontrados para os experimentos 600 – 17, 600 – 39 e 450 - 29 são apresentados na tabela 29.

**Tabela 29 - Compostos presentes no gás combustível da pirólise do MDF**

Experimento	% Volumétrico						
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> <sup>+</sup>
600 - 17	8	51	7	23	6	4	1
600 - 39	7	41	10	32	4	4	2
450 - 29	4	NI	12	73	4	5	2

NI: Não Identificado

Fonte: Autor

Percebe-se uma variação moderada na composição volumétrica do gás combustível do experimento 600 - 17. Para o experimento 600 - 39, percebe-se que os percentuais de CO, H<sub>2</sub> e C<sub>2</sub> diminuem com o aumento da taxa de aquecimento, enquanto que os percentuais dos gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e C<sub>4+</sub> aumentam com o aumento na taxa de aquecimento.

No experimento a 450 °C não foi identificada pela cromatografia gasosa a presença de CO na amostra, entretanto, o percentual de CO<sub>2</sub> foi muito alto (73%), sugerindo que esse percentual seja parte CO e parte CO<sub>2</sub>.

Nos ensaios de pirólise realizados o gás combustível gerado no processo era queimado no *flare*. Nos experimentos 450 - 13 e 600 - 17 observou-se a presença do gás, mas o mesmo não mantinha uma chama contínua e estável, diferentemente dos ensaios a taxas de aquecimento maiores, nos quais se obteve chama contínua por um longo período de tempo.

A tabela 30 apresenta os compostos presentes nos gases combustíveis gerados na pirólise de biomassas reportados por Imam e Capareda(2012), para as temperaturas de reação de 400, 500 e 600 °C.

**Tabela 30 - Compostos presentes nos gases combustíveis da pirólise de biomassas**

Temperatura de reação (°C)	% Volumétrico					
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
400	28	21,7	39,2	9,1	1,2	0,8
500	25,4	21,5	39,4	9,4	2,3	1,9
600	9,7	27,7	17,6	33,2	4,3	7,0

Fonte: adaptado de Imam e Capareda, 2012

Os resultados encontrados na análise do gás combustível estão dentro dos valores esperados de acordo com a tabela 30.

A partir da composição volumétrica dos gases combustíveis mostrados na tabela 29, em particular, para os experimentos 600 - 17 e 600 - 39 e, considerando que as espécies químicas compostas por C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub><sup>+</sup>, sejam respectivamente, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, calculou-se para esse gás os valores médios da massa molecular (Eq. 8), da massa específica (Eq. 9) e do poder calorífico superior na base volumétrica (Eq. 10) e na base mássica (Eq. 11). Essas grandezas são apresentadas na tabela 31.

**Tabela 31 - Propriedades calculadas do gás combustível**

Experimento	Propriedades			
	$M_m$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\rho_m$ (kg·m <sup>-3</sup> )	$PCS_m$ (kJ·m <sup>-3</sup> )	$PCS_m$ (kJ·kg <sup>-1</sup> )
600 - 17	29,62	1,2107	17320	14305,2
600 - 39	31,24	1,2770	17095	13386,8

Fonte: Autor

### 5.3.4 Quantificação dos produtos da pirólise

A seguir são apresentados os valores médios dos produtos obtidos nos 12 experimentos realizados. Apesar de medir-se a vazão volumétrica do gás combustível, em alguns experimentos, o rotâmetro utilizado ficava muito sujo de óleo (alcatrão) prejudicando as medidas. Além disso, foi observado que parte do bio-óleo produzido ficou aderido às paredes internas do coletor de bio-óleo. Desta forma, para fins de balanço de massa, considerou-se que a massa de bio-óleo produzida foi obtida aquela que se conseguiu extrair em cada experimento e a massa de gás combustível foi considerada por diferença.

A tabela 32 apresenta o balanço mássico médio dos experimentos de pirólise a 450 °C em base úmida (b.u.).

**Tabela 32 - Médias do balanço de massa nos experimentos de pirólise a 450 °C em b.u.**

Exp.	$m_{\text{pirol.}}$ (kg)	$m_{\text{char}}$ (kg)	% <i>char</i> produzido	$m_{\text{bo}}$ (kg)	% bo produzido	$m_{\text{gás}}^*$ (kg)	% gás produzido*
450 - 13	1,74	0,57	<b>32,7</b>	0,43	<b>24,8</b>	0,74	<b>42,5</b>
450 - 29	1,73	0,47	<b>27,1</b>	0,46	<b>26,9</b>	0,79	<b>45,9</b>
450 - 48	1,92	0,66	<b>34,3</b>	0,54	<b>28,4</b>	0,71	<b>37,3</b>

\* Por diferença

Fonte: Autor

A tabela 33 apresenta o balanço mássico médio dos experimentos de pirólise a 600 °C em base úmida.

**Tabela 33 - Médias do balanço de massa nos experimentos de pirólise a 600 °C em b.u.**

Exp.	$m_{\text{pirol.}}$ (kg)	$m_{\text{char}}$ (kg)	% <i>char</i> produzido	$m_{\text{bo}}$ (kg)	% bo produzido	$m_{\text{gás}}^*$ (kg)	% gás produzido*
600 - 17	1,82	0,43	<b>23,8</b>	0,50	<b>27,2</b>	0,89	<b>48,9</b>
600 - 39	1,40	0,26	<b>18,6</b>	0,32	<b>22,7</b>	0,82	<b>58,6</b>
600 - 65	1,64	0,35	<b>21,4</b>	0,49	<b>30,2</b>	0,79	<b>48,5</b>

\* Por diferença

Fonte: Autor

No balanço mássico percebe-se que com o aumento da temperatura de reação e da taxa de aquecimento, a produção de *char* diminui, porém nos ensaios a maiores taxas de aquecimento (48 e 65 °C·min<sup>-1</sup>) houve um aumento comparado aos ensaios a taxas de aquecimento medianas (29 e 39 °C·min<sup>-1</sup>). Já o percentual de bio-óleo pouco variou com o aumento da temperatura de reação. O percentual de gás produzido no processo de pirólise cresceu com o aumento da temperatura. As variações percentuais obtidas podem ser

decorrentes da não condensação total dos gases condensáveis ou da incompleta recuperação do bio-óleo durante a coleta.

Como as análises cromatográficas dos gases combustíveis (mostradas na tabela 29) foram realizadas na base seca, bem como, foram realizadas a separação da água do bio-óleo em dois experimentos através do Rotavapor, as tabelas 34 e 35 apresentam os resultados médios do balanço de massa na base seca (b.s.) dos experimentos de pirólise a 450 e 600 °C.

**Tabela 34 - Médias do balanço de massa nos experimentos de pirólise a 450 °C em b.s.**

Exp.	$m_{pirol.}$ (kg)	$m_{char}$ (kg)	% <i>char</i> produzido	$m_{bo}$ (kg)	% bo produzido	$m_{gás}^*$ (kg)	% gás produzido*	$\rho_{gás}$ (m <sup>3</sup> /kg)	$V_{gás}$ (m <sup>3</sup> )
450 - 13	1,64	0,53	<b>32,6</b>	NM	—	NM	—	—	—
450 - 29	1,63	0,45	<b>27,9</b>	0,36	<b>21,9</b>	0,82	<b>50,2</b>	NM	—
450 - 48	1,81	0,64	<b>35,3</b>	NM	—	NM	—	—	—

NM: não medido

\* Por diferença

Fonte: Autor

**Tabela 35 - Médias do balanço de massa nos experimentos de pirólise a 600 °C em b.s.**

Exp.	$m_{pirol.}$ (kg)	$m_{char}$ (kg)	% <i>char</i> produzido	$m_{bo}$ (kg)	% bo produzido	$m_{gás}^*$ (kg)	% gás produzido*	$\rho_{gás}$ (m <sup>3</sup> /kg)	$V_{gás}$ (m <sup>3</sup> )
600 - 17	1,72	0,42	<b>24,4</b>	NM	—	—	—	<b>1,211</b>	—
600 - 39	1,29	0,25	<b>18,9</b>	0,22	<b>17,3</b>	0,82	<b>63,8</b>	<b>1,277</b>	<b>0,51</b>
600 - 65	1,54	0,34	<b>22,1</b>	NM	—	NM	—	—	—

NM: não medido

\* Por diferença

Fonte: Autor

Os resultados encontrados mostram que a taxa de aquecimento influencia significativamente no rendimento dos produtos.

## 5.4 Rendimento energético

O rendimento energético do processo de pirólise realizado no reator de rosca transportadora foi quantificado para os valores obtidos nos experimentos 600 - 39, para os quais se obteve dados mais completos relativos aos parâmetros da reação, em particular, dados de massa e de poder calorífico dos materiais envolvidos. Desta forma, a estimativa do rendimento energético do processo de pirólise foi realizada no experimento 600 - 39 Eq. (12), baseada nos poderes caloríficos superiores dos materiais. Deve-se salientar que as análises realizadas para o MDF (CIENTEC) foram em base seca, enquanto que, as análises feitas para o *char* e para o bio-óleo/borra foram em base como recebida e, por outro lado, a análise cromatográfica do gás combustível foi feita em base seca. Sendo assim, para fins de estimativa do rendimento térmico do processo de pirólise foi considerado que todos os valores sejam em base seca. Com relação ao bio-óleo produzido, foi adotado que suas propriedades são aquelas obtidas para a borra e reportadas na tabela 28, porém com a massa identificada na tabela 35.

Como observado na Eq. (12), os insumos energéticos considerados para os experimentos realizados estão associados ao resíduo de MDF pirolisado, ao gás GLP consumido no combustor de aquecimento e a energia elétrica consumida nos motores de acionamento dos equipamentos instalados (Eq. 13). Como cada um dos 12 experimentos realizados partia-se da condição ambiente, pois de um experimento para outro o reator era totalmente aberto para remoção dos resíduos produzidos, considerou-se para fins de estimativa do rendimento energético, a massa de GLP consumida ao longo do período de reação propriamente dito e não aquela parcela consumida no período de aquecimento do reator. Através dos experimentos realizados foi observado que essas parcelas eram de aproximadamente 50% para cada período. A energia elétrica consumida nos motores (mencionados no capítulo 4) não foram medidas, sendo assim adotada a Eq. (14) para estimar o consumo de energia elétrica nos motores, cujos rendimentos foram considerados de 90%.

A tabela 36 resume os valores considerados para a estimativa do rendimento energético do reator de pirólise, em particular, para os experimentos 600 - 39. Os parâmetros são ordenados por saídas e entradas, ou seja, conforme apresentado na Eq. (12).

**Tabela 36 - Resumo dos valores considerados para estimativa do rendimento energético**

Parâmetros	Valor (fonte)
<b>Saídas</b>	
Massa de <i>char</i> (kg)	0,25 (Tab. 35)
PCS do <i>char</i> (kJ·kg <sup>-1</sup> )	32800 (Tab. 26)
Massa de bio-óleo/borra (kg)	0,22 (Tab. 35)
PCS do bio-óleo/borra (kJ·kg <sup>-1</sup> )	26963 (Tab. 28)
Massa de gás combustível (kg)	0,82 (Tab. 35)
PCS do gás combustível (kJ·kg <sup>-1</sup> )	13386,8 (Tab. 31)
<b>Entradas</b>	
Massa de MDF (kg)	1,29 (Tab. 35)
PCS do MDF (kJ·kJ <sup>-1</sup> )	19005 (Tab. 15)
Massa de GLP (kg)	1,40 (Tab. B2)
PCS do GLP (kJ·kg <sup>-1</sup> )	49195 (Cap. 4)
Motor acion. rosca transp. (kW)	2,2 (Cap. 4)
Motor acion. ventilador/motor rosca (kW)	0,1 (Cap. 4)
Motor acion. ventilador tanque coletor (kW)	0,37 (Cap. 4)
Motor acion. bomba da torre resfr. (kW)	1,5 (Cap. 4)
Motor acion. ventilador da torre resfr. (kW)	1,1 (Cap. 4)
Motor acion. ventilador do lav. gases (kW)	1,5 (Cap. 4)
Motor acion. da bomba do lav. gases (kW)	0,34 (Cap. 4)
Tempo de reação (min.)	46,5 (Tab. B2)

Fonte: Autor

Substituindo-se os valores apresentados na tabela 36 na Eq. (12), tem-se:

$$\eta_{global} = \left( \frac{0,25 \cdot 32800 + 0,22 \cdot 26963 + 0,82 \cdot 13387}{1,29 \cdot 19005 + 1,40 \cdot 49195 + (2,2 + 0,1 + 0,37 + 1,5 + 1,1 + 1,5 + 0,34) \cdot \frac{46,5 \cdot 60}{0,90}} \right) \cdot 100 =$$

$$\eta_{global} = \left( \frac{8200 + 5931,86 + 10977,34}{24516,45 + 68873 + 22041} \right) \cdot 100 = \left( \frac{25109,2}{115430,45} \right) \cdot 100 \cong 21,8\%$$

ou seja, se os produtos da pirólise fossem aproveitados para fins energéticos na geração de energia térmica, um pouco mais de 20% seria obtido em relação a todos os insumos envolvidos na reação. Observa-se que o rendimento obtido considerou somente as medições efetuadas durante as reações de pirólise, e não considerou os insumos energéticos gastos em processos como o aquecimento do reator (já mencionado), preparação (trituração) do MDF

para reduzir sua granulometria, extração de água do bio-óleo no rotavapor, etc. Observa-se ainda que o numerador da equação acima soma 25109,2 kJ, superando o valor da parcela do denominador referente ao MDF que é de 24516,45 kJ. Atribui-se essa diferença ao termo do meio do numerador, que considerou a massa de bio-óleo aquoso produzido e o poder calorífico da parcela mais viscosa (borra).

Relacionando-se a energia contida nos produtos da pirólise com a energia consumida em termos de gás GLP e de energia elétrica consumida nos motores, a degradação térmica do MDF no sistema utilizado renderia 27,6%  $\{[25109,2/(68873+22041)] \cdot 100\}$ . Ainda, a relação entre energia contida nos produtos da pirólise com a energia consumida apenas com o gás GLP, o resultado aumentaria para 36,5%  $[(25109,2/68873) \cdot 100]$ .

Convém também estimar o rendimento em separado na conversão térmica da massa de MDF pirolisada em cada um de seus produtos (*char*, bio-óleo e gás combustível) das reações de pirólise dos experimentos 600 - 39, relacionando o conteúdo energético de cada produto somente com aquele da massa de MDF de pirolisada, ou seja:

$$\eta_{char} = \left( \frac{m_{char} \cdot PCS_{char}}{m_{MDF} \cdot PCS_{MDF}} \right) = \left( \frac{0,25 \cdot 32800}{1,29 \cdot 19005} \right) \cdot 100 = \left( \frac{8200}{24516,45} \right) \cdot 100 \cong 33,5\% \quad (15)$$

$$\eta_{bio-óleo} = \left( \frac{m_{bio-óleo} \cdot PCS_{bio-óleo}}{m_{MDF} \cdot PCS_{MDF}} \right) = \left( \frac{0,22 \cdot 26963}{1,29 \cdot 19005} \right) \cdot 100 = \left( \frac{5931,86}{24516,45} \right) \cdot 100 \cong 24,2\% \quad (16)$$

$$\eta_{gás} = \left( \frac{m_{gás} \cdot PCS_{gás}}{m_{MDF} \cdot PCS_{MDF}} \right) = \left( \frac{0,82 \cdot 13387}{1,29 \cdot 19005} \right) \cdot 100 = \left( \frac{10977,34}{24516,45} \right) \cdot 100 \cong 44,8\% \quad (15)$$

No estudo realizado por Stals et al (2010) na pirólise rápida de resíduos de madeira dura foram obtidos os seguintes resultados para a recuperação de energia (mesmo conceito das equações 15, 16 e 17) na temperatura de reação de 550 °C: 17% para o char; 32% para o bio-óleo e 51% para o gás combustível. Em particular, o rendimento energético na produção de gás combustível se assemelha ao rendimento encontrado na literatura sobre o processo de gaseificação. Uma referência a esse rendimento é encontrada no trabalho de Wander et al (2004) para o processo de gaseificação de serragem de pinus, cujo valor médio foi em torno de 60%.

### 5.5 Balanço de carbono e hidrogênio

Embora se tenha considerado que o balanço de massa em todos os experimentos ficou fechado, pois a massa de gás combustível produzida em cada experimento foi determinada por diferença entre a massa de MDF de entrada e a somas das massas de *char* e de bio-óleo. Avaliou-se como ficaram os balanços de carbono e de hidrogênio a partir das caracterizações efetuadas para os 3 produtos da pirólise. Em particular, isso é mostrado para os experimentos de pirólise 600 - 39. Considerando as massas obtidas na base seca e identificadas na tabela 35, as análises elementares, do MDF (tabela 13), do *char* (tabela 26) e do bio-óleo/borra (tabela 28), além da composição volumétrica do gás combustível (tabela 30). Dessa forma, foram encontradas as massas de carbono e de hidrogênio contidas no MDF de partida, no *char*, no bio-óleo/borra e gás combustível. Em especial, para esse último, a composição volumétrica foi convertida em fração mássica e sendo encontradas as frações mássicas de carbono e hidrogênio nas moléculas das espécies químicas envolvidas (tabela 30), as massas desses elementos foram determinadas multiplicando pela massa de gás combustível produzido. Portanto, as equações de balanço são as seguintes:

$$m_{c-MDF} = m_{c-char} + m_{c-bo} + m_{c-gc} = m_{c-produtos} \quad (16)$$

onde  $m_{c-MDF}$  é a massa de carbono contida no resíduo de MDF de partida (kg),  $m_{c-char}$  é a massa de carbono contida no *char* produzido (kg),  $m_{c-bo}$  é a massa de carbono contido no bio-óleo/borra (kg),  $m_{c-gc}$  é a massa de carbono contida no gás combustível produzido (kg) e  $m_{c-produtos}$  é a massa de carbono contida nos produtos (kg).

$$m_{h-MDF} = m_{h-char} + m_{h-bo} + m_{h-gc} = m_{h-produtos} \quad (17)$$

onde  $m_{h-MDF}$  é a massa de hidrogênio contida no resíduo de MDF de partida (kg),  $m_{h-char}$  é a massa de hidrogênio contida no *char* produzido (kg),  $m_{h-bo}$  é a massa de hidrogênio contido no bio-óleo/borra (kg),  $m_{h-gc}$  é a massa de hidrogênio contida no gás combustível produzido (kg) e  $m_{h-produtos}$  é a massa de hidrogênio contida nos produtos da pirólise (kg).

As diferenças percentuais entre as massas de carbono e de hidrogênio no MDF de partida e as respectivas massas nos produtos são calculadas por

$$Dif.\%_c = \left( \frac{m_{c-MDF} - m_{c-produtos}}{m_{c-MDF}} \right) \cdot 100 \quad (18)$$

$$Dif.\%_h = \left( \frac{m_{h-MDF} - m_{h-produtos}}{m_{h-MDF}} \right) \cdot 100 \quad (19)$$

Portanto, a partir dos valores identificados nas tabelas antes mencionas e das Eq. (16) e (17), são mostradas a seguir o valores obtidos para o balanço de carbono e de hidrogênio para os experimentos 600 - 39.

$$m_{c-MDF} = m_{MDF} \cdot y_{c-MDF} = 1,29 \cdot 0,5268 \cong 0,682 \text{ kg}$$

$$m_{c-char} = m_{char} \cdot y_{c-char} = 0,25 \cdot 0,8547 \cong 0,214 \text{ kg}$$

$$m_{c-bo} = m_{bo} \cdot y_{c-bo} = 0,22 \cdot 0,6097 \cong 0,134 \text{ kg}$$

$$\begin{aligned} m_{c-gc} &= m_{gás\text{ combustível}} \cdot \sum_{i=1}^6 \left( y_{c-espécie\text{ química}_i} \cdot y_{espécie\text{ química}_i} \right) = \\ &= m_{gás\text{ combustível}} \cdot \left( y_{c-CO} \cdot y_{CO} + y_{c-CH_4} \cdot y_{CH_4} + y_{c-C_2H_4} \cdot y_{C_2H_4} + \right. \\ &\quad \left. + y_{c-C_3H_6} \cdot y_{C_3H_6} + y_{c-C_4H_8} \cdot y_{C_4H_8} + y_{c-CO_2} \cdot y_{CO_2} \right) \\ &= 0,82 \cdot (0,1576 + 0,0384 + 0,0308 + 0,0461 + 0,0308 + 0,1229) \cong 0,350 \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\therefore m_{c-produtos} \cong 0,214 + 0,134 + 0,35 \cong 0,696 \text{ kg}$$

Na equação acima, os “ $y_c$ ” referem-se à fração mássica do carbono nos produtos (*char*, bio-óleo e espécies químicas contidas nos gás combustível) e “ $y_{espécies\text{ químicas}}$ ” referem-se à fração mássica das espécies químicas contidas no gás combustível e que contenham carbono. Portanto, com base na Eq. (18), tem-se

$$Dif.\%_c = \left( \frac{0,696 - 0,682}{0,682} \right) \cdot 100 \cong 2,1\%$$

ou seja, o balanço de carbono não fecha em apenas cerca de 2,1% para mais.

De modo semelhante, o balanço de hidrogênio é mostrado a seguir.

$$m_{h-MDF} = m_{MDF} \cdot y_{h-MDF} = 1,29 \cdot 0,0643 \cong 0,083 \text{ kg}$$

$$m_{h-char} = m_{char} \cdot y_{h-char} = 0,25 \cdot 0,0234 \cong 0,006 \text{ kg}$$

$$m_{h-bo} = m_{bo} \cdot y_{h-bo} = 0,22 \cdot 0,0761 \cong 0,017 \text{ kg}$$

$$m_{h-gc} = m_{gás\text{ combustível}} \cdot \sum_{i=1}^5 \left( y_{h-espécie\text{ química}_i} \cdot y_{espécie\text{ química}_i} \right) =$$

$$= m_{gás\text{ combustível}} \cdot \left( y_{h-H_2} \cdot y_{H_2} + y_{h-CH_4} \cdot y_{CH_4} + y_{h-C_2H_4} \cdot y_{C_2H_4} + \right.$$

$$\left. + y_{h-C_3H_6} \cdot y_{C_3H_6} + y_{h-C_4H_8} \cdot y_{C_4H_8} \right)$$

$$= 0,82 \cdot (0,0045 + 0,0129 + 0,0052 + 0,0078 + 0,0052) \cong 0,029 \text{ kg}$$

$$\therefore m_{h-produtos} \cong 0,006 + 0,017 + 0,029 \cong 0,052 \text{ kg}$$

Na equação acima, os “ $y_h$ ” referem-se à fração mássica do hidrogênio nos produtos (*char*, bio-óleo e espécies químicas contidas nos gás combustível) e “ $y_{espécies\text{ químicas}}$ ” referem-se à fração mássica das espécies químicas que contidas no gás combustível, que por sua vez contém hidrogênio. Sendo assim, a partir da Eq. (19), tem-se:

$$Dif.\%_h = \left( \frac{0,052 - 0,083}{0,083} \right) \cdot 100 \cong -37,4\%$$

ou seja, o balanço de hidrogênio não fecha em 37,4% para menos. Na verdade o que foi feito nessa análise foi o balanço de hidrogênio contido nos materiais envolvidos na pirólise do resíduo de MDF, sem contabilizar o hidrogênio contido nos mesmos materiais na forma de umidade/água. Portanto, como é de se esperar, o balanço do hidrogênio só deve fechar, se fosse também contabilizado a massa desse elemento na umidade/água contida no *char*, no gás combustível e, especialmente, no bio-óleo produzidos.

## 6 CONCLUSÕES

Este capítulo apresenta uma síntese dos resultados obtidos neste trabalho.

Através da caracterização do resíduo de MDF pode-se observar que o mesmo possui características semelhantes às biomassas, diferenciando-se quanto a concentração de resinas, em especial, a resina ureia-formaldeído.

O estudo da termogravimetria (TGA/DTG) para o MDF pode ser uma ferramenta útil para investigar a cinética e o comportamento durante a conversão térmica do material estudado. Tanto no processo de pirólise como no processo de combustão o mecanismo controlador da reação para o MDF foi difusão.

Nos experimentos de pirólise no reator de batelada e operação semi-contínua foi possível variar a temperatura de pirólise (450 e 600 °C) e a taxa de aquecimento (de 13 a 65 °C·min<sup>-1</sup>), alterando a frequência de rotação do motor elétrico de acionamento da rosca transportadora (1, 2 e 3 Hz). Com isso foi possível analisar o rendimento em termos de massa dos produtos obtidos no processo de pirólise em diferentes taxas de aquecimento.

O *char* obteve um rendimento mássico de 18,57% a 34,32%, sendo que, quanto menor foi a taxa de aquecimento maior foi o seu rendimento. As propriedades do *char* são semelhantes as encontradas na literatura para as diversas biomassas pirolisadas. Contudo, nas imagens de Microscopia Eletrônica por Varredura, o *char* não apresentou macroporos, o que se deve às resinas existentes no material. O poder calorífico encontrado foi semelhante aos dados reportados na literatura, 29915 kJ·kg<sup>-1</sup> para os experimentos 450 – 29 e 32800 kJ·kg<sup>-1</sup> para os experimentos 600 – 39, percebendo-se que com o aumento da taxa de aquecimento há o aumento do poder calorífico.

O bio-óleo apresentou um rendimento em massa de 22,86% a 30,19%, sendo que, quanto maior a taxa de aquecimento, maior foi seu rendimento. O mesmo apresentou duas fases distintas entre si, ou seja, uma fase aquosa com baixo poder calorífico e uma fase viscosa em forma de borra com maior poder calorífico, entretanto, essa última fase, ficou fortemente aderida às paredes internas do coletor separador de bio-óleo.

Já o gás combustível obteve um rendimento em termos de massa que variou de 37,25% a 58,57%, sendo que na maioria dos ensaios apresentou maior rendimento nas taxas de aquecimento mais elevadas. Nos experimentos 450 - 13 e 600 - 17 não foi possível observar a presença de chama contínua e estável. Na cromatografia gasosa identificou-se os principais componentes dos gases combustíveis do processo de pirólise encontrados na literatura para

biomassas, resultando num poder calorífico superior de  $13387 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , nos experimentos 600 - 39.

O rendimento energético global do sistema de pirólise empregado operando a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  indicou um valor de 21,8%, além do rendimento energético do *char* produzido de 33,5%, do rendimento energético do bio-óleo produzido de 24,2% e do rendimento do gás combustível produzido de 44,8%. O rendimento energético global não foi maior devido ao alto consumo de gás GLP no processo de pirólise. Ou seja, nos experimentos para os quais estimou-se o rendimento energético total médio (600 - 39) a razão entre as massas de GLP consumido e a de MDF pirolisada foi exatamente igual a 1 (1,0 kg de GLP consumido para cada kg de MDF pirolisado). Com essa razão, o conteúdo energético do GLP foi quase 3 vezes o conteúdo disponível nos produtos da pirólise (equação da seção 5.4 =  $68873/25106,7$ ).

Em termos práticos, o reator utilizado apresentou dificuldades na alimentação contínua do resíduo de MDF, obrigando a se trabalhar com uma menor massa que o silo de armazenamento permite. A esse problema se atribui às próprias características do resíduo de MDF empregado, que na granulometria usada, a alimentação se dava em forma de blocos. Isso certamente prejudicou a movimentação uniforme do resíduo em reação ao longo da rosca transportadora. Essa dificuldade também contribuiu em parte para uma não produção estável e contínua de gás combustível ao longo de todo o experimento. Imperfeições na estanqueidade do sistema como um todo pode também ter colaborado na diluição do gás produzido, uma vez que processo de pirólise deve ocorrer com total isenção de ar.

Outra dificuldade prática encontrada refere-se ao tanque separador de bio-óleo, no qual uma parte do óleo condensado ficou fortemente aderida às paredes do mesmo, prejudicando a remoção da parcela mais viscosa do óleo e, de consequência, no balanço de massa de toda a reação. A cada experimento realizado dever-se-ia abrir o tanque separador de óleo para remover a parte aderida às paredes. Entretanto, dada as dimensões do tanque, essa tarefa não foi realizada.

Superadas as dificuldades com um projeto de reator mais adequado, entende-se que a degradação térmica de resíduos como o MDF e de outras biomassas via processo de pirólise é uma boa solução para evitar a disposição indesejada no meio ambiente desses resíduos. Isso é corroborado pela utilidade dos produtos produzidos no processo de pirólise, os quais apresentam um bom valor de mercado, podendo ser aproveitado para fins energéticos e na indústria química.

## 7 SUGESTÕES DE ALTERAÇÕES PARA MELHORIAS NO REATOR DE PIRÓLISE

Dada as dificuldades encontradas no reator de rosca transportadora utilizado no processo de pirólise, sugere-se as seguintes alterações no equipamento:

- Diminuição da rosca transportadora até o coletor de *char*.
- Diminuir o coletor de bio-óleo e abrir um acesso para que se possa retirar o bio-óleo preso nas paredes do reator.
- Implementar um sistema de agitação de sólidos na alimentação do reator, evitando a perda de resíduos nas paredes da alimentação através da ocorrência de caminhos preferenciais.
- Fixar um termopar próximo ao coletor de *char* e da rosca transportadora e adicioná-lo ao sistema de aquisição de dados.
- Fixar o medidor de volume na saída dos gases e adicioná-lo ao sistema de aquisição de dados.
- Utilizar o gás gerado no processo de pirólise junto com o GLP no queimador.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Pela experiência adquirida com o reator de pirólise estudado nesse trabalho entende-se ter condições de sugerir os seguintes trabalhos futuros:

- Realizar ensaios comparativos em reatores de leito fluidizado, com as mesmas taxas de aquecimento.
- Analisar as características de porosidade do *char* através de BET.
- Realizar ensaios a diferentes granulometrias de MDF.
- Testar outras biomassas e realizar um estudo comparativo.

## 9 REFERÊNCIAS

ABOULKAS, A.; HARFI, K. E.; BOUADILI, A. E.; NADIFIYINE, M.; BENCHANAA, M.; MOKHLISSE, A. Pyrolysis kinetics of olive residue/plastic mixtures by non-isothermal thermogravimetry. *Fuel Processing Technology*, n. 90, p. 722-728, 2009.

AGIRRE, I.; GRIESSACHER, T.; ROSLER, G.; ANTREKOWITSCH, J. Production of charcoal as an alternative reducing agent from agricultural residues using a semi-continuous semi-pilot scale pyrolysis screw reactor. *Fuel Processing Technology*, v.106, p. 114-121, 2013.

AMEN-CHEN, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. *Bioresource Technology*, v. 79, p. 277-299, 2001.

APAYDIN-VAROL, E.; PUTUN, E. Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 98, p.29–36, 2012.

APAYDIN-VAROL, E., PUTUN, E., PUTUN, A. E., Slow pyrolysis of pistachio Shell, *Fuel*, v. 86, p. 1892–1899, 2007.

ARENILLAS, A.; RUBEIRA, F.; PARRA, J. B.; PIS, J.J. Influence of char structure on reactivity and nitric oxide emissions. *Fuel Processing Technology*, v. 77, p. 103-109, 2002. Associação Brasileira da Indústria de Painéis de Madeira - ABIPA. MDP –Medium Density Particleboard - (Painéis de Partículas de Média Densidade). Disponível em:<<http://www.abipa.org.br/produtosMDP.php/>>. Acesso em: 25 outubro. 2012.

Associação Brasileira das Indústrias do Mobiliário - ABIMÓVEL. Panorama do Setor Moveleiro 2008 – 2009. Disponível em:<<http://www.abimovel.com/>>. Acesso em: 16 mar. 2011.

Associação das Indústrias de Móveis do Estado do Rio Grande do Sul – MOVERGS Panorama do Setor Moveleiro no RS e Brasil. Disponível em: <<http://www.movergs.com.br>>. Acesso em: 21 jun. 2012.

BALAT, M.; BALAT, H.; Oz, C. Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, p.551-573, 2008.

BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis. Burlington: Academic Press, 2010.

BEAL, F.C.; EICKNER, H.W. U.S.D.A Forest service Research paper FPL, US Department of agriculture, forest products Laboratory, Madison, Wis, 1990.

BIANCHI, O.; CASTEL, C.D.; OLIVEIRA, V.B. BERTUOLI, P.T.; HILLIG, E. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. *Polímeros*. Vol 2, n. especial, p. 395-400, 2010.

BIOWARE. Disponível em: <http://www.bioware.com.br/secoes.aspx?id=35>, acesso em: 10 out. 2013.

BRANCA, C; BLASI, D.C. Combustion Kinetics of Secondary Biomass Chars in the Kinetic Regime. *energy&fuels*, 24 (2010) 5741-5750.

BRASIL MÓVEIS. Relatório Setorial da Indústria de Móveis do Brasil. Disponível em: [http://www.pn.camcom.it/uploads/media/II\\_settore\\_del\\_mobile\\_in\\_Brasile\\_febbraio\\_2008.pdf](http://www.pn.camcom.it/uploads/media/II_settore_del_mobile_in_Brasile_febbraio_2008.pdf). Acesso: 03/06/2013.

BRIDGWATER, A.V. Towards the ‘bio-refinery’ fast pyrolysis of biomass. *Renewable Energy World*, v. 4, n°1, Jan-Fev 2001, p. 66-83, 2001.

BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012.

CAMPOS, C.I.; LAHR, F.A.R. Estudo Comparativo dos Resultados de Ensaio de Tração Perpendicular para MDF Produzido em Laboratório com Fibras de Pinus e de Eucalipto Utilizando Uréia-Formaldeído. *Matéria*, v. 9, n° 1 p. 32 – 42, 2004.

CARDOSO, A.L.; Biorrefinaria: Investigação de processos físico-químico, fermentativo e térmico para aproveitamento de serragem de eucalipto. Santa Maria. Originalmente apresentada como tese de doutorado ao curso de Pós-graduação em Química, Universidade federal de Santa Maria, p.110, 2009.

CASTRO, E.M. Processo de produção mecânica de MDF. Dissertação de Mestrado. Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos, 2000.

COATS, A.W.; REDFERN, J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, n. 201, p. 68-69, 1964.

CORTEZ, L.A.B.; ROCHA, J. D.; PÉRES, J.M.M. Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool” – INIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004, Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa, UNICAMP, p 1-22, 2004.

CORTEZ, L.A.B.; LORA; E.E.S.; GÓMEZ, E.O. Caracterização da Biomassa. *Biomassa para energia*. Campinas: Editora Unicamp. p. 31 – 60, 2009.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. *Particle Technology and Separation Process*. Volume 2. 5° ed. Butterworth Heinemann., p.1183, 2002.

CRUZ, G.; ÁVILA, I.; MILIOLI, F.E.; SANTOS, A.M.; CRNKOVIC, P.M. Investigação da porosidade das biomassas e a relação com seus comportamentos térmicos. IN: VIII CONGRESSO BRASILEIRO E III CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, Campos do Jordão- SP, 2012.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, v. 18, p. 590-598, 2004.

DEMIRBRAS, A. Biofuels securing the planet’s future energy needs. *Energy Conversion and Management*, n.50, p. 2239-2249, 2009.

DI BLASI, C.; HERNANDEZ, G.; SANTORO, A. Radiative pyrolysis of single moist wood particles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p. 873–882, 2000.

ELLA, E.S.; YUAN, G.; MAYS, T.A. simple kinetic analysis to determine the intrinsic reactivity of coal chars, *Fuel* v. 84, p.1920–1925, 2005.

ELYONSSI, K.; COLLARD, F. X.; MATEKE, J. N.; BLIN, J. Improvement of charcoal yield by two-step pyrolysis on eucalyptus wood: A thermogravimetric study. *Fuel*, v. 92, p. 161-167, 2012.

FERREIRA, A.D. Utilização da levedura *Pichia stipitis* UFMG-IMH 43.2 para obtenção de etanol em hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena. Dissertação de Mestrado em Ciências. 119 p., 2010.

Fundação Estadual de Proteção Ambiental – FEPAM. Portaria nº 009/2012. Disponível em: [http://www.proamb.com.br/leis\\_decretos/portaria\\_009.pdf](http://www.proamb.com.br/leis_decretos/portaria_009.pdf). Acesso em: 18 outubro. 2012.

FRAGA, F.; NUNEZ, E.R. Activation energy for the epoxy system BADGE n Z 0/m- XDA obtained using data from thermogravimetric analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, n. 80, p. 776-782, 2001.

GAN, Q.; ALLEN, S.J.; MATTHEWS, R, Activation of waste MDF sawdust charcoal and its reactive dye adsorption characteristics. *Journal Management*, v.24, p.841–848, 2004.

GAO. M.; PAN. D.X. Study on the thermal degradation of wood treated with amino resin and amino resin modified with phosphoric acid. *Journal of Fire Sciences*, v. 21 p.189 – 201, 2003.

GAO, Z.; AMASAKI, I.; NAKADA, M. A description of kinetics of thermal decomposition of calcium oxalate monohydrate by means of the accommodated Rn model. *Termochimica Acta*, v. 385, p. 95-103, 2002.

GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel*, v. 75, n. 5, p. 565-573, 1996.

GOMÉZ, C.J., MANYÀ, J.J., VELO, E., PUIGJANER, L. Further Applications of a Revisited Summative Model for Kinetics of Biomass Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem*, v. 43, p. 901–906, 2004.

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.

GUPTA, A. Modelling and optimization of MDF hot pressing. Ph. Dissertação. Universidade de Canterbury, Christchurch, Nova Zelândia, 2007.

HILLIG, E.; SCHNEIDER, V.E.; PAVONI, E.T. Diagnóstico da geração de resíduos e dos sistemas de gestão ambiental das empresas do pólo moveleiro da serra Gaúcha. In: *Polo*

moveleiro da Serra Gaúcha: Geração de resíduos e perspectivas para sistemas de gerenciamento ambiental. Caxias do Sul: Educs, 165 p., 2004.

HILLIG, E. Viabilidade técnica de produção de compósitos de polietileno (HDPE) reforçados com resíduos de madeira e derivados das indústrias moveleiras. Paraná. Originalmente apresentada como tese de doutorado ao curso de Pós-Graduação em Engenharia florestal, Universidade federal do Paraná, 212 p., 2006.

IMAM, T.; CAPAREDA, S. Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 93, p. 170–177, 2012.

IWAKIRI, S.; ANDRADE, A.S. de; CARDOSO JUNIOR, A.A.; CHIPANSKI, E. do R.; PRATA, J.G.; ADRIAZOLA, M.K.O. Produção de painéis aglomerados de alta densificação com uso de resina melamina-uréia-formaldeído. *Cerne*, v. 11, n. 4, p. 323-328, 2005.

JENKINS, B.M. Fuel properties for biomass materials. *International symposium on Application and Management of Energy in Agriculture: The Role of Biomass Fuels*, New Delhi, 1990.

JIANG, H.; WANG, J.; WU, S.; WANG, B.; WANG, Z. Pyrolysis kinetics of phenol-formaldehyde resin by non-isothermal thermogravimetry. *Carbon*, n. 48, p. 352-358, 2010.

JIANG, X.; ELLIS, N.; SHEN, D.; JIANG, J.; DAI, W.; ZHONG, Z. Thermogravimetry-FTIR analysis of pyrolysis of pyrolytic lignin extracted from bio-oil. *Chemical Engineering and Technology*, v. 35, p. 827-833, 2012.

KERCHER, A.K.; NAGLE, D.C. TGA modeling of the thermal decomposition of CCA treated lumber waste. *Wood Science and Technology*, v. 35, p. 325-341, 2001.

KIM, K.H.; KIM, T.S.; LEE, S.M.; CHOI, D.; YEO, H.; CHOI, I.G.; CHOI, J.W. Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. *Renewable Energy*, v. 50, p. 188-195, 2013.

KIM, K. H.; KIM, J.Y.; SU, T.C.; WEON, J.C. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*, v. 118, p.158–162, 2012.

KIM, S.; KIM, Y.C. Using isothermal kinetic results to estimate the kinetic triplet of the Pyrolysis of high density polyethylene. ***Journal of Analytical and Applied Pyrolysis***, n. 73, 117-121, 2005.

KIMURA, L.M. Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia/Minas Gerais, p. 135, 2009.

KLASS, D.L.; EMERT G.H. *Fuels from Biomass and Wastes*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, 1981.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G.I.B.; Hernandez, J.A.; Andrade, A.S. Química da Madeira. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 3ª ed. 2005.

LI, K.Y.; FLEISCHMANN, C.M., SPEARPOINT, M.J. Determining thermal physical properties of pyrolyzing New Zealand medium density fibreboard (MDF), Chemical Engineering Science, v. 95, p. 211–220, 2013.

LÓPEZ, A.F.; CENTENO, A.T.; DÍAZ, I.G.; ALGLACIL, F.J. Textural and fuel characteristics of the chars produced by the pyrolysis of waste wood, and the properties of activated carbons prepared from them. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 104 551–558, 2013.

LUA, A. C.; SU, J. Isothermal and non-isothermal kinetics of Kapton® polyimide. Polymer Degradation and Stability, n. 91, p. 144-153, 2006.

MACCALLUM, J.R.; TANNER, J. The kinetics of thermogravimetry. European Polymer Journal, v. 6, p. 1033-1039, 1970.

MAHFUD, F.H.; CABRERA, I.M.; MANURUNG, H.J.R.; HEERES, H.J. Biomass to fuels: upgrading of flash pyrolysis oil by reactive distillation using a high boiling alcohol and acid catalysts. Process Safety and Environmental Protection, v. 85, Issue 5, p. 466-472, 2007.

MARSMAN, J. H.; WILDSCHUT, J.; MAHFUD, F.; HEERES, H. J. Identification of components in fast pyrolysis oil and upgraded products by comprehensive two-dimensional gas chromatography and flame ionization detection. Journal of Chromatography A, n. 1150, p. 21 – 27, 2007.

MARTINI, P.R.R. Conversão Pirolítica de Bagaço Residual da Indústria de Suco de Laranja e Caracterização Química dos Produtos. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2009.

MARTINS, A.F.; DINIZ, J.; STHAL, J.A.L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. Química Nova, v.27, p.399-403, 2004.

MARTINS, A.F.; DINIS, J.; CARDOSO, A.L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. Química nova, v.30, p. 873-879, 2007.

MARTINS, A.F.; CARDOSO, A.L.; DINIS, J.; STHAL, J.A.L. Bioresource Technology, v.98, p.1095-1100, 2007.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. Bioresource Technology, v.82, p. 47-54, 2002.

MESA, M.; HAGEDORN, H.; BOCKHORN, L.; KREBS, U.M.A. Comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 68, p.231–249, 2003.

MESA-PÉREZ, J.M. Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas – SP, 162 p., 2004.

MONTSERRAT, S.; MÁLEK, J.; COLOMER, P. Thermal degradation kinetics of epoxy-anhydride resins: I. Influence of a silica filler. *Termochimica Acta*, v. 313, p. 83-95, 1998.

MUNIR, S.; DAOOD, S.S.; NIMMO, W.; CUNLIFFE, A.M.; GIBBS, B.M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 3, p. 1413-1418, 2009.

ONAY, O.; KOCKAR, O.M. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renewable Energy*, n. 28, p. 2417-2433, 2003.

ÓRFÃO, J.J.M.; ANTUNES, F.J.A.; FIGUEIREDO, J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model. *Fuel*, v. 78, p. 349-358, 1999.

PENA, E.Q.; VIEIRA, B.C.; SESHADRI, V.; ARAÚJO, F.G.S. Caracterização dos parâmetros de porosidade de concentrados de minérios de ferro pelo método de adsorção de nitrogênio. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, São Paulo, v.4, n.4, p. 53-57, 2008.

PERONDI, D.; BROETO, C. C.; DETTMER, A.; WENZEL, B.M.; GODINHO, M. Thermal decomposition of polymeric resin [(C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>205</sub>)<sub>n</sub>]: kinetic parameters and mechanisms. *Polymer Degradation and Stability*, n 97, p. 2110-2117, 2012.

PETROBRAS, Relacionamento com Investidores. Disponível em: <<http://www.investidorpetrobras.com.br/pt/servicos/formulas-de-conversao/detalhe-formulas-de-conversao/densidade-e-poderes-calorificos-superiores.htm>>. Acesso em novembro de 2013.

RAZERA, D.L. Estudo sobre as interações entre as variáveis do processo de produção de painéis aglomerados e produtos moldados de madeira. Curitiba. Originalmente apresentada como Tese de Doutorado ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, 144 p., 2006.

REGLAND, K.W.; AERTS, D.J. Properties of wood for combustion analysis, *Bioresource Technology*, v. 37, p. 161-168, 1991.

REMADE. Mercado estimula produtos de madeira com valor agregado. *Revista da Madeira*, Curitiba - PR, ano 14, n. 84, out. 2004. Disponível em: <[http://www.remade.com.br/pt/revista\\_materia.php?edicao=84&id=630](http://www.remade.com.br/pt/revista_materia.php?edicao=84&id=630)>. Acesso em: 13 de outubro 2013.

REGNIER, N.; GUIBE, C. Methodology for multistage degradation of polyimide polymer. *Polymer Degradation and Stability*, n. 55, p. 165-172, 1997.

REINA, J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Kinetic Study of the Pyrolysis of Waste Wood. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, 4290-4295, 1998.

RESENDE, A.A.P. Fertirrigação do eucalipto com efluente tratado de fábrica de celulose kraft branqueada. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa. 152p., 2003.

ROCHA, J.D.; OLIVARES GÓMEZ E.; MESA PÉREZ J.M.; CORTEZ L. A.B.; SEYE O.; BROSSARD GONZÁLEZ, L.E. The demonstration fast pyrolysis plant to biomass conversion in Brazil. In: Proceedings of the VII World Renewable Energy Congress, junho/julho de 2002, Colônia, Alemanha, 2002.

ROSA, C.A.B. Influência do teor de lignina da madeira de eucalyptus globulus na produção e na qualidade da cellulose Kraft. Dissertação de Mestrado, PPGEF - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 150 p., 2003.

SAMANIEDO, M.R.P. Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana de açúcar em um motor de ciclo Otto. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, São Paulo, p. 87, 2007.

SANTOS, K.G. aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, p. 261, 2011.

SELLERS, T. Jr. (2001). Wood adhesive innovations and applications in North America. Forest Journal Products. June 2001.

SENNECA, O.; CHIRONE, R.; SALATINO P.A. Thermogravimetric study of nonfossil solid fuels. 1. Inert Pyrolysis. Energy&Fuels v.16, p. 653-660, 2002.

ŠESTÁK, J.; BERGGREN, G. The study of the kinetics of mechanism of solid-state reactions at increasing temperature. Thermochemica Acta, v.3, p. 1-12, 1971.

SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 3, p. 283–305, 1982.

SHARMA, R.K.; WOOTEN, J.B.; BALIGA, V.L.; LIN, X.; CHAN, W.G.; HAJALIGOL, M.R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. Fuel, v. 83, p. 1469-1482, 2004.

SHEBANI, A.N.; REENEN, A.J.; MEINCKEN, J. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. Thermochemica Acta, v. 471, p. 43-50, 2008.

SHUANGNING, X.; ZHIHE, L.; BAOMING, L.; WEIMING, Y.; XUEYUAN, B. Devolatilization characteristics of biomass at flash heating rate. Fuel, v. 85, n. 5, p. 664-670, 2006.

SPINACÉ, M.A.S.; LAMBERT, S.C.; FERMOSELLI, K.K.G.; DE PAOLI, M.A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. Carbohydrate Polymers, v. 77, p. 47-53, 2009.

STALS, M.; CARLEER, R.; REGGERS, G.; SCHREURS, S.; YPERMAN, J. Flash pyrolysis of heavy metal contaminated hardwoods from phytoremediation: Characterisation of biomass, pyrolysis oil and char/ash fraction. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis v. 89, p. 22–29, 2010.

TONBUL, Y. Pyrolysis of pistachio shell as a biomass. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 91, p. 641–647, 2008.

TRUGILHO, P.F.; LIMA, J.T.; MENDES, L.M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus Saligna*. *Cerne*, Lavras, v. 2, n. 1, 1996.

VAN KREVELEN, D.W.; VAN HEERDEN, C.; HUNTJENS, F.J. Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds. *Fuel*, n. 30, p. 253-258, 1951.

VAN SOEST, P.J.; WINE, R.H. Determination of lignin and cellulose in acid detergent fiber with permanganate. *Journal of the Association of Official Agricultural Chemists*. V. 51, 780-785, 1968.

VLAEV, L.; NEDELICHEV, N.; GYUROVA, K.; ZAGORCHEVA, M. A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, n. 81, p. 253-262, 2008.

WALTHER, T.; THOEMEN, H.; TERZIC, K.; MEINE, H. New opportunities for the micro structural analysis of wood fiber networks. In: *Proceedings of the Tenth European Panel Products Symposium*, p. 23-32, 2006.

WANDER, P.R.; ALTAFINI, C.R.; BARRETO, R.M. Assessment of a small sawdust gasification unit. *Biomass & Bioenergy*, v. 27, p. 467 - 476, 2004.

WONGSIRIAMNUAY, T.; TIPPAYAWONG, N. Non isothermal characteristics of giant sensitive plants using thermogravimetric analysis; *Bioresource Technology*; v. 101, p. 5638-5644, 2010.

VERVERIS, C.; GEORGHIOU, K.; DANIELIDIS, D.; HATZINIKOLAOU, D.G.; SANTAS, P.; SANTAS, R. and CORLETI, V. Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplements *Bioresource Technology*, v.98, p. 296-301, 2007.

WHITE J. E.; CATALLO W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 91, p. 1-33, 2011.

ZHANG, Y.; CHEN, D.; ZHANG, D.; ZHU, X. TG-FTIR analysis of bio-oil and its pyrolysis/gasification property. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 40, p. 1194-1199, 2012.

WANG, J.; Wang, G.; ZHANG, M.; CHEN, M.; LI, D.; MIN, F.; CHEN, M.; ZHANG, S.; REN, Z.; YAN, Y. comparative study of thermoanalysis characteristics and kinetics of seaweeds and wood. *Process Biochemistry*, v. 41, n. 8, p. 1883-1886, 2006.

WENZEL, B.; *Tratamento Térmico de Resíduos da Indústria Calçadista: Estudo da Gaseificação, Tratamento dos Gases e Aproveitamento das Cinzas*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2013.

WESTERHOF, M.J.R.; NYGARD, H.S.; SWAAIJ, W.P. M.V.; KERSTEN, S.R.A.; BRILMAN, D.W.F. Effect of particle geometry and microstructure on fast pyrolysis of beech wood. *Energy&Fuels*, v. 26, p. 2274-2280, 2012.

WU, Y.; DOLLIMORE, D. *Thermochim. Acta.* V.324. p.49, 1998.

XIANJUN, L.B.; YIQIANG, W.; ZHIYONG, C.; JERROLD, E.W. Primary properties of MDF using thermomechanical pulp made from oxalic acid pretreated rice straw particles. *Industrial Crops and Products*, v. 41, p. 414–418, 2013.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.F.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

YARRIS, L. The evolutionary road to biofuels. A U.S. Department of Energy National Laboratory Operated by the University of California, California, US, 2009. Disponível em <http://www.lbl.gov/Publications/YOS/Feb/>. Acesso em 03/05/2013.

YORULMAZ, S.; ATIMTAY, A. Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis. *Fuel Processing Technology*, v.90, p.939-946, 2009.

YOUNGQUIST, J.A. Wood-based composites – The panel and building components of the future. *Proceedings*, p.2-5, 1998.

## APÊNDICE A

### Procedimento operacional do reator de rosca transportadora nos ensaios de pirólise

O uso do reator de rosca transportadora disponível no LEBIO (sala 107 do Bloco G/UCS) para a pirólise de materiais (biomassas, resíduo de couro, de pneu, etc.) exige a limpeza completa do seu interior, ou seja, entre um experimento e outro é necessário a desmontagem da caixa coletora de *char* e do tubo entre flanges que une o reator ao tanque coletor de óleo superior (figura I e II). Isso tanto para realizar o balanço de massa em cada experimento, necessitando a coleta de todos os materiais produzidos, quanto para a operação adequada do reator.

**Figura I – Coletor de *char***



Fonte: Autor

**Figura II – Tubo de flanges**



Fonte: Autor

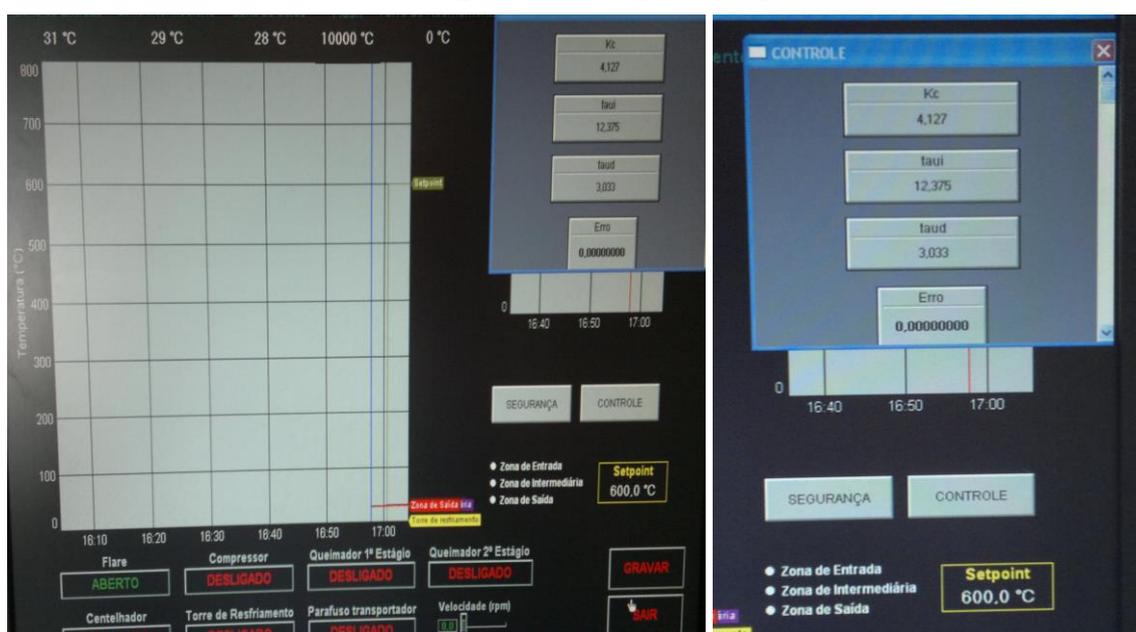
Visando a operação contínua da rosca transportadora durante os ensaios de pirólise, a alimentação do seu motor elétrico de acionamento é realizada via um inversor de frequência da marca WEG, que dentre vários recursos do aparelho, se consegue uma variação da frequência de 1 a 60 Hz. O reator em questão admite a operação com materiais de baixa granulometria (até 10 mm x 10 mm x 3 mm) e a taxas de alimentação bastantes reduzidas. Desta forma, para uma operação da rosca transportadora em regime contínuo, é necessário trabalhar-se com baixas frequências do inversor (até no máximo 5 Hz). A tabela a seguir mostra o tempo necessário para que a rosca dê uma volta completa e o tempo para que partículas de resíduo de MDF, por exemplo, levam para percorrer os 1340 mm desde o silo de alimentação do reator até começar a cair dentro da caixa coletora de *char*. Para auxiliar na refrigeração do motor a baixas rotações, foi instalado um pequeno ventilador axial (*cooler*) externamente ao mesmo.

**Tabela I – Tempos de operação do reator de rosca transportadora**

Frequência (Hz)	Tempo para uma rotação completa da rosca	Tempo de percurso do silo à caixa coletora de <i>char</i>
1	5min55s	34min
2	2min36s	15min
3	1min34s	9min
5	57s	Não medido

Atualmente, somente parte da operação do reator é feita por um supervisor programado em Elipse (figura III), ou seja, o funcionamento do combustor e da torre de resfriamento. Para tanto, na tela do computador deve-se clicar no ícone “Pirólise.app” para abrir a tela do supervisor, no qual deve-se clicar no botão “torre de resfriamento” que dá a partida à operação da mesma (bomba de circulação da água e ventilador), além do ventilador centrífugo instalado no topo do coletor de óleo. Esse ventilador (figura IV) serve para aspirar o gás produzido no processo de pirólise que ocorre no reator. Para o acionamento do combustor deve-se clicar no botão “controle” e fixar os seguintes valores na ordem especificada a seguir: 4,127; 12,375; e 3,033; além disso, deve-se escolher a zona do reator (entrada, intermediária, ou saída) para comandar o funcionamento do queimador, fixando no campo apropriado a temperatura desejada para fazer o liga-desliga do mesmo.

**Figura III – Programa Elipse**



Fonte: Autor

**Figura IV – Ventilador**

Fonte: Autor

Para a realização de experimentos no reator de rosca transportadora, os seguintes passos foram realizados:

- colocar no silo a quantidade desejada de material a ser pirolisado e fechar devidamente a tampa para dar a estanqueidade necessária;
- ligar as chaves gerais dos dois quadros de comando de funcionamento de toda a instalação;
- ligar a chave de acionamento do inversor de frequência e na tecla “P” escolher o parâmetro 05 com as teclas  $\wedge$  ou  $\vee$ ; clique novamente na tecla “P” e em seguida escolher a frequência desejada com as teclas  $\wedge$  ou  $\vee$ ; para colocar a rosca em funcionamento clique na tecla on/off; mas inicialmente deve-se deixar a rosca parada;
- deixar fechada a válvula que conecta o tanque de óleo superior com o tanque de óleo inferior;
- deixar parcialmente aberta a válvula no tubo que conecta o reator ao tanque coletor de óleo superior e, inicialmente, deixar fechada a válvula na saída do ventilador instalado no topo do tanque coletor de óleo;
- instalar o termopar (com a ponta virada para cima) no topo da caixa coletora de *char*, com o qual se controla a temperatura de pirólise;
- deixar aberta a válvula de gás GLP na entrada do combustor;
- ligar o computador acessando o supervisor de acionamento parcial do reator através dos comandos antes mencionados, observando que ao especificar os valores de

controle, a zona de controle e, por último, a temperatura desejada, ao clicar “enter”, o queimador (primeiro e segundo estágio) imediatamente entra em operação;

- ligar as chaves de acionamento do exaustor (coifa sobre o reator) e do lavador de gases;

- dada a partida do sistema, primeiramente torre de resfriamento, ventilador sobre o tanque coletor de óleo, queimador, exaustor e lavador de gases, controlar a evolução do aumento de temperatura no termopar na caixa coletora de *char*;

- ao alcançar a temperatura desejada na caixa coletora de *char*, dá-se por iniciada a pirólise; nesse momento deve-se ligar o motor de acionamento da rosca transportadora através do inversor de frequência previamente ajustado e abrir a válvula na saída do ventilador do tanque coletor de óleo, ajustando a vazão no rotâmetro instalado antes do *flare*;

- observar no *flare* o momento que se inicia a produção de gás combustível (presença de fumaça branca) e quando entra em ignição; esse momento é similar ao tempo determinado previamente para que as partículas de material comecem a cair na caixa coletora de *char*;

- encerrar o experimento quando se extingue a produção de gás e a presença de chama no *flare*;

- desligar totalmente o sistema, deixando-o esfriar até a temperatura ambiente para proceder a abertura e desmontagem das partes do reator inicialmente mencionadas;

- fazer a coleta e pesagem dos materiais produzidos, especialmente do *char*, do óleo e sobras de material não pirolisado.

## APÊNDICE B

**Tabela B1 – Medidas realizadas nos experimentos de pirólise a 450 °C**

Medições	Experimento					
	450 - 13		450 - 29		450 - 48	
	1º Exper.	2º Exper.	1º Exper.	2º Exper.	1º Exper.	2º Exper.
Data do experimento	10/08/13	10/08/13	12/08/13	24/08/13	12/08/13	26/08/13
Hora do experimento	09h15min	15h38min	14h26min	13h42min	19h32min	17h48min
Massa inicial de glp no bужão 1 (kg)	21,43	21,89	23,73	16,66	23,10	17,53
Massa final de glp no bужão 1 (kg)	21,89	23,73	23,10	16,98	23,20	16,99
Massa de glp consumida no bужão 1 (kg)	-0,46	-1,84	0,63	-0,32	-0,10	0,54
Massa inicial de glp no bужão 2 (kg)	27,27	24,07	19,64	25,54	18,16	22,81
Massa final de glp no bужão 2 (kg)	24,07	19,64	18,16	23,36	16,90	21,86
Massa de glp consumida no bужão 2 (kg)	3,20	4,43	1,48	2,18	1,26	0,95
<b>Massa total de glp consumida no experimento (kg)</b>	<b>-0,46+3,20=2,74</b>	<b>-1,84+4,43= 2,59</b>	<b>0,63+1,48= 2,11</b>	<b>-0,32+2,18=1,86</b>	<b>-0,10+1,26=1,16</b>	<b>0,54+0,95=1,49</b>
Massa inicial MDF (kg)	2,30	2,20	2,15	2,27	2,15	2,24
Massa final de MDF (kg)	0,4875	0,544	0,365	0,677	0,426	0,44624
<b>Massa de MDF pirolisada (kg)</b>	<b>1,81</b>	1,66	1,79	1,66	2,04	1,79
<b>Massa de char produzida (kg)</b>	<b>0,451</b>	0,685	0,546	0,38996	0,836	0,47832
<b>Massa de bio-óleo produzida (kg)</b>	<b>0,42334</b>	0,43574	0,370	0,559	0,5243	0,5648
Vazão de gás de pirólise (L/min)	NM	26 à 52	NM	30 à 43	NM	30 à 43
<b>Tempo de rosca em funcionamento (min)</b>	<b>145</b>	112	74	50	61	52
<b>Tempo para iniciar a produção de gás (min)</b>	<b>20</b>	22	15	26	10	14
<b>Tempo de prod. de gás e presença de chama (min)</b>	<b>55</b>	65	30	14	25	14
Tempo total de duração do experimento (min)	175	142	105	95	71	65

NM: Não Medida

Tabela B2 – Medidas realizadas nos experimentos de pirólise a 600 °C

Medições	Experimento					
	600 - 17		600 - 39		600 - 65	
	1º Exper.	2º Exper.	1º Exper.	2º Exper.	1º Exper.	2º Exper.
Data do experimento	17/08/13	03/09/13	13/08/13	20/08/13	13/08/13	23/08/13
Hora do experimento	14h00	14h50min	14h30min	17h05min	19h15min	18h38min
Massa inicial de glp no bujão 1 (kg)	18,70	16,56	23,20	17,83	21,70	17,47
Massa final de glp no bujão 1 (kg)	18,33	15,70	21,70	16,94	19,32	16,81
Massa de glp consumida no bujão 1 (kg)	0,37	0,86	1,50	0,89	2,38	0,86
Massa inicial de glp no bujão 2 (kg)	23,97	20,02	16,90	18,11	15,90	27,95
Massa final de glp no bujão 2 (kg)	20,52	17,83	15,90	15,92	15,33	26,54
Massa de glp consumida no bujão 2 (kg)	3,45	2,19	1,00	2,19	0,57	2,41
<b>Massa total de glp consumida no experimento (kg)</b>	<b>0,37+3,45=2,82</b>	<b>0,86+2,19=3,05</b>	<b>1,5+1,0=2,5</b>	<b>0,89+2,19=3,08</b>	<b>2,38+0,57=2,95</b>	<b>0,66+2,41=3,07</b>
Massa inicial MDF (kg)	2,22	2,23	2,2	2,17	2,1	2,26
Massa final de MDF (kg)	0,556	0,247	0,506	1,062	0,540	0,55
<b>Massa de MDF pirolisada (kg)</b>	<b>1,66</b>	<b>1,98</b>	<b>1,69</b>	<b>1,10</b>	<b>1,56</b>	<b>1,71</b>
<b>Massa de char produzida (kg)</b>	<b>0,42281</b>	<b>0,44506</b>	<b>0,300</b>	<b>0,21594</b>	<b>0,336</b>	<b>0,36263</b>
<b>Massa de bio-óleo produzida (kg)</b>	<b>0,39591</b>	<b>0,5942</b>	<b>0,34525</b>	<b>0,29314</b>	<b>0,62424</b>	<b>0,36282</b>
Vazão de gás de pirólise (L/min)	NM	14 à 45	NM	NM	NM	29 à 43
<b>Tempo de rosca em funcionamento (min)</b>	<b>100</b>	<b>1h40 min</b>	<b>73</b>	<b>45</b>	<b>76</b>	<b>40</b>
<b>Tempo para iniciar a produção de gás (min)</b>	<b>30</b>	<b>20 min</b>	<b>15</b>	<b>13</b>	<b>10</b>	<b>8</b>
<b>Tempo de prod. de gás e presença de chama (min)</b>	<b>23</b>	<b>40 min</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>25</b>	<b>32</b>
Tempo total de duração do experimento (min)	140	2h 8 min	102	100	109	82

APÊNDICE C

Procedimentos adotados no estudo da cinética não isotérmica do processo de pirólise para a taxa de 5 °C·min<sup>-1</sup>

Após a análise termogravimétrica, que fornece os dados da perda de massa em função da temperatura, realizou-se com estes dados o estudo da cinética, com o auxílio do software excel 2010 (figura V).

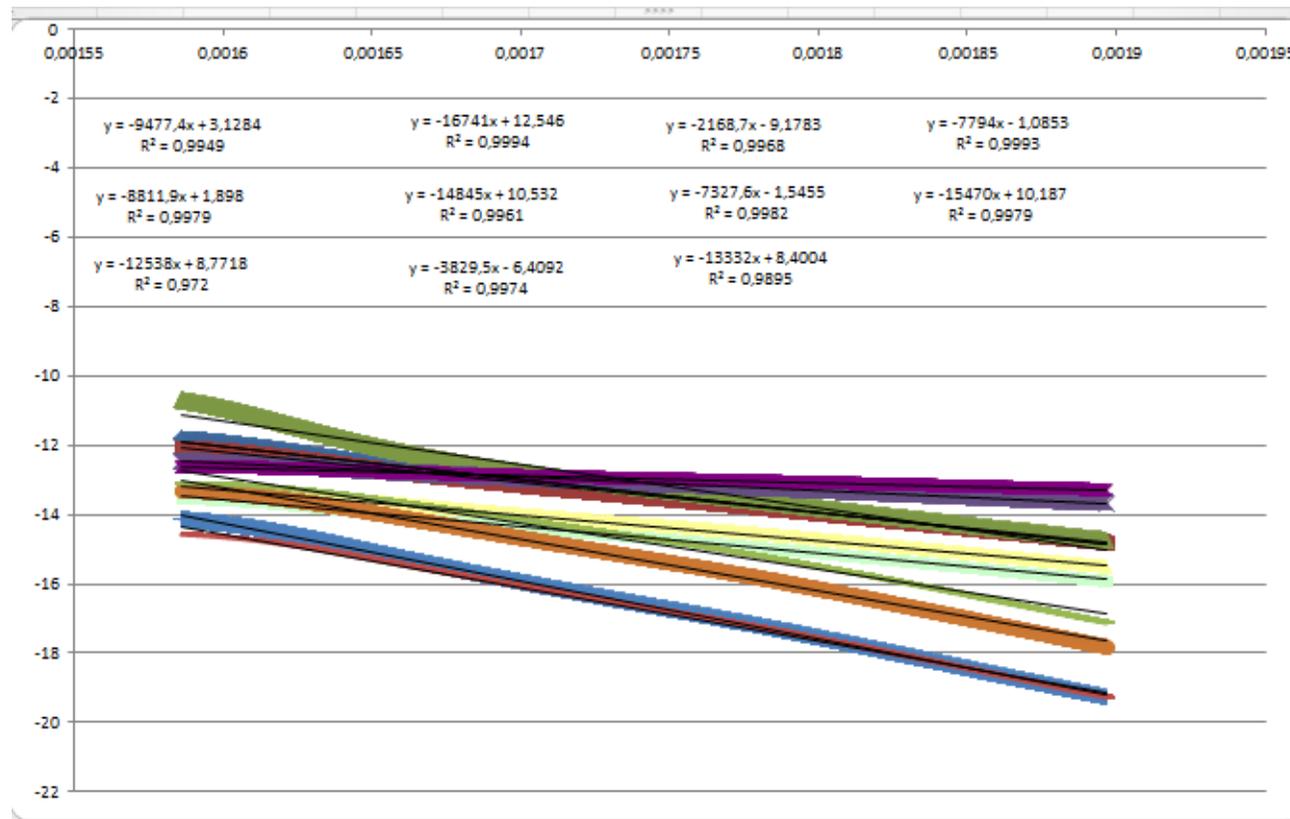
Figura V – Dados avaliados para taxa de 5 °C·min<sup>-1</sup>

Taxa de 5																
					n	alfa		COATS								
					1,2	0,598122428										
Time	Temp	TGA			reação química				nucleação							
sec	C	mg	α	LNT	1/T	Y(alfa)	z(α) para ordem n	Reaction Order n	Reaction Order n=1	Reaction Order n=2	Avrami-Erofeev n=2	Avrami-Erofeev n=3	Prout-Tompkins m=0,5	γ(α) zhu		
2196	0	200,03	9,61976	0	6,15948	0,00211336	148019,239	0	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!	#DIV/0!		
2197	1	200,11	9,61941	5,3E-05	6,15964	0,0021113	148009,755	5,3394E-05	-22,15704267	-22,15704801	-22,15702132	-17,23816838	-15,59854184	-16,54501675	1344532,632	
2198	2	200,19	9,619	0,00012	6,15981	0,00211265	147998,352	0,00011759	-21,36783398	-21,36784574	-21,36778694	-16,84373605	-15,33569948	-16,15057907	610431,1796	
2199	3	200,276	9,61864	0,00017	6,15999	0,00211226	147988,567	0,00017267	-20,98391965	-20,98393692	-20,98385057	-16,65196308	-15,2079718	-15,95880151	415636,552	
2200	4	200,356	9,6183	0,00023	6,16016	0,00211191	147979,275	0,00022497	-20,71959612	-20,71961863	-20,71950611	-16,51997297	-15,12009108	-15,82680704	318963,3962	
2201	5	200,444	9,6181	0,00026	6,16035	0,00211151	147973,655	0,0002566	-20,58839393	-20,5884196	-20,58829126	-16,45456063	-15,07660765	-15,76139206	279626,6995	
2202	6	200,536	9,61777	0,00031	6,16054	0,00211111	147964,61	0,00030751	-20,40773308	-20,40776384	-20,40761004	-16,36442654	-15,01664743	-15,67125372	233302,4724	
2203	7	200,627	9,6174	0,00036	6,16074	0,0021107	147954,579	0,00036397	-20,23948495	-20,23952136	-20,2393393	-16,28049656	-14,96082162	-15,58731903	197083,2083	
2204	8	200,697	9,61702	0,00042	6,16088	0,00211039	147944,053	0,0004232	-20,08893138	-20,08897372	-20,08876201	-16,20537094	-14,91083668	-15,51218848	169472,9015	
2205	9	200,777	9,61681	0,00046	6,16105	0,00211003	147938,298	0,00045559	-20,01547934	-20,01552492	-20,015297	-16,16881494	-14,88657828	-15,47562978	157410,7778	
2206	10	200,872	9,61673	0,00047	6,16125	0,00210961	147936,16	0,00046762	-19,98980263	-19,98984942	-19,98961548	-16,15617795	-14,87828746	-15,46299178	153356,2625	
2207	11	200,945	9,61647	0,00051	6,16141	0,00210928	147929,006	0,00050787	-19,9074858	-19,90753662	-19,90728253	-16,11517656	-14,85105654	-15,42198704	141186,3217	
2208	12	201,034	9,61607	0,00057	6,1616	0,00210888	147918,043	0,00056956	-19,79315192	-19,79320892	-19,79292394	-16,05820082	-14,81319812	-15,36500614	125874,313	
2209	13	201,13	9,61552	0,00065	6,1618	0,00210846	147902,941	0,00065453	-19,6544023	-19,6544678	-19,65414028	-15,9890321	-14,7672202	-15,29583033	109509,5194	
2210	14	201,206	9,61498	0,00074	6,16196	0,00210812	147888,169	0,00073764	-19,53508435	-19,53515817	-19,53478903	-15,92953743	-14,72766384	-15,23632873	97150,05161	
2211	15	201,287	9,61448	0,00081	6,16213	0,00210776	147874,547	0,00081427	-19,43650271	-19,43658421	-19,43617669	-15,88042156	-14,69503401	-15,18720646	87990,19426	
2212	16	201,366	9,614	0,00089	6,16229	0,00210741	147861,283	0,00088888	-19,34906704	-19,34915602	-19,34871111	-15,83687279	-14,66611172	-15,14365147	80588,37324	
2213	17	201,444	9,61355	0,00096	6,16246	0,00210706	147848,95	0,00095825	-19,27416986	-19,27426579	-19,27378612	-15,79959279	-14,64136846	-15,10636567	74741,06508	
2214	18	201,525	9,61308	0,00103	6,16263	0,00210671	147836,206	0,00102992	-19,20229261	-19,20239572	-19,20188013	-15,76382801	-14,61763878	-15,07059491	69526,73445	
2215	19	201,599	9,61269	0,00109	6,16279	0,00210638	147825,436	0,0010905	-19,14538429	-19,14549347	-19,14494752	-15,73553262	-14,59887901	-15,04229446	65654,52698	
2216	20	201,671	9,61225	0,00116	6,16294	0,00210605	147813,433	0,001158	-19,08554907	-19,08566502	-19,08508522	-15,70577128	-14,57914003	-15,01252748	61816,5318	

Fonte: Autor

Após os dados da perda de massa e temperatura plota-se o gráfico  $1/T$  X cada mecanismo controlador da reação avaliado seguindo as equações da tabela 9, na sequência acrescenta-se uma linha de tendência e exibi-se a equação linear. O  $R^2$  mais próximo de 1 define o mecanismo controlador do processo de pirólise, este procedimento foi realizado para todas as taxas de aquecimento, tanto no processo de pirólise como no processo de difusão. A figura VI ilustra o  $1/T$  X cada mecanismo controlador da reação avaliado para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 25 e  $50\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

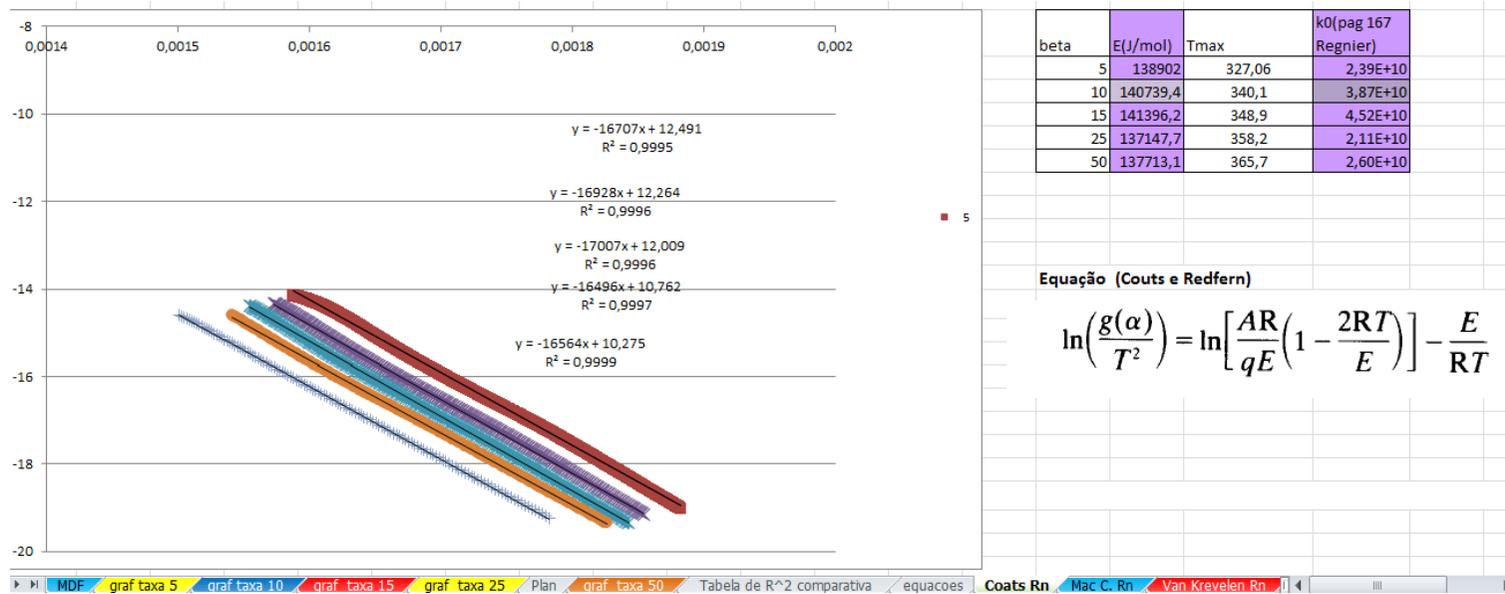
**Figura VI – Gráfico ( $1/T$  X cada mecanismo controlador da reação avaliado)**



Fonte: Autor

Uma vez, definido o mecanismo controlador da reação, plota-se o gráfico  $1/T \times \ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$  seguindo o método de Coats ( figura VII)

**Figura VII – Gráfico  $(1/T \times \ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right))$**

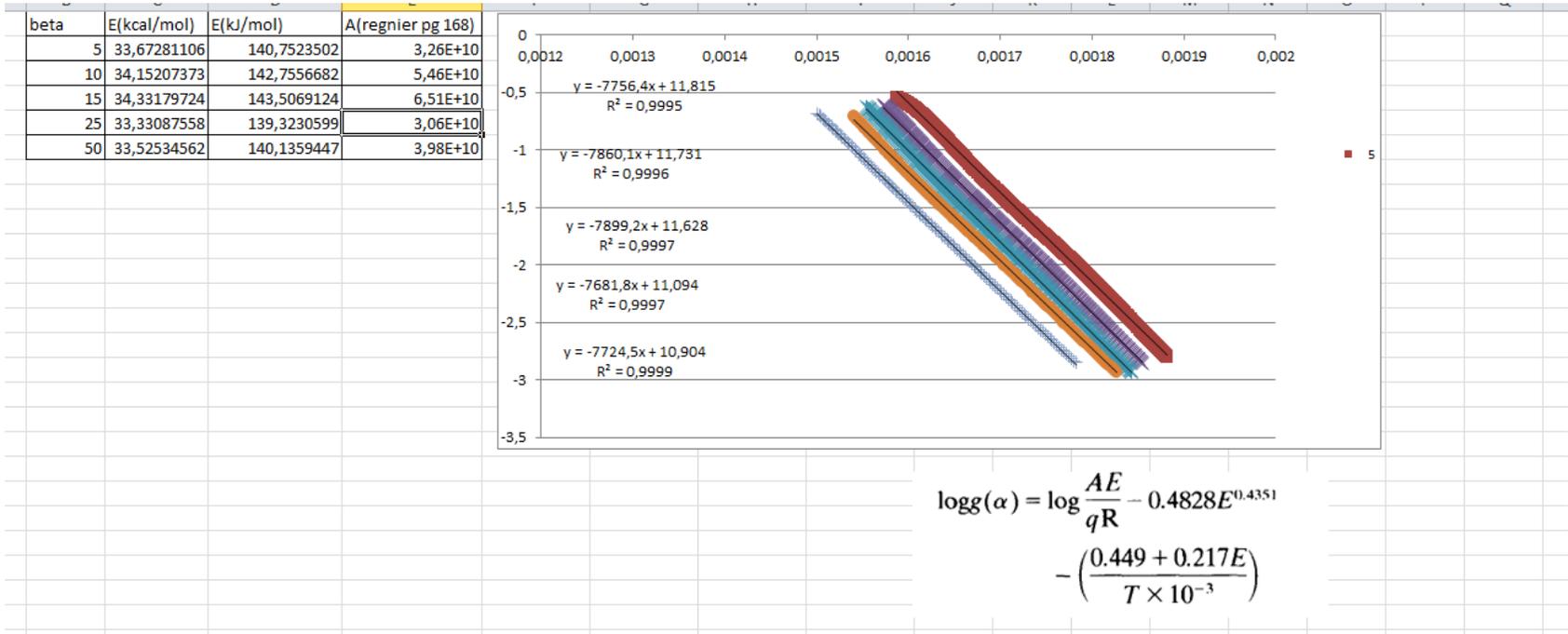


Fonte: Autor

Na seqüência acrescenta-se uma linha de tendência e exibi-se a equação linear, a partir da equação linear é possível determina a enegia de ativação e o fator pré-exponencial.

O mesmo procedimento foi adotado para avaliar a energia de ativação e o fator pré-exponencial para os métodos MacCallum (figura VIII) e Tanner e Van Krevelen (figura IX).

Figura VIII – Gráfico (1/T X log g(α))



Fonte: Autor

Figura IX – Gráfico (1/T X ln g(α))

