

UNIVERSIDADE FEEVALE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL
MESTRADO EM QUALIDADE AMBIENTAL

ALINE DOS SANTOS STOLZ

**CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE CONTROLADA DA
MADEIRA DE *ACACIA MEARNSII* DE WILD – ACÁCIA NEGRA**

Novo Hamburgo

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEEVALE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL
MESTRADO EM QUALIDADE AMBIENTAL

ALINE DOS SANTOS STOLZ

**CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE CONTROLADA DA
MADEIRA DE *ACACIA MEARNSII* DE WILD – ACÁCIA NEGRA**

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Qualidade Ambiental
como requisito para a obtenção do título de
Mestre em Qualidade Ambiental.**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Izabel Cristina Riegel

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Carin von Mühlen

Novo Hamburgo

2010

Stolz, Aline dos Santos
Caracterização dos produtos da pirólise controlada da madeira de
Acacia mearnsii de Wild – acácia negra / Aline dos Santos Stolz. – 2010.
150 f. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em
Qualidade Ambiental) – Feevale, Novo
Hamburgo-RS, 2010.

Inclui bibliografia.

“Orientadora: Profª. Drª. Izabel
Cristina Riegel”;

“Co-orientadora: Profª. Drª. Carin
von Mühlen”.

1. Acácia. 2. Pirólise. 3. Licor Pirolenhoso 4. Carvão vegetal no
RS: impactos ambientais, processos tecnológicos e sustentabilidade da
atividade. I. Título.

CDU
620.181.4

**UNIVERSIDADE FEEVALE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL
MESTRADO EM QUALIDADE AMBIENTAL**

ALINE DOS SANTOS STOLZ

Dissertação de Conclusão de Mestrado em Qualidade Ambiental, com o título de Caracterização dos produtos da pirólise controlada da madeira de *Acacia mearnsii* de Wild – acácia negra, submetida ao corpo docente da Universidade Feevale, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Qualidade Ambiental e aprovada pela banca examinadora em 23 de fevereiro de 2010, conferindo à autora o título de Mestre em Qualidade Ambiental.

Componentes da Banca Examinadora:

**Profª Drª Izabel Cristina Riegel - Orientadora
Universidade Feevale**

**Profª Drª Carin von Mühlen - Co-Orientadora
Universidade Feevale**

**Profª Drª Elina Caramão - Banca Examinadora
Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

**Prof. Dr. Fernando D. P. Morisso - Banca Examinadora
Universidade Feevale**

AGRADECIMENTOS

Conquistar mais essa batalha só foi possível porque a minha Família, os Amigos, os Professores e tantas outras pessoas que passaram pela minha vida, colaboraram e apoiaram, sem nada questionar. Seria impossível citar todos neste momento, mas não posso deixar de agradecer àqueles que especialmente sempre estiveram comigo, nos momentos felizes mas, principalmente, nas dificuldades que marcam uma vida, com conselhos, carinho e exemplos, me incentivando a seguir em frente, a aceitar novos desafios e a superar todos os obstáculos.

À Profª Drª Izabel Cristina Riegel, que acreditou que eu era capaz, me amparando nos momentos mais difíceis e que acompanhou cada passo dado, cada vitória conquistada.

À Profª Drª Carin von Mühlen, que foi incansável em todas as etapas do projeto, me adotando quando necessário, dando o exemplo e o significado do que é companheirismo, amizade e determinação.

Ao Prof. Dr. Fernando D. P. Morisso e à Profª Drª Ângela B. D. Moura pelo auxílio prestado.

Aos bolsistas Carolina M. Furtado, Fernanda L. Pinto e Fabiano Mello, somente agradecer é insuficiente, pois vocês foram parte fundamental da construção desse trabalho. Essa vitória é de vocês também.

Aos professores e colaboradores da Universidade Feevale, em especial da Proptec, da Secretaria de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental e da Central Analítica, os meus sinceros agradecimentos.

Às amigas do coração, Iana Audino, Patrícia Genro Robinson, Rosana Candeloro, Renata Dellaméa, Ionara Rech, Ana Paula Ern da Silva, Jucelaine Bitarello e Márcia Bitarello, pelo "empurrãozinho" carinhoso.

À CAPES, pela bolsa de estudos, tão importante, valiosa e inspiradora.

Ao CNPq - PIBIC, pelo auxílio financeiro através do Edital MCT/CNPq 15/2007 - Universal, processo 479921/2007-5.

À EMBRAPA pelo suporte técnico.

“Algo que aprendi em uma longa vida é que toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e infantil, mas, ainda assim, é a coisa mais preciosa que temos.”

Albert Einstein

"Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais, para temer menos."

Marie Curie

RESUMO

Este trabalho objetivou a caracterização dos produtos da pirólise controlada da madeira de *A. mearnsii* de Wild (acácia-negra), visando fornecer subsídios à indústria carvoeira, a fim de diminuir impactos ambientais causados pela emissão da fumaça. Os experimentos de pirólise foram realizados na faixa de temperatura de 100°C a 550°C, em três condições específicas: a) sob pressão atmosférica e isoterma de 50°C por 10 min, b) com atmosfera positiva de ar comprimido e isoterma de 50°C por 10 min e c) com atmosfera positiva de ar comprimido e sem isoterma. A serragem da madeira foi analisada pelo Método Klason a fim de identificar os constituintes primários e secundários da madeira de acácia-negra. Verificou-se que esta possui 26,07% em teor médio de lignina, o que demonstra que possui um alto teor de lignina, quando comparado a outras fontes de fitobiomassa. O comportamento para materiais ligno-celulósicos é muito similar, quando comparado a outras fontes de biomassa, no que se refere às análises de TGA-DSC. Entretanto, a pirólise da madeira de acácia-negra é exotérmica e sua fitobiomassa se decompõe em temperaturas acima de 250°C, sendo a lignina o componente que mais se destaca, comprovando os resultados do teste de Klason. A caracterização dos extratos condensáveis da pirólise da acácia-negra resultaram especialmente das seguintes classes: aldeídos, fenóis, cetonas e ácidos carboxílicos, confirmados nos resultados obtidos por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas e Espectroscopia no Infravermelho. Não foram observadas diferenças significativas na composição do licor pirolenhoso obtido pelas três rotas. Contudo, o experimento sem atmosfera oxidante e isoterma de 50°C por 10 min proporcionou uma gama maior de compostos. Análises por GC/MS revelaram que os produtos dos líquidos de condensação da pirólise da acácia-negra são originários de reações de termoconversão, principalmente da lignina, sendo que a composição do licor pirolenhoso é predominantemente de ácidos carboxílicos, fenóis e aldeídos, dentre eles, compostos de baixo peso molecular (monômeros) derivados de lignina, destacam-se o guaiacol (2-metoxi-fenol), siringol (2,6-dimetoxi-fenol), eugenol (2-metóxi-4-(2-propenil)-fenol) e compostos fenólicos metóxi-substituídos (2-metóxi, 4-metil-fenol, 2-metóxi, 4-propil-fenol) derivados das reações primárias da lignina, além de outros compostos aromáticos substituídos, como, vanilina, etil-vanilina, 2-metoxi-4-(1-propenil)fenol, etc. Entretanto, esses compostos podem ter sido formados a partir de seus ácidos no processo de esterificação. Outros compostos foram identificados como polissacarídeos derivados da celulose e hemicelulose e da despolimerização, a temperaturas acima de 200°C. Dentre eles, destacaram-se o furano, 2-acetil-furano, metil-2-furoato, furfural. Substâncias como 2-hidróxi, 3-metil, 2-ciclopenten-1-ona são prováveis produtos da degradação secundária de levoglucosano – o primeiro derivado da degradação da celulose. Dessa forma, a identificação dos compostos constituintes do licor pirolenhoso, obtidos pela pirólise controlada da madeira de *Acacia mearnsii* de Wild fornece subsídios para a minimização de impactos provenientes da acacicultura e para a otimização da produção de licor pirolenhoso, com a adaptação dos fornos convencionais.

Palavras Chaves: licor pirolenhoso, acácia-negra, pirólise

ABSTRACT

This work aimed at characterizing the products of controlled *A. mearnsii* de Wild (black wattle) wood pyrolysis, to provide subsidies to charcoal industry, in order to reduce environmental impacts caused by atmospheric emissions. The pyrolysis experiments were performed in the temperature range of 100°C to 550°C on three specific conditions: a) under atmospheric pressure and isotherms 50°C for 10 min, b) with the positive atmosphere of compressed air and isotherms 50°C for 10 min and c) with positive atmosphere of compressed air and without isotherms. The wood sawdust was analyzed by the Klason method to identify the primary and secondary constituents of black wattle. It was found that it has 26.07% average lignin content which is high when compared to other biomass sources. The behavior of ligno-cellulose materials is very similar, when compared to other biomass sources, as seen by TGA-DSC analysis. However, especially on the black wattle, has an exothermic pyrolysis peak and its degradation starts over 250°C, being the lignin the major component, corroborating the Klason results. The characterization of the condensable extracts of the pyrolysis of black wattle resulted mainly in the following classes: aldehyde, phenols, ketones and carboxylic acids. These results were obtained both by Gas Chromatography- Mass Spectrometry (GC-MS) and Infrared Spectroscopy. There weren't significant differences in the composition of pyrolignous obtained by the three routes. However, the experiment without oxidizing atmosphere and isotherms of 50°C for 10 min provided a wider range of compounds. Analysis by GC / MS showed that products from the condensing liquid pyrolysis of black wattle are originated from the thermal conversion reactions, mainly of lignin, and the composition of pyrolignous liquor is predominantly carboxylic acids, phenols and aldehydes, among them, low molecular weight compounds (monomers) derived from lignin, the highlights are guayacol (2-methoxy-phenol), syringol (2,6-dimethoxy-phenol), eugenol (2-methoxy-4-(2-propenyl)-phenol) and methoxy-substituted phenolic compounds (2-methoxy, 4-methyl-phenol, 2-methoxy, 4-propyl-phenol) derived from primary reactions of lignin, and other substituted aromatic compounds, such as vanillin, ethyl-vanillin, 2-methoxy-4-(1-propenyl) phenol, etc. However, these compounds may have formed from the acids in their esterification's process. Others compounds were identified as polysaccharides derived from cellulose and hemicellulose and depolymerization, at temperatures above 200 ° C. Among them stood out as furan, 2-acetyl furan, methyl-2-furoate, furfural. Substances such as 2-hydroxy, 3-methyl, 2-cyclopentene-1-one are likely degradation products of secondary levoglucosano - the first derivative of cellulose degradation. In this way, the identification of black wattle wood pyrolysis provide information to the charcoal industry in order to reduce the environmental impacts and optimization of the pyrolignous liquor production through the improvement of the currently used ovens.

Key words: pyrolignous liquor, Black-Wattle, pyrolysis

TRABALHOS PUBLICADOS

- STOLZ, A. S., VON MÜHLEN, C.; RIEGEL, I. C.; MOURA, A. B. D.; FURTADO, C. M., PINTO, F. L. Aperfeiçoamento tecnológico do processo de pirólise da Acácia-negra – *Acacia mearnsii* de Wild com vistas à minimização de impactos ambientais. Aprovado no VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. PUCRS, Porto Alegre/RS, 2010.

- RIEGEL, I. C.; MOURA, A. B. D.; MELLO, F. S.; PINTO, F. L.; STOLZ, A. S.; VON MÜHLEN, C.; MORISSO, F. D. P. Investigation of the pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild. under different atmosphere conditions. 20th International Congress of Mechanical Engineering, Gramado/RS, 2009.

- STOLZ, A. S.; FURTADO, C. M.; PINTO, F. L.; MORISSO, F. D. P.; MOURA, A. B. D.; RIEGEL, I. C.; VON MÜHLEN, C. Characterization of condensed liquids produced from pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild. under controlled temperatures. III Congresso da Sociedade Brasileira de Espectrometria de Massas – BRMASS. Campinas/SP, 2009.

- VON MÜHLEN, C.; FURTADO, C. M.; LEUCK, S. M.; MORISSO, F. D. P.; MOURA, A. B. D.; RIEGEL, I. C.; STOLZ, A. S. Characterization of condensed liquids produced from pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild under controlled temperature. In: 12º Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas (COLACRO XII), 2008, Florianópolis/SC. Livro de Resumos do XII COLACRO e SIMCRO 2008. S: Instituto Internacional de Cromatografia, v. 1, p. 60, 2008.

- RIEGEL, I. C.; MOURA, A. B. D.; MELLO, F. S.; STOLZ, A. S. Estudo do comportamento térmico da acácia negra por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). **Revista ICET**, Feevale, Novo Hamburgo/RS, v. 7, n. 1 e 2, p. 11 - 20, 2008.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa.....	32
Figura 2. Enlace glicosídico β , 1 \rightarrow 4 entre unidades de anidroglicose.....	35
Figura 3. Formação de Celobiose através do enlace glicosídico β - D (1 \rightarrow 4) entre unidades de anidroglicose.....	35
Figura 4. Produtos da Hidrólise da Celulose.....	36
Figura 5. Formação de levoglucosano durante a Pirólise.....	37
Figura 6. Equilíbrio termoquímico da pirólise da celulose.....	37
Figura 7. Reação estequiométrica para a carbonização da madeira a 400°C.....	37
Figura 8. Mecanismos de reação para a hidrogenação da celulose a 262°C.....	39
Figura 9. Constituintes das Hemiceluloses.....	41
Figura 10. Estrutura do Xilano	41
Figura 11. Produto da decomposição do furfural.....	42
Figura 12. Unidade monomérica da lignina.....	43
Figura 12. Polímero de Protolignina e os principais tipos de ligações entre as unidades básicas constituintes.....	44
Figura 13. Estruturas moleculares dos precursores majoritários da lignina.....	45
Figura 14. Estruturas dos precursores majoritários da lignina.....	45
Figura 15. Fragmentação da lignina pela ação de calor.....	46
Figura 16. Clivagem na biomassa e formação de radicais livres.....	48
Figura 17. Mecanismos envolvendo radicais livres.....	48
Figura 18. Rota de desaparecimento de radicais livres.....	49
Figura 19. Reação de desidrogenação.....	49
Figura 20. Reação de redução do Guaiacol.....	50
Figura 21. Espectros Eletromagnéticos.....	62

Figura 22. Esquema de um sistema quadrupolo de separação de íons.....	72
Figura 23. Galhos de A. Mearnsii de Wild.	76
Figura 24. Primeiro sistema pirolítico desenvolvido.....	77
Figura 25. Reator (A), condensador (B) e junções cônicas (C) do equipamento desenvolvido.....	78
Figura 26. Segundo sistema pirolítico desenvolvido e melhorado.....	79
Figura 27. Reator pirolítico desenvolvido com entrada para ar sintético.....	79
Figura 28. Temperaturas, isotermas e respectivas de frações em função do tempo.....	81
Figura 29. Comportamento da perda de massa da acácia-negra em função da temperatura para sistema aberto e fechado.....	88
Figura 30. Comportamento da perda de massa da acácia-negra em função da temperatura para diferentes taxas de aquecimento.....	89
Figura 31. Resultado de DSC: sistema aberto x sistema fechado.....	90
Figura 32. Comportamento térmico da pirólise de acácia negra via DSC e TGA, para sistema aberto (gráfico superior) e fechado (gráfico inferior)	91
Figura 33. Termograma da pirólise da acácia-negra com perda de massa.....	93
Figura 34. Espectros no infravermelho do licor pirolenhoso do ensaio pirolítico 1, realizado em triplicata.....	95
Figura 35. Espectros no infravermelho do licor pirolenhoso segundo o ensaio 2, em triplicata.....	96
Figura 36. Espectros no infravermelho do licor pirolenhoso do ensaio 3, em triplicata.....	97

Figura 37. Espectros no infravermelho do licor pirolenhoso de todos os ensaios....	98
Figura 38. Cromatograma A - temperatura de coleta da pirólise: 250°C.....	102
Figura 39. Cromatograma B - temperatura de coleta da pirólise: 300°C - 350°C...	102
Figura 40 Cromatograma C - temperatura de coleta da pirólise: 400°C	102
Figura 41. Cromatograma D - temperatura de coleta da pirólise: 250°C.....	106
Figura 42. Cromatograma E - temperatura de coleta da pirólise: 300°C.....	106
Figura 43. Cromatograma F - temperatura de coleta da pirólise: 350°C.....	106
Figura 44. Cromatograma G - temperatura de coleta da pirólise: 400°C.....	106
Figura 45. Cromatograma H.....	109
Figura 46. Cromatograma I.....	109
Figura 47. Cromatograma J.....	109

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Equação da relação à massa da amostra seca de biomassa para o Método Klason.....	53
Equação 2. Equação dos índices de retenção de Kovats.....	69
Equação 3. Equação dos índices de retenção de Van Den Dool e Kratz.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Suprimento mundial de energia.....	23
Tabela 2. Comparação entre Liquefação e Pirólise.....	28
Tabela 3. Frações mássicas dos componentes de piaçava e coco de babaçu, comparado com eucalipto.....	54
Tabela 4. Faixas obtidas para conteúdos de Pi-lignina e lignina Klason de <i>Pinus pinaster</i> e <i>Picea abies</i>	54
Tabela 5. Composição química da <i>A. mangium</i>	55
Tabela 6. Análise de insumos.....	57
Tabela 7. Composição química de madeiras moles, madeiras duras e gramíneas (em %)......	58
Tabela 8. Temperaturas e respectivas de frações.....	80
Tabela 9. Percentual de compostos extraíveis da serragem de acácia-negra.....	86
Tabela 10. Percentual mássico dos componentes constituintes de amostras secas e livre de extraíveis da serragem da acácia-negra.....	87
Tabela 11. Valores calculados por TGA e DSC dos processos.....	92
Tabela 12. Valores relativos à perda de massa.....	92
Tabela 13. Compostos identificados da pirólise, sem atmosfera oxidante e com isotermas de temperatura.....	100
Tabela 14. Compostos identificados da pirólise, com fluxo de ar e isotermas de temperatura.....	103
Tabela 15. Compostos identificados da pirólise com fluxo de ar e rota sem isotermas de temperatura.....	107

LISTA DE ABREVIACES

atm	Atmosfera
Cp	Calor específico: mudança da linha base em um termograma
DCM	Diclorometano
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EI	Impacto eletrônico
ET	Etanol:tolueno
EtOH	Etanol
eV	Elétron-volts
FTIR	Fourier Transform Spectroscopy
GC/MS	<i>Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
<i>i</i>	Analito
IEA	International Energy Agency
J.g ⁻¹	Joule/grama
J/g°C	Joule/grama e graus Celcius
K	Kelvin
KI	ndice de Kovats
L _κ	Lignina Klason insolúvel
LTPRI	Linear Temperature Programmable Retention Index
m/z	Razão massa/carga
m ²	Metros quadrados
m ³	Metros cúbicos
M _s	Massa da amostra seca
M _c	Massa de cinzas

MDL	Mecanismos de Desenvolvimento Limpo
M_k	Massa de lignina insolúvel seca
n	Número de carbonos do padrão adjacente menos retido
$n + 1$	Número de carbonos do padrão adjacentes mais retidos
NIR	<i>Near Infrared Spectroscopy</i>
PIB	Produto Interno Bruto
SETA	Sociedade Extrativa de Tanino de Acácia Ltda
PACA	Porto Alegre Colégio Anchieta
tep	tonelada equivalente de petróleo
T_g	Transição vítrea
TGA	<i>Thermogravimetry Analysis</i>
TIC	Total Íon Chromatogram
t'_R	Tempo de retenção ajustado
ν	Números de ondas
v/v	Volume/ volume
μm	Micrômetros

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	19
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
2.1.CARACTERÍSTICAS VEGETAIS DA ACÁCIA NEGRA	21
2.2.CARACTERÍSTICAS COMERCIAIS E INDUSTRIAIS DA ACÁCIA-NEGRA.....	24
2.3.PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICA DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	29
2.3.1.MECANISMOS DE PIRÓLISE DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	32
2.3.2.MECANISMOS DE PIRÓLISE DA CELULOSE.....	36
2.3.3.MECANISMOS DE PIRÓLISE DE HEMICELULOSE.....	42
2.3.4.MECANISMOS DE PIRÓLISE DE LIGNINA.....	44
2.4.TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	53
2.4.1.MÉTODO KLASON.....	53
2.4.2.TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - TGA E DSC.....	60
2.4.3.ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO - IR.....	62
2.4.4. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTÔMETRO DE MASSAS - GC/MS.....	66
2.4.4.1.DERIVATIZAÇÃO DE AMOSTRAS	66
2.4.4.2. CROMATOGRAFIA GASOSA	68
2.4.4.3.ÍNDICES DE RETENÇÃO.....	69
2.4.4.4.ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	71
2.4.4.5. ASSOCIAÇÃO ENTRE CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS - GC/MS.....	72

2.4.4.6. CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS DE PIRÓLISE, UTILIZANDO A CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS - GC/MS.....	74
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	77
3.1. TIPO DE PESQUISA.....	77
3.2. COLETA E TRATAMENTO DA AMOSTRA.....	77
3.3. ENSAIOS PIROLÍTICOS.....	79
3.3.1. ENSAIO PIROLÍTICO 1.....	81
3.3.2. ENSAIO PIROLÍTICO 2.....	82
3.3.3. ENSAIO PIROLÍTICO 3.....	82
3.4. CARACTERIZAÇÃO DO LICOR PIROLENHOSO.....	82
3.4.1.MÉTODO KLASON.....	81
3.4.2.TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - TGA E DSC.....	83
3.4.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO - IR	83
3.4.4. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS -GC/MS.....	84
3.4.4.1.LIMPEZA DAS VIDRARIAS PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	85
3.4.4.2.DERIVATIZAÇÃO DOS EXTRATOS PIROLENHOSOS.....	85
3.4.4.3.ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS - GC/MS.....	86
3.4.4.4.ÍNDICES DE RETENÇÃO.....	86
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	87
4.1. MÉTODO KLASON.....	87

4.2. TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - TGA E DSC.....	89
4.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO - IR.....	95
4.3.1. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DOS EXTRATOS DO ENSAIO PIROLÍTICO 1.....	95
4.3.2. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DOS EXTRATOS DO ENSAIO PIROLÍTICO 2.....	97
4.3.3. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DOS EXTRATOS DO ENSAIO PIROLÍTICO 3.....	98
4.4.CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS - GC/MS.....	101
4.4.1.ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS EXTRATOS DO ENSAIO PIROLÍTICO 1.....	101
4.4.2.ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS EXTRATOS DO ENSAIO PIROLÍTICO 2.....	104
4.4.3.ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS EXTRATOS DO ENSAIO PIROLÍTICO 3.....	108
5. CONCLUSÕES.....	114
6. REFERÊNCIAS.....	117

1. INTRODUÇÃO

A biomassa de madeira tem sido usada tradicionalmente como uma fonte de energia desde a descoberta do fogo, na forma de lenha ou carvão. Biomassa é um termo genérico para toda a matéria orgânica viva e contribui com cerca de 12% do suprimento de energia do mundo devido às seguintes características específicas: (a) é a única fonte de material orgânico renovável a curto prazo; (b) é a fixadora mais eficiente de dióxido de carbono da atmosfera pelo processo da fotossíntese (DEMIRBAS, 2000).

A utilização da biomassa para geração de energia por combustão de materiais orgânicos acumulados e gerados pela natureza tem sido uma prática constante e o domínio desse recurso natural trouxe ao homem a possibilidade de exploração dos minerais, minérios e metais, marcando uma nova era de evolução. Do mesmo modo, a madeira continua sendo uma importante fonte energética, pois com ela a cocção, a siderurgia e a cerâmica foram empreendidas (ANTAL JR., 2000).

Entretanto, a indústria carvoeira é responsável por um despejo de materiais que contaminam a atmosfera, os leitos de água, os solos e a própria vegetação da região onde esteja inserida. Dessa forma, os estudos de pirólise controlada têm por interesse coletar os resíduos gasosos que contaminam a atmosfera visando minimizar esse impacto e destinar aqueles que venham a ser de interesse farmacêutico, cosmético, petrolífero, indústrias de gás, alimentar, entre outros. Porém, para uma geração de energia eficiente, a manipulação da pressão, teor de umidade e fluxo de gás permite a carbonização da biomassa com rendimentos de carbono fixo, que se aproximam ou alcançam os limites teóricos, têm sido alvo de estudo, inclusive quando se referem aos conceitos, ainda um tanto confundidos (ANTAL JR., 2000).

Contudo, não foram encontrados estudos com o foco no licor pirolenhoso referente à caracterização das substâncias do extrato resultante da pirólise controlada da madeira de Acácia-negra - *Acacia mearnsii* de Wild. Apesar da extensa produção de carvão no Rio Grande do Sul com essa espécie, 43.370 toneladas - ano base de 2008 (IBGE, 2009), a pesquisa desenvolvida tende a subsidiar os pequenos e médios produtores da região citada com informações

pertinentes aos produtos, de maneira que em um futuro próximo, esses resultados possam até agregar à atividade carvoeira valores econômicos e ambientais, retirando poluentes da natureza e transformando-os em nova fonte de renda.

A partir do exposto, o objetivo do presente trabalho foi identificar, via métodos analíticos, a composição do licor pirolenhoso da *Acacia mearnsii* de Wild extraído pelo processo de pirólise controlada.

Assim, esse trabalho tem por objetivo geral caracterizar os produtos da pirólise controlada da madeira de *A. mearnsii* de Wild visando fornecer subsídios à indústria carvoeira, a fim de diminuir impactos ambientais causados pela emissão da fumaça. E os objetivos específicos foram:

- Realizar a pirólise da madeira de *Acacia mearnsii* de Wild, tendo como variáveis a temperatura, isotermas em temperaturas específicas e o fluxo do gás ambiente;
- Gerar dados qualitativos oriundos dos produtos de pirólise, conforme outras fontes na literatura;
- Caracterizar os líquidos condensáveis por métodos analíticos;
- Correlacionar os resultados com as variáveis do processo;
- Avaliar o potencial de utilização dos produtos líquidos condensáveis a fim de serem utilizados na indústria como insumos.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. CARACTERÍSTICAS VEGETAIS DA ACÁCIA NEGRA

As acácias pertencem à família *Mimosaceae*, que está subdividida em seções, que agrupam espécies com características morfológicas distintas (BOLAND et al., 1984), sendo: subgênero *Aculeiferum Vassal* (representada pelas seções *Vulgaris* Benth. e *Filicinae* Benth.); subgênero *Heterophyllum Vassal* (representada pelas seções *Phyllodineae* Benth., *Botryocephalae* Benth. e *Pulchellae* Benth.); subgênero *Acacia* (representada pela seção *Gummiferae* Benth.). A seção *Botryocephalae* inclui aproximadamente 36 espécies do gênero *Acacia* originárias da Austrália e Tasmânia, entre elas *Acacia mearnsii* (BOLAND, 1987). A região de ocorrência está situada entre as latitudes 33° a 44° - sul e longitudes 140° a 151° - leste de Greenwich, em altitudes que variam desde o nível do mar até 1.070 m (BOLAND et al., 1984).

Há aproximadamente 1350 espécies do gênero *Acacia* (MARTINEZ, 2006) naturalmente espalhadas por todo o globo terrestre, com exceção à Europa e Antártida, devido às baixas temperaturas (BROCKWELL et al., 2005). Suas principais espécies são *A. mangium*, *A. saligna*, *A. crassicarpa* e *A. mearnsii*, tendo como principais produtores a África do Sul e Brasil (EMBRAPA, 2008).

Segundo Maslin (2002), atualmente as espécies do gênero *Acacia* são plantadas em aproximadamente 70 países, ocupando uma área aproximada de 2 milhões de hectares, sendo: *A. mearnsii*, com cerca de 300.000 ha plantados na África do Sul, Brasil, China e Vietnã, cultivada para produção de tanino, lenha e carvão; *A. saligna*, com mais de 500.000 ha plantados no norte da África, Oriente Médio, Ásia Ocidental e Chile, cultivada para energia, forragem e recuperação do solo; *A. mangium*, com mais de 800.000 hectares plantados na Indonésia e Malásia, cultivada para polpa de papel e madeira; e *A. crassicarpa*, com cerca de 50.000 ha na Indonésia e Vietnã, cultivada para uso em polpa de papel e madeira, além de outras espécies menos difundidas.

Como características gerais, a árvore de *Acacia mearnsii* possui em média de 8 a 15 metros de altura, com tronco revestido por uma casca quase lisa, com

pequenas fissuras avermelhadas. Sua ramagem forma uma copa arredondada e densa. Suas folhas são do tipo compostas bipinadas, contendo de 10 a 25 pares de pinas, com numerosos folíolos pequenos, verde-escuros, de comprimento menor que 0,5 cm. As inflorescências densas em racemos curtos de capítulos esféricos proporcionam flores muito perfumadas em tons de amarelo-claros, dispostas nas extremidades dos ramos, formadas de setembro a novembro. As vagens pequenas e alongadas, de tonalidades que vão do marrom ao preto, são constrictas (acinturadas) entre as sementes as quais protegem. Seu tronco produz uma madeira branca, semi-dura, não resistente à umidade e exsuda uma goma semelhante à goma-arábica (LORENZI et al., 2003; BOLAND, 1984).

O gênero *Acacia* é característico de regiões climáticas áridas e semi-áridas, de procedência comum em muitas regiões sub-úmida, pouco freqüente na região úmida e raro nas florestas tropicais e campos. Cresce em zonas onde a temperatura média variante dos meses quentes fica entre 25°C e 28°C e a temperatura média dos meses mais frios varia de 0°C a 5°C, tal como o clima do Rio Grande do Sul, especialmente na Depressão Central, Encosta Inferior do Nordeste e Encosta do Sudeste (BARRICHELLO et al., 2005). A espécie não vigora em áreas com ocorrência de muitos dias seguidos com temperaturas que excedem 40°C, mas suportam de 10 a 40 geadas por ano, tendo seu crescimento reduzido quando cultivada em regiões de geadas fortes e muito freqüentes (EMBRAPA (B), 2003).

A precipitação média anual deve variar de 625 a 1000 milímetros, com 100 a 180 dias de chuva por ano, já que não apresenta bom desenvolvimento quando submetida a período prolongado de estiagem no primeiro ano de implantação e quando se trata de colheita e estocagem, a preferência da colheita no inverno também é motivada pela necessidade de entrega das cascas na indústria de taninos no menor prazo possível, em relação à qualidade das substâncias a serem produzidas (EMBRAPA (B), 2003).

A acácia-negra tem destaque na recuperação ambiental de solos, pois como se trata de uma espécie de vida curta, rapidez no recobre dos solos, não apresenta rebrota de cepa, não inibe a sucessão local e enriquece o solo pela elevada deposição de folheto rico em nitrogênio. Além da recuperação de solos de baixa fertilidade e o controle da erosão, permite que outros cultivos agrícolas e o manejo de animais sejam estabelecidos concomitantemente. Ainda demanda suas cascas e

com estudos recentes sobre a pirólise de seu carvão, o licor pirolenhoso resultante tende a gerar ainda maior renda para os produtores dessa espécie, caso os estudos específicos comprovem produtos de interesse industrial (CARPANEZZI, 1998, EMBRAPA, 2000 e 2008).

Como cobertura vegetal, está incorporada à paisagem da região da Serra Gaúcha, que tem nas atividades turísticas e extrativistas, uma das suas principais fontes de renda e que, pelo relevo acidentado, auxilia a manter uma densa cobertura vegetal de proteção a fim de evitar a erosão do solo (CARPANEZZI, 1998; EMBRAPA (B), 2003, BARRICHELO et al., 2006).

Espécies florestais exóticas utilizadas em plantios homogêneos são tidas como invasoras, pois apresentam a capacidade de se regenerar e modificar ambientes naturais. As principais conseqüências da invasão são a perda da biodiversidade, modificação dos ciclos e características do ecossistema e alteração fisionômica da paisagem (ZILLER, 2000). A acácia-negra é considerada uma invasora potencial de ambientes naturais da África do Sul e Havaí, onde tem causado danos ambientais significativos a ecossistemas (HENDERSON, 2003; HEAR, 2009), e assim é de fundamental importância a adoção de medidas de monitoramento, controle e contínuos estudos, orientada por vários pesquisadores, da capacidade de regeneração desta espécie em áreas nativas próximas de cultivos e a devida avaliação de sua capacidade de manter uma população viável inibindo a sucessão natural do ambiente (MOCHUITTI, 2007).

Mesmo classificada como invasora de ambientes naturais, a acácia-negra está classificada entre as 100 espécies exóticas com maior potencial invasor do mundo (LOWE et al., 2004). Na África do Sul é declarada pela legislação uma invasora potencialmente prejudicial ao ambiente em que se insere, sendo permitido seu cultivo somente em áreas demarcadas, necessitando autorização para importação e transporte de material genético, assim como as plantas fora da área de cultivo devem ser erradicadas ou controladas (HENDERSON, 2001).

2.2. CARACTERÍSTICAS COMERCIAIS E INDUSTRIAIS DA ACÁCIA-NEGRA

A matriz energética brasileira é considerada por especialistas uma das mais limpas do mundo. Estimativas da Agência Internacional de Energia - IEA indicam que 35,9% da energia fornecida no país é de origem renovável, enquanto que no mundo, os valores não ultrapassam os 13,5% (ABRAF, 2009).

Mesmo tendo um potencial energético elevado, em razão dos preços atuais de energia, as fontes renováveis se tornam de baixo potencial econômico e logo, de interesses em pesquisa e desenvolvimento. Entretanto, estima-se que o custo da energia obtida de fontes renováveis se tornará competitivo nos próximos 20 anos, resultado de investimentos tecnológicos em pesquisa, da diversificação das fontes, dos riscos de suprimento e da necessidade emergente de reduzir as emissões de efeito estufa (ABRAF, 2009).

A agricultura de energia no Brasil provém de quatro principais fontes de biomassa: cultivares ricos em carboidratos ou amiláceos, cultivares lipídicos, vegetais e animais, madeira de reflorestamento e resíduos e dejetos da agropecuária e agroindústria. Em todas elas, o país tem vantagens na produção quando comparado a outros países (Tabela 1) e pode ainda criar vantagens competitivas para vir a tornar-se líder mundial no biomercado e no mercado internacional de energia renovável (MAPA, 2006).

Tabela 1. Suprimento mundial de energia

País	Suprimento Primário de Energia (tep)	Energia Renovável (tep)	Energia Renovável (%)
Argentina	57,6	6,2	10,8
Austrália	115,6	6,6	5,7
Brasil	185,1	66,4	35,9
Reino Unido	235,2	2,5	1,1
França	265,6	18,6	7,0
Alemanha	351,1	9,2	2,6
Estados Unidos	2.281,4	99,1	4,3
Mundo	10.038,3	1.351,9	13,5

tep = tonelada equivalente de petróleo

Fonte: MAPA, 2006.

No Brasil, a biomassa corresponde a um tipo de matriz energética, juntamente com petróleo, gás natural, carvão mineral, urânio, energia de hidrelétricas e de biomassa. Da produção nacional, 11,9% da energia de biomassa

refere-se à produção de carvão vegetal e lenha, 12,6% é proveniente da cultura de cana-de-açúcar e 2,5% (cascas, bagaço, resinas, etc.) são utilizados para outros tipos de produtos (MAPA, 2006).

As cadeias de agroenergia no Brasil são divididas em quatro grupos: biomassa florestal e seus resíduos, cana de açúcar, biodiesel de fontes lipídicas e dejetos agropecuários e agroindustriais. Das florestas energéticas, em especial de reflorestamento, obtém-se diferentes formas de energia, a destacar: carvão vegetal, lenha, carvão, briquetes e licor pirolenhoso (MAPA, 2006).

As áreas de florestas plantadas contemplam cerca de 5,97 milhões de hectares, sendo mais de 60% com eucalipto, mais de 30% com *Pinus* (URURAHY, 2004; AGEFLOR, 2008) e as demais com outras espécies, dentre elas a acácia-negra, que em média tem uma área plantada de 170 mil hectares no Brasil (EMBRAPA, 2000 (A)). Estima-se que a área plantada especificamente com acácia-negra esteja entre 140 mil hectares (TONIETTO et al., 1997) até 200 mil hectares (HIGA et al., 1994). De acordo com Tonietto e colaboradores (1997) e Simon (1999), o programa anual de plantio dessa espécie no estado do Rio Grande do Sul tem oscilado entre 15 e 20 mil hectares, sendo cultivada para fins comerciais em propriedades rurais por, aproximadamente, 10.000 pequenos produtores (HIGA et al. 1998; EMBRAPA (B), 2003); MARTINEZ, 2006), em sistema agrossilvipastoril, com consórcio de milho, melancia, mandioca, palmito, palmeira real e outras culturas, assim como para o pastejo animal, especialmente alocados nos Vales dos Rios Caí, Jacuí e Sinos (ÓRFÃO, 1999). A extração dessa madeira visa fabricação de celulose, fabricação de aglomerado, produção de energia, extração de tanino das cascas para ser empregado nas indústrias farmacêutica e coureira (HIGA et al. 1998).

Uma produção eficiente da acácia-negra se dá com a idade de corte coerente, assim, com base em dados brasileiros, que varia desde 5,5 anos até 10 anos, devido às diferenciações climáticas entre outros continentes, as quais favorecem o crescimento no sul da América do Sul. A área produtiva varia em torno dos 10 a 25 m³/hectares/ano, sendo que a produção média de casca fica em torno de 15 toneladas/hectare.

Uma árvore de acácia-negra pesa em média 60 kg nos plantios brasileiros, na idade de 6 a 8 anos, sendo que deste total, 6 kg correspondem à casca e 54 kg à

madeira. Em média, considera-se uma produtividade de 2,2 toneladas/ano de casca e 25,7 toneladas/ano de madeira, num ciclo cultural de 7 anos e uma área colhida de 20 mil hectares/ano, com uma produção anual em torno de 44 mil toneladas de casca e 3.600.000 m³ de madeira (EMBRAPA (B), 2003).

Para a indústria de taninos vegetais, a acácia-negra é a principal fonte de casca utilizada principalmente no curtimento de peles, na produção de adesivos para chapas de madeira e floculantes para tratamento de água, além de outros produtos como dispersantes, resinas, quelantes e conservantes (SIMON, 2005, MOCHIUTTI, 2007).

A comercialização da *A. mearnsii* de Wild tem como principais produtos a madeira, na forma de cavacos para indústrias de celulose e exportados para o Japão, a produção de carvão para a geração de energia, a casca para extração de taninos, destinada aos setores de curtumes, adesivos, petrolífero e de borrachas. Estudos recentes visam à caracterização dos produtos da pirólise, na obtenção do carvão (RIEGEL et al., 2008(A); VON MÜHLEN et al., 2008; STOLZ et al., 2009), os quais já são de interesse de indústrias farmacêuticas, cosméticas, de materiais poliméricos (EMBRAPA, 2003(B)), inclusive por apresentar também um alto poder calorífico, em torno de 30 - 40% em peso (KANNEGIESSER, 1990), tendo as pontas de troncos, galhos e árvores mortas aproveitadas para lenha e produção de carvão.

O carvão vegetal produzido no Brasil e especialmente no Rio Grande do Sul, destina-se, em quantidade, ao consumo interno, potencializado pelo crescimento da indústria siderúrgica, que consome cerca de 84% da produção nacional. Como uma perspectiva de crescimento do setor, a substituição dos combustíveis fósseis pelo carvão vegetal é uma possibilidade de incremento das agroindústrias nos próximos anos. Nos últimos 35 anos, a produção de carvão apresentou oscilações significativas. Em 1970, a produção de 2,74 milhões de toneladas, reduziu cerca de 30% nos dez anos seguintes. A partir de 2002, o crescimento do setor foi retomado, porém, a produção de carvão vegetal em 2005 foi inferior à de 1990.

Conforme estimativas da Associação Mineira de Silvicultura, o consumo de carvão vegetal no Brasil foi reduzido em 2008 para 35,78 milhões de metros cúbicos de carvão (comparado aos 36,78 milhões de metros cúbicos de carvão consumidos em 2007), sendo que aproximadamente 50% de florestas plantadas (ABRAF, 2009).

Uma série de projetos pioneiros vem implantando medidas mitigatórias das emissões de CH₄ na produção de carvão vegetal, beneficiando-se de acordos internacionais estabelecidos através do Protocolo de Kyoto, na forma de Mecanismos de Desenvolvimento Limpo - MDL, além da contribuição para o desenvolvimento sustentável dos países nos quais essas atividades são implantadas, inclusive com um adicional na receita da venda de créditos de carbono (DUBOC et al., 2008). Especificamente no Rio Grande do Sul, tais metodologias ainda estão sendo estudadas para, em um futuro muito próximo, serem implantadas para o setor carvoeiro gaúcho (EMBRAPA, 2003 (A)).

A insuficiência de carvão vegetal proveniente de reflorestamento tem levado o setor carvoeiro ao aproveitamento dos resíduos lenhosos resultantes da expansão da fronteira agrícola, potencializando a pressão sobre os remanescentes florestais. Conscientes da necessidade de suprimentos à demanda de madeira gerada pelo setor florestal houve uma recuperação nos planos de florestas energéticas, pelo Governo Federal. Em 2008, o Rio Grande do Sul tinha 181.780 hectares de área plantada com *A. mearnsii* e obteve uma produção de 42.370 toneladas de carvão vegetal, o que rendeu R\$ 25.471.000,00 ao setor (IBGE, 2009).

Segundo Oliveira (1968), o primeiro relato de plantio de acácia-negra no Rio Grande do Sul foi em 1918. Os plantios comerciais tiveram início em 1930, a partir da importação de 30 kg de sementes da África do Sul. Em 1941, iniciou-se a utilização comercial desta espécie com a criação da SETA - Sociedade Extrativa de Tanino de Acácia Ltda. No ano de 1957, já havia 81 milhões de árvores de acácia-negra plantadas, e atualmente a área em cultivo com esta espécie equivale a 30% da área deste Estado plantada com florestas (EMBRAPA, 2003(B) e 2008). O plantio de acácia-negra ocorre no Rio Grande do Sul, desde a região da Serra Gaúcha, passando pela Depressão Central e estendendo-se mais recentemente até a Serra do Sudeste, estimando-se a área total plantada em 170.000 hectares (MAESTRI et al., 1987).

Grande parte dos povoamentos brasileiros de acácia-negra são implantados em solos com baixo nível de fertilidade devido a práticas de manejo dos solos executadas incorretamente, visto que essa espécie é tolerante a solos alcalinos e climas úmidos de altitudes elevadas, acima de 1000 metros (EMBRAPA, 2000). Sob tais condições, os índices de produtividade normalmente são baixos e, portanto, é

indispensável à adoção de práticas de manejo do solo florestal, a fim de elevar o nível de fertilidade e a produtividade dos sítios (DALLAGO, 2000) podendo ser aliadas a outras práticas, como pastagens, suinocultura e silvicultura (CALDEIRA et al., 2004).

A importância econômica e social nas pequenas propriedades existentes na região de plantio é relevante, pois cerca de 60% das plantações pertencem aos pequenos proprietários, ou seja, mais de 20 mil famílias vivem dessa cultura, quando considerados os coeficientes técnicos apenas da produção primária (em nível de propriedade rural) que se inicia no preparo do solo, plantio, tratos culturais, descascamento, derrubada, corte das árvores e baldeio da madeira e casca, de forma que a maioria deles planta e colhe a acácia-negra na entressafra. Assim, para os municípios produtores, a acácia-negra tem fundamental participação na arrecadação indireta de impostos, uma vez que sobre a comercialização da madeira não incidem impostos, e ainda, oficialmente, o cultivo dessa cultura gera 10.400 empregos diretos e dedicação exclusiva ao cultivo da espécie (TONIETTO et al., 1997).

Grande parte dos povoamentos brasileiros de acácia-negra são implantados em solos com baixo nível de fertilidade devido a práticas de manejo dos solos executadas incorretamente, visto que essa espécie é tolerante a solos alcalinos e climas úmidos de altitudes elevadas, acima de 1000 metros (EMBRAPA, 2000). Sob tais condições, os índices de produtividade normalmente são baixos e, portanto, é indispensável à adoção de práticas de manejo do solo florestal, a fim de elevar o nível de fertilidade e a produtividade dos sítios (DALLAGO, 2000) podendo ser aliadas a outras práticas, como pastagens, suinocultura e silvicultura (CALDEIRA et al., 2004).

2.3. PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICA DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os processos de conversão térmica podem ser subdivididos em *gaseificação*, *pirólise* e *liquefação direta*. Os últimos dois processos são algumas vezes confundidos e uma comparação dos processos se faz necessária. As diferenças de condições de operação entre a liquefação e a pirólise são demonstradas na Tabela 2.

Tabela 2. Comparação entre Liquefação e Pirólise

Processo	Temperatura (°C)	Pressão (Atm)	Secagem
Liquefação	252 - 327	$49,4 \cdot 10^3 - 197,4 \cdot 10^3$	Desnecessária
Pirólise	377 - 527	$9,87 \cdot 10^3 - 4,94 \cdot 10^3$	Necessária

Fonte: DEMIRBAS , 2000.

Dentre os vários processos térmicos, a etapa denominada *gaseificação* ou *devolatilização* é o primeiro passo para a produção eficiente de carvão vegetal e também é produzida a maior quantidade de compostos voláteis. Durante a gaseificação, o comportamento do material de biomassa é resultado da soma dos comportamentos dos seus componentes individuais: celulose, hemicelulose e lignina (PÉREZ, 2004; CARDOSO, 2004; BIAGINI et al., 2006).

Os mecanismos de liquefação e pirólise de biomassa são normalmente empregados a fim de se obter duas fases distintas: fase líquida e fase sólida, de maneira que, dependendo dos objetivos desejados, as condições de processo possam ser otimizadas, produzindo alta energia de densidade pirolítica dos óleos para derivar quantidades específicas de carvão e gás (DEMIRBAS, 2000).

Pirólise é uma palavra oriunda do grego *pyros* = fogo e *lysis* = quebra, denotado como processo de decomposição de substâncias através da ação do calor pela cisão homolítica de ligações sigma entre carbonos, levando à formação de radicais livres e posterior formação de substâncias de peso molecular menor que a biomassa original. É um processo físico-químico no qual a biomassa é aquecida em atmosfera não-oxidante, levando à formação de carvão como resíduo sólido rico em carbono e uma fração volátil composta de gases não-condensáveis e vapores

condensáveis, originando a solução pirolenhosa. As proporções das frações do processo dependem do método de pirólise empregado, dos parâmetros processuais e das características específicas da biomassa designada (DEMIRBAS, 2000; CORTEZ et al., 2008).

O processo, que possui como sinônimos as denominações de craqueio e destilação seca, ocorre a partir do aquecimento intenso da biomassa, controlado ou não, normalmente em torno de 500°C, sendo que a fração de vapores é convertida em uma mistura de compostos que, quando coletada e liquefeita, de maneira que ao final do processo, ocorre a carbonização total dos resíduos da amostra. Diversos pesquisadores (BARBOSA, 1998, MARTINS et al., 2007(A), ELLIOT et al. (1991); CORTEZ et al. 2008), simplificam a discussão e definem o processo de pirólise como a maximização dos líquidos resultantes, conforme os produtos desejados.

Muitos pesquisadores (ELLIOT et al, 1991; ANTAL JR., 1991, 1992, 2000 e 2003; RAVEENDRAN et al., 1996; ANDRADE & CARVALHO, 1998; FORTES et al., 1999; ÓRFÃO et al., 1999; LIANG et al., 2000; RAAD, 2000; DEMIRBAS, 2000 e 2002; ENCARNAÇÃO, 2001; ANDRADE et al., 2004; GÓMEZ et al., 2004; PÉREZ, 2004; LIN et al., 2006; RAAD et al., 2006; SKODRAS et al., 2006; TSAI et al., 2006; NAKAI et al., 2007; MARTINS et al., 2007(A); MARTINS et al., 2007(B); OUDIA et al., 2007; PÉREZ et al., 2008; RIEGEL et al., 2008; VON MÜHLEN et al., 2008, STOLZ et al., 2009) vêm colaborando com a comunidade científica em seus diversos estudos na descrição do processo de pirólise de materiais lignocelulósicos. Como entendimento geral, esses processos são uma soma de reações independentes das macromoléculas constituintes - celulose, hemicelulose e lignina, de maneira que se entende que para cada macromolécula há um modelo cinético generalista de, no mínimo, duas reações, as quais devem ocorrer durante o processo de pirólise da madeira.

Para a primeira reação, é esperada a formação de carvão e gases não-condensáveis e para a segunda reação, denota-se a geração de compostos de caráter volátil e condensáveis. As quantidades formadas em ambas as reações, bem como a eficiência dos processos de conversão térmica, são fortemente dependentes das propriedades da madeira utilizada (composição, tamanho, textura, grau de cristalinidade, umidade e presença de impurezas) e das condições de processamento (temperatura, pressão) (ANTAL JR, 2003).

O carvão vegetal é um dos produtos da pirólise da madeira, a qual é aquecida em fornos (ambiente basicamente fechado), com quantidades variadas de oxigênio, a temperaturas acima de 300°C, liberando uma série de compostos orgânicos, vapor d'água e gases não-condensáveis (ANTAL JR, 2003). Caso sejam utilizados sistemas apropriados para uma prática mais completa e eficiente objetivando a coleta, também podem ser aproveitados os condensados pirolenhosos (licor pirolenhoso) e os gases não-condensáveis, além do carvão vegetal.

A fração dos produtos condensáveis da pirólise é conhecida no meio científico por *licor pirolenhoso*, o qual é resultante da condensação da fumaça expelida durante a queima de madeira ou outras fontes de biomassa, sob temperatura relativamente alta e quantidade controlada de oxigênio, contendo mais de 200 componentes químicos (ÓRFÃO, 1999). Em outras palavras, é uma solução orgânica oriunda da pirólise da madeira, de alta exposição de grupos fenólicos, carboxílicos, cetônicos e ésteres, de baixo peso molecular (GPEC, 2008).

O licor pirolenhoso é principalmente obtido a partir de um processo denominado *pirólise rápida* - a queima (degradação térmica) de resíduos agrícolas de pequeno tamanho como madeiras para carvão, madeiras (de alta e baixa densidade), bagaço de cana, casca de arroz, capim, casca de café, bambu, casca de côco, serragem, carvão mineral (antracito, betuminoso e lignito), bagaço e melaço de cana-de-açúcar, turfa, resíduos de petróleo, ossos de animais e resíduos agroindustriais (GONÇALVES et al., 2006); a qual ocorre sob temperatura relativamente alta e quantidade controlada de oxigênio, gerando mais de 200 componentes químicos (ENCARNAÇÃO, 2001). Sendo que o principal subproduto, é composto basicamente de alcatrões solúveis e insolúveis e solução ácida de licor pirolenhoso, os quais contêm produtos químicos valiosos como o ácido acético, metanol e acetona. Na grande maioria dos processos pirolíticos, a fase gasosa não-condensável é utilizada como fonte de energia suplementar ao processo e o seu rendimento pode variar desde 5% a 20% em peso, dependendo da temperatura em que o processo se realiza (GPEC, 2008).

Uma série de pesquisadores (FORTES et al., 1999; ANDRADE & CARVALHO, 1998; ENCARNAÇÃO, 2001; ANDRADE et al., 2004; TSAI et al., 2006; MARTINS et al., 2007(A); MARTINS et al., 2007(B); OUDIA et al., 2007; PÉREZ et al., 2008) utilizaram o processo de pirólise para extrair e posteriormente, caracterizar

o licor pirolenhoso de diversas fontes de biomassa, tais como Abricó de Macaco (*Couroupita guianensis* Aubl.), Andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.), Angico-Branco (*Piptadenia peregrina* (L.) Benth), Aroeira (*Astronium urundeuva* (Fr. Allem.) Engl.), Flamboyant (*Delonix regia* Ras.), Guapuruvu (*Schizolobium parahybum* (Vell.) Blake), Pau-Jacaré (*Piptadenia gonoacantha* (Mart.) Macbr.), Pau-Mulato (*Calycophyllum sprussiana* Benth.), Côco-da-baía (*Cocos nucifera*), as quais os resultados foram comparados aos de Eucalipto (*Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden) e com sucesso, identificaram classes de compostos como ácidos carboxílicos, fenóis, ésteres e éteres.

2.3.1.MECANISMOS DE PIRÓLISE DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

O processo de pirólise gera uma série de produtos, conforme a estrutura da biomassa. Essa mistura complexa de compostos, com diferentes graus de polaridade e solubilidade, normalmente não apresenta nenhum produto principal, sendo possível apenas identificar famílias de compostos. Nesses estudos sobre os mecanismos de pirólise de materiais lignocelulósicos que seguem, não há uma determinação específica de fontes biomássicas estudadas, utilizando-se apenas do termo para designar mecanismos para toda e qualquer amostra que possua os constituintes da fitobiomassa - celulose, hemicelulose e lignina (DEMIRBAS et al., 2003).

O número de reações que ocorrem simultaneamente durante a pirólise da biomassa é tão grande, que é praticamente impossível desenvolver um paralelo cinético que as considere por completo e por essa razão, a pirólise é estudada em termos de modelos pseudomecanismos (DEMIRBAS et al., 2003). A Figura 1 resume os produtos formados durante a pirólise dos principais componentes da biomassa.

Quando se trata de mecanismos de reação e seus respectivos produtos, a pirólise implica na termoconversão onde ocorre a ruptura de ligações -C-C- e a formação de ligações -C-O-, ou seja, é um processo de oxidação - redução, no qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto outra é oxidada e hidrolisada, gerando fenóis, carboidratos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos como principais classes de compostos. Esses produtos primários se

combinam para originar moléculas de maior complexidade, como ésteres, polímeros, etc., e conforme o tipo de pirólise realizada e as variáveis do processo será a proporção de substâncias de maior ou menor massa molecular (CORTEZ et al., 2008).

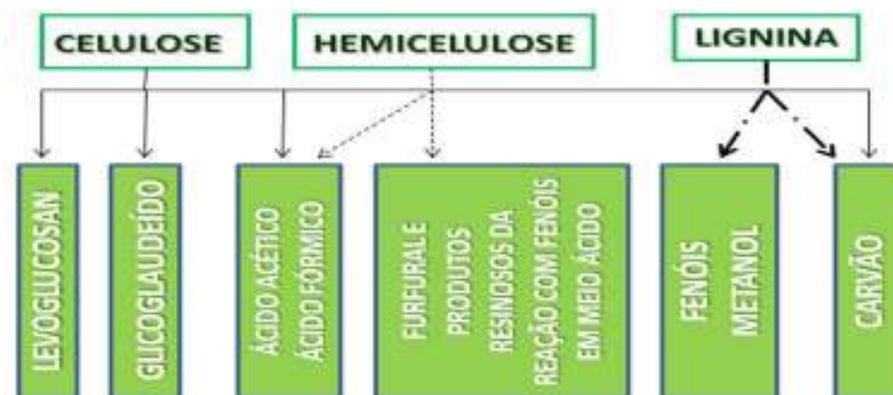


Figura 1. Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa.

Fonte: CORTEZ et al., 2008.

Moléculas maiores formadas causam elevada viscosidade do bioóleo, dificultando sua utilização como biocombustível e como matéria-prima, por exemplo, para a formulação de resinas do tipo fenol-formaldeído. Entretanto, essa característica pode ser útil para a obtenção de substâncias com atividade superficial de caráter surfactante. Inúmeras frações obtidas a partir de bioóleos leves da pirólise rápida de biomassa encontram oportunidades imediatas de aplicação, definindo como processo mais avançado, importante e atrativo comercialmente (CORTEZ et al., 2008).

As variações das condições de reação e do projeto processual são estreitamente relacionadas com a intenção de definir condições ideais que resultem em altos rendimentos e eficácia do processo de pirólise, e assim, entender os mecanismos e a cinética da reação de pirólise, sua relação com os rendimentos esperados e a eficiência da termoconversão. Como resultado da ação de elevadas temperaturas em termoprocessos, as substâncias orgânicas, quando pirolisadas, decompõem-se em radicais livres e hidrocarbonetos saturados, que se envolvem em reações de isomerização, condensação, polimerização, saturação, etc. (CORTEZ et al., 2008).

A pirólise de materiais lignocelulósicos em particular é demasiada complexa do ponto de vista cinético, de forma que influencia as condições de reação, a natureza do substrato e que se condiciona por fatores tais como:

- cada componente é uma macromolécula ou um conjunto delas que degradam de maneira complexa;
- os produtos são o resultado de múltiplas reações paralelas, consecutivas e competitivas;
- os produtos de degradação reagem entre si por meio de reações secundárias.

De modo geral, há um consenso de que as reações primárias de pirólise de materiais lignocelulósicos correspondem à pirólise de seus componentes individuais, reagindo de modo independente, a fim de que a distribuição final dos produtos será determinada pelas reações secundárias entre produtos voláteis da matriz sólida, de forma que as decomposições térmicas ocorrem entre 200°C e 300°C para as hemiceluloses, entre 240°C e 350°C para a celulose e entre 350°C e 500°C para a lignina (RAAD et al., 2006).

Um fenômeno que caracteriza as reações múltiplas é a distribuição de produtos, de maneira que a proporção específica obtida nos produtos de reação para uma determinada conversão depende do reativo limitante. O tamanho do reator e o reativo limitante são elementos necessários para estabelecer o tipo adequado de reator e as condições de reação, a fim de obter os produtos desejados e diminuir a proporção dos indesejados. Dessa forma, são identificados dois modelos de reação (ALVES et al., 1988; BARBOSA, 1998; ANTAL JR, 2003; DEMIRBAS, 2003; BIAGINI et al., 2006):

a) pirólise de pequenas partículas, em que a cinética de reação é controlada pela velocidade de reação;

b) pirólise de grandes partículas, em que a cinética de reação é afetada e, em princípio, determinada pela transferência de calor no interior das partículas.

As principais reações de decomposição estão relacionadas à liberação de gases não-condensáveis, constituídos fundamentalmente por grandes quantidades de CO₂, CO, CH₄ e H₂, por um destilado líquido que contém ácido acético e seus homólogos, metanol e alcatrão em duas fases - uma solúvel e outra insolúvel e por um resíduo sólido formado por carvão vegetal e à medida que um processo termina, diminuindo significativamente a quantidade de produtos líquidos obtidos, sendo condensados unicamente em pequenas quantidades de alcatrão pesado (BARBOSA, 1998; ANTAL JR, 2003; DEMIRBAS, 2003; BIAGINI et al., 2006).

As reações secundárias entre voláteis que se desprendem da matriz sólida, as quais transcorrem em ambas as fases, são importantes para determinar a distribuição física dos produtos de pirólise. Os radicais livres e hidrocarbonetos de menor massa molecular, que ocorrem primariamente durante a decomposição material, reagem entre si por meio de reações de síntese (associação, polimerização) ou despolimerização, craqueamento, saturação (ANTAL JR, 2003; DEMIRBAS, 2003; BIAGINI et al., 2006, CORTEZ et al.; 2008).

Dentro da mistura de compostos do bioóleo coletado, reações de desproporcionamento, também chamadas de reações de auto-oxirredução, ocorrem com transferências de átomos de hidrogênio ou oxigênio de um radical para outro ocorrem, gerando novas substâncias, inclusive de famílias orgânicas diferentes. Também são comuns que reações de isomerização ocorram durante o processo de pirólise, visto que envolvem a conversão de compostos lineares em compostos ramificados e vice-versa, bem como reações de ciclização (BARBOSA, 1998; CORTEZ et al.; 2008).

Soltes e Elder (1983), propõe um mecanismo para a fitobiomassa que se utiliza de reações de polimerização e que resultam nos seguintes compostos: alcatrão primário, originário de líquidos de baixa massa molecular; carvão vegetal, oriundo do alcatrão primário; e finalmente, o alcatrão secundário e o piche, oriundos do alcatrão primário.

Durante a polimerização, ocorrem combinações de um grande número de moléculas de monômeros não-saturados, originando moléculas maiores e reações exotérmicas, assim como o craqueamento é outro tipo de reação envolvida, responsável pela formação de gases e de líquidos de baixa massa molecular, devido à transformação destrutiva de compostos que ocorrem nas primeiras fases da pirólise (SOLTES & ELDER, 1983).

Durante a pirólise, os fenômenos de transporte e cinética propõem um mecanismo no qual a biomassa adquire um estado ativado antes de se converter em produtos, de maneira que as moléculas são excitadas durante suas interações quando expostas a energia elevada. Esse mecanismo proposto por Di Blasi (1992) afirma que quando a biomassa chega ao estado de ativação pela energia oferecida pelo sistema, ela se degrada, originando uma mistura de gases composta por produtos orgânicos e um carvão vegetal reativo.

Os produtos voláteis da degradação primária são transportados até a superfície quente da biomassa, sofrendo reações secundárias posteriores que ocorrem de forma homogênea na fase gasosa, e de forma heterogênea sobre a superfície do carvão. Observa-se também a formação de alcatrão, o qual pode transformar-se em produtos gasosos, de acordo com as condições de operação propostas para o reator pirólítico (DI BLASI, 1992).

Quando a pirólise desenvolve-se com a eliminação rápida dos gases e do alcatrão da zona de reação, a transformação de alcatrão em gás pode ser ignorada (DI BLASI, 1992).

2.3.2. MECANISMOS DE PIRÓLISE DA CELULOSE

A celulose é o principal componente da biomassa e o mais abundante na natureza. Apresenta unidades de D - glicopirranose unidas linearmente por ligações glicosídicas β , 1 \rightarrow 4 (Figura 2), pela perda de água entre as moléculas de glicose - *anidroglicose*, originando um biopolímero de massa molecular elevada, sendo um composto insolúvel em água e dificilmente hidrolisável (Figura 3) (CORTEZ et al., 2008).

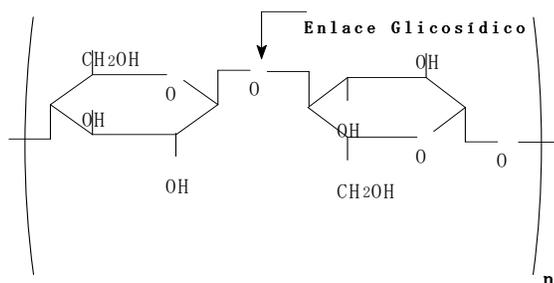


Figura 2. Enlace glicosídico β , 1 \rightarrow 4 entre unidades de anidroglicose

Fonte: CORTEZ, 2008.

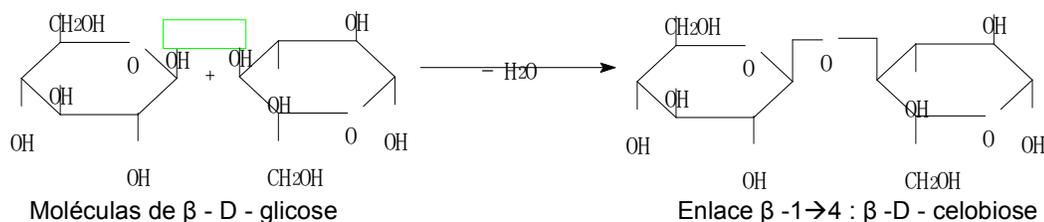


Figura 3. Formação de Celobiose através do enlace glicosídico β - D (1 \rightarrow 4) entre unidades de anidroglicose

Fonte: CORTEZ, 2008.

Devido ao elevado número de ligações de hidrogênio, ocorre uma forte interação entre os componentes da celulose, resultando em uma estrutura compacta nas paredes das plantas, na forma de fibras. Quando ocorre a hidrólise da celulose, apresenta como produtos finais a D - celobiose (Figura 4), amido e α - D - glicose (PÉREZ, 2004; CORTEZ et al., 2008).

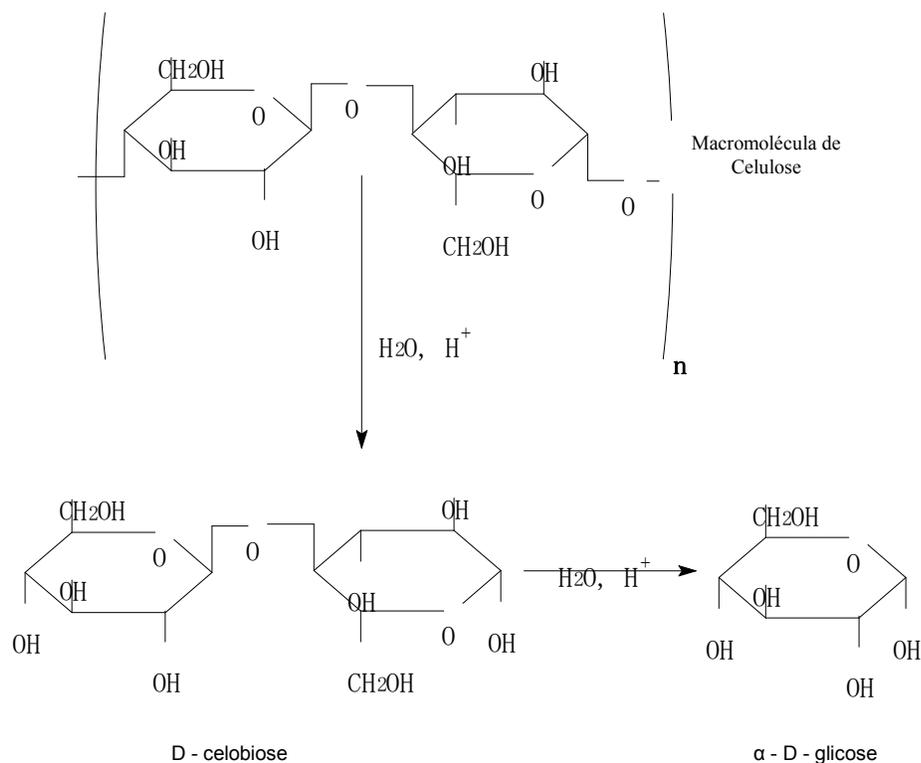


Figura 4. Produtos da Hidrólise da Celulose

Fonte: CORTEZ, 2008.

No que tangem as reações por calor, a cadeia celulósica sofre mudanças que iniciam com a ruptura das ligações glicosídicas responsáveis pela união entre os resíduos de anidroglicose e, conseqüentemente, ocorre a despolimerização, gerando oligossacarídeos. Esse processo é acelerado pela presença de ácidos carboxílicos provenientes da termoconversão do restante da biomassa, até fragmentos de celobiose e glicose (PÉREZ, 2004; CORTEZ et al., 2008).

Pela ação do calor, a glicose formada na primeira etapa da decomposição termoquímica pode sofrer perda de água intramolecular, gerando o anidroaçúcar levoglucosano (Figura 5) (PÉREZ, 2004).

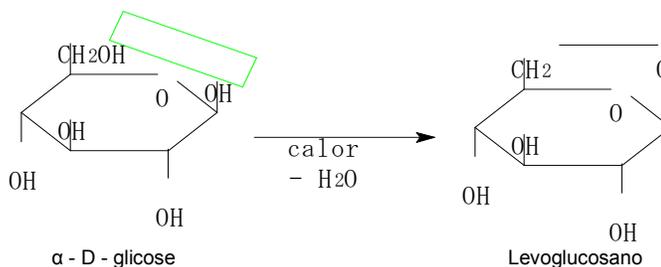


Figura 5. Formação de Levoglucosano durante a Pirólise

Fonte: CORTEZ, 2008.

Os produtos da decomposição parcial da celulose durante a pirólise são solúveis em água e ficam na fase condensável do processo, entretanto, uma parte fica na emulsão de compostos insolúveis, gerando a parte denominada bioóleo (PÉREZ, 2004; CORTEZ et al., 2008).

Em estudos térmicos, Lin (2006) realizou análises de equilíbrio termoquímico resultante da pirólise da celulose à pressão constante de $101,314 \cdot 10^6$ atm, descrita pela equação estequiométrica da Figura 6, sendo o resultado generalista de carbono oriundo de celulose é 27,7% de seu peso e representa 62,4% por mol de carbono de celulose que é convertido em carvão:



Figura 6. Equilíbrio termoquímico da pirólise da celulose

Fonte: LIN, 2006

A pirólise abruptamente transforma a madeira em um vapor betuminoso contendo uma solução complexa de compostos orgânicos misturados com gases não-condensáveis (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 e hidrocarbonetos pesados) na faixa de temperatura de 250°C a 400°C . Esses vapores rapidamente escapam da região aquecida para um reator sem equilíbrio estabelecido e sem a formação de carvão. A Figura 7 demonstra aproximadamente a reação estequiométrica para a carbonização da madeira a 400°C (LIN, 2006).

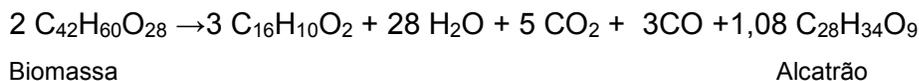


Figura 7. Reação estequiométrica para a carbonização da madeira a 400°C

Fonte: LIN, 2006

Quando a biomassa é seca e aquecida até cerca de 280°C , inicia-se a quebra espontânea de ligações, gerando vapores d'água, metanol, ácido acético e uma complexa mistura química, principalmente na forma de alcatrões e gases não-condensáveis, constituídos principalmente de gás hidrogênio, gás carbônico e

monóxido de carbono. Na seqüência dos eventos, a carbonização da biomassa ocorre em temperaturas acima de 280°C e libera energia, resultando em reações exotérmicas, gerando as sobras de carvão como produto final. Em temperaturas próximas a 400°C, a carbonização chega a um estágio limitante, no qual se encontra uma fase de alcatrão, acompanhado de cinzas. Continuando o aquecimento até 500°C, ocorre a volatilização final de qualquer composto residual (LIN, 2006).

Já Demirbas (2000), afirma que a reação destrutiva da celulose é iniciada em temperaturas menores que 52°C e é caracterizada pela quebra de ligações características da polimerização da fitobiomassa (ligação β , 1 \rightarrow 4 entre unidades de anidroglicose). A degradação térmica da celulose acontece devido a dois tipos de reações: uma degradação gradual, uma decomposição e carbonização sob aquecimento a baixas temperaturas, e uma rápida volatilização, acompanhada pela formação de levoglucosano na pirólise de altas temperaturas. As cadeias de glicose na celulose são as primeiras a serem quebradas e destas, num segundo estágio, o glucosano é formado pela separação de uma molécula de água. Sabendo que a glicose e o levoglucosano têm a mesma fórmula elementar, $C_6H_{10}O_5$, um resultado de 100% poderia ser esperado. As reações iniciais de degradação incluem despolimerização, hidrólise, oxidação, desidratação e descarboxilação.

A isoterma de pirólise da celulose sob condições amenas e na presença de ar ambiente, na faixa de temperatura de 350°C a 370°C resulta em 62% a 72% de um destilado aquoso e 10% a 18% de um resíduo sólido. Após a pirólise, o resíduo encontrado consiste em materiais hidrossolúveis, na adição de carvão e na decomposição de celulose. A diminuição da formação de carvão com alta taxa de aquecimento foi acompanhada pelo aumento na formação de alcatrão, fração líquida consiste em uma solução complexa, conforme a fitobiomassa estudada (DEMIRBAS, 2000).

Presume-se que a alta pressão bloqueia a despolimerização da celulose, e, portanto, reduz a quantidade de combustível gasoso inflamável produzido na degradação térmica, enquanto permite a competição entre reações como desidratação e reticulação (formação de ligações cruzadas), as quais tendem a tornarem-se dominantes. O efeito líquido é diminuído na produção de combustíveis voláteis e um aumento do carvão de celulose convertido em levoglucosano a temperaturas de 262°C. A despolimerização rápida da celulose por pirólise pode

levar à formação de açúcares simples de levoglucosano e seus produtos de condensação em alcatrão. Assim, mecanismos de reação para a hidrogenação da celulose a 262°C são verificados, conforme demonstrado na Figura 8 (DEMIRBAS, 2000). Destaque para a cinética de reação, a qual permite três etapas distintas de pirólise: na primeira fase, uma rápida decomposição ocorre com a perda de peso, a qual aumenta com a elevação de temperatura; na segunda fase, pode ocorrer uma rápida decomposição, seguida de volatilização.

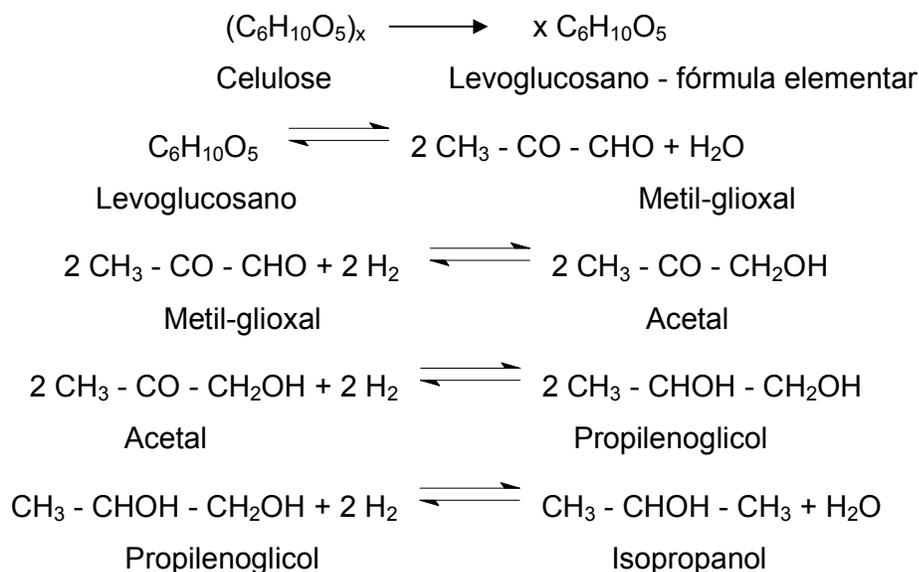


Figura 8. Mecanismos de reação para a hidrogenação da celulose a 262°C
DEMIRBAS, 2000

De acordo com os diferentes mecanismos cinéticos da pirólise específicos para a celulose, destaca-se que em condições isotérmicas a cinética do processo ocorre uma reação em duas etapas. Esse mecanismo propõe que na primeira reação, predominam temperaturas inferiores a 300°C e envolve uma redução de massa molecular, eliminação de água, formação de grupos carbonilas e hidroperóxidos (principalmente na presença de ar), evolução de CO e CO₂ e formação de resíduo carbonado (SHAFIZADEH, 1982).

Para essa reação a baixa temperatura, tem-se proposto um mecanismo em cadeia via radicais livres. A presença de ar ou de sólidos inorgânicos, como cinzas, facilita a etapa inicial, acelerando a reação global do processo.

Com temperaturas superiores a 300°C, a celulose é decomposta na segunda reação e o produto líquido caracteriza por apresentar levoglucosano, compostos de

anidroglicose, oligossacarídeos com ligações glicosídicas de diferentes tipos e produtos da decomposição da glicose (SHAFIZADEH, 1982).

Caso a pirólise seja realizada com vácuo, há um favorecimento da remoção rápida dos produtos de decomposição, evitando as reações secundárias, de maneira que as temperaturas encontram-se entre 300°C e 500°C, o rendimento de alcatrão pode chegar a até 81%, de açúcares redutores a até 60% e de levoglucosano a até 40%; porém, o rendimento de carvão ficará por volta de 3% a 20% da biomassa original (CORTEZ et al., 2008).

Brandbury et al. (1979) a fim de se poder interpretar a cinética da pirólise da celulose, propõem um mecanismo cinético em que as reações requerem um período de ativação, na faixa de 250°C a 340°C, na qual a etapa de ativação pode ser interpretada como uma reação preliminar da celulose, com ruptura de ligações entre carbono e hidrogênio.

Para Kilzer & Broido (1965), a pirólise da celulose, realizada a temperaturas moderadas, envolve três grupos de processos. O primeiro estágio é levemente endotérmico, que ocorre por volta de 220°C, considerado a desidratação intramolecular para formação de anidrocélulose. O segundo estágio, que ocorre perto dos 280°C e é mais endotérmico, compete com o primeiro para produzir levoglucosano. O último estágio envolve um número elevado de reações com a ruptura de ligações do tipo -C- C-, -C-O- e reações via radicais livres para formar gases e compostos voláteis, principalmente a partir da decomposição da anidrocélulose.

Entretanto, Antal Jr. et al. (2003) propõem que o mecanismo de pirólise da celulose é um tanto mais complexo e demonstra o modelo cinético sob altas, no qual a celulose é ativada pelo processo de pirólise, desde que ocorra sob condições de alta pressão.

Como proposta de uma primeira rota, a celulose ativada despolimeriza e resulta em anidrocélulose e levoglucosano. A anidrocélulose continua sua reação, resultado de uma reação endotérmica, em compostos voláteis de baixa massa molecular, e de uma reação exotérmica, em carvão e gases residuais, enquanto que o levoglucosano deriva da celulose ativada por uma reação endotérmica, que gera duas outras reações; a primeira endotérmica, resultando como produtos finais cinzas

refratárias e gases e a segunda reação, caracteristicamente exotérmica que produz alcatrões leves e pesados (ANTAL JR. et al., 2003).

2.3.3. MECANISMOS DE PIRÓLISE DE HEMICELULOSE

A hemicelulose compreende os polissacarídeos não-celulósicos presentes na biomassa, os quais estão intimamente associados à celulose nos tecidos das plantas, sendo biopolímeros constituídos por monossacarídeos de 5 átomos de carbonos, conhecidos como pentosanas e exemplificados na Figura 9. O componente mais freqüente na composição da hemicelulose é o xilano, formado por unidades de anidroxilose, mostrado na Figura 10 (PÉREZ, 2004; MORAIS et al., 2005; CORTEZ et al., 2008).

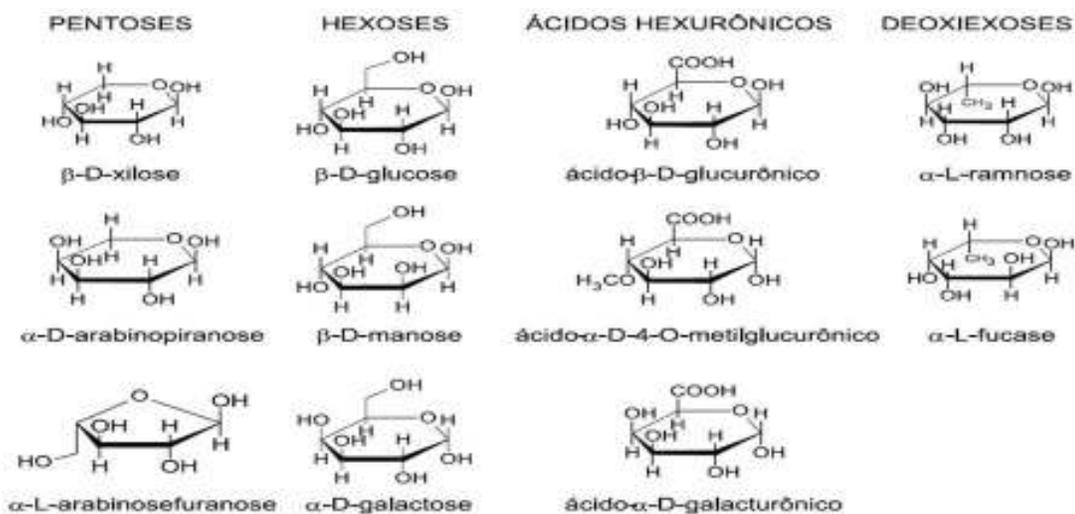


Figura 9. Constituintes das Hemiceluloses

Fonte: MORAIS et al., 2005.

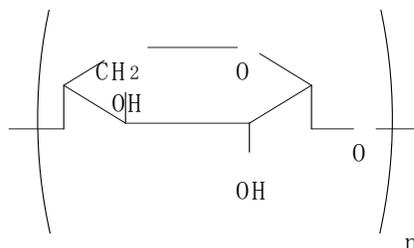


Figura 10. Estrutura do Xilano

Fonte: CORTEZ et al., 2008.

As hemiceluloses, as quais estão presentes em madeiras de matas caducifólias como pentonasas e em madeiras coníferas quase que inteiramente como hexosanas, sofrem muito facilmente decomposição térmica. Dessa forma, é de

se esperar que derivados do furano seriam encontrados dentre os produtos de decomposição (DEMIRBAS, 2000).

Quando isoladas das madeiras, as hemiceluloses apresentam-se como misturas complexas de polissacarídeos, sendo os mais importantes as glucoxilanas, arabinoglucoxilanas, glucomasanas, arabinogalactanas e galactoglucomananas. Portanto, o termo hemiceluloses não designa um composto químico, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada componente, propriedades peculiares. O teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses de madeira variam com a espécie e, provavelmente, também de árvore para árvore (MORAIS et al., 2005).

Durante a pirólise, as hemiceluloses são decompostas de maneira semelhante à celulose, gerando um aldeído heterocíclico denominado furfural, o qual é um produto extremamente instável e reage junto aos líquidos de pirólise, com componentes fenólicos do próprio bioóleo, dando origem a substâncias poliméricas muito mais viscosas e escuras, insolúveis em água (Figura 11) (PÉREZ, 2004; CORTEZ et al., 2008).

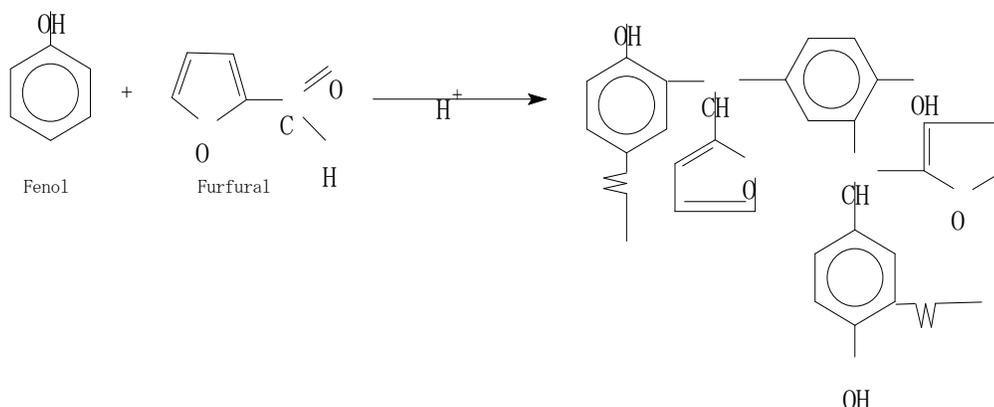


Figura 11. Produto da decomposição do furfural

Fonte: CORTEZ et al., 2008.

As hemiceluloses são os componentes menos estáveis dos materiais ligninocelulósicos, pois decompõem-se na faixa de temperatura de 225°C a 325°C e reagem mais rapidamente do que a celulose durante o aquecimento (PÉREZ, 2004; Cardoso, 2004; CORTEZ et al., 2008). Sua degradação térmica inicia acima de 100°C, durante aquecimento de 48h; hemiceluloses e lignina são despolimerizadas por vaporização a alta temperatura por um período curto de tempo. Por conseguinte,

a diminuição do teor de metoxilas abaixo 200°C é atribuída principalmente à perda de grupos metoxila a partir de hemiceluloses.

Hemiceluloses contêm mais misturas combinadas que a lignina. Além disso, pontos exotérmicos de hemicelulose ocorrem em temperaturas mais baixas que a lignina e sua decomposição térmica ocorrem em temperaturas mais baixas ainda (DEMIRBAS, 2000).

Pelas dificuldades de isolarem-se as hemiceluloses, sua cinética de pirólise não tem estudos detalhados. Entretanto, Shafizadeh & Chin (1977) atestam que o processo ocorre por reações intermediárias que envolvem a formação de anidroaçúcares, semelhante ao que ocorre com a celulose. Já Bergstrom (1985) relata que a composição química dos produtos de pirólise da hemicelulose, no que tange à pirólise de pentoses isoladas obtidas a partir de madeira, geram 32,7% de carvão, 33,6% de destilado aquoso, 11,1% de alcatrão e 18,1% de gases, sendo que o destilado aquoso tem 29% de ácido acético, 0,7% de ácido fórmico e 9% de furfural.

2.3.4. MECANISMOS DE PIRÓLISE DE LIGNINA

Como terceiro componente da biomassa, a lignina é um biopolímero de natureza química diferente dos demais componentes. Pode ser representada como um polímero cuja unidade estrutural repetitiva é uma unidade de fenilpropano, substituído em várias posições por um anel benzênico (Figura 12) (PÉREZ, 2004; PITARELO, 2007; CORTEZ et al., 2008).

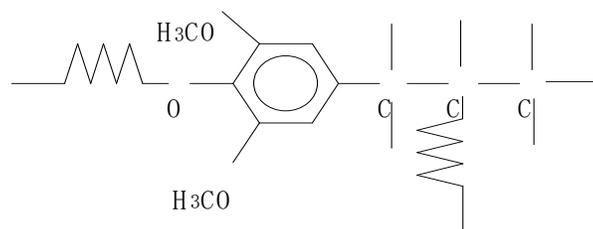
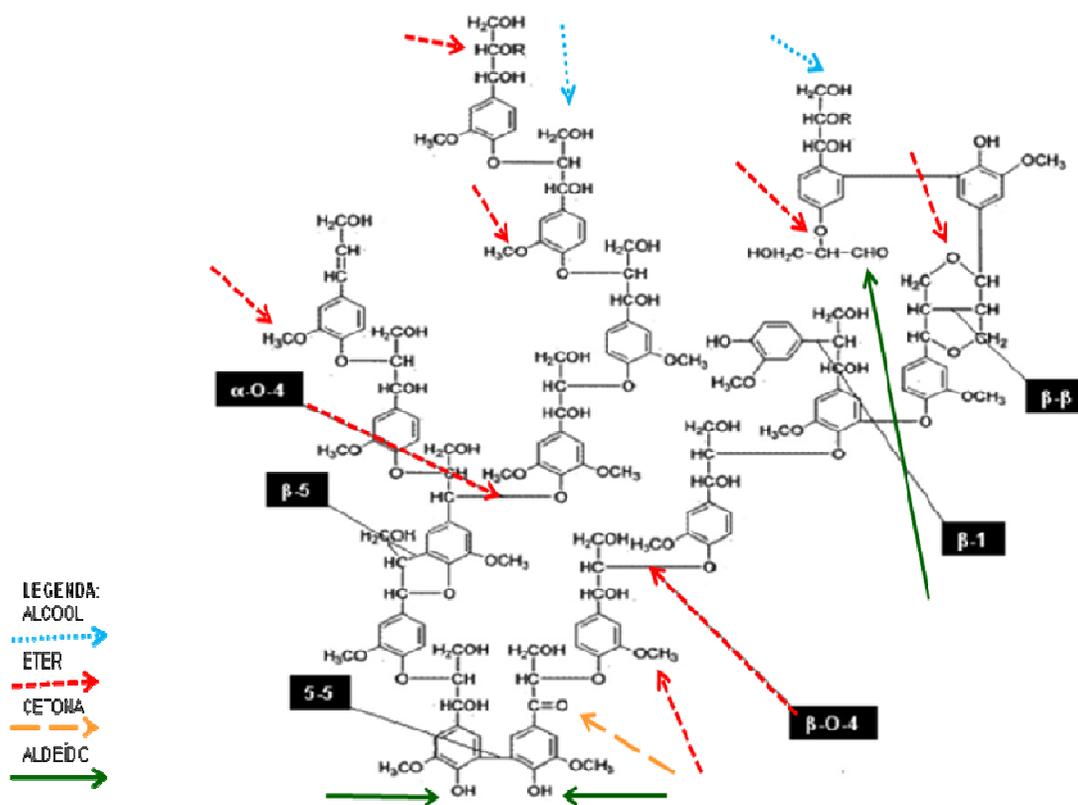


Figura 12. Unidade monomérica da lignina

Fonte: CORTEZ et al., 2008.

A lignina é o maior constituinte da biomassa, cerca de 15% a 35% por peso de madeira. É produzida em larga escala durante a fase de crescimento de plantas, mas somente uma pequena quantidade é isolada por processos químicos. É

predominantemente um composto aromático, porém é altamente irregular em sua constituição e estrutura molecular. O termo lignina é usado para designar um complexo natural, o polímero *protolignina* (SOUZA, 2007), caracterizado pela fórmula empírica (DEMIRBAS, 2000): $C_9H_8 - xO_2[H_2] [< 1,0 [OCH_3]_x$, assim como os vários tipos de acoplamento que podem ocorrer entre as unidades básicas que constituem a lignina, dando origem a ligações como β -O-4 e α -O-4 (50-65%), β -1 (9-15%), β -5 (6-15%), 5-5 (2-9%) e β - β (2-5%). Recentemente, estruturas do tipo dibenzodioxocinas, que compreendem um acoplamento múltiplo entre 3 fragmentos fenilpropano via ligações 5-5, β -O-4 e α -O-4, têm sido descritas como formadoras de partes expressivas da estrutura desta macromolécula (CARVALHO et al., 2009), identificada na Figura 12.



10

FIGURA 12. Polímero de Protolignina e os principais tipos de ligações entre as unidades básicas constituintes

Fonte: CARVALHO et al., 2009

A lignina é formada pela oxidação desidrogenativa dos álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 13) (BOUDET et al., 1995; WHETTEN et al., 1998, PITARELO, 2007).

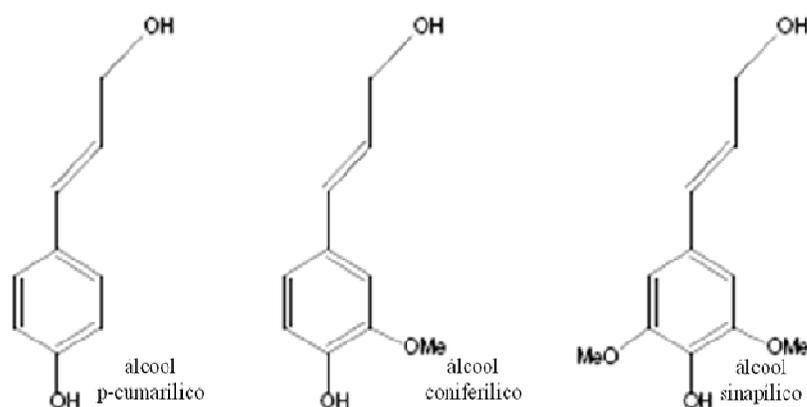


Figura 13. Estruturas moleculares dos precursores majoritários da lignina

Fonte: SOUZA, 2007.

A Figura 14 demonstra os precursores majoritários da lignina, assim como, a estrutura originária de formação de dois produtos da pirólise desse constituinte: siringol e guaiacol.

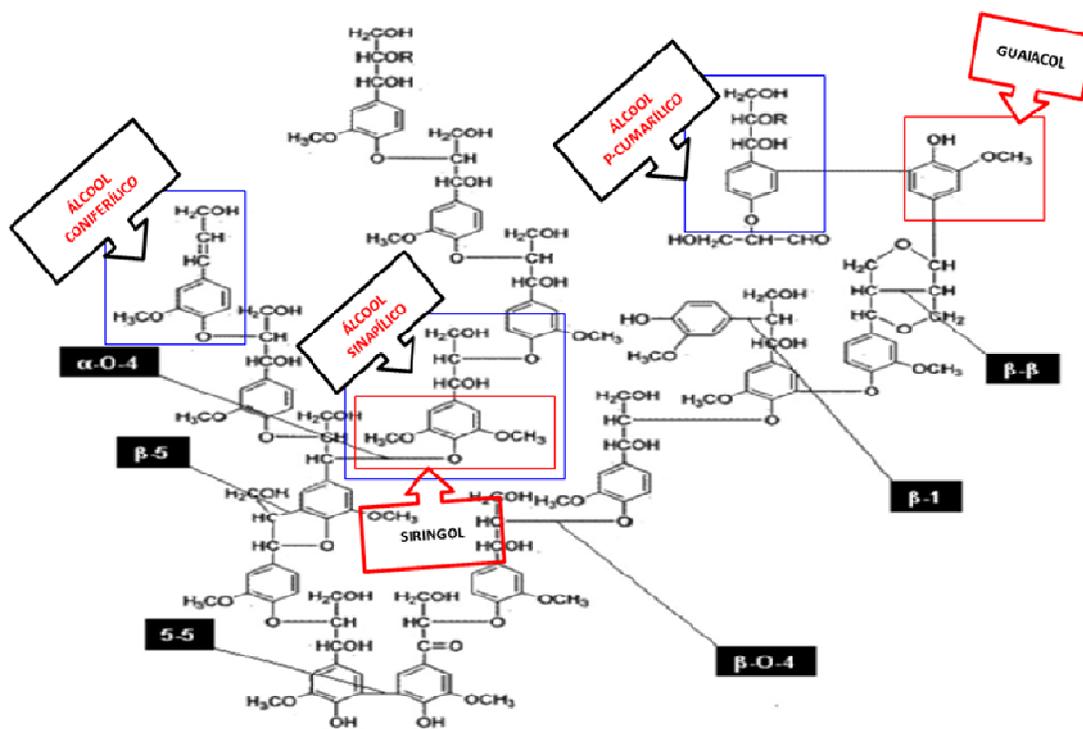


Figura 14. Estruturas dos precursores majoritários da lignina

Fonte: SOUZA, 2007; CORTEZ et al., 2008; CARVALHO et al., 2009.

O mecanismo mais aceito e utilizado pela comunidade científica para a pirólise da lignina é o proposto por Antal Jr. e colaboradores (1992), o qual supõe a presença de duas reações paralelas e competitivas, ao menos, formando em uma

primeira reação, monômeros e numa segunda reação, carvão, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

A ação do calor durante a pirólise provoca a fragmentação da lignina, originando uma série de compostos aromáticos que contêm grupos funcionais como metoxila, fenólicos, alcoólicos e oleofínicos, dos quais, dá-se destaque ao álcool coniferílico, presente em todo o tipo de lignina, assim como o siringil - álcool sinapílico e o álcool p-cumarílico. Ainda, contribui para a formação de carvão vegetal, metanol e ácido acético (Figura 15) (CARDOSO, 2004; PÉREZ, 2004; CORTEZ et al., 2008).

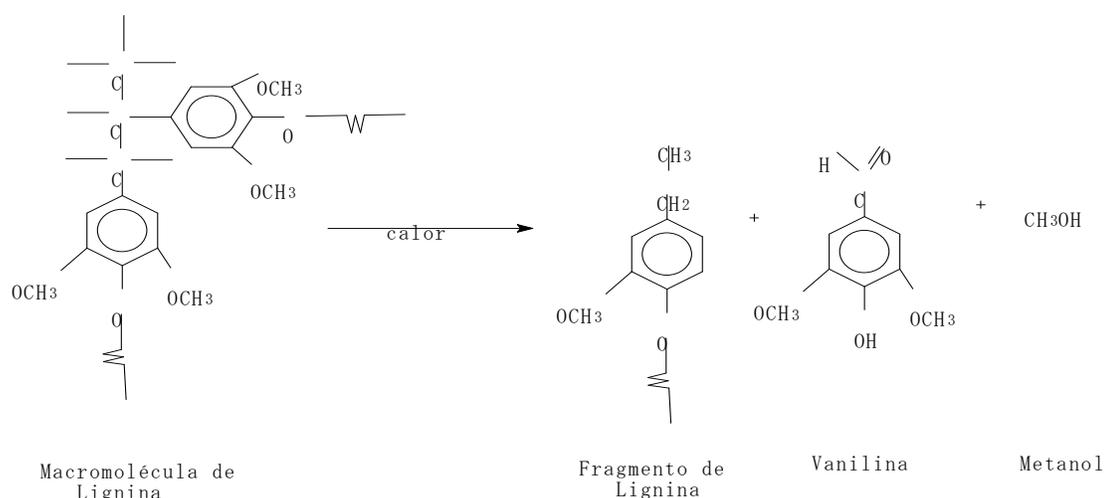


Figura 15. Fragmentação da lignina pela ação de calor

Fonte: CORTEZ et al., 2008.

Mesmo uma parte da macromolécula de lignina possui uma estabilidade menor quando comparada à celulose e se decompõe a temperaturas baixas, outras partes dessa molécula decompõem-se a altas temperaturas (CARDOSO, 2004; CORTEZ et al., 2008).

A natureza aromática da lignina é verificada pela pirólise de seus produtos, dos quais é obtido guaiacol (2-metoxifenol), principalmente a partir de madeiras coníferas e de guaiacol e pirogalol-dimetil-éter (2,6-dimetóxi-pirogalol) de madeiras caducifólias, obtidos a partir de diferentes fontes, de maneira que a lignina pode apresentar diferenças consideráveis quanto à proporção de três monômeros fenólicos que a compõem. Entretanto, o método escolhido influencia no comportamento que esta macromolécula terá durante sua pirólise (CARDOSO, 2004; CORTEZ et al., 2008).

Lignina gera uma produção maior de alcatrão de carvão vegetal e madeira, embora tenha três vezes mais conteúdo de metoxila que madeira. Produtos fenólicos são derivados de lignina por craqueamento do fenilpropano das unidades da macromolécula. A pirólise parece produzir a maior parte dos fenóis substituídos em bases seletivas e pode ser explicado pelo fato das unidades siringil-propanol não são tão ligadas ao esqueleto como a lignina menos substituída: guaiacil-propano e fenilpropano (CARDOSO, 2004; PITARELLO, 2007; CORTEZ et al., 2008).

A lignina é quebrada por uma extensiva clivagem de ligações β -aril-éter durante a vaporização da madeira a 488K/215°C. Estudos verificam que na análise dos grupos metoxila, após uma isoterma de aquecimento de madeira seca destilada, a decomposição da lignina começa a cerca de 550K/277°C, com uma taxa máxima situada entre 625K/352°C e 725K/452°C e reação se completa entre 725K/452°C e 775K/502°C (DEMIRBAS, 2000).

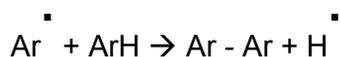
Os produtos e a cinética da pirólise da lignina refletem a complexidade de sua estrutura molecular, na qual diferentes unidades monoméricas estão ligadas por vários tipos de ligações etéricas e ligações do tipo -C-C-, e esses fatores explicam por que a lignina não origina um produto principal (CARDOSO, 2004; CORTEZ et al., 2008).

Estudos analíticos sobre a lignina indicam que as unidades monoméricas de guaiacil-propano na lignina estão ambos ligados pelo éter e ligações -C-C-; os quais estão envolvidos em várias subestruturas das macromoléculas de lignina, dentre elas, a subestrutura de guaiacilglicerol- β -aril-éter, sendo a mais abundante ligação inter-fenil-propano (40 - 60%), seguido por fenil-cumarina (10%), diaril-propano (5 - 10%), pinosinol (5% ou menos), bifenilo (5 - 10%), éter (5%). Possui ainda, grupos reativos álcool benzílico ou éter. A lignina das madeiras duras é composta por quantidades aproximadamente iguais de unidades guaiacil e siringil-propano, ligadas por laços semelhantes aos encontrados em lignina de coníferas. Na ausência de oxigênio, a estabilidade térmica se dá na ordem: lignina, celulose e hemiceluloses (DEMIRBAS, 2000).

Foi sugerido que os compostos aromáticos e fenóis e suas frações substituídas de alquila, foram formados por reações de recombinação e ciclização, através de condensação aldólica, a partir de fragmentos C2, C3 e C4 que foram os primeiros produtos de degradação. Outras reações podem resultar em furanos,

aldeídos e cetonas. As concentrações de hidrocarbonetos aromáticos e fenóis diminuem, enquanto que aumentam a concentração de aldeídos e cetonas. Concentrações de ácidos, álcoois, furanos e hidrocarbonetos alifáticos permanecem inalteradas (DEMIRBAS, 2000).

Na conversão termoquímica da madeira em pó em alta pressão de $5,92 \cdot 10^4$ atm e temperatura de 357°C , é possível que essas condições severas induzam à reações de clivagem na biomassa, iniciado esse processo entre 57°C e 157°C , o qual leva à formação de radicais livres (Figura 16) (DEMIRBAS, 2002), principalmente compostos aromáticos, denotados como Ar, normalmente produzidos na fração liquefeita do processo pirolítico (DEMIRBAS, 2000).

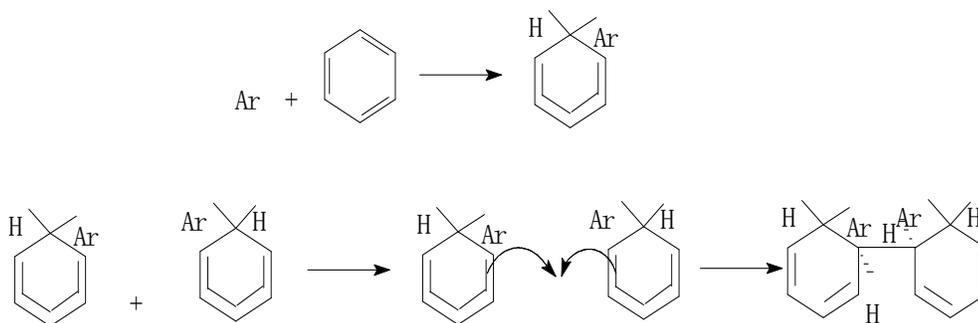


LEGENDA: Ar = composto aromático; H = hidrogênio

Figura 16. Clivagem na biomassa e formação de radicais livres

Fonte: DEMIRBAS, 2002

Quando se trata de reações de polimerização, o primeiro estágio de reação pode ser um ataque ao anel benzênico, formando uma unidade monomérica, de maneira que após esse processo, ocorra a formação de a formação do polímero (Figura 17) (DEMIRBAS, 2002).



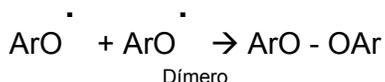
LEGENDA: Ar = composto aromático; H = hidrogênio

Figura 17. Mecanismos envolvendo radicais livres

Fonte: DEMIRBAS, 2002

Mesmo reações envolvendo radicais livres ocorram de forma muito lenta, o aumento de resíduos e viscosidade do bioóleo com o tempo de reação também é lento. Geralmente, se considera que radicais fenólicos ($\text{ArO} \cdot$) oferecem estabilidade molecular aos produtos formados pela adição em pares. Tem-se demonstrado que a rota de desaparecimento desses radicais obedece uma cinética segunda ordem,

demonstrando a síntese ou a dimerização de acordo com a Figura 18 (DEMIRBAS, 2002; CARDOSO, 2004).



LEGENDA: Ar = composto aromático; O = oxigênio

Figura 18. Rota de desaparecimento de radicais livres

Fonte: DEMIRBAS, 2002

Outras reações posteriores podem dar lugar à formação de produtos poliméricos, que podem ocorrer de forma lenta também, especialmente quando há um impedimento estérico e de acordo com o proposto para mecanismos de dissociação para a biomassa, algumas ligações geram dois radicais livres. Um radical livre - R' quando não tem hidrogênio originário do solvente hidrogenado DH₂, ou de uma fração de peso molecular elevado, ou um radical livre pelas etapas da reação, reage e resulta em reação de desidrogenação a partir de quebras de ligações estáveis do solvente ou da fração de alta massa molecular, sugerindo o mecanismo da Figura 19 (DEMIRBAS, 2002; CARDOSO, 2004).

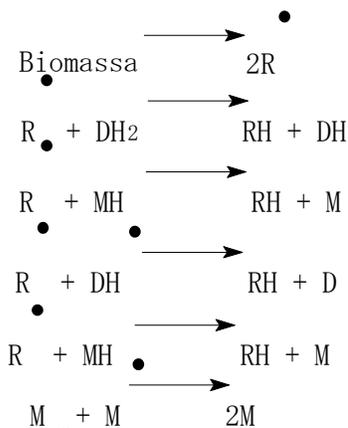


Figura 19. Reação de desidrogenação

Fonte: DEMIRBAS, 20

É natural que muitas das reações pirolíticas são primeiramente ligadas por -C-O-. Entretanto, investigam-se ainda os processos no qual o oxigênio contém grupos funcionais da lignina, de maneira que as reações de polimerização e condensação derivem componentes que possam ser significativos dos compostos formados e na qualidade do bioóleo. O radical metila formado da ligação -C-O- sofre clivagem, podendo abstrair o hidrogênio do guaiacol para formar metano e provavelmente combinar-se com outro radical metila para formar etano, de acordo com a proposta da Figura 20 (DEMIRBAS, 2002; CARDOSO, 2004).

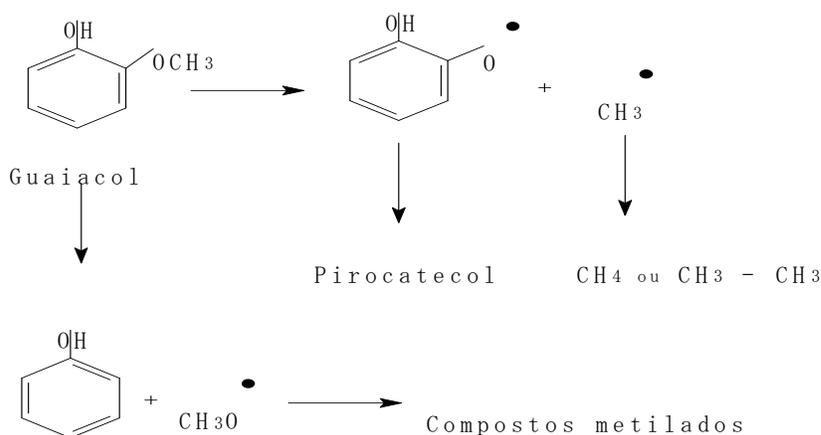


Figura 20. Reação de redução do Guaiacol

Fonte: DEMIRBAS, 2002

De acordo com o mecanismo apresentado, o primeiro passo é a dissociação monomolecular do guaiacol através dos radicais correspondentes. A seletividade da formação do pirocatecol é baixa, cerca de 20%. E na quebra posterior observa-se a presença de óxidos de carbono (fenóis e/ou cresóis) na fase gasosa (DEMIRBAS, 2002; CARDOSO, 2004).

Quando se trata de ligações do tipo -C-O-, a clivagem desse radical forma dois átomos de oxigênio produzidos na primeira reação originária da quebra do 4-propil-guaiacol, entre 325°C e 375°C, sendo que sua conversão aumenta de 10% a 80% com o aumento da temperatura, nesses patamares. Os principais compostos que possuem dois átomos de oxigênio são o 4-propil-pirocatecol e o metil-4-propil-pirocatecol, de maneira que a formação do 4-propil-pirocatecol pode ter ocorrido por um dos caminhos: (a) mecanismo de eliminação pela transferência do grupo pericíclico ou (b) mecanismo de reação por um radical livre ou mecanismo de hidrólise. Entretanto, a formação do 4-propil-pirocatecol foi atribuída a um agregado de três mecanismos resultantes de pirólise, anteriormente demonstrado na Equação 8 (DEMIRBAS, 2002).

Já, para a clivagem de ligações -C-O- de compostos aromáticos leva a formação de compostos com um átomo de oxigênio, como por exemplo o 3-propil-fenol, 4-propil-fenol e metil-4-propil-fenol, de forma que a seletividade é maior para a formação de 3-propil-fenol que para 4-propil-fenol (DEMIRBAS, 2002).

Para a clivagem de ligações -C-C- de cadeia carbônica, a extensa conversão de 1-etil-4-hidroxibenzeno (4-etil-fenol) como composto modelo é, relativamente

pequena sobre as condições de reação, de maneira que os principais produtos formados são dimetil-fenol, p-cresol e o fenol, na qual a natureza desses produtos mostra que a quebra das ligações -C-C- ocorre entre o anel aromático e o átomo de carbono α e que não há evidência de reações ou compostos poliméricos. A clivagem do sítio propil na cadeia -C-C- gera os produtos 3-metil-pirocatecol, 4-metil-pirocatecol, 4-metil-guaiacol, guaiacol e diversos cresóis e fenol, na qual a natureza dos produtos dessas reações demonstrou a ocorrência de clivagem entre os átomos de α - e β -carbonos, assim como entre o anel e o átomo de α -carbono (DEMIRBAS, 2000; CARDOSO, 2004).

A formação de cadeias carbônicas oriundas da lignina, dependente das condições de reação, é resultado das quebras de compostos que possuem ligações relativamente fracas, como a ligação alquil-aril-éter, e a formação conseqüente de estruturas condensadas mais resistentes, como grupos metoxilas e reações de condensação que geram compostos de alta massa molecular (DEMIRBAS, 2002; CARDOSO, 2004;).

Assim, o principal composto obtido pela pirólise da lignina é um bioóleo com cerca de 20% de rendimento, que contém basicamente água, metanol, acetona ácido acético, alcatrão e outros gases dissolvidos, constituídos por compostos fenólicos, como fenóis simples, guaiacol, siringol e cotecol; e o carvão vegetal, com cerca de 85% de rendimento (CARDOSO, 2004; CORTEZ et al., 2008).

2.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.4.1. MÉTODO KLASON

O método de Klason, proposto inicialmente em 1900, pelo autor homônimo ao método, e é o mais utilizado para determinar os teores da composição dos constituintes da biomassa - celulose, hemicelulose e xilanos, mas principalmente para a lignina, especialmente chamada de lignina Klason (HATFIELD & FUKUSHIMA, 2005; PITARELO, 2007).

A técnica de lignina Klason (LK), muito embora seja amplamente empregada, é um método baseado na hidrólise ácida (H_2SO_4 - 72%) dos componentes da parede celular, exceto a lignina, tem produzido resultados conflitantes, por exemplo, para amostras de plantas forrageiras (PITARELO, 2007; GOUVEIA et al., 2009). O método foi desenvolvido originalmente no início de 1900 por Klason, usando H_2SO_4 na concentração entre 64% e 72% para dissolver todos os polissacarídeos, deixando um resíduo de lignina insolúvel (HATFIELD & FUKUSHIMA, 2005).

O conteúdo de lignina na madeira pode ser determinado gravimetricamente e varia dentro dos limites de 20 a 33% em diferentes espécies de madeira, mas principalmente entre madeiras moles e duras. Para que o método de Klason obtenha os resultados desejados, inicialmente é necessário realizar uma etapa anterior com solventes de diferentes polaridades para retirar compostos inorgânicos e extrativos da fitobiomassa, já que a variedade dos componentes individuais faz parte da heterogeneidade dos vários tipos de madeira. De acordo com a técnica, a amostra de madeira é previamente tratada com uma série de solventes orgânicos, sob condições controladas, a fim de remover os extrativos. Depois os solventes são evaporados, permanecendo um resíduo que é pesado e guardado para realizar-se o método Klason. Os principais extrativos encontrados para a proporção de 2 - 5% da madeira seca são: terpenóides, esteróides, gorduras, ceras, estilbenos, lignanas, taninos e flavonóides, os quais têm propriedades lipofílicas e solubilidade em solventes orgânicos. Também estão presentes vários compostos hidrofílicos, cerca de 1% do peso da madeira seca, como carboidratos e compostos inorgânicos. Para

a separação e identificação dos componentes individuais dos extrativos, cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas - GC/MS é a melhor técnica a ser utilizada (SJÖSTRÖM et al., 1999).

No método de Klason, a amostra seca foi tratada com solução de ácido sulfúrico 72%, posteriormente diluída e aquecida até ebulição. Os polissacarídeos da estrutura celular foram hidrolisados e dissolvidos, considerando que muito da lignina permaneceu como um resíduo sólido final (SJÖSTRÖM et al., 1999).

Resumidamente, o procedimento original envolveu a moagem da amostra de madeira seca (0,5 mm a 1 mm) e extração com solventes adequados para remover os materiais potencialmente interferentes, os quais seriam insolúveis na solução de ácido. Cuidadosamente pesados ($1 \pm 0,1$ g), as amostras foram suspensas em 15 mL de H₂SO₄ 72%, agitando o conteúdo com um bastão de vidro, mantendo-se a temperatura a 20°C por 2 horas. O conteúdo total foi transferido e diluído com água destilada em um erlenmeyer para um volume final de 575 mL. A solução diluída de ácido foi fervida por 4 h sob refluxo, para manter um volume constante. Após o resfriamento, a lignina foi coletada em um cadinho pesa-filtro e lavada com água para retirar o ácido residual, antes da secagem para que adquira peso constante (HATFIELD & FUKUSHIMA, 2005).

A lignina insolúvel foi calculada em relação à massa da amostra seca de biomassa, conforme a Equação 1:

$$\%L_{Ki} = \frac{M_K - M_C}{M_A} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

onde: L_{Ki} – Lignina Klason insolúvel; M_K – massa de lignina insolúvel seca; MC – massa de cinzas; M_A – massa da amostra seca (GOUVEIA et al., 2009).

Raad et al. (2006) determinou os teores dos componentes da biomassa para o coco babaçu, piaçava e comparou com eucalipto. Os resultados podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3. Frações mássicas dos componentes de piaçava e coco de babaçu, comparado com eucalipto

Componente	Extrativos	Hemiceluloses	Celulose	Lignina
Espécie	Média %	Média %	Média %	Média %
Coco babaçu	2,78	34,73	10,31	52,18
Piaçava	3,04	22,18	16,77	58,01
Eucalipto	3,18	27,90	44,92	23,91

Fonte: RAAD, 2006.

Alves e colaboradores (2006) fizeram um comparativo entre a lignina determinada pelo método Klason e a lignina de pirólise, em seus experimentos com *Pinus pinaster* Aiton. Os resultados demonstraram que a lignina de pirólise e lignina Klason determinadas para pinheiro bravo e madeira de pinheiro estão na Tabela 4, a qual demonstra a boa correlação existente entre a lignina de pirólise e o teor de lignina Klason, o qual permitiu calcular a lignina Klason do teor de lignina de pirólise.

Tabela 4. Faixas obtidas para conteúdos de Pi-lignina e lignina Klason de *Pinus pinaster* e *Picea abies*

Espécies	Pinus Pinaster (%)	Picea Abies (%)	Pinus + Picea (%)
Lignina de pirólise	23,0 - 29,6	21,6 - 25,7	21,6 - 29,6
Faixa de Lignina de pirólise	6,6	4,1	8,0
Lignina Klason	25,8 - 35,3	24,9 - 29,5	24,9 - 35,3
Faixa de Lignina Klason	9,5	4,6	10,4
Média Klason-Pirólise	4,2	3,5	3,9

Fonte: ALVES et al., 2006.

Além dos aparentes desvios espécies-específicos, uma diferença média de $3,9 \pm 0,72\%$ comparado com o teor de lignina Klason foi observado. Cerca de 89% (*Picea abies*) e 70% (*Pinus pinaster*) da variabilidade sobre o conteúdo de lignina. Uma possível explicação reside no fato de que nenhum fator de resposta individual ou fator de correção foram utilizados para avaliação quantitativa e portanto, os resultados da lignina de pirólise (a soma dos produtos da pirólise da lignina divididos pelos produtos da pirólise de lignina e carboidratos) podem não refletir verdadeiramente o real teor de lignina na amostra.

Pinto et al. (2005) utilizando-se do método Klason em seus estudos com *Acacia mangium*, identificaram a seguinte composição da madeira, descrita na Tabela 5.

Tabela 5. Composição química da *A. mangium*

Biomassa		Abundância relativa (%) de madeira seca
cinzas		0,22
extraíveis	etanol:tolueno	4,46
	diclorometano	1,32
	metanol:água	4,05
lignina	lignina klason	27,1
	lignina ácida solúvel	0,54
hemicelulose		70,9
celulose		46,5
pentosanas		13,3
monossacarídeos	ramanose	0,3
	arabinose	0,2
	xilose	10,9
	manose	1,0
	galactose	0,6
	glicose	48,0
ácidos urônicos		7,6

Fonte: PINTO et al., 2005.

O teor de extrativos (conforme determinado pela solução de etanol / tolueno (1:2, v / v), extração seqüencial com diclorometano e metanol / água (1:2, v / v) foi bastante elevada quando comparada com a de outras folhosas. Quando a extração seqüencial é realizada, a principal contribuição para o teor de extrativos veio da extração com metanol / água (4,05%), de acordo com o alto teor de polifenóis nesta madeira. Extrativos lipofílicos também foram bastante abundantes em *A. mangium*, como mostra o extrato de diclorometano (1,32%), sendo composta essencialmente de ácidos alifáticos e de cadeia longa (maior de C₂₀) de álcoois alifáticos. Os altos teores de extrativos podem constituir um ponto negativo desta espécie, quando utilizado como fonte de fibra, pois o aumento de extrativos o consumo de produtos químicos durante os processos de polpação e branqueamento e pode levar a campo

os depósitos em máquinas da usina e em celulose e papel, exigindo elevados custos de manutenção e diminuindo a qualidade do produto final.

O teor total de lignina da madeira de *A. mangium* foi de 27,6% (Tabela 6), um valor acima do intervalo de 20-26% de lignina normalmente é encontrado em madeiras. Isso pode ser explicado, pelo menos parcialmente, pela presença e extrativos polifenólicos que não foram retirados pela extração de etanol / tolueno. O alto teor de extrativos polifenólicos/lignina contribui para o elevado consumo de produtos químicos necessários para deslignificar a madeira e ao baixo rendimento e polpa, quando comparado aos de outras folhosas. A fração de polissacarídeos, compreendendo 70% do peso seco de madeira livre de extrativos, era composto de 47% de celulose, como determinado pelo método de Kurschner-Hoffer, uma adaptação do método Klason, o qual está em boa concordância com a composição de monossacarídeos, que mostrou um teor de glicose de 48%. O teor de manose (1,0%) sugere que 1,0% de glicose pertence mais provável glicosanas. Em folhosas, normalmente, glicosanas possuem uma razão molar glicose/manose de cerca de 1:1, o que representa 2% do extrato livre de madeira de *A. mangium*. As hemiceluloses eram essencialmente do tipo glucuronoxilano, como sugerido pelo conteúdo de xilose (10,6%), o monossacarídeo na segunda abundância após a glicose, e pelo alto teor de ácidos urônicos.

De acordo com suas características estruturais (grau de substituição com grupos acetil e ácido 4-O-metilglucurônico), o conteúdo de xilanos foi estimada em 14%, um valor que concorda com a determinação do teor de pentosanas (Tabela 6), mas que é inferior ao conteúdo de xilanos tipicamente observados em outras madeiras. A presença de ramanose, arabinose e galactose, bem como o teor de ácidos urônicos sendo muito maior do que o previsto em glucuronoxilano (1,6%, a madeira de peso base), sugere a presença de pectinas e outras menores polissacarídeos.

Antal Jr et al. (2000), em seus estudos com diversas fontes de biomassa usando o método Klason, compilou na Tabela 6 os teores dos componentes primários. Cascas de nozes são especialmente boas matérias-primas para produção de carbono em níveis elevados de pressão.

Tabela 6. Análise de insumos

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Madeira de amieiro	32,3	23,5	24,8
Casca de amêndoas	24,7	27,0	27,2
Bambu	39,5	17,6	25,2
Madeira de bétula	35,7	25,1	19,3
Casca de coco	24,2	24,7	34,9
Sabugo de milho	26,6	25,2	16,3
Madeira de eucalipto	43,0	13,2	25,3
Resíduo de alho	24,2	6,9	8,5
Casca de castanha Kukui	14,6	12,3	60,1
Madeira de leucena	40,8	15,0	26,9
Casca de macadâmia	26,9	17,8	40,1
Madeira de carvalho	34,5	18,6	28,0
Casca de aveia	48,4	16,1	16,2
Casca de pecan	5,6	3,8	70,0
Madeira de pinus	42,1	17,7	25,0
Casca de arroz	30,9	16,8	35,9
Madeira de abeto	41,1	20,9	28,0
Casca de semente de girassol	26,7	18,4	27,0
Casca de nozes	21,0	18,8	32,7

Fonte: ANTAL JR. et al., 2000.

Nesse experimento, verifica-se que o teor de carbono fixo rende de 41,4%, 35,9%, 34,9% e 29,1% em peso, de cascas de kukui, macadâmia, nozes pecã, e noqueira, respectivamente. Os teores de carbono fixo obtido a partir de algumas biomassa (casca da castanha kukui, bambu, e leucena) atingem os valores teóricos previstos para existir quando o equilíbrio termoquímico é realizada em 101,314 atm. Na maioria dos casos, a medida fixa os teores menores de 101,314 atm, e superiores a 80% dos valores teóricos.

Morais e colaboradores (2005(A)) também realizaram o método Klason em diferentes madeiras para identificar os constituintes da biomassa (Tabela 7).

Isoladas das madeiras, as hemiceluloses apresentam-se como misturas complexas de polissacarídeos, sendo os mais importantes as glucoxilanas, arabinoglucoxilanas, glucomananas, arabinogalactanas e galactoglucomananas. Portanto, o termo hemiceluloses não designa um composto químico, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada componente propriedades peculiares. O teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses de madeira variam com a espécie e, provavelmente, também de árvore para árvore.

Tabela 7. Composição química de madeiras moles, madeiras duras e gramíneas (em %)

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)
Madeira de coníferas	42 ± 2	27 ± 2	28 ± 3	3 ± 2
Madeira de folhosas	45 ± 2	45 ± 2	20 ± 4	3 ± 2
Gramíneas	36 ± 5	27 ± 3	11 ± 3	26 ± 5

Fonte: MORAIS et al., 2005 (A).

Os extrativos, considerados constituintes secundários, são compostos químicos que não fazem parte da estrutura da parede celular. São solúveis em água ou em solventes orgânicos neutros e estão presentes principalmente na casca. De baixa massa molecular e somando pequenas quantidades, eles englobam óleos essenciais, resinas, taninos, graxas e pigmentos (MORAIS et al., 2005(A)).

Para a produção de celulose, os extrativos são compostos indesejáveis, pois reduzem o rendimento e qualidade da polpa. No entanto, na produção de energia alguns contribuem para aumentar o poder calorífico da madeira. Nos extrativos de coníferas também se encontram vários compostos fenólicos, dos quais alguns são resíduos e subprodutos da biossíntese da lignina (MORAIS et al., 2005(A)).

2.4.2. TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - TGA e DSC

A termogravimetria (do inglês *thermogravimetry analysis* - TGA) é uma técnica de análise instrumental, baseada na perda de massa amostral em função do tempo e temperatura, quando submetida a um aquecimento controlado, sob condições atmosféricas específicas (SILVA et al., 2004).

As análises térmicas permitem avaliar propriedades de uma substância em função do tempo ou da temperatura. Neste último caso, é feito o aquecimento a uma taxa fixa de variação de temperatura. A Termogravimetria é um método para determinação da taxa de decomposição de substâncias. É bastante utilizada no estudo da eficácia da aplicação de aditivos em materiais orgânicos quando se deseja avaliar a estabilidade térmica e oxidativa destes (SILVA et al., 2004).

Essa técnica permite, entre outras coisas, determinar temperatura de fusão, de decomposição, além de fornecer dados sobre a estabilidade térmica de compostos. Ela tem como vantagens o uso de quantidade reduzida de amostra, rapidez e permite a obtenção das informações necessárias para a determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação (SILVA et al., 2004).

A calorimetria exploratória diferencial (do inglês *differential scanning calorimetry* -DSC) é uma técnica bastante utilizada, principalmente na caracterização de polímeros, fármacos, alimentos/biológicos, compostos orgânicos e inorgânicos e permite uma análise em que sejam identificadas transições endotérmicas e exotérmicas em função quantidade de calor da temperatura (SILVA et al., 2004).

A técnica de calorimetria exploratória diferencial é uma grande ferramenta para a obtenção da *transição vítrea* - Tg, em outras palavras, nessa transição o polímero passa de um estado desordenado rígido (vítreo) para um estado desordenado no qual as cadeias poliméricas possuem uma mobilidade maior. Essa mobilidade no caso de algumas classes de polímeros dá origem ao comportamento de elasticidade tipo borracha. Na curva de DSC, a Tg é caracterizada pela mudança de Cp (calor específico: mudança da linha base, dado em J/g°C).

O equipamento para análise termogravimétrica acoplada à calorimetria exploratória diferencial tem por objetivo medir a variação de peso de uma amostra quando esta é aquecida, resfriada até permanecer com massa

constante, mantida em temperatura constante, e assim, medir simultaneamente o fluxo de calor em função da perda de massa da amostra. Sua principal utilização é para caracterizar materiais no que diz respeito à sua composição.

O equipamento consiste em uma célula de balança, também chamada de 'panelinha' em virtude do formato, de platina, com capacidade de aproximadamente 5mg de amostra. Devido a seu projeto modular, o TGA-DSC é um instrumento que permite a operação manual ou automatizada na produção e garantia de qualidade através da pesquisa e desenvolvimento. Possui ampla escala de temperatura, de temperatura ambiente à 1600°C e medição simultânea dos eventos térmicos ocorridos na amostra em ambas as análises.

A alta precisão de temperatura se dá em virtude do sensor de temperatura da amostra estar diretamente ligado ao cadinho de amostra, o qual detecta desvios de $\pm 0,25$ K. A temperatura de calibração e ajuste são realizadas usando os pontos de fusão de referência definidos como temperaturas de Curie.

O equipamento ainda permite medir simultaneamente fluxo de calor (DSC), além de mudança de peso, você pode escolher entre três diferentes sensores:

- o sensor SDTA consiste em um suporte de platina com um termopar que mede a temperatura da amostra.

- o sensor DTA mede as temperaturas da amostra e a temperatura de referência, previamente programada no software.

- o sensor DSC é composto por um termopar localizado diretamente abaixo de um suporte de proteção de cerâmica, o qual mede a temperatura da amostra e a temperatura de referência, previamente programada no software.

Freqüentemente são usados três modos de análises de TGA-DSC:

- a) Modo isotérmico: a amostra é aquecida até ficar com massa constante em função do tempo e temperatura constante;

- b) Modo semi-isotérmico: a amostra é aquecida até ficar com massa constante, utilizando-se de uma série de rampas de temperatura;

- c) Modo dinâmico: a amostra é aquecida usando-se uma programação linear de temperatura.

Nas análises quantitativas, as seguintes condições devem ser observadas:

- as velocidades de aquecimento são, geralmente de 5°C a 10°C.min⁻¹;

- a massa da amostra variará de 1mg à 300mg, dependendo da concentração do componente que se deseja quantificar;

- em geral, a análise é realizada a partir de temperatura ambiente até 1200°C, dependendo do equipamento.

O termograma demonstra a degradação térmica que ocorre com a massa amostral, em função da temperatura e do tempo (SILVA et al., 2004).

O controle de vazão dos gases é importante, visto que as vazões na câmara de balança normalmente são de 10 mL.min⁻¹, a fim de evitar que os gases e resíduos de oxidação das amostras, danifiquem o seu interior (SILVA et al., 2004).

Os gases são usados com a função de diversificar as análises conforme as características da atmosfera na qual são submetidas as amostras. Deverão possuir uma pureza elevada a fim de evitar interações indesejáveis com a amostra e normalmente, utiliza-se Nitrogênio, Argônio ou ar sintético (SILVA et al., 2004).

Durante a análise termogravimétrica, podem ocorrer fenômenos físico-químicos na amostra como adsorção, dessorção, sublimação, vaporização, oxidação ou redução. Esses são os fenômenos mais comuns, o que não quer dizer que não ocorram outros tipos de interação na amostra (SILVA et al., 2004).

Muitos pesquisadores (RAVEENDRAN et al., 1996; BYRNE et al., 1996; KIFANI-SAHBAN et al., 1996; ÓRFÃO et al., 1999; LIANG et al., 2000; ÓRFÃO et al., 2001; BIANGINI et al., 2002; ANTAL JR et al., 2003; BIANGINI et al., 2006; RATH, et al., 2003; GOMEZ et al., 2004; BRANCA et al., 2005; GOMEZ et al., 2005; RAAD et al., 2006; OUDIA et al., 2007; RIEGEL et al., 2008(B)) entre tantos outros, utilizaram as técnicas de TGA e DSC a fim de demonstrar o perfil da biomassa analisada. Assim, os resultados obtidos referentes à madeiras duras possuem um caráter fortemente exotérmico, com perda de água e materiais de baixa massa molecular por volta de 50°C a 120°C e subsequente degradação amostral, iniciada por volta de 300°C a 450°C.

2.4.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO - IR

A espectrofotometria na região do infravermelho próximo (NIR, do inglês *near infrared spectroscopy*) tem sido aplicada freqüentemente como um método analítico que fornece resultados rápidos e satisfatórios, possibilitando a realização

de análises não destrutivas, a obtenção de imensos conjuntos de dados e a aplicação conjunta com outras técnicas. Além disso, por ser uma instrumentação relativamente simples, os sistemas ópticos podem ser facilmente adquiridos e quase todos os compostos orgânicos absorvem a luz polarizada (SIESLER, 1991).

A espectroscopia de infravermelho está fundamentada na absorção de radiação por moléculas orgânicas. Tal efeito ocorre quando os conteúdos energéticos da radiação infravermelha incidente e do campo elétrico gerado pelas ligações químicas são similares, sendo associado a comprimentos de onda específicos. Porém, há uma divergência quanto ao início do comprimento de onda do infravermelho na literatura, sendo que a maioria dos livros disponíveis sobre o assunto descrevem o intervalo como sendo entre $0,8\mu\text{m}$ e $1000\mu\text{m}$. Conforme a Figura 21, podem-se discriminar três regiões dentro do infravermelho, denominadas de Infravermelho Próximo que vai de $0,8\mu\text{m}$ a $2,5\mu\text{m}$ ($12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), Infravermelho Médio de $2,5\mu\text{m}$ a $50\mu\text{m}$ ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) e finalmente o Infravermelho Distante, de $50\mu\text{m}$ a $1000\mu\text{m}$ ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$) (MENDHAM *et al.*, 2002). É costume caracterizar as bandas de absorção em unidades de números de ondas (ν) que são expressas em centímetros (cm^{-1}) podendo ser obtido através do inverso do comprimento de onda.

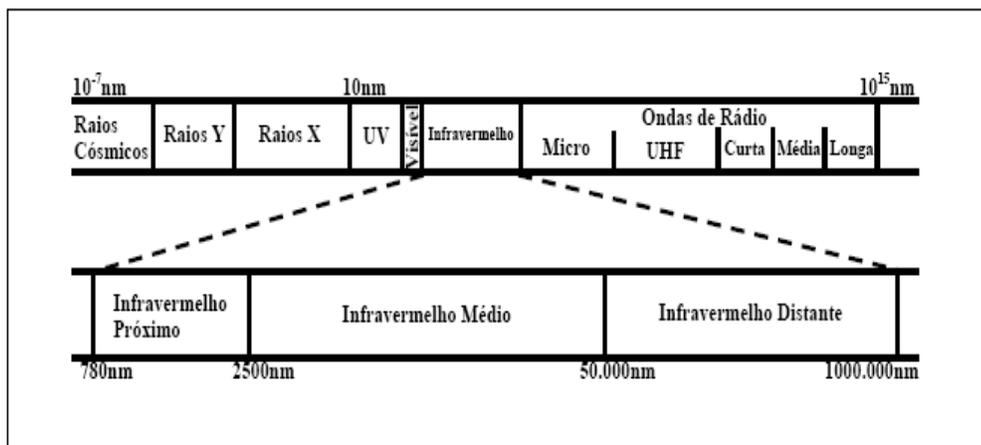


Figura 21. Espectros Eletromagnéticos

FONTE: SIESLER, 1991

Dois tipos de espectrofotômetros são empregados na espectroscopia no infravermelho: os do tipo dispersivo e a variedade com transformada de Fourier. Os instrumentos infravermelhos dispersivos são mais antigos e eram de desenho de duplo feixe dispersivo, de forma que a os instrumentos com arranjo de diodos

evitavam a fotodecomposição da amostra devido ao curto tempo de exposição ao feixe (SKOOG et al., 2006).

Já os equipamentos com transformada de Fourier - FTIR começaram a ser comercializados no início dos anos 70, sendo que sua utilização estava limitada a aplicações específicas devido suas características únicas: alta velocidade de análise, alta resolução, alta sensibilidade e excelente precisão e exatidão em relação ao comprimento de onda, sendo que a maioria dos espectrofotômetros FTIR de bancada são do tipo de feixe único e atualmente não apresentam nenhum elemento dispersivo, visto que todos os comprimentos de onda são detectados e medidos simultaneamente (SKOOG et al., 2006).

Em trabalhos que se utilizaram análises de biomassa por espectroscopia no infravermelho, Martins et al. (2007(B)) analisou cascas de arroz, caroço de pêssigo e serragem de eucalipto, mesmo com dificuldades na obtenção de melhor resolução dos espectros. Bandas entre 830 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} só foram identificadas na pirólise de casca de arroz e pode ser atribuída à presença de sílica. Faixas estreitas entre 1350 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} presente em todos os espectros correspondem ao -C-H das bandas de alcanos. Bandas em 1620 cm^{-1} também estiveram presentes em todos os espectros e poderia ser atribuída aos anéis aromáticos; banda em 1700 cm^{-1} mais acentuada para caracterizar o resíduo de serragem de casca foi característica de duplas ligações -C=O ou -C=C-. A banda larga entre 3000 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} pode ser atribuída à presença dos grupos funcionais -OH de fenóis, álcoois, e ácidos carboxílicos. Entre 3600 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} ocorreram faixas de -OH livres.

Já Morais e equipe (2005(B)) fizeram a análise da madeira de *Pinus oocarpa* sob pastilha de KBr 1% e obtiveram um espectro típico de ligninas, entre bandas de $1268,17\text{ cm}^{-1}$ e $1137,80\text{ cm}^{-1}$, as quais indicaram que a lignina da madeira do *Pinus oocarpa* é do tipo guaiacila, confirmada pela análise de ressonância magnética nuclear de carbono-13.

Tsai e colaboradores (2006) caracterizaram os líquidos condensados da pirólise de cascas de arroz, bagaço de cana-de-açúcar e casca de coco por FTIR. A presença de picos significativos entre 1640 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} poderia ser imputável à -C=O- (carbonila) com um alongamento de vibração indicativo de cetonas, fenóis, ácidos carboxílicos e aldeídos, e / ou representam vibrações de alongamento de -C=C-, indicativo de alcenos e aromáticos. O pico de cerca de 1517 cm^{-1} poderia ser

de vibrações -C=C- com alongamento indicativo de alquenos e aromáticos. Abaixo de 1500 cm^{-1} , todas as bandas são complexos e têm a sua origem em uma variedade de modos de vibração. Alongamento e flexão de -C-H- de vibrações entre 1380 cm^{-1} e 1465 cm^{-1} indicam a presença de grupos alceno em óleos de pirólise derivados da biomassa.

Portanto, a banda em 1395 cm^{-1} é imputável à flexão de vibrações para os grupos -CH_3 . Possíveis absorções devido à vibrações -C-O- de componentes como álcoois, ésteres, ácidos carboxílicos ou éteres, ocorrem entre 1300 cm^{-1} e 900 cm^{-1} .

Notavelmente, a banda de 1278 cm^{-1} pode ser conectada a -C-O- (por exemplo, éteres). No estudo desta região espectral descritos acima, FTIR pode ser usado como uma técnica rápida para observar a extensão do grupo carbonila ou conteúdo de oxigênio.

Varhegyi e colaboradores (1998) em experimentos com carvão de várias fontes de biomassa identificaram bandas entre 3000 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} e de 900 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , as quais denotam compostos ricos em oxigênio, contendo os seguintes grupos funcionais: -OH (3700 cm^{-1} - 2000 cm^{-1}), -COOH (um pico de cerca de 2600 cm^{-1}), -C=O (1700 cm^{-1}), -C-O-(C)- (1275 cm^{-1}) e -C-O-(H) (1050 cm^{-1}). A banda mais intensa dos espectros (1600 cm^{-1}) pode ter ocorrido devido a um esqueleto aromático, reforçado pela presença de oxigênio de substituintes polares. O carvão de biomassa revelou uma menor quantidade de grupos carbonilas (1700 cm^{-1}) do que carvões produzidos de celulose. O carvão de madeira de eucalipto continha menos resíduos de -OH (3700 cm^{-1} - 2000 cm^{-1}) e -CH alifáticos (3000 cm^{-1} - 2800 cm^{-1}) do que o carvão de cascas macadâmia. A quantidade de grupos aromáticos -CH (900 cm^{-1} - 700 cm^{-1}) foi aproximadamente a mesma em todas as amostras. O carbonização mais forte na parte inferior do reator resultou em menos oxigênio contendo grupos funcionais, -CH menos alifáticos e mais grupos aromáticos -CH .

Williams e pesquisadores (2000) utilizaram FTIR para analisar a composição de grupos funcionais dos condensados de casca de arroz. Os extratos da pirólise não-catalizada de casca de arroz demonstraram a presença de grupos oxigenados. Por exemplo, picos que representam as vibrações -O-H entre 3050 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} , vibrações de -C=O entre 1650 cm^{-1} e 1850 cm^{-1} , alongamento vibrações -C-O- entre 850 cm^{-1} e 950 cm^{-1} e alongamento e deformações de -C-O- no plano de -O-H ocorrem entre 950 cm^{-1} e 1325 cm^{-1} e estão presentes nos óleos de pirólise

não-catalisada. No entanto, esses picos oxigenados também estão presentes nos óleos de pirólise catalisada, sugerindo que o catalisador de zeólita não remove completamente as espécies oxigenadas. Também estiveram presentes nos óleos não-catalisado e catalisado, picos representativos de compostos não-oxigenados. Por exemplo, -C-H tem vibrações que se estendem entre 2800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} e -C-H com vibrações de deformação entre 1350 cm^{-1} e 1475 cm^{-1} indicam a presença da substâncias químicas com grupos funcionais -CH₃, -CH₂ e -CH, característicos de grupos de alcanos. A absorção entre 675 cm^{-1} e 900 cm^{-1} e 1575 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} são característicos de anel único de compostos aromáticos e compostos policíclicos aromáticos. Alcanos, compostos com um anel aromático e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos têm sido detectados em óleos de pirólise da biomassa, mas em baixa concentração. Portanto, a presença desses picos tem sido detectada no óleo de pirólise não-catalisada, entretanto é provável que represente a presença de grupos alquila ligados a compostos oxigenados e complexos com compostos oxigenados ligados a grupos aromáticos.

Em experimentos pirolíticos usando palha de arroz, casca de arroz e sabugo de milho, Worasuwannarak e colaboradores (2007), a fim de caracterizar os condensados de pirólise dessas biomassas demonstraram uma quantidade de grupos -OH (3000 cm^{-1} e 3600 cm^{-1}) e -CH de grupos alifáticos (2900 cm^{-1} e 3000 cm^{-1}) diminuíram significativamente quando a temperatura de pirólise excedeu 300°C . A quantidade de grupos éster (1750 cm^{-1} e 1800 cm^{-1}), por outro lado, gradualmente aumenta quando a temperatura excede 250°C , mas começa a diminuir acima de 330°C . Estes resultados indicam que os grupos éster foram formados em torno de 250°C e os grupos éster foram decompostos acima dos 330°C .

2.4.4. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS - GC/MS

2.4.4.1. DERIVATIZAÇÃO

A Química Clássica chama por *esterificação* a reação de um ácido carboxílico com um álcool na presença de um catalisador ácido. A solução de trifluoreto de boro e metanol (BF₃-metanol 10%) fornece um conveniente sistema

catalisador-metanol que, quando usado em excesso com aquecimento, converte de forma rápida e quantitativamente ácidos carboxílicos em seus ésteres metílicos. Do mesmo modo, esta combinação de metanol e ácido de Lewis forte pode ser usada para preparar ésteres metílicos diretamente de uma variedade de ésteres, incluindo glicerídeos. Como a maioria dos protocolos para a preparação de ésteres metílicos com BF_3 - metanol determina a separação dos ésteres metílicos a partir da mistura de reação por alguma forma de extração, seguido de evaporação do solvente, este reagente é mais adequado como derivatizante de ácidos carboxílicos de maior ponto de ebulição (SJÖSTRÖM et al., 1999).

A metilação é frequentemente empregada como processo de derivatização, mas pouco tem sido publicado sobre a forma como esse método é efetivamente realizado e sobre a confiabilidade dos resultados. As reações de metilação mais utilizadas são com iodeto de metila associado a hidróxido de sódio pulverizado em dimetilsulfóxido - DMSO e solução, de concentração 2 molar, de ácido clorídrico com metanol (LAINE et al., 2002, WILLFÖR et al., 2009).

Uma série de outros compostos derivatizantes podem ser utilizados para proteger os grupos carboxílicos antes de serem analisados pelas técnicas cromatográficas e dentre esses, se destacam brometo de fenacila, O-(4-nitrobenzil)N,N'-diisopropil-isouréia - PNBDI, cumarinas (4-bromometil-7-metoxicumarina - Br-MMC, 4-bromometil-6,7-dimetoxicumarina - Br-MDC, 4-bromometil-6,7-metilenodioxicumarina - Br-DMC), bis-(tetrametil)-sililamina - BFTSA, fenantrenos, pirenos, quinoxalinas (6,7-dimetoxi-1-metil-2(1H)quinoxalinona - DMEQ), N,O-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida associado à trimetilclorosilano 5%, benzofurozano, bromometila, diazometila, aminas, hidrazinas, dentre outros, os quais têm sido propostos a fim de quantificar os ácidos da amostra (TOYO'OKA, 1999, JOHNSTONE et al., 2002; HERBERT et al., 2002; DOWNARD, 2004; GROSS, 2004; HOFFMANN et al., 2007; WILLFÖR et al., 2009).

Reações que formam ésteres, utilizando-se de reagentes alcoólicos também têm sido amplamente adotadas para derivatizar ácidos carboxílicos. Álcoois com centros quirais como 2-butanol, metanol e metilbenzil-álcool podem ser empregados para este propósito. Entretanto, essas reações geralmente requerem condições drásticas, de forma que a reação ocorre depois da ativação do grupo carboxílico correspondente (TOYO'OKA, 1999).

Laine e colaboradores (2002) utilizaram uma série de recursos em seus trabalhos, e detalharam o seguinte protocolo da análise de metilação: 1) a metilação usando iodeto de metila e NaOH pulverizado em DMSO, 2) de metanólise ácida, 3) sililação, 4) quantificação e identificação dos monossacarídeos da madeira totalmente desnaturado ou unidades parcialmente metiladas após sililação utilizando GC/MS. O protocolo é diferente das variações mais comuns da análise de metilação, que incluem os processos seqüenciais de metilação, hidrólise, redução, acetilação e cromatografia gasosa. Uma vantagem nessa ordem de reações é o fato de que o processo de redução poder ser omitido, e assim, diminuir estágios e custos em uma pesquisa. A possibilidade desse protocolo tem sido descrita na literatura (KAMERLING & VLIEGENTHART, 1989; VUORINEN & ALÉN, 1999), mas não abrangem dados sobre tempos de retenção e quantificação utilizando detecção por espectrometria de massa na análise das ligações entre polissacarídeos comuns em madeira e seus constituintes (WILLFÖR et al., 2009).

2.4.4.2. CROMATOGRAFIA GASOSA

A cromatografia gasosa (do inglês *Gas Chromatography* - GC) é a técnica analítica mais utilizada para a separação de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis que sejam termicamente estáveis. A separação por GC é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, utiliza-se de uma fase gasosa móvel e uma fase estacionária sorvente líquida ou sólida (AQUINO NETO, 2003). (COLLINS et al., 2006; SANTESTEVAN, 2008). Para a cromatografia gasosa, as separações são efetuadas pela migração, em caráter diferencial, dos componentes da amostra devido a uma série de equilíbrios realizados especificamente para aquele soluto entre a fase estacionária da coluna capilar e a fase móvel. Os analitos são carregados ao longo da coluna por um gás de arraste, de alta pureza (COLLINS et al., 1988).

Nas colunas capilares, a fase estacionária está uniformemente espalhada nas paredes, a fim de formar um filme fino, prefere-se tubos com diâmetros inferiores a 1 mm (COLLINS et al., 1988). A temperatura da coluna capilar e sua capacidade máxima são fatores que afetam consideravelmente uma análise. O aumento de temperatura resulta em diminuição de tempo de retenção e perda de resolução. A

temperatura de uma coluna pode ser mantida constante durante a análise (processo isotérmico) ou aumentada linearmente (programação de temperatura) (COLLINS et al., 2006).

Uma análise isotérmica é empregada quando a amostra é constituída de compostos de ponto de ebulição muito próximos (diferença menor que 100°C), de maneira que a temperatura selecionada para o processo deve ser de 20 a 50°C abaixo do ponto de ebulição dos analitos. Já amostras de compostos com pontos de ebulição diferentes em mais de 100°C, sugere-se a utilização de programação de temperatura, a qual inicia em torno de 50 a 90°C abaixo do ponto de ebulição do composto mais volátil e termina acima do ponto de ebulição do composto menos volátil (COLLINS et al., 2006).

2.4.4.3. ÍNDICES DE RETENÇÃO

Quando a cromatografia gasosa é empregada a fim de se obter uma análise qualitativa, a identificação dos compostos pode ser realizada comparando-se o tempo de retenção de padrões com os tempos de retenção obtidos para os analitos da amostra. Caso um padrão analítico possua o mesmo tempo de retenção que um componente da amostra, pode-se tratar da mesma substância, porém não é conclusivo, visto que dois compostos distintos podem ter o mesmo tempo de retenção em determinadas condições de análise (COLLINS et al., 2006). Somado a isso, a variabilidade instrumental torna impossível de realizar-se a comparação direta entre tempos de retenção de determinados compostos em equipamentos diferentes. Para minimizar os efeitos de diferenças instrumentais foram desenvolvidos padrões de comparação com tempos de retenção de séries homólogas de compostos conhecidos, chamados de índices de retenção.

Os índices de retenção mais utilizados são os índices de Kovats (KI) e índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI). O KI pode ser utilizado para programações isotérmicas e pode ser calculado conforme demonstrado na Equação 2 (KOVATS, 1958).

$$KI = \left[\frac{(\log t'_{R(i)} - \log t'_{R(n)})}{\log t'_{R(n+1)} - \log t'_{R(n)}} \right] \times 100 + 100n \quad (\text{Eq.2})$$

onde: t'_R é o tempo de retenção ajustado, ou seja, o tempo de retenção do pico subtraído o tempo de eluição do pico de um composto não retido pela coluna cromatográfica; i é o analito; n é o número de carbonos do padrão adjacente menos retido; $n + 1$ é o número de carbonos do padrão adjacentes mais retidos (VON MÜHLEN, 2009).

Dependendo da fase estacionária e dos analitos de interesse, a série de padrões de referência utilizados pode ser de alcanos, ésteres metílicos de ácidos graxos, álcoois ou outra série homóloga de interesse (VON MÜHLEN, 2009).

Como ferramenta auxiliar na identificação tentativa de compostos separados com programação linear de temperatura, é mais utilizado o índice de retenção de Van Den Dool e Kratz apresentado na Eq. 3 (VAN DEN DOOL, 1963), também chamado de índice de retenção com programação linear de temperatura - LTPRI. Esses índices podem ser comparados com os apresentados em uma biblioteca de espectros de massas.

$$LTPRI = \left(\frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right) \times 100 + 100n \quad (\text{Eq.3})$$

onde: t_{Ri} é o tempo de retenção do composto; t_{Rn} é o tempo de retenção do alcano linear menos retido que o composto; $t_{R(n+1)}$ é o tempo de retenção do alcano linear mais retido; n é o número de carbonos do alcano linear menos retido que o composto.

Em virtude da presença de estruturas similares, da homogeneidade heteroatômica e dos graus de saturação similares, a utilização de índices de retenção como ferramentas auxiliares na identificação de compostos é bastante usual e importante para a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, inclusive para minimizar os erros de identificação de compostos de uma amostra (VON MÜHLEN, 2009).

2.4.4.4. ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A espectrometria de massas é uma técnica analítica baseada na produção de íons de compostos neutros e da examinação da decomposição. Na espectrometria de massas, a substância pode ser caracterizada pela investigação química dos íons resultantes da decomposição do composto original (JOHNSTONE et al., 2002).

Como seu próprio nome diz, a espectrometria de massas mede a massa do íon estudado e dá uma informação indireta da estrutura iônica, porque a falta de conhecimento das estruturas e uma investigação de mecanismos de decomposição iônica são difíceis de serem comprovados. Contudo, salienta-se que, mesmo sem qualquer compreensão de base sólida das estruturas dos íons e mecanismos de fragmentações de espectrometria de massas, uma grande informação analítica pode ser extraída através da utilização das regras empíricas e conceitos, lembrando que a espectrometria de massas raramente dá uma solução única para um problema, e é melhor utilizada em conjunto com as informações obtidas por outros meios, dentre elas, a cromatografia gasosa (JOHNSTONE et al., 2002).

A técnica envolve uma reação química, de pequenas quantidades do material que será analisado, levando-se em conta que esse material amostral não é recuperado ao final do processo. Assim, como em qualquer reação química, o resultado do espectro de massa depende de um número considerável de fatores, tais como temperatura, concentração da amostra, efeitos do meio, etc, por esses motivos, a técnica de preparação de amostra e do equipamento são fundamentais para que os resultados sejam cientificamente confiáveis (JOHNSTONE et al., 2002).

Reações químicas em sólidos, líquidos e gases são normalmente discutidas em termos de moléculas isoladas, uma vez que seu comportamento é resultado de um grupo de efeitos que surgem de colisões ou de outras ativações moleculares. A maioria dos espectros de massa são medidos à baixas pressões, quando as colisões entre íons e moléculas são tão raras que a interpretação do espectro de massas é mais satisfatório em termos de espécies isoladas. Na prática, a baixa concentração de íons impõe restrições no método de investigação escolhido (JOHNSTONE et al., 2002).

Um espectrômetro de massas trabalha com partículas eletricamente carregadas, mas antes que um espectro de massas possa ser obtido, a substância deve ser ionizada tanto pela adição quanto remoção de um elétron. Atualmente e historicamente, a forma mais difundida de ionização tem sido a ionização eletrônica (do inglês *electron ionization* - EI), na qual ocorre a remoção de um elétron de uma molécula, que gera uma espécie M^+ através da utilização de outro elétron. Após esse processo, o equipamento é designado para separar e medir as massas dos íons através da razão dos raios em massa-carga (m/z), comparado com a molécula essa razão é equivalente a m e dá a massa do íons diretamente.

2.4.4.5. ASSOCIAÇÃO ENTRE CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS - GC/MS

A cromatografia gasosa teve um avanço tecnológico significativo quando começou a ser combinada com diferentes sistemas de detecção, a fim de melhorar o desempenho do equipamento. Assim, o acoplamento de um cromatógrafo gasoso a um espectrômetro de massas combina as vantagens da cromatografia - alta seletividade e eficiência de separação - com as vantagens da espectrometria de massas - obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional de seletividade. Para que o acoplamento seja eficiente, as características de cada instrumento não devem se afetadas pela sua conexão, ocorrer modificações químicas não controladas do analito e perda de amostra durante sua passagem do cromatógrafo gasoso ao espectrômetro de massas (COLLINS et al., 2008).

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (do inglês *Gas Chromatography - Mass Spectrometry* - GC/MS) possui uma combinação relativamente simples, uma vez que as características de funcionamento do cromatógrafo a gás são suficientemente compatíveis com a necessidade de alto vácuo do espectrômetro de massas (COLLINS et al., 2006; COLLINS et al., 2008). É uma eficiente ferramenta de identificação de compostos em misturas orgânicas ou bioquímicas complexas (COLLINS et al., 2006). A técnica cromatográfica é do tipo gás-líquido, a qual se utiliza de um espectrômetro de massas como detector do cromatógrafo a gás, a fim de realizar a caracterização dos compostos orgânicos pela fragmentação em íons gerados através do bombardeio das moléculas amostrais, na

fase gasosa com o modo de ionização de impacto eletrônico (EI), cuja fonte de bombardeamento varia de 12 eV a 100 eV, mas que por questões práticas e de consenso da comunidade acadêmica, normalmente é utilizado na ordem de 70 eV (COLLINS et al., 2006; COLLINS et al., 2008). As moléculas do analito absorvem esta energia, a qual desencadeia vários processos, dentre os quais o mais simples é aquele em que o analito é ionizado pela remoção de um único elétron (M^+). Este processo requer tipicamente 10 eV e o restante da energia gera fragmentação dos analitos, de maneira que consiste em um dos maiores problemas encontrados na aplicação de impacto eletrônico, pois a fragmentação rápida pode conduzir a não observação do íon molecular no espectro, perdendo-se, portanto, uma das mais importantes informações analíticas oferecidas pela espectrometria de massas (JOHNSTONE et al., 2002; HERBERT et al., 2002; DOWNARD et al., 2004; GROSS et al., 2004; HOFFMANN et al.; 2007).

Após a ionização de uma amostra, as moléculas ou seus fragmentos ionizados atingem o setor de análise do espectrômetro de massas, de forma que poderão ser separados de acordo com a razão massa/carga (m/z), no qual um analisador (Figura 22), normalmente um quadrupolo, estará apto a realizar essa etapa analítica. Os íons são separados com base na estabilidade de suas trajetórias em um campo elétrico, o qual é criado por oscilações elétricas aplicadas nos cilindros metálicos. A velocidade de ionização é suficiente e permite a obtenção de diversos espectros de massa por pico eluído no cromatógrafo (BRAITHWAITE, 1999; COLLINS et al., 2006).

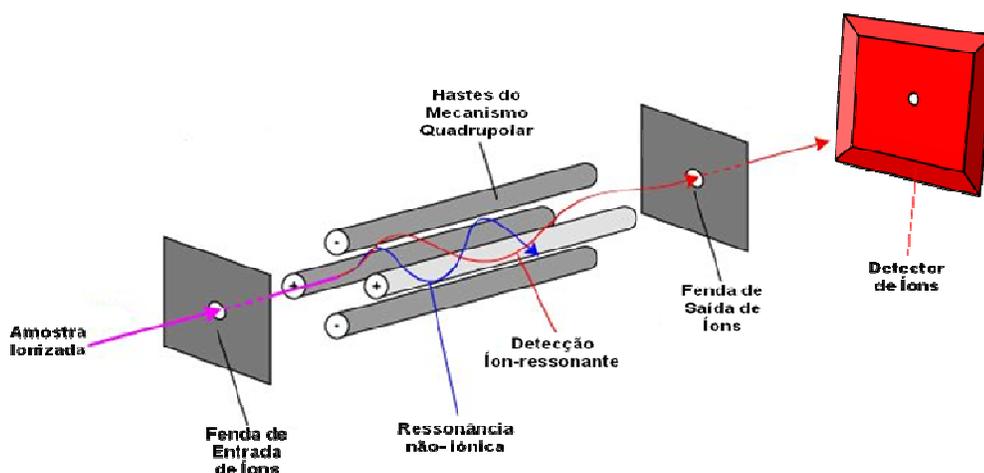


Figura 22. Esquema de um sistema quadrupolo de separação de íons

Fonte: SANTESTEVAN, 2008.

Em GC/MS, o espectrômetro de massas varre as massas repetidamente durante o experimento cromatográfico. Os dados podem ser analisados pelo sistema de dados de diversas formas, ou seja, a abundância dos íons em cada espectro pode ser somada e colocada em um gráfico em função do tempo a fim de fornecer um cromatograma de íons totais (TIC). Esse gráfico é similar a um cromatograma convencional. Pode-se também mostrar o espectro de massas em um tempo particular durante o cromatograma para identificar-se as espécies que estão eluindo naquele momento. Finalmente, pode-se selecionar um valor único de m/z e monitorá-lo durante o experimento cromatográfico (COLLINS et al., 2006).

2.4.4.6. CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS DE PIRÓLISE, UTILIZANDO A CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS - GC/MS

Fortes e colaboradores (1999), em seus estudos pirolíticos dos óleos vegetais das partes (endocarpo mais mesocarpo e epicarpo) do fruto da Macauba (*Acrocomia sclerocarpa* M.) utilizaram um GC com injeção direta no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas, equipado com coluna DB1 nas dimensões 14m x 0,25mm x 0,15 μ m, aquecida a 35°C/2min, até 300°C, na razão de 20°C/min, com o hélio como gás de arraste, à vazão de 1mL/min. Os compostos identificados pertenciam à classe dos hidrocarbonetos, aldeídos e ácidos carboxílicos, este último refletindo a composição original dos óleos.

Analisando misturas complexas de polissacarídeos de madeira, Laine e demais pesquisadores (2002) identificaram por GC/MS, nas condições de injeção da amostra a 260°C - 1:50, na coluna cromatográfica HP-5 de dimensões 30m x 0,25mm x 0,25 μ m, utilizando hélio como gás de arraste e temperatura de análise de 100°C por 2min, à taxa de 4°C/min; a 220°C por 2min à taxa de 15°C/min, chegando a 300°C por 2 min. Foram encontrados os subconstituintes da biomassa, como xilose-T nas formas furanose e piranose, 3-O-metil-xilose, 2-O-metil-xilose, arabinose-T nas formas furanose e piranose, glicose-T nas formas furanose e piranose, 3-O-metilglicose, dextran, xiloglucan, manose-T nas formas furanose e piranose, manotriose, 6,6- α -D-galactosil-manopentose, galactose-T nas formas furanose e piranose, lupin, sorbitol, entre outros.

Tsai e colaboradores (2006) realizaram a pirólise de cascas de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, e casca de coco, analisando em seguida por GC/MS, utilizando-se de injeção direta na coluna cromatográfica HP-1, de dimensões 60m x 0,25mm x 0,25µm, temperatura no injetor de 35°C por 5 min, à taxa de aquecimento de 5°C/min aumentando sob taxa de 10°C/min para 200°C e permanecendo por 5 min, finalizando a 350°C, por 2 min, sob taxa de aquecimento de 10°C/min. O injetor e o detector estavam a 250°C e 280°C, respectivamente. Nessas condições os pesquisadores identificaram os líquidos resultantes e verificaram que contêm grandes quantidades de água (> 65% em peso) e menor teor de hidrocarbonetos oxigenados composição dos grupos carbonila, como benzeno, 2-metil-furano, siringol e tolueno, por exemplo.

Martins e colaboradores (2007(A)) se utilizaram da injeção direta do licor pirolenhoso de eucalipto, em um sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, com coluna DB de 30m x 0,15mm x 0,25µm, para caracterizar os constituintes de sua serragem de eucalipto, a qual revelou substâncias de estruturas complexas, claramente derivadas da degradação química dos constituintes ligno-celulósicos, com a presença de uma gama de compostos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, ésteres de cadeia longa, éteres e cetonas.

Oudia e colaboradores (2007), trabalhando com a técnica de pirólise-GC/MS, com interface pirólise - injetor de GC a 280°C, injeção da amostra diretamente na coluna de dimensões de 30m x 0,25mm x 0,25µm, programação de 40°C-2°C/min, taxa de 6°C/min até 300°C. Nessas condições, encontraram cerca de 47 compostos em seus experimentos com *Eucalyptus globulus*, compostos como levoglucosano, derivado da celulose, siringol, guaiacol, ambos derivados da lignina, assim como eugenol, vanilina, entre outros.

Pérez e demais pesquisadores (2008) utilizando-se de cana-de-açúcar, revelaram por análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, nas condições de injeção da mostra direta na coluna cromatográfica de 60m, que na composição dos líquidos pirolíticos predominam o levoglucosano, o ácido acético e compostos fenólicos e descreveram que a composição dos líquidos pirolíticos, assim como as condições de pirólise mais favoráveis para a obtenção preferencial de determinados tipos de componentes.

Apesar de diversos autores terem identificados compostos ácidos nas amostras estudadas, tais como ácido acético, ácido fórmico, vanilina, guaiacol, siringol, entre tantos outros, não foram estudadas estratégias de proteção dos grupos ácidos para preservação das características da coluna cromatográfica. Além disso, não foram encontrados na literatura estudos envolvendo o emprego de índices de retenção como ferramenta auxiliar na identificação tentativa dos compostos extraídos.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. TIPO DE PESQUISA

A pesquisa é de natureza aplicada, com caráter experimental e abordagem qualitativa dos objetos de estudo

3.2. COLETA E TRATAMENTO DA AMOSTRA

Árvores de *Acacia mearnsii* de Wild, de aproximadamente quatro anos, foram as selecionadas e partes de galhos vivos foram coletados em uma propriedade rural, no interior do município de São Leopoldo/RS (Figura 23).



Figura 23. Galhos de *A. mearnsii* de Wild coletados

Em laboratório, os galhos foram descascados, triturados e peneirados para verificação de granulometria, até ficarem com diâmetro de partícula (dp) médio de 0,24 mm (0,18 - 0,30 mm) e posteriormente, secos em estufa, à temperatura de 100°C por 24 horas. Após esses procedimentos, a serragem obtida foi guardada em um pote de plástico, hermeticamente fechado.

O material botânico foi identificado sob o número de tembo PACA -107063, o qual está depositado no Herbarium Anchieta- PACA.

3.3. ENSAIOS PIROLÍTICOS

Para realizar os ensaios térmicos, foi necessário desenvolver um sistema no qual houvesse uma maximização da coleta do licor pirolenhoso gerado. Esse sistema pirolítico contituiu de um reator de vidro borossilicato, inserido em forno de laboratório, equipado com controlador de temperatura Novus 1100, disponíveis no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais da Central Analítica da Feevale. A Figura 24 mostra a primeira configuração do extrator criado, tendo como base o sistema descrito por Martins e colaboradores (2007(A)).

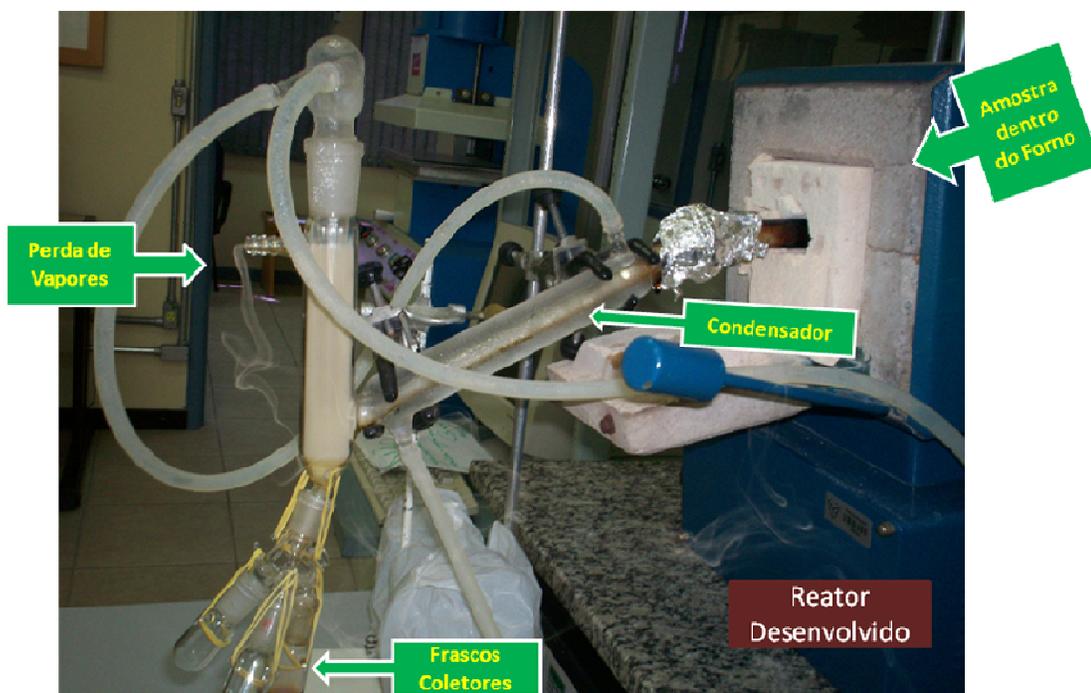


Figura 24. Primeiro sistema pirolítico desenvolvido

O primeiro reator pirolítico proposto contava com pequenos furos na base para a entrada do ar de dentro do forno (Figura 25 A). Essa configuração tornava a entrada de ar limitada, a qual resultava em perdas de fumaça pelos orifícios e consequentemente, perdas para a otimização da coleta de licor pirolenhoso. Outras limitações desse sistema foram detectadas, dentre elas, as junções entre o condensador e o reator pirolítico (Figura 25 C), as quais não vedavam eficientemente, levando à perdas no sistema de coleta e também a ineficiência do condensador e do dedo frio (Figura 25 B), os quais, por serem muito pequenos, não condensavam os vapores e permitiam perdas consideráveis de material volátil.

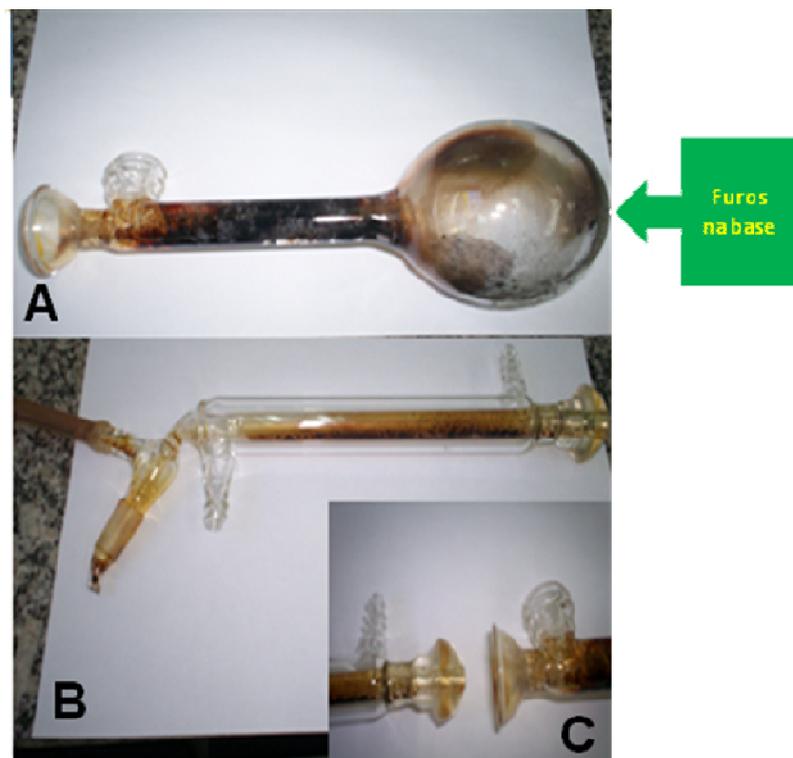


Figura 25. Reator (A), condensador (B) e junções cônicas (C) do equipamento desenvolvido

Na tentativa de melhorar o processo térmico, mas principalmente a condensação, a fim de coletar maior quantidade de licor pirolenhoso, um segundo reator pirolítico foi desenvolvido (Figura 26).

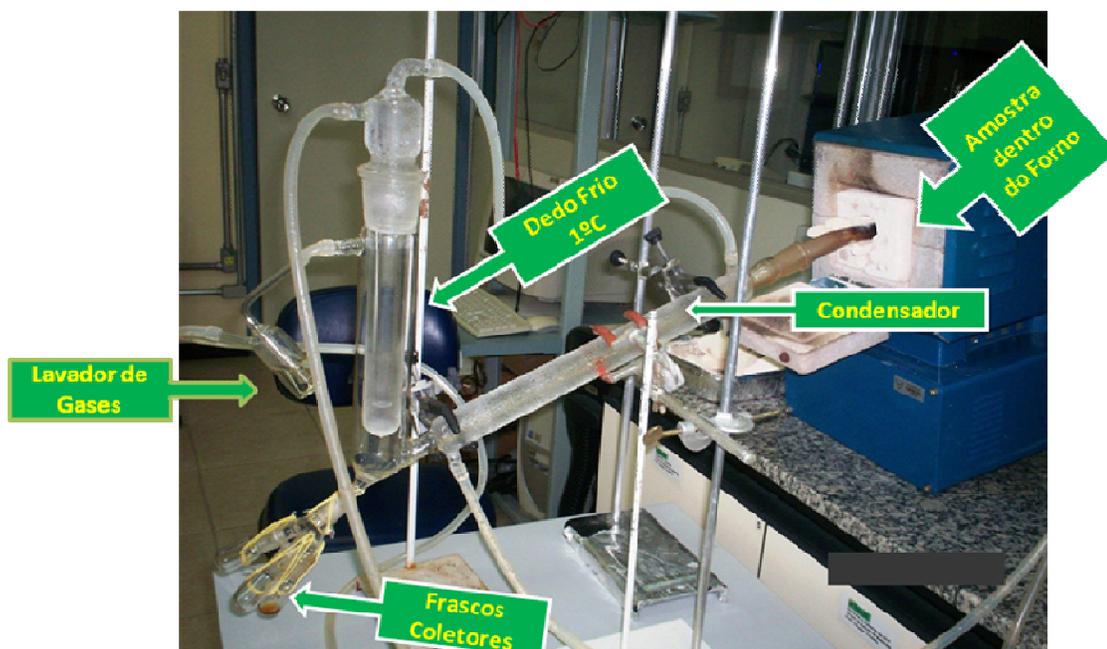


Figura 26. Segundo sistema pirolítico desenvolvido e melhorado

Nesse novo conjunto, o condensador foi aumentado, no dedo frio foi acrescentado um lavador de gases (Figura 27), ao reator pirolítico foi acrescentada uma entrada para que no sistema, pudesse ser introduzido um volume de ar sintético.

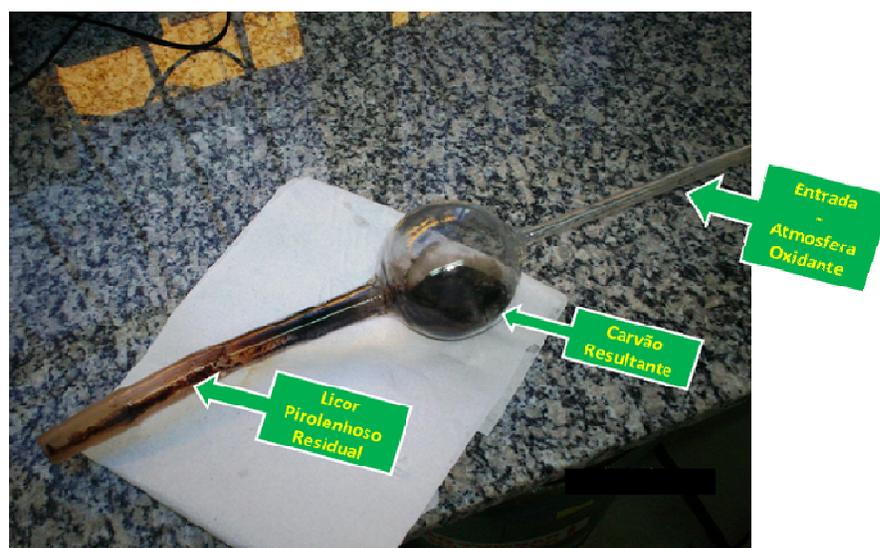


Figura 27. Reator pirolítico desenvolvido com entrada para ar sintético

O segundo sistema pirolítico desenvolvido apresentou maior eficiência na produção e na condensação do licor pirolenhoso, bem como permitiu que os ensaios fossem realizados sob atmosfera controlada.

Com esse sistema, foram realizados experimentos de pirólise com entrada de ar atmosférico e sob atmosfera controlada de ar sintético, com o controle de parâmetros de temperatura e tempo. Foram realizados ensaios dinâmicos e estáticos. Os ensaios estáticos foram aqueles nos quais não ocorreram a variação escalar da temperatura, ou seja, nos experimentos em que não houveram as isotérmicas a cada 50°C (ensaio 3). Já nos ensaios dinâmicos, a etapa de isotermas é imprescindível, visto que a natureza e teor dos produtos de pirólise foram relacionados com os parâmetros do processo (ensaio pirolítico 1 e ensaio 2).

A metodologia para os ensaios foi adaptada de Martins (2007 (A)), em seus estudos com a madeira de eucalipto. Para isto, de 10,0 g de serragem de acácia-negra, obtida conforme descrito no item 3.2, foram pré-secas em estufa a 100°C por 10 minutos a fim de eliminar-se qualquer umidade absorvida. A amostra foi introduzida no reator pirolítico, o qual foi subsequentemente, introduzido no forno. Os experimentos foram realizados sob três condições diferentes, conforme descrito a seguir, demonstrado na Tabela 8 para cada etapa do processo de pirólise.

Tabela 8. Temperaturas e respectivas de frações

Temperaturas	Frações de Coleta	Temperaturas	Frações de Coleta
100°C	FRAÇÃO 1	350°C	FRAÇÃO 11
100°C – 150°C	FRAÇÃO 2	350°C – 400°C	FRAÇÃO 12
150°C	FRAÇÃO 3	400°C	FRAÇÃO 13
150°C – 200°C	FRAÇÃO 4	400°C – 450°C	FRAÇÃO 14
200°C	FRAÇÃO 5	450°C	FRAÇÃO 15
200°C – 250°C	FRAÇÃO 6	450°C – 500°C	FRAÇÃO 16
250°C	FRAÇÃO 7	500°C	FRAÇÃO 17
250°C – 300°C	FRAÇÃO 8	500°C – 550°C	FRAÇÃO 18
300°C	FRAÇÃO 9		
300°C – 350°C	FRAÇÃO 10	550°C	FRAÇÃO 19

3.3.1. ENSAIO PIROLÍTICO 1

Os experimentos de pirólise foram realizados em atmosfera ambiente, sem a introdução de ar sintético no sistema, com temperatura crescente, de 100°C a 550°C, sendo que a cada intervalo de 50°C, ocorria uma etapa isotérmica de 10

minutos, conforme ilustrado na Figura 28. Cada ciclo de extração durou 180 minutos. Os experimentos foram realizados em triplicatas.

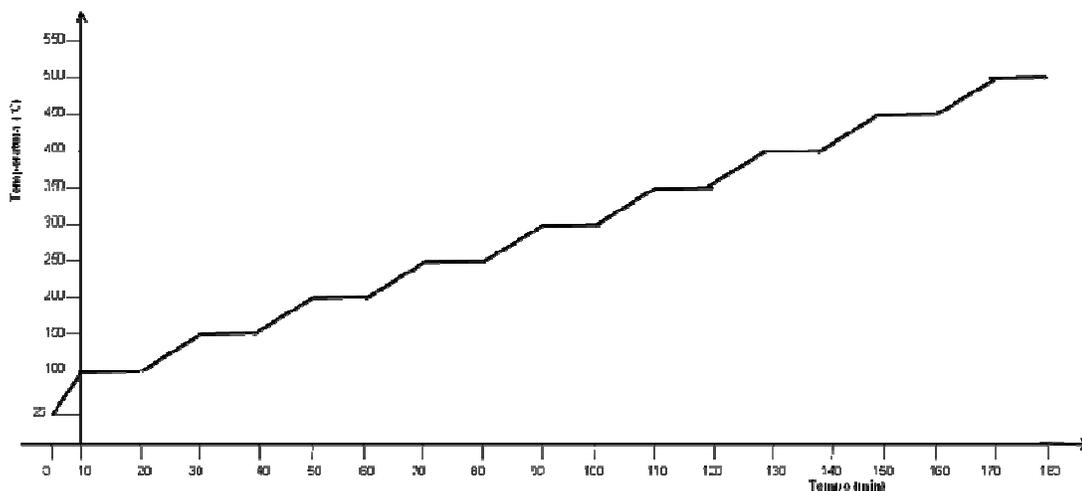


Figura 28. Temperaturas, isotermas e respectivas de frações em função do tempo

3.3.2. ENSAIO PIROLÍTICO 2

Os experimentos foram realizados em triplicatas, sob atmosfera oxidante de ar sintético, à vazão de $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, com a mesma rampa de temperatura empregada no ensaio pirolítico 1.

3.3.3. ENSAIO PIROLÍTICO 3

Os experimentos foram realizados em triplicatas, sob a mesma atmosfera de ar sintético empregada no ensaio pirolítico 2, porém com temperatura crescente, de 100°C a 550°C , sem as pausas isotérmicas de 50°C .

3.4. CARACTERIZAÇÃO DO LICOR PIROLENHOSO

3.4.1. MÉTODO KLASON

Uma quantidade conhecida de serragem de acácia-negra foi submetida à extração em Soxhlet, nos seguintes solventes em ordem crescente de polaridade: diclorometano (DCM), etanol:tolueno (ET) (1:2, v/v) e etanol 95% (EtOH), segundo a

norma TAPPI T204 OM-88, e uma extração em balão de fundo redondo com água quente (AQ), TAPPI T264 OM-88. Após cada processo de extração, o solvente foi removido em evaporador rotatório à temperatura de 50°C. O resíduo foi seco em balão previamente tarado e por diferença de massas, pode-se obter o percentual de cada extrato em relação à massa originalmente seca.

Em seguida, o resíduo seco foi deixado em estufa à vácuo na temperatura de 50°C, com posterior determinação gravimétrica dos respectivos teores de umidade em estufa a 105°C.

Na sequência, para que fossem determinados os teores de lignina, uma quantidade conhecida de acácia-negra livre de extraíveis foi tratada com ácido sulfúrico 72% sob temperatura de 20°C por 1h, sob agitação constante. Após, a mistura foi diluída à concentração de 3% de ácido sulfúrico e a suspensão aquecida em autoclave a 118°C por 1h a fim de que fosse promovida a hidrólise total de oligo e polissacarídeos. Posteriormente, a mistura foi filtrada em cadinho de Gooch previamente tarado. Lavou-se o resíduo com água quente, seco em estufa até atingir massa constante e a percentagem da lignina insolúvel em ácido, ou lignina de Klason, pode ser determinada em relação à massa seca de amostra.

O experimento foi realizado em triplicatas, no Laboratório de Química de Fitobiomassa, da Universidade Federal do Paraná, pela equipe do Professor Dr. Luiz Pereira Ramos.

3.4.2. TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - TGA e DSC

Os equipamentos da marca Shimadzu, modelo TGA-50 e modelo DSC-60 foram empregados para as análises. Os experimentos de TGA foram realizados a partir da temperatura ambiente até 900°C, com cadinho porta-amostra de platina, assim como os ensaios de DSC foram realizados a partir temperatura ambiente até 500°C (aquecimento) e de 500°C até a temperatura ambiente (resfriamento), com cadinhos de alumínio (RIEGEL et al., 2008 (A); RIEGEL et al, 2008 (B)). Em ambos os procedimentos havia fluxo contínuo de N₂ de alta pureza, com taxa de 50mL.min⁻¹, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e massa amostral de aproximadamente 5 mg (RIEGEL et al., 2008 (A)).

Com vistas a avaliar os efeitos da difusão dos gases no processo de pirólise, foram empregadas as seguintes condições experimentais (RIEGEL et al., 2008 (A):

- **Sistema Aberto**, no qual a amostra colocada em cadinho aberto, com a área total superficial da amostra disponível para a transferência de massa devido ao fluxo gasoso;

- **Sistema Fechado**, no qual a amostra foi colocada em cadinho fechado, possuindo apenas um orifício na tampa de tamanho aproximado de 1mm, com uma área superficial menor disponível para a transferência de massa devido ao fluxo gasoso.

3.4.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO - IR

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Bomem MB Series Fourier Transform Infrared. As análises foram realizadas na faixa espectral de 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} , realizando ao todo, 30 varreduras espectrais sobre a amostra de extrato pirolenhoso. Foram empregadas janelas circulares de seleneto de zinco (*ZnSe*), de dimensões 25mm x 2mm, da marca Harrick Scientific Corporation.

Foram realizados triplicatas de espectroscopia no infravermelho, conforme o tipo extrato dos três ensaios pirolíticos. A técnica de amostragem consistiu em adicionar uma gota da amostra sobre uma janela de seleneto de zinco e esparramá-la, de maneira que um filme uniforme fosse formado. Após esse procedimento, a lâmina com amostra foi inserida no aparelho, que demorou cerca de 38min para realizar os 30 escaneamentos programados.

3.4.4. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS - GC/MS

Para realizar caracterização do licor pirolenhoso por GC/MS, foram necessárias duas etapas primordiais ocorressem: **a.** a limpeza da vidraria utilizada e, **b.** a derivatização das amostras.

Os materiais utilizados para essa etapa foram:

- Água ultrapura, Milli-Q, Millipore Ind. Com. Ltda, Brasil
- Acetona P.A., Merck, Alemanha

- Hexano P.A., Merck, Alemanha
- BF₃-metanol P.A., Merck, Alemanha
- NaCl P.A., Nuclear, Brasil
- Na₂SO₄ anidro P.A., Nuclear, Brasil
- Erlenmeyer - capacidade de 150 mL
- Funil de vidro
- Funil de separação - capacidade de 250 mL
- Frascos âmbar com tampa - capacidade de 50 mL
- Pipetas - capacidade de 10 mL
- Pipetas de Pasteur - capacidade de 2 mL
- Béquer - capacidade de 250 mL

3.4.4.1. LIMPEZA DAS VIDRARIAS PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

O correto procedimento de limpeza das vidrarias utilizadas para realizar as análises cromatográficas se faz necessário e tem por objetivo evitar possíveis contaminações. O processo consistiu inicialmente, na lavagem da vidraria a ser utilizada com água e detergente comum, seguido de dez enxagues com água potável. Após, a vidraria foi lavada três vezes com água ultrapura e deixada a secar. Após seca a vidraria, fez-se uma lavagem com acetona e repetindo o mesmo processo de lavagem com hexano. Após seca, a vidraria foi acondicionada em estufa, a 300°C por 1h. Após esfriar, as extremidades das vidrarias foram cobertas com papel alumínio.

3.4.4.2. DERIVATIZAÇÃO DOS EXTRATOS PIROLENHOSOS

Foi utilizado método Pierce para esterificação de ácidos graxos, usando BF₃-metanol 10%. Foram pesados 200 mg de amostra e adicionados 3 mL de BF₃-metanol 10%. Após, a mistura foi aquecida em banho-maria por 10 minutos, à temperatura de 60°C. Ao esfriar a solução amostral, transferiu-se para um funil de separação de capacidade igual a 200 mL e adicionou-se 20 mL de hexano, misturando-se muito bem. Em seguida, adicionou-se 2 mL solução saturada de NaCl e agitou-se de maneira intensa, a fim de separar as fases orgânica e inorgânica.

Descartou-se a fase inorgânica mais densa, repetindo-se esse procedimento por mais duas vezes. Sobre uma coluna de Na_2SO_4 anidro, secaram-se os extratos hexânicos, e transferiu os mesmos para um recipiente limpo e seco a fim de evaporar o excesso de hexano da amostra, sob fluxo de nitrogênio, até que o frasco âmbar recipiente possuísse cerca de 2mL de amostra derivatizada. Finalmente, analisou-se o licor pirolenhoso derivatizado no equipamento de GC/MS.

3.4.4.3. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS - GC/MS

Para a identificação dos constituintes químicos do licor pirolenhoso, utilizou-se o equipamento GC 17^a (Shimadzu, Japão) de cromatografia gasosa, acoplado a um espectômetro de massas QP 5050^a (Shimadzu, Japão). Os parâmetros utilizados nesse procedimento foram:

- injetor forma split, na razão de 1:20;
- temperatura de injeção de 300°C;
- fase móvel: N_2 de alta pureza (gás de arraste), com vazão de 1 mL.min⁻¹;
- temperatura inicial da coluna cromatográfica DB-5: 40°C/1 min;
- programação de aquecimento sob a taxa de 3°C.min⁻¹,
- temperatura final de 280°C/8 min;
- modo de ionização por impacto eletrônico a 70eV;
- temperaturas de interface e de fonte de íons de 300°C.
- faixa de razão massa/carga (m/z) escolhida foi de 35 a 350 u.

3.4.4.4. ÍNDICES DE RETENÇÃO

Os índices de retenção LTPRI foram obtidos à partir do tempo de retenção dos n-alcenos em cromatograma de íons totais (TIC), e os tempos de retenção dos compostos das amostras. Com as espectrotecas ADAMS e NISTMS disponíveis no laboratório, os compostos das amostras puderam ser identificados conforme o experimento especificado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados coletados através das etapas analíticas foram analisados à luz do Referencial Teórico.

4.1. MÉTODO KLASON

Com a finalidade de caracterizar os metabólitos secundários da acácia-negra, componentes esses não-glicídios e que não estão diretamente ligados à parede celular da planta, denominados de *extraíveis*, foram realizadas as extrações com solventes de polaridades diferentes, conforme a descrição experimental apresentada no tópico 2.4.1 desta dissertação. A Tabela 9 representa a porcentagem de extraíveis obtida para cada solvente.

Tabela 9. Percentual de compostos extraíveis da serragem de acácia-negra

Solvente	Serragem (%)
Diclorometano	0,42 ± 0,02
Etanol/Tolueno (1:2)	1,53 ± 0,03
Etanol (95%)	0,85 ± 0,02
H ₂ O quente	2,90 ± 0,18
TOTAL	5,71

A Tabela 10 demonstra a quantidade de material de origem glicídica pertencente aos componentes da fitobiomassa de acácia-negra da massa amostral, realizado em triplicatas para duas amostras de serragem.

Tabela 10. Percentual mássico dos componentes constituintes de amostras secas e livre de extraíveis da serragem da acácia-negra

Componentes	Triplicata 1 (%)	Triplicata 2 (%)
Anidroglicose	41,55 ± 0,21	42,09 ± 0,48
Anidroxilose	16,95 ± 0,21	16,92 ± 0,17
Anidroarabinose	0,77 ± 0,08	0,75 ± 0,05
Grupamentos acetil	3,41 ± 0,16	3,51 ± 0,28
Lignina Solúvel em ácido sulfúrico diluído	2,21 ± 0,37	1,07 ± 0,08
Lignina Insolúvel em ácido sulfúrico diluído	23,13 ± 0,03	23,39 ± 0,29
Demais componentes solúveis	~11,90	~12,19
TOTAL - COMPONENTES GLICÍDICOS	88,10	87,81

Polímeros de glicose, oriundos da celulose, e a anidroxilose, proveniente da fração de xilanos, são os principais elementos estruturais da maioria das biomassas. Outros açúcares (galactose, manose e algumas arabinoses), são incorporadas na estrutura polimérica da fração de hemicelulose. A lignina é formada por compostos não-carboidratos, fração orgânica da biomassa que não é facilmente extraída por solventes comuns (ANTAL JR, et al., 2000, PITARELO, 2007). Assim, conforme o método Klason, o total de compostos extraíveis da biomassa de acácia-negra é da ordem de 5,71%, compatível com outras fontes de biomassa (CARDOSO, 2004; PITARELO, 2007) sendo que o solvente que melhor interagiu com a serragem foi a água quente, seguido pelo etanol:tolueno (Tabela 10).

A anidroglicose (β -(1 \rightarrow 4)-D-glicose), oriunda da celulose, representa 41,55% e 42,09%. A anidroxilose, originária da hemicelulose e xilanos - heteroxilanos compõe 16,95% e 16,92% e como substituinte da mesma cadeia principal de hemicelulose e xilanos, a anidroarabinose representa 0,77% e 0,75%. Com relação à massa seca da amostra, os grupamentos acetil representam 3,41% e 3,51%. A lignina solúvel em ácido sulfúrico diluído equivale a 3,41% e 3,51%, assim como a lignina insolúvel em ácido sulfúrico diluído representa 23,13% e 23,39% da amostra inicial. Os demais componentes solúveis foram obtidos, subtraindo-se de

um valor aproximado de 100% em conteúdo da amostra, do total obtido para os componentes glicídicos, de maneira que a triplicata 1 possui aproximadamente 11,90% e a triplicata 2 cerca de 12,19% de compostos solúveis.

4.2.TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - TGA e DSC

Nos ensaios de TGA, foram comparados os resultados obtidos nos experimentos empregando-se sistema aberto e fechado. Os resultados do perfil de perda de massa para as duas situações (Figura 29), no qual é possível visualizar duas etapas de devolatilização, indicadas pelas linhas pontilhadas no sentido vertical, de forma que a primeira etapa é referente à perda de água, que ocorre entre 60°C e 120°C e a segunda etapa corresponde à degradação da biomassa (**celulose, hemicelulose e lignina**), que ocorre entre 300°C e 400°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min.⁻¹ utilizada para este trabalho, a qual foi determinada em função de estudos anteriores (RIEGEL et al., 2008 (A)).

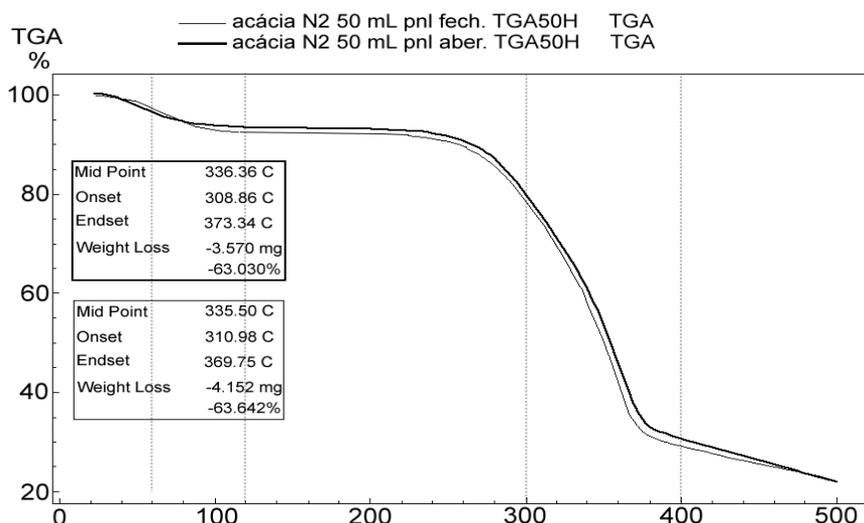


Figura 29. Comportamento da perda de massa da acácia-negra em função da temperatura para sistema aberto e fechado

Fonte: RIEGEL et al., 2008 (A)

O perfil da perda de massa da madeira de acácia-negra, sob atmosfera de nitrogênio, em diferentes taxas de aquecimento é mostrado na Figura 30.

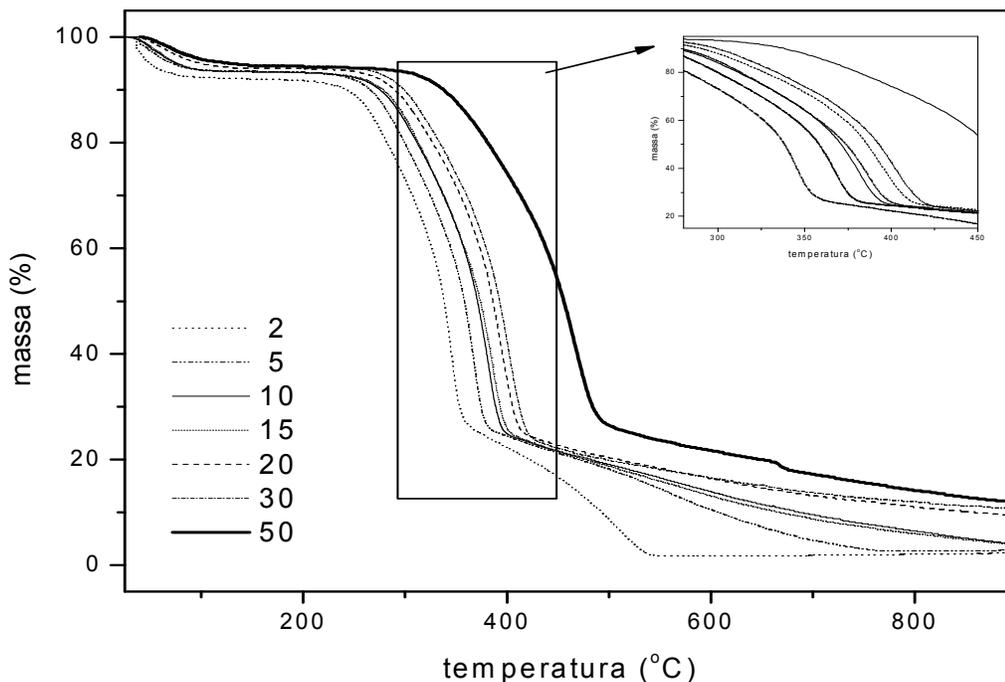


Figura 30. Comportamento da perda de massa da acácia-negra em função da temperatura para diferentes taxas de aquecimento

Fonte: RIEGEL et al., 2008 (A).

Desses resultados, foi possível avaliar que as menores taxas de aquecimento favorecem a completa degradação da biomassa, assim como realizam o processo em temperaturas menores, justificando a escolha da taxa de aquecimento média ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) utilizada neste trabalho.

Os estudos que se utilizaram da análise termogravimétrica (TGA), verificaram que na estreita faixa de temperatura entre 300°C e 430°C a **celulose** se decompõe e que na faixa de temperatura entre 250°C e 550°C a **lignina** se decompõe com um rendimento de formação de carvão na faixa de 45% a 50% do peso da amostra original (RIEGEL et al., 2008 (A)).

Referente às hemiceluloses e xilanos, os quais são compostos termicamente mais instáveis, sua decomposição é iniciada em temperaturas mais baixas que os demais componentes e apresentam um rendimento de formação de carvão de 30% em peso (RIEGEL et al., 2008 (A)).

Os ensaios via DSC também foram realizados para as situações de cadinho aberto e fechado, os quais são mostrados na Figura 31.

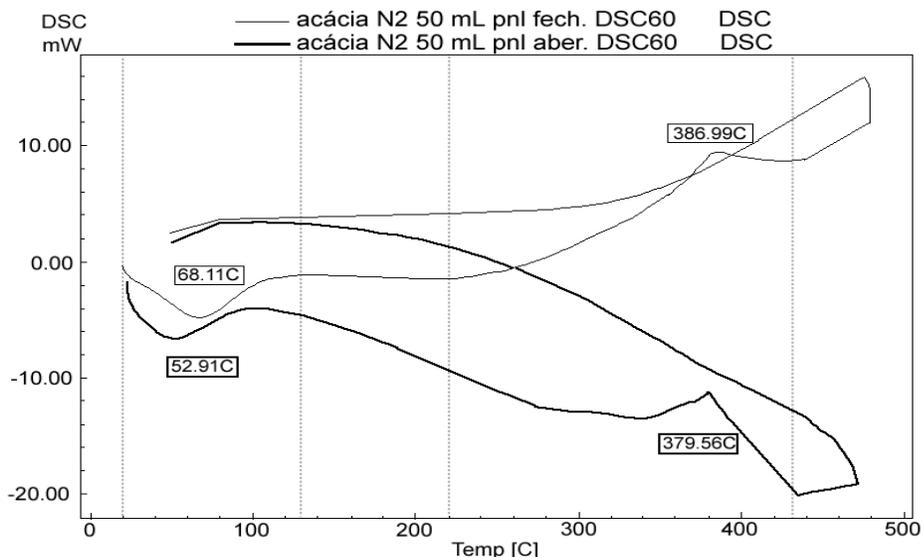


Figura 31. Resultado de DSC: sistema aberto x sistema fechado

Fonte: RIEGEL et al., 2008 (A)

Assim como nos ensaios via TGA, é possível visualizar dois eventos térmicos:

- **devolatilização de água** (em **52,91°C** - cadinho aberto e **68,11°C** - cadinho fechado);
- **degradação da biomassa** (**379,58°C** - cadinho aberto e **389,99°C** - cadinho fechado).

Em ambos os sistemas, esses comportamentos são caracterizados por:

- **eventos endotérmicos** - *perda de água, entre 20°C e 130°C,*
- **eventos exotérmicos** - *devolatilização das macromoléculas, entre 220°C e 430°C.*

A Figura 32 demonstra a relação das curvas de TGA, na qual se verifica a curva que representa a derivada dos valores de TGA para cada situação de estudo.

Neste caso, verificou-se que a menor energia desenvolvida no evento exotérmico aponta um menor rendimento para o comportamento da biomassa em sistema aberto, no qual se obteve $102,9 \text{ J.g}^{-1}$ de energia de ativação e para sistema fechado, $241,24 \text{ J.g}^{-1}$ de energia de ativação. Assim, os comportamentos observados declinam para uma não-difusão de gases (sistema fechado), ocasionando o deslocamento do pico das reações exotérmicas (degradação das macromoléculas ligno-celulósicas), para maiores patamares de temperatura e que as reações secundárias de decomposição verificadas são exotérmicas e influenciam no

calor de pirólise da madeira, caráter típico de madeiras ricas em lignina na sua composição estrutural.

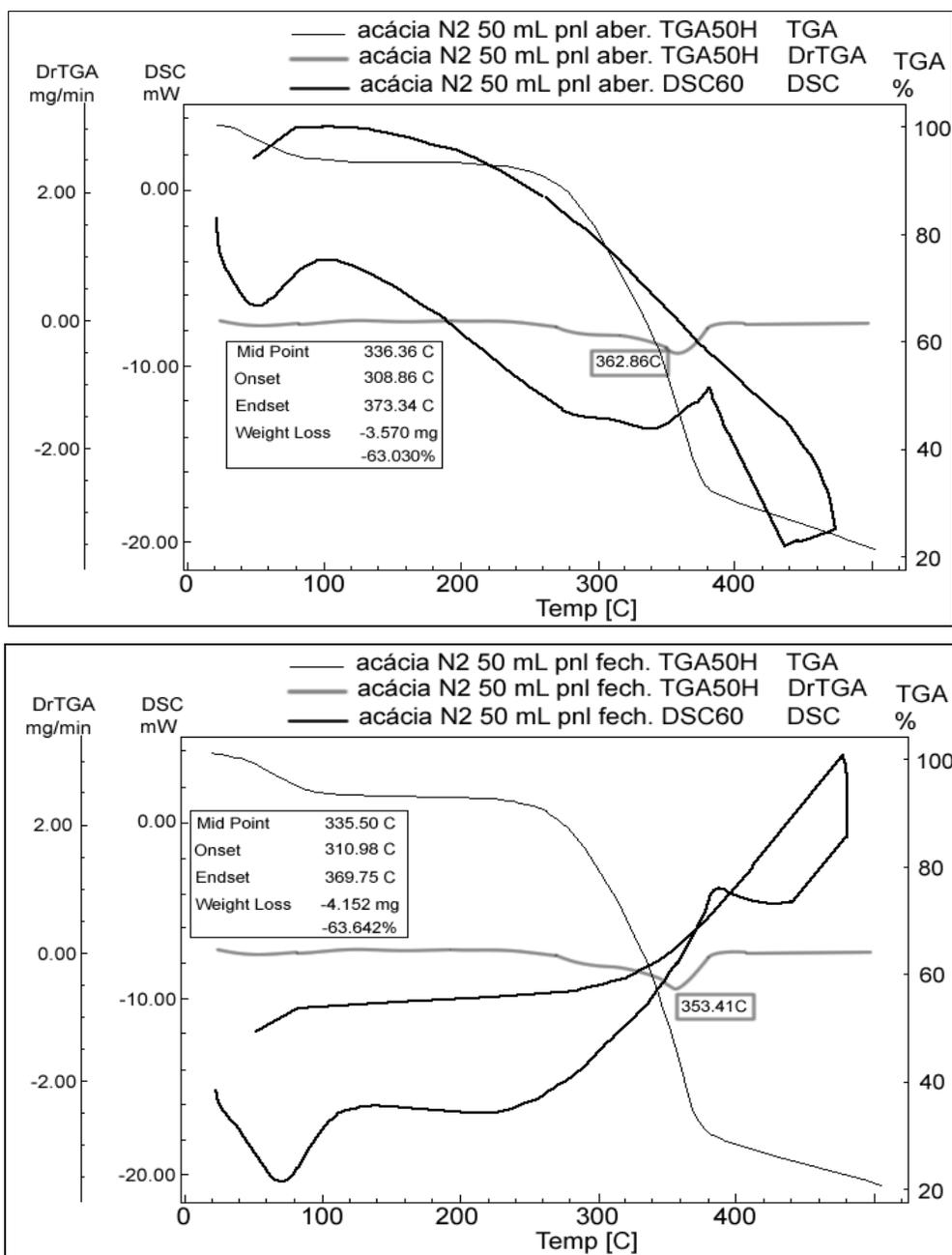


Figura 32. Comportamento térmico da pirólise de acácia negra via DSC e TGA, para sistema aberto (gráfico superior) e fechado (gráfico inferior)

Fonte: RIEGEL et al., 2008 (A)

Também foram estudados os valores calculados por TGA e DSC conforme a utilização de cadinho aberto e fechado para a pirólise da acácia-negra (Tabela 11).

Tabela 11. Valores calculados por TGA e DSC dos processos

Cadinho	Perda de Massa (%)	Energia (J.g ⁻¹)	Picos DSC (°C)
Aberto	63,03%	102,09	379,6
Fechado	63,64%	241,24	387,0

Fonte: RIEGEL, et. al. 2008 (A).

Por fim, foi realizado um último ensaio termogravimétrico, no qual se observou a perda de massa, a temperatura da perda e a percentagem de perda de massa em relação ao tempo (Figura 33), com taxa de aquecimento utilizada de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio. A Tabela 12 demonstra os valores relativos às marcas de estrela do termograma, na qual se visualiza duas etapas de devolatilização, de forma que a primeira etapa é referente à perda de água, que ocorre entre 50°C e 264°C e a segunda etapa é correspondente à degradação dos componentes da biomassa, que ocorre entre 264°C e 375°C.

Tabela 12. Valores relativos à perda de massa

Estágio	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Massa Restante (%)	Perda de Massa (%)
1	1,29	50,76	99,87	0,13
2	43,97	263,99	90,61	9,39
3	66,30	375,60	31,45	68,55
4	131,86	702,91	10,96	89,04
5	171,55	900,24	7,879	92,12

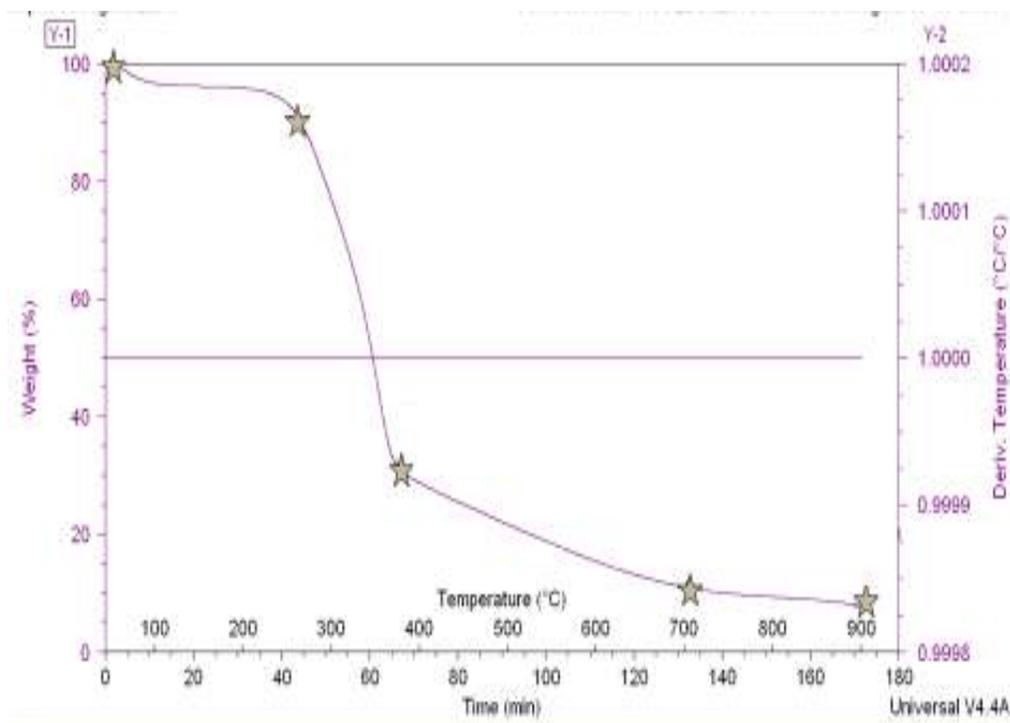


Figura 33. Termograma da pirólise da acácia-negra com perda de massa

A perda de massa da biomassa em geral é orientada conforme sua composição química, considerando o processo de devolatilização da celulose, hemicelulose, xilanos e lignina, conforme condições de operação do processo térmico e fornece informações importantes sobre a pirólise de materiais, isto é, a identificação das principais espécies voláteis e o intervalo de temperatura típica de lançamento, com uma medição contínua (ao contrário de cromatografia em fase gasosa, o que requer amostragem e permite uma análise descontínua) (BIANGINI et al., 2006).

O comportamento para materiais ligno-celulósicos é muito similar, quando comparado a outras fontes de biomassa, em especial à acácia-negra, no que se refere às análises de TGA e DSC (KOUFOPANOS et al., 1991; RAVEENDRAN et al., 1996; BIANGINI et al., 2006; RIEGEL, et. al. 2008 (A); RIEGEL, et. al. 2008 (B); STOLZ et al., 2009).

A temperatura do processo, correspondente a uma perda de massa, na faixa de 250°C - 270°C é característica comparando-se com outras biomassas estudadas. O processo ocorre em duas etapas, de forma que para a primeira é atribuída a perda de água e compostos voláteis de baixa massa molecular e a segunda etapa, seria a degradação de estruturas químicas pesadas constituintes da

biomassa, especialmente da lignina (RAVEENDRAN et al., 1996; BIANGINI et al., 2006).

No caso da acácia-negra, a primeira etapa ocorre entre 50°C e 260°C, com a perda de água e também pode se dizer de hemicelulose e xilanos. Já a etapa de degradação dos materiais ligno-celulósicos, ocorre em uma faixa de temperatura mais ampla, entre 250°C e 550°C, de forma que a lignina se decompõe entre 250°C e 550°C e, conseqüentemente, a celulose na faixa entre 300°C e 430°C.

Comparando ao processo de pirólise em escala laboratorial, verifica-se que a maior transformação de massa, seja via reações ou decomposição da massa original, e que conseqüentemente a maior coleta de extrato pirolenhoso, ocorre entre 250°C e 350°C, concordando com as análises cromatográficas, nas quais observa-se que os compostos de maior significado são aqueles coletados na faixa de temperatura entre 200°C e 350°C.

4.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO - IR

4.3.1. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DOS EXTRATOS DO ENSAIO PIROLÍTICO

1

Os espectros A, B e C foram originados pela amostra de licor pirolenhoso (Figura 34), coletado da pirólise realizada sem fluxo de gás, com rota de 100°C a 550°C e isotermas cada 50°C, de forma que todas as frações coletadas no experimento de pirólise 1 foram misturadas a fim de serem analisadas.

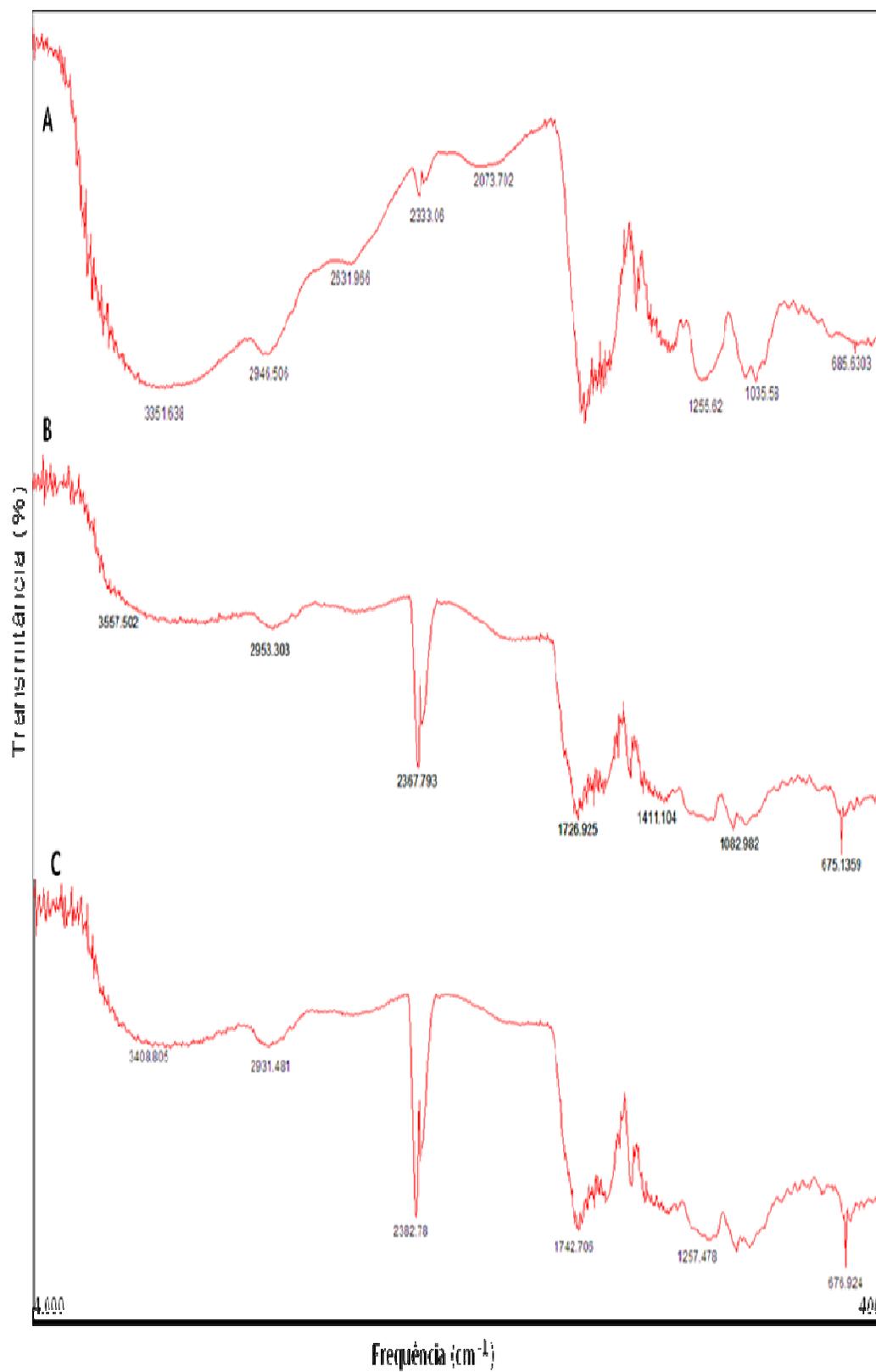


Figura 34. Espectros no infravermelho do licor pirolenhoso do ensaio pirolítico 1, realizado em triplicata

4.3.2. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DOS EXTRATOS DO ENSAIO PIROLÍTICO 2

O experimento 2 tem como condições de amostra obtida com rota de temperatura de 100°C a 550°C, isotermas de 50°C e atmosfera oxidante de ar sintético. Todas as frações do experimento 2 foram misturadas e analisadas (Figura 35).

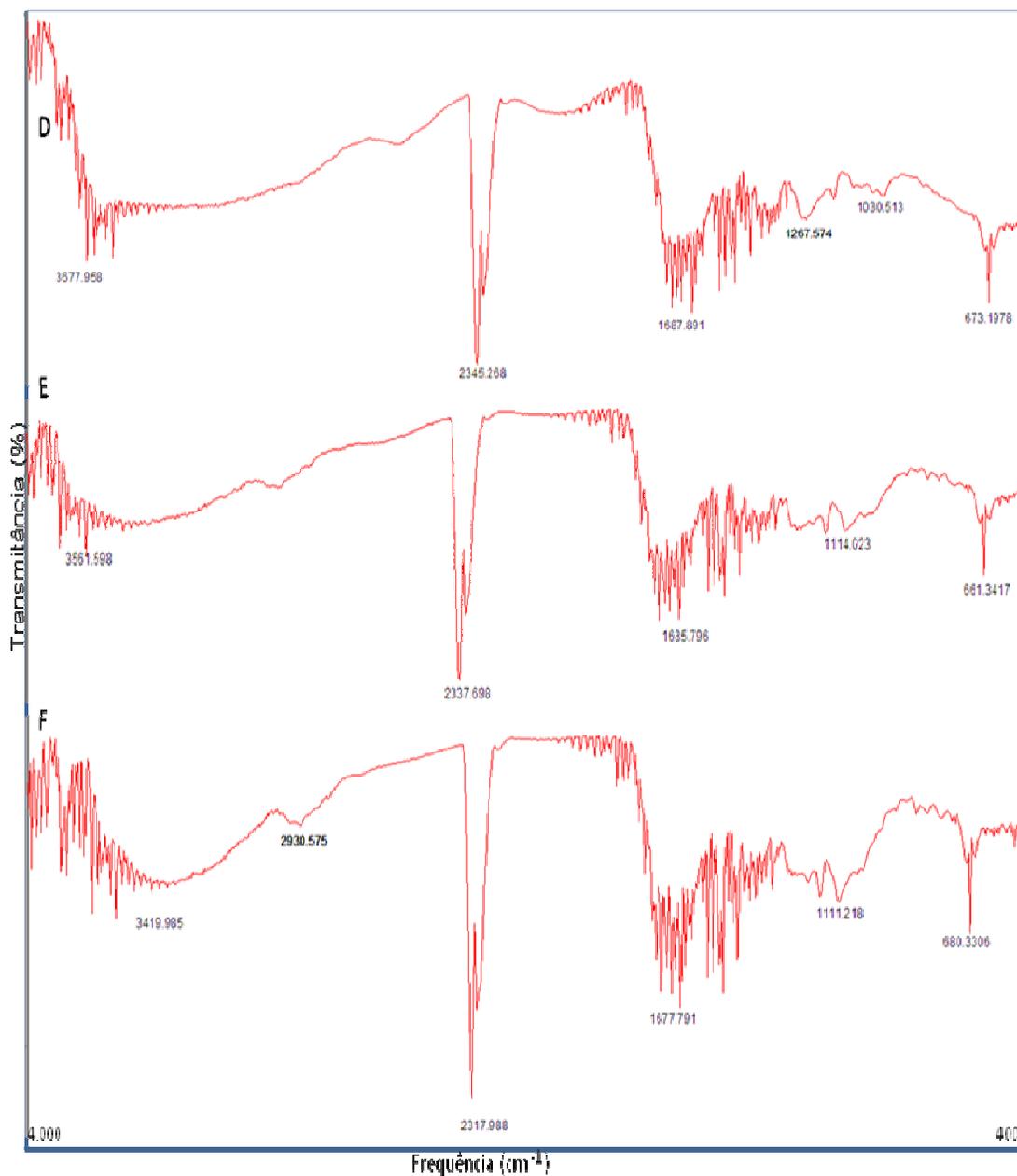


Figura 35. Espectros no infravermelho do licor pirolenhoso segundo o ensaio 2, em triplicata

4.3.3. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DOS EXTRATOS DO ENSAIO PIROLÍTICO 3

O experimento 3 foi realizado usando o fluxo de gás, com rota de temperatura de 100°C a 550°C e sem escalas isotérmicas a cada 50°C. Todas as frações da pirólise 3 foram misturadas e analisadas (Figura 36).

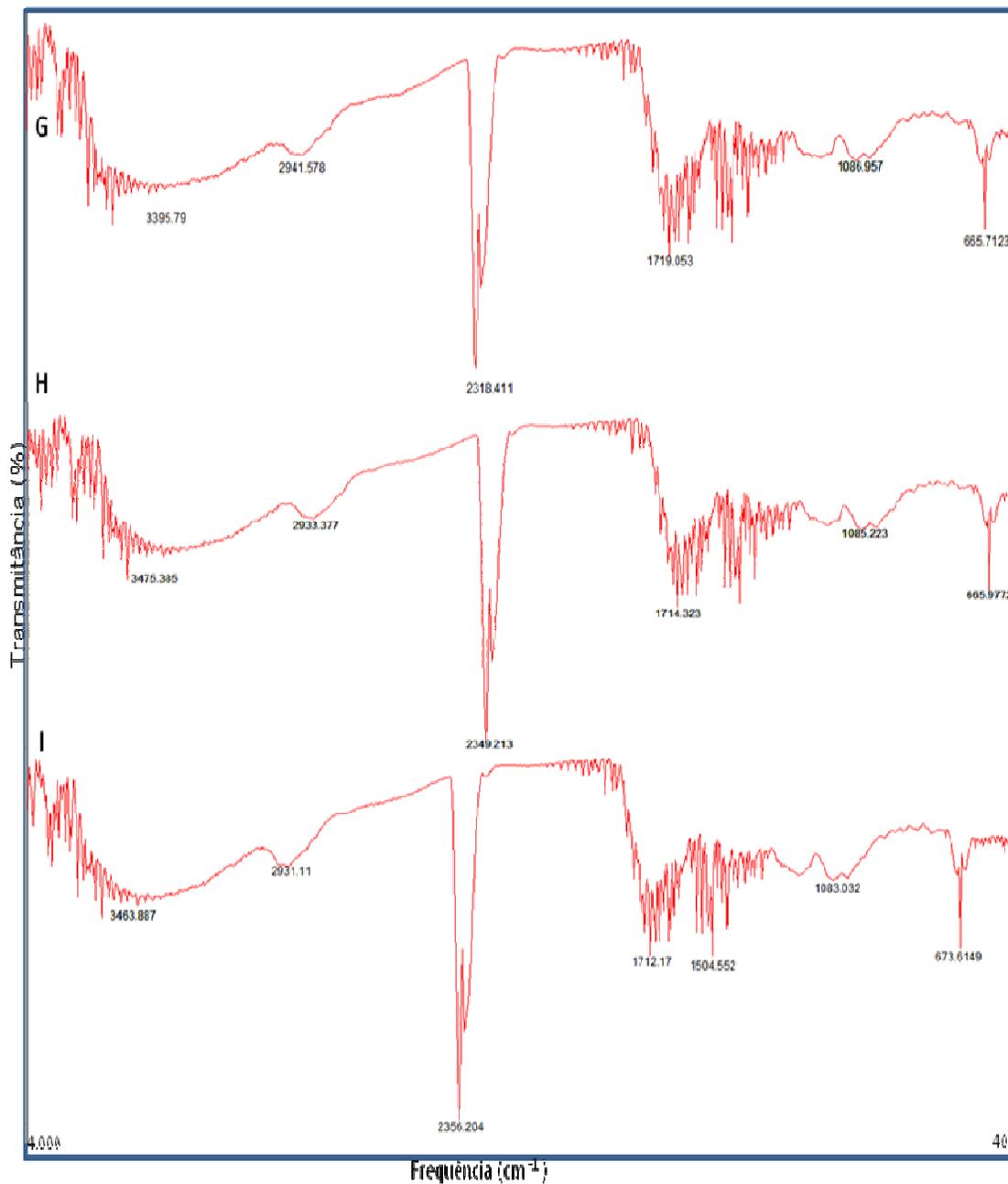


Figura 36. Espectros no infravermelho do licor pirolenhoso do ensaio 3, em triplicata

Na tentativa de melhor visualizar os resultados obtidos através de espectroscopia no infravermelho, foram compilados as triplicatas dos três experimentos (Figura 37).

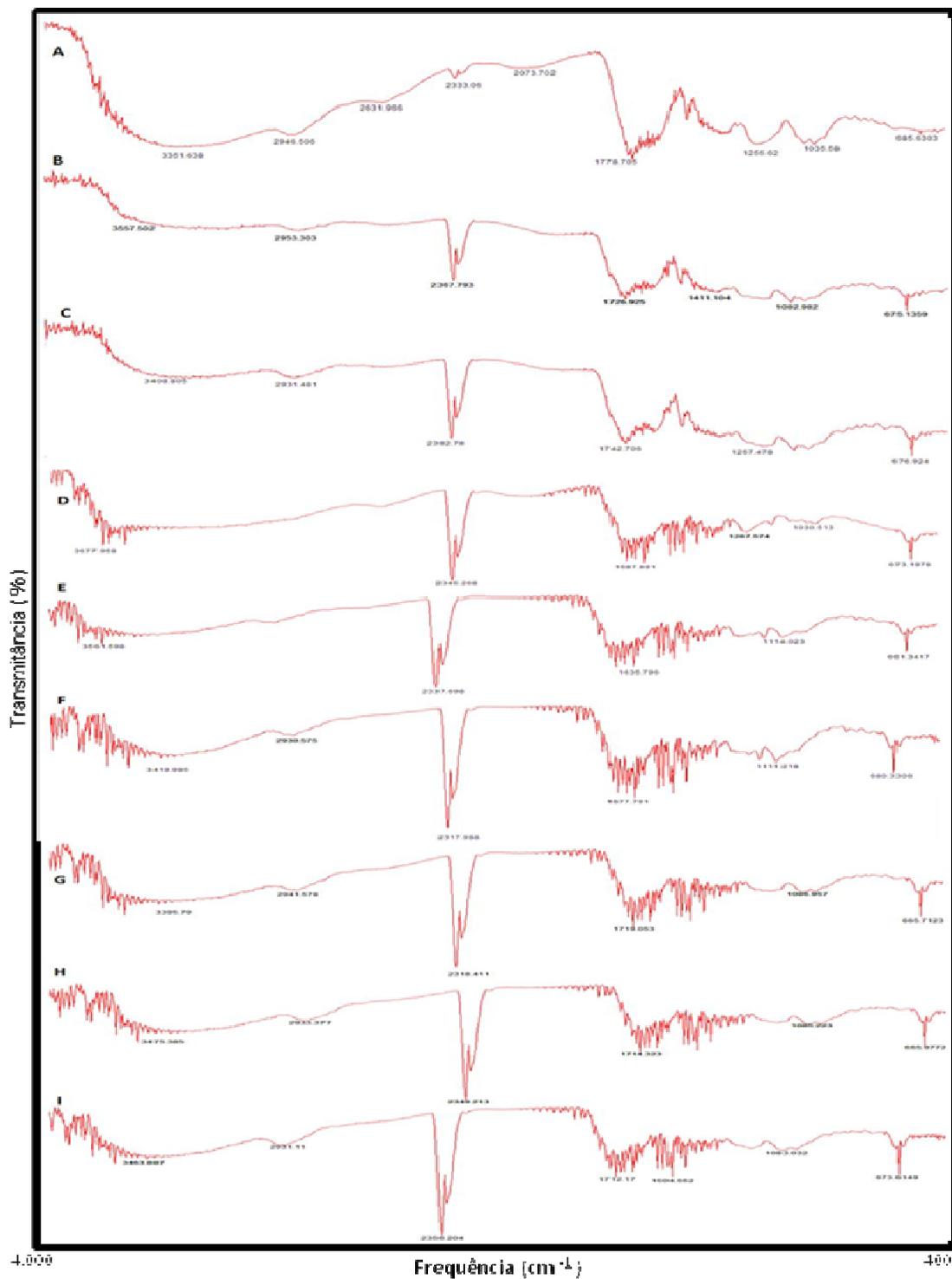


Figura 37. Espectros no infravermelho do licor pirolenhoso de todos os ensaios

Analisando os espectros de infravermelho dos três experimentos e o espectro compilado das três amostras, ambos obtidos de amostras de licor pirolenhoso bruto demonstram perfil semelhante, porém a relação entre o sinal do equipamento e ruído dos espectros foi a razão pela qual não foi possível estudar aprofundadamente os espectros obtidos.

Nesses espectros pode-se ver que há um pico padrão muito semelhante, demonstrando uma similaridade entre os licores pirolenhosos. No estudo do perfil espectral descrito nos espectros, verifica-se que a técnica pode ser usada como uma análise rápida para observar a extensão do grupo carbonila e/ou conteúdo de oxigênio.

Os picos em 3000 e 3050 cm^{-1} e entre 675 e 900 cm^{-1} podem indicar a presença de compostos aromáticos. Vibrações do tipo -C-H , entre 2800 e 3000 cm^{-1} e vibrações de deformação -C-H entre 1350 e 1475 cm^{-1} podem indicar a presença de substâncias químicas com caráter caracteristicamente alifático.

A presença de picos significativos entre 1640 e 1750 cm^{-1} poderia ser imputável à vibração de alongamento de -C-O- (carbonila), o qual é indicativo de cetonas, fenóis, ácidos carboxílicos e aldeídos, e/ou representam vibrações -C-C- , indicativo de compostos alifáticos e aromáticos. Abaixo de 1500 cm^{-1} , todas as bandas são complexas e têm em sua origem uma variedade de modos de vibração. Possivelmente, absorções devido a vibrações -C-O- (carbonila) ocorrem entre 1300 e 900 cm^{-1} , isto é indicativo de compostos como álcoois, ésteres, ácidos carboxílicos ou éteres.

Assim, a análise espectroscópica das frações do licor pirolenhoso dos três experimentos em condições distintas de pirólise demonstram a presença de uma gama de compostos carbonilados e oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, ésteres, éteres, aldeídos, fenóis e cetonas. Dessa forma, ácidos carboxílicos e ésteres de cadeias curtas (ácido 3-metil, metil-éster butenóico, ácido hexanóico, ácido benzenoacético, etc.) que são derivados da pirólise de estruturas derivadas das reações da celulose, compõem a madeira de acácia-negra. Compostos fenólicos com cadeias alicíclicas, com 2 ou 3 carbonos, como por exemplo, 2-metóxi, 4-propil-, fenol, 2-metóxi, 4-metil-fenol são formados em intervalo de temperatura de 100°C a 350°C pela clivagem das ligações -C-O-C- que interligam as unidades de lignina

(DEMIRBAS, 2000; WILLIAMS et al., 2000; TSAI et al., 2006; WORASUWANNARAK et al., 2007; CORTEZ et al., 2008, VON MÜHLEN et al., 2008; STOLZ, et al., 2009).

4.4. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS- GC/MS

A identificação dos constituintes químicos do licor pirolenhoso através de GC/MS ocorreu de forma que cada fração coletada, previamente tratada por derivatização e analisada, revelou substâncias de estruturas complexas, derivadas da degradação térmica dos constituintes ligno-celulósicos da serragem de acácia-negra e mostraram a presença de classes orgânicas como ácidos carboxílicos e aldeídos em quantidades abundantes.

4.4.1. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS EXTRATOS DO ENSAIO PIROLÍTICO 1

Na tentativa de identificação dos compostos da pirólise da acácia-negra sem fluxo de ar pela técnica analítica de GC/MS, originou-se a Tabela 13, que destaca o tempo de retenção na coluna cromatográfica de cada substância.

Tabela 13. Compostos tentativamente identificados da pirólise, sem atmosfera oxidante introduzida e com isoterma de temperatura

Pico	Tempo de Retenção (min.)	LTPRI Experimental	LTPRI Adams	Compostos	250°C	300°C - 350°C	400°C
1	3,743	NE	NE	metil-ciclobutano	X		X
2	4,081	NE	NE	ácido metil-éster (E)-2-butenóico	X	X	X
3	4,216	NE	NE	tolueno	X	X	X
4	4,439	NE	NE	ácido 3-metil, metil-éster butanóico	X	X	X
5	4,500	NE	NE	3-metil-pentano		X	
6	4,511	NE	NE	pirrolidina	X	X	
7	5,128	NE	NE	pentano		X	
8	5,279	NE	NE	furfural	X	X	X
9	5,380	NE	NE	ácido pentanóico	X		
10	5,453	NE	NE	pentano-2,3-diona	X	X	X
11	5,520	NE	NE	pentanoato de metila	X	X	X
12	6,386	NE	NE	1-propen-3-ona		X	X
13	6,470	NE	NE	ciclohexano	X	X	X
14	6,574	NE	NE	etil-benzeno	X	X	X

Continuação							
Pico	Tempo de Retenção (min.)	LTPRI Experimental	LTPRI Adams	Compostos	250°C	300°C - 350°C	400°C
15	7,677	742	NE	2-acetil- furano	X	X	X
16	8,327	893	909	2-metil-furoato	X	X	X
17	8,344	894	NE	nonano	X	X	X
18	10,200	942	NE	3-metil-furoato			X
19	11,017	961	NE	alil-hidroxi-dimetil-silano	X	X	X
20	11,062	962	954	fenol	X	X	X
21	11,530	973	NE	1,2,3-trimetil-benzeno	X	X	X
22	13,729	1022	NE	4-metil-decano		X	
23	14,199	1032	1053	metacresol	X	X	X
24	14,616	1041	1076	nitrobenzeno	X	X	X
25	15,311	1056	NE	2-hidroxifenol	X	X	X
26	15,342	1057	1080	2-metoxi-fenol (guaiacol)	X	X	X
27	17,375	1099	NE	undecano	X	X	X
28	18,614	1124	1127	3,4-dimetil-fenol			X
29	18,619	1125	NE	2-hidroxi- 5-metil-fenol	X	X	X
30	20,322	1160	NE	2-hidroxi-para-cresol	X	X	X
31	20,361	1161	1169	2-metoxi,4-metil-fenol			X
32	20,363	1162	NE	2-hidroxi-4-metil-fenol	X		
33	26,949	1300		2,6 dimetóxi-fenol (siringol)	X	X	X
34	28,022	1322	1323	2-metoxi-4-(2-propenil)-fenol (eugenol)		X	X
35	28,044	1323	NE	2-hidroxi-3-(2-propenil)-fenol	X		
36	28,991	1342	1349	4-hidroxi-3-metoxi- benzaldeido (vanilina)			X
37	32,033	1412	NE	2-metóxi-4-[1-propenil]-fenol		X	
38	32,874	1432	1435	4-acetil-2-metoxi-fenol	X	X	X
39	35,294	1484	1502	2,4-bis-(1,1-dimetil-etil)-fenol		X	X
40	35,725	1498	NE	etilamina			X
41	38,901	1576	NE	1-(2,2-dihidroxi-etil)-4-hidroxi-benzeno			X
42	39,631	1594	1595	4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzaldeido	X	X	X
43	42,538	1669	NE	4-hidroxi-2-metoxi-cianaldeido		X	X
44	48,107	1719	1868	ácido 1,2-benzenodicarboxílico	X	X	

Legenda: NE: composto não encontrado

As Figuras 38 a 40 que seguem, demonstram os cromatogramas obtidos para o experimento 1, identificadas suas temperaturas de coleta de licor pirolenhoso. Para esse experimento, utilizou-se de uma rota com escalas térmicas de 100°C a 550°C, com tempos de permanência a cada 50°C, sem fluxo de ar sintético contínuo. A numeração dos cromatogramas segue a apresentada na Tabela 13.

Neste experimento foram coletadas as seguintes frações pirolenhosas:

- fração 250°C: 3,37g = 33,7%
- fração 300°C - 350°C: 1,59g = 15,9%
- fração 400°C: 1,49g = 14,9%

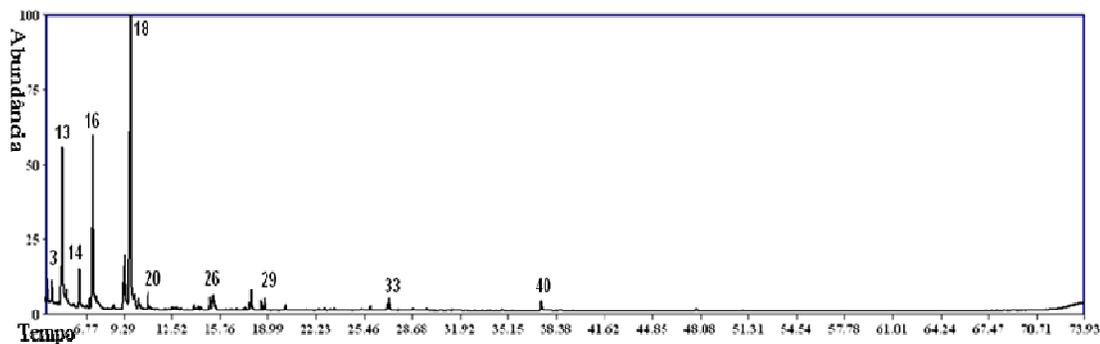


Figura 38. Cromatograma A - temperatura de coleta da pirólise: 250°C

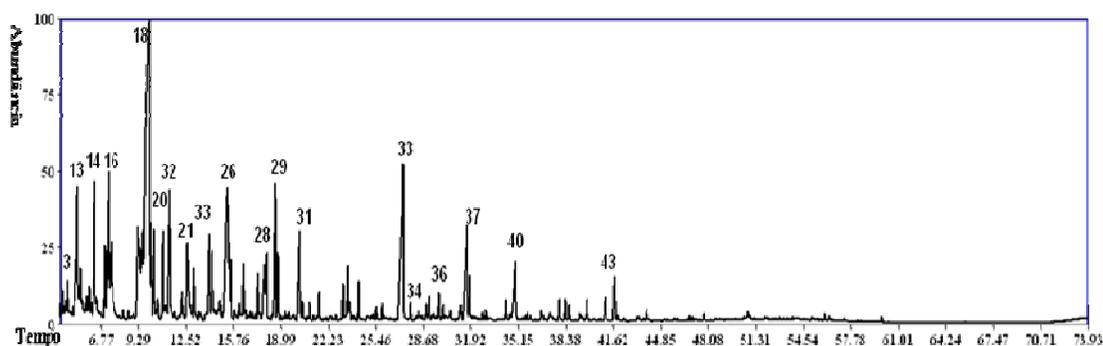


Figura 39. Cromatograma B - temperatura de coleta da pirólise: 300°C - 350°C

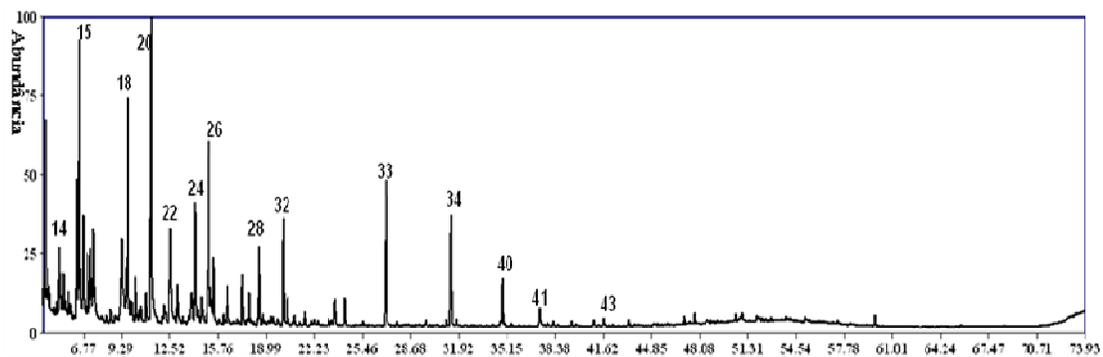


Figura 40. Cromatograma C - temperatura de coleta da pirólise: 400°C

Neste experimento destaca-se que as frações coletadas foram em 250°C. entre 300°C e 350°C e 400°C. Comparando-se os cromatogramas apresentados nas Figuras 38 à 40, observou-se picos mais intensos acima de 10 minutos de retenção, com o aumento da temperatura de extração para 400°C, em relação à 250°C.

4.4.2. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS EXTRATOS DO ENSAIO PIROLÍTICO

2

Na tentativa de identificação dos compostos da pirólise da acácia-negra com fluxo de ar e rota de 100°C a 550°C, com etapas isotérmicas de 50°C, por 10 min, pela técnica analítica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, originou-se a Tabela 14, que destaca o tempo de retenção na coluna cromatográfica de cada substância.

Tabela 14. Compostos tentativamente identificados da pirólise, com atmosfera oxidante introduzida e com isotermas de temperatura

Picos	Tempos de Retenção (min.)	LTPRI Experimental	LTPRI Adams	Compostos	250°C	300°C	350°C	400°C
1	5,380	NE	NE	ácido pentanóico				X
2	5,825	NE	NE	pentano	X	X	X	X
3	6,470	NE	NE	ciclohexano			X	
4	6,489	NE	NE	benzeno	X	X		X
5	6,500	NE	NE	ácido 3-metil-(metil-éster)-butenóico	X	X	X	X
6	6,732	NE	NE	etil-benzeno	X	X		X
7	6,792	NE	NE	n-hexanol	X			
8	7,469	NE	NE	furano	X	X	X	X
9	7,686	843	NE	acetil-furano	X	X	X	X
10	7,825	853	NE	5-metil-furfural		X	X	
11	8,617	905	NE	ácido hexanóico	X	X		
12	8,750	908	NE	hexanoato de metila	X	X		X
13	9,293	921	NE	metil-furfural	X	X	X	X
14	10,408	942	NE	metil-2-furoato	X	X		X
15	10,858	957	NE	fenol	X	X	X	X
16	12,808	1003	NE	2-hidróxi-benzaldeído	X	X	X	X
17	13,002	1007	NE	pentanoato de pentila	X			
18	14,219	1033	1031	paracresol	X	X	X	X
19	14,553	1042	1076	nitrobenzeno	X	X	X	X
20	15,357	1057	1080	2-metóxi-fenol (guaiacol)	X	X	X	X
21	15,483	1059	NE	ácido metil-benzóico	X	X	X	X
22	16,363	1078	NE	n-tetradecano	X	X	X	
23	16,601	1083	NE	benzaldeído	X		X	
24	16,646	1084	NE	acetal-benzaldeído	X	X		
25	16,663	1085	NE	α,α - dimetil, benzenometanol		X	X	
26	17,592	1104	NE	ácido octanóico	X			
27	18,441	1121	NE	2,4-dimetil-fenol	X			X
28	18,614	1125	1127	3,4-dimetil-fenol	X			X

Continuação								
Picos	Tempos de Retenção (min.)	LTPRI Experimental	LTPRI Adams	Compostos	250°C	300°C	350°C	400°C
29	19,259	1138	NE	ácido benzenoacético	X	X	X	X
30	19,492	1143	NE	1,4-dimetóxi-benzeno			X	
31	20,120	1161	1169	2-metóxi, 4-metil-fenol	X	X	X	X
32	20,221	1165	1080	2-metóxi- paracresol	X		X	
33	24,479	1247	1334	2-metoxi,4-propil-fenol	X	X	X	X
34	27,054	1308	NE	2,6 dimetóxi-fenol (siringol)	X	X	X	X
35	28,417	1332	NE	2-metóxi, 4-propil,-fenol		X	X	
36	28,792	1340	NE	2,4,6-trimetil-benzaldeído		X	X	X
37	28,838	1341	NE	3-hidroxi-2-metoxi-benzaldeído	X		X	X
38	28,955	1343	1392	4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído (vanilina)	X	X	X	X
39	28,989	1344	NE	3-hidroxi-4-metoxi-benzaldeído	X	X	X	X
40	31,709	1405	NE	etil-vanilina			X	
41	31,731	1412,150	NE	2-metóxi-4-(1-propenil) fenol	X	X	X	X
42	32,675	1427	NE	aceto-vanilina		X	X	X
43	32,757	1429	NE	pentanona	X	X	X	
44	35,017	1466	NE	ácido 4-hidroxi-3 metoxi-(metilester)-benzóico		X	X	
45	34,513	1481	NE	metil-etil-fenol		X		X
46	35,301	1488	1502	2,4-bis(1,1-dimetil-etil)- fenol				
47	36,973	1528	NE	ácido 4-hidroxi-3-metoxi-metilester-benzenoacético				
48	37,308	1537	NE	dietil-ftalato	X	X	X	X
49	38,906	1576	NE	1-(2-2-dimetoxi)-4-metoxi-benzeno		X	X	
50	39,420	1589	NE	3,4-dimetóxi, 5-hidróxi-benzaldeído		X		
51	39,468	1590	NE	3,4-dimetóxi-benzaldeído	X	X	X	
52	41,290	1636	1664	3-fenoxi-fenol	X	X	X	X
53	42,267	1662	NE	cinamaldeído	X		X	
54	42,484	1667	NE	4-hidroxi-2-metoxicianaldeido	X			
55	43,642	1697	NE	ácido tetradecanóico		X	X	X
56	48,097	1819	1853	ácido bis(2-metil-propil)- benzeno-1,2- dicarboxílico	X	X	X	X

Continuação								
Picos	Tempos de Retenção (min.)	LTPRI Experimental	LTPRI Adams	Compostos	250°C	300°C	350°C	400°C
57	50,835	1898	1908	ácido metiléster-hexadecanóico	X	X	X	X
58	50,867	1899	NE	dibutil-ftalato	X	X	X	X
59	51,147	1907	NE	ftalato	X	X	X	X
60	52,025	1933	NE	ácido n-hexadecanóico	X			
61	52,031	1933	NE	ácido n- octadecanóico		X		
62	52,675	1953	NE	benzofenona-3	X			
63	53,542	1979	NE	hexadecil acetato		X		
64	56,039	2056	NE	linoleato	X	X	X	
65	56,300	2064	NE	ácido (Z)-metil-octadecenóico		X		
66	57,324	2096	NE	metil-octadecanoato	X			
67	58,367	2130	NE	ácido octadecanóico	X			
68	59,792	2177	NE	octadecanol		X	X	X
69	65,775	2379	NE	tricosano	X			
70	68,467	2623	NE	bis(2-etil-hexil)-ftalato	X	X	X	X

Legenda: NE: composto não encontrado

Destaca-se nesse procedimento 2, que os extratos coletados foram nas temperaturas de 250°C, 300°C, 350°C e 400°C. Abaixo de 250°C não houve condensação dos gases do processo.

O processo de metilação que ocorreu em muitos compostos e pode ser proveniente do processo de derivatização, não sendo possível estabelecer se estão presentes no licor pirolenhoso nessa forma, ou na forma de ácidos carboxílicos. Para a identificação desses compostos, sugere-se que outra técnica de derivatização seja adotada.

As figuras de 41 a 44 que seguem demonstram os cromatogramas obtidos para o experimento 2, o qual utilizou-se de uma rota com escalas térmicas de 100°C a 550°C, com tempos de permanência a cada 50°C, com fluxo de ar contínuo.

Neste experimento foram coletadas as seguintes frações pirolenhosas:

- fração 250°C: 3,37g = 33,7%
- fração 300°C: 1,59g = 15,9%
- fração 350°C: 1,95g = 19,5%
- fração 400°C: 1,38g = 13,8%

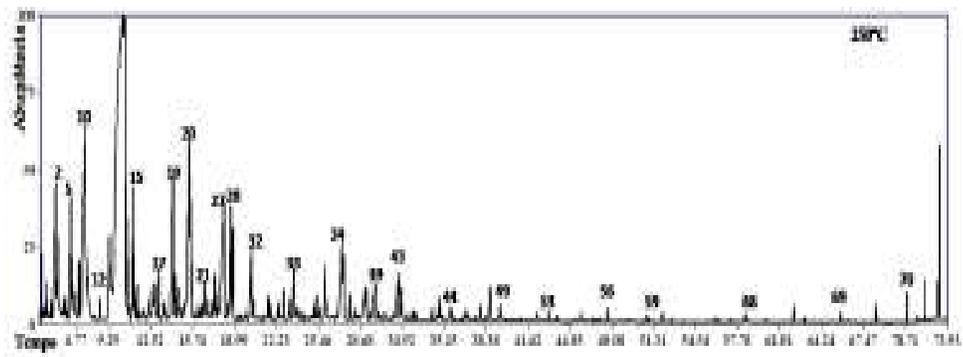


Figura 41. Cromatograma D - temperatura de coleta da pirólise: 250°C

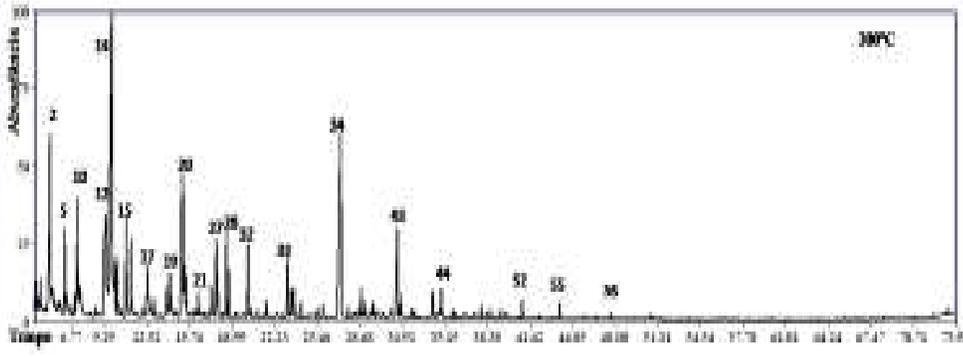


Figura 42. Cromatograma E - temperatura de coleta da pirólise: 300°C

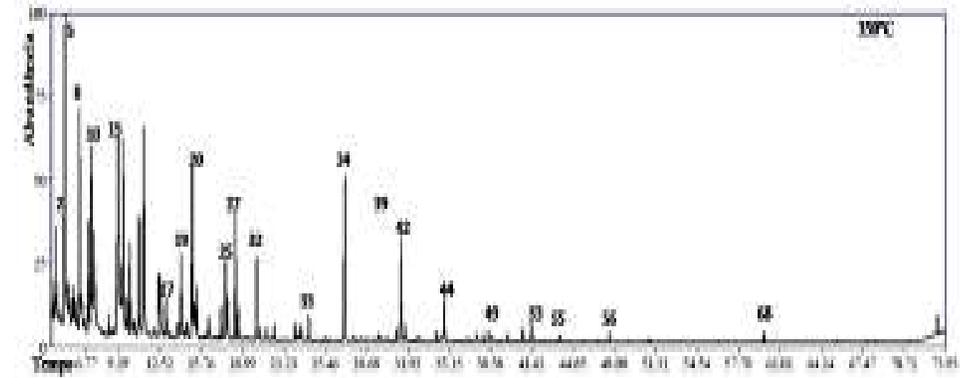


Figura 43. Cromatograma F - temperatura de coleta da pirólise: 350°C

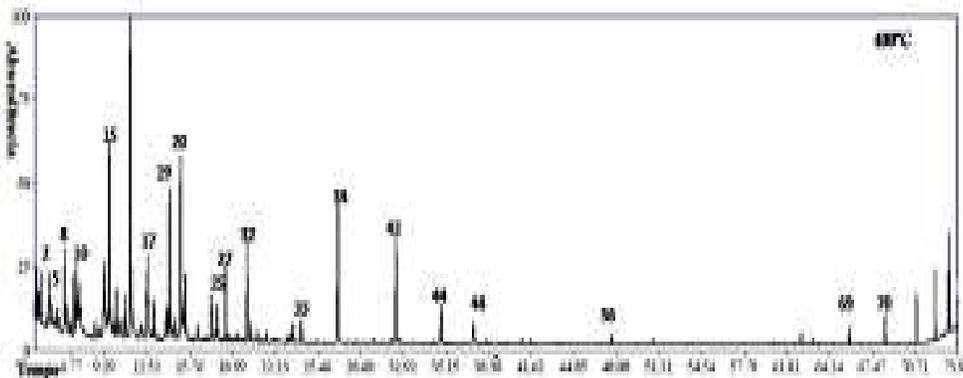


Figura 44. Cromatograma G - temperatura de coleta da pirólise: 400°C

4.4.3. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS EXTRATOS DO ENSAIO PIROLÍTICO

3

Na tentativa de identificação dos compostos da pirólise da acácia-negra com fluxo de ar e sem isotermas de temperatura, originou-se a Tabela 15, que destaca o tempo de retenção na coluna cromatográfica de cada composto pela técnica analítica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

Tabela 15. Compostos tentativamente identificados da pirólise com atmosfera oxidante e rota sem isotermas de temperatura

Picos	Tempos de Retenção (min.)	LTPRI Experimental	LTPRI Adams	Composto	H	I	J
1	5,067	NE	NE	furfural	X	X	X
2	5,380	NE	NE	pentanoato	X	X	X
	5,825	817	800	octano	X	X	X
3	6,470	838	NE	ciclohexano	X	X	X
4	6,489	838	NE	benzeno	X	X	X
5	6,500	839	NE	ácido 3-metil- (metil-éster) butenóico	X	X	X
6	6,732	8467	850,8	etil-benzeno	X	X	X
7	7,469	871	NE	furano	X	X	X
8	9,293	921	NE	metil-furfural	X	X	X
9	10,408	949	952	2-furoato de metila	X	X	X
10	10,858	959	959,6	fenol	X	X	X
11	12,183	991	1000	2-hidróxi, 3-metil, 2-ciclopenten-1-ona	X	X	X
12	12,808	1006	1011	2-hidróxi-benzaldeído	X	X	X
13	14,553	1043	1049,2	nitrobenzeno	X	X	X
14	15,115	1055	1052	2-metóxi-fenol (guaiacol)	X	X	X
15	15,483	1062	1060	ácido metil-benzóico	X	X	X
16	16,601	1086	NE	benzaldeído	X	X	X
17	16,646	1087	NE	acetal-benzaldeído	X	X	X
18	16,663	1088	1080	α,α - dimetil, benzenometanol		X	X
19	17,375	1099	NE	2,7-dimetil, octano	X	X	X
20	18,441	1124	1123	2,4-dimetil, fenol	X	X	X
21	19,259	1141	NE	ácido benzenoacético	X	X	X
22	19,492	1146	1143	1,4-dimetóxi, benzeno	X	X	X
23	20,120	1160	1155	2-metóxi, 4-metil-fenol	X	X	X
24	20,221	1162	1162	2-metóxi-paracresol		X	X

Continuação

Picos	Tempos de Retenção (min.)	LTPRI Experimental	LTPRI Adams	Composto	H	I	J
25	27,290	1306	NE	3-metóxi-fenol (guaiacol)	X	X	X
26	27,757	1322	NE	2,6-dimetoxi-fenol (siringol)	X	X	X
27	28,357	1336	1337	2-metóxi, 4-propil-fenol	X	X	X
28	28,417	1337	1345	2,4,6-trimetil-benzaldeído	X	X	
29	28,792	1345	1338	2-metoxi-4-(2-propenil)fenol (eugenol)	X	X	X
30	28,989	1344	NE	3-hidroxi-4-metoxi-benzaldeído	X	X	X
31	31,731	1405	NE	2-metóxi-4-(1-propenil) fenol	X	X	X
32	32,757	1498	NE	etilamina	X	X	
33	35,791	1499	NE	dodecanoato de metila	X	X	X
34	37,308	1544	1543	dietilftalato	X		X
35	39,420	1596	1581	3,4-dimetóxi, 5-hidróxi, benzaldeído	X	X	X
36	39,468	1597	NE	3,4-dimetóxi, benzaldeído	X	X	X
37	42,267	1670	NE	cinamaldeído	X	X	X
38	43,642	1707	NE	tetradecanoato	X	X	X
39	47,786	1821	NE	ácido bis(2-metilpropil)-benzeno-1,2-dicarboxílico	X	X	X
40	50,769	1907	1908	ácido metil-hexadecanóico		X	X
41	50,835	1909	1909	metil-hexadecanoato	X	X	X
42	52,031	1944	1942	ácido n-hexadecanóico	X	X	
43	56,039	2068	NE	linoleato		X	X
44	56,300	2076	NE	ácido (Z)-metil-octadecenóico	X	X	X
45	57,324	2109	NE	metil-octadecanoato		X	X
46	58,367	2144	2133	ácido n-octadecanóico	X	X	X
47	72,284	2701	NE	pentacosano	X	X	X

Legenda: NE: composto não encontrado

Em todas as frações, a maioria dos compostos foi identificada como da classe dos aldeídos e fenóis, conforme observado nos cromatogramas obtidos para o experimento 3, o qual utilizou-se de uma rota sem escalas térmicas, ou seja, não ocorreu permanência do processo pirolítico a cada 50°C, de maneira que a rota fosse contínua entre 100°C e 550°C, com fluxo de ar contínuo, que são demonstrados nas Figuras de 45 a 48 a seguir.

Neste experimento foram coletadas as seguintes frações pirolenhosas:

- experimento H: 3,38g = 33,8%
- experimento I: 3,96g = 39,6%
- experimento J: 2,10g = 21%

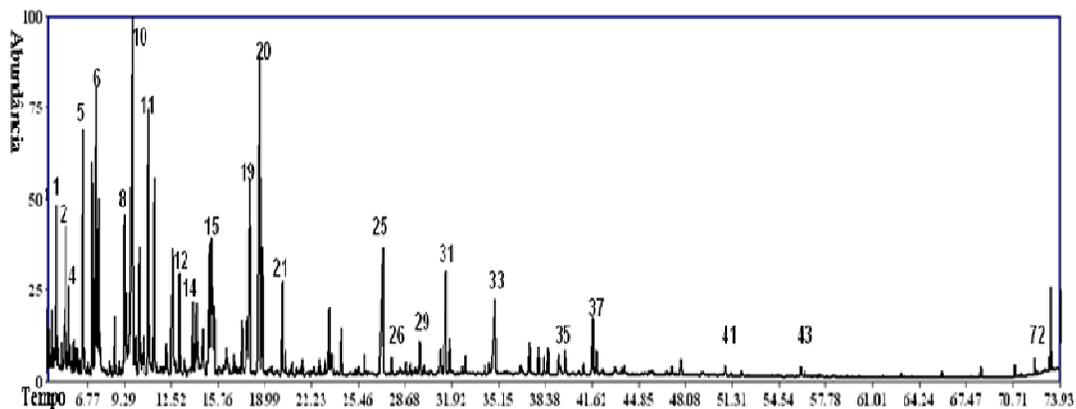


Figura 45. Cromatograma H

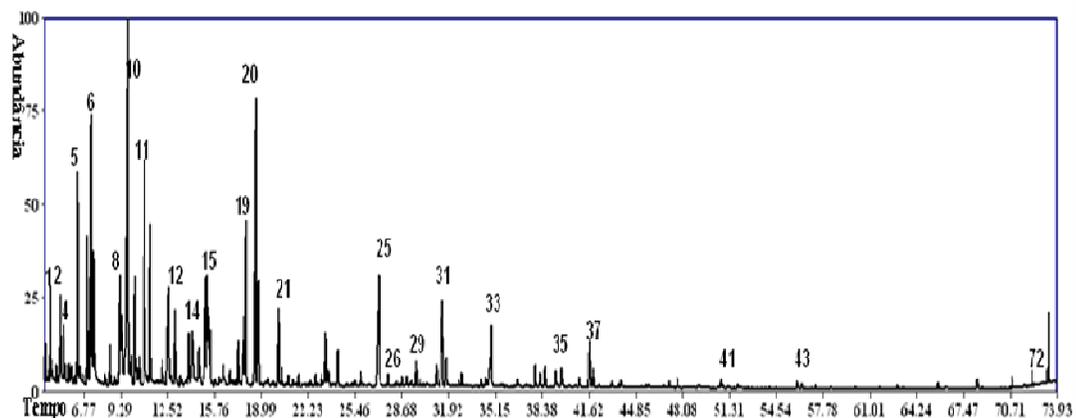


Figura 46. Cromatograma I

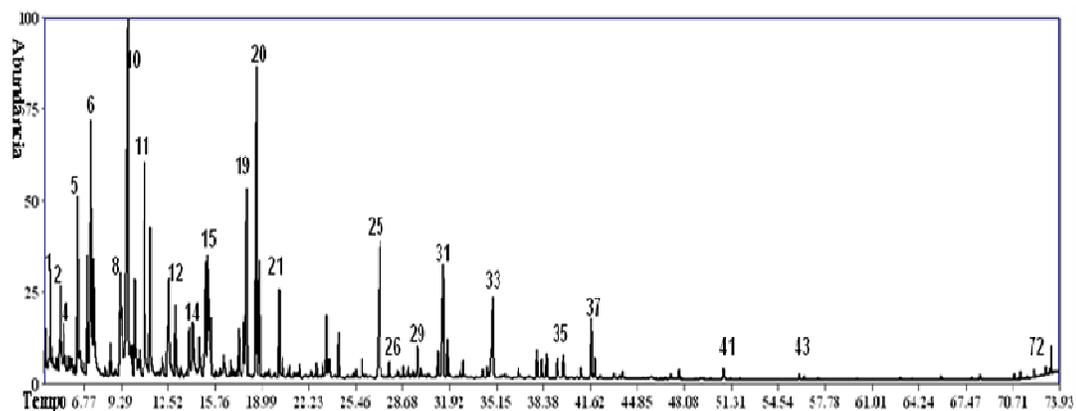


Figura 47. Cromatograma J

A identificação dos constituintes químicos do licor pirolenhoso através de GC/MS revelou substâncias de estruturas complexas, claramente derivadas da degradação química dos constituintes ligno-celulósicos da serragem de acácia-negra. A natureza fenólica do extrato pirolenhoso também foi observada para outras

espécies e foram citadas na literatura (SHAFIZADEH, 1982; DEMIRBAS, 2000; ÓRFÃO et al., 2001; DEMIRBAS, 2002; PÉREZ, 2004; MARTINS et al., 2007 (A); MARTINS et al., 2007 (B) CORTEZ et al., 2008), a qual é referente à ocorrência de compostos de baixo peso molecular (monômeros) derivados de lignina. Entre os monômeros da lignina detectados, destacam-se o guaiacol (2-metoxi-fenol), siringol (2,6-dimetoxi-fenol), eugenol (2-metóxi-4-(2-propenil) fenol) e compostos fenólicos metóxi-substituídos (2-metóxi, 4-metil-fenol, 2-metóxi, 4-propil-fenol) derivados das reações primárias da lignina, além de outros compostos aromáticos substituídos, como, vanilina, etil-vanilina, 2- metoxi 4-(1-propenil)fenol, etc. Entretanto, esses compostos podem ter sido formados à partir de seus ácidos no processo de esterificação.

Verifica-se a presença de compostos complexos altamente oxigenados, derivados de prováveis reações radiculares secundárias (DEMIRBAS, 2002), como o 3-hidroxi-4-metoxi-benzaldeído. Reações radiculares também são responsáveis pela formação de compostos de menor peso molecular, comprovadas pela presença de ciclohexano, metil-ciclohexano, heptano e 3-metil-heptano, entre outros. Identificaram-se compostos derivados da termodegradação de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e da despolimerização acima de 200°C, com destaque para furano, 2-acetil- furano, metil-2-furoato, furfural (DEMIRBAS, 2000; PÉREZ, 2004; CORTEZ, et al., 2008). Substâncias como 2-hidróxi, 3-metil, 2-ciclopenten-1-ona são prováveis produtos da degradação secundária de levoglucosano – o primeiro derivado da degradação da celulose (DEMIRBAS, 2000; VON MÜHLEN et al., 2008; STOLZ et al., 2009).

Compostos como ftalato, dietil-ftalato e dibutil-ftalato podem ser provenientes da contaminação da madeira pelo plástico dos recipientes nos quais as amostras foram guardadas e refrigeradas, e assim, não são constituintes do licor pirolenhoso.

Comparando-se os cromatogramas obtidos para o ensaio pirolítico 2 com os resultados obtidos para os demais ensaios pirolíticos, observou-se um número maior de picos detectados no ensaio pirolítico 2, resultando em um aumento de cerca de 25% no número de compostos tentativamente identificados. Além disso, o rendimento das frações coletadas também foi superior para o mesmo ensaio enfatizado, assim como 24 compostos foram identificados igualmente, quando comparados os experimentos 2 e 3. A possível razão para essa diferença foi a

utilização de uma atmosfera positiva de ar sintético comprimido no reator pirolítico ter resultado em uma menor perda de vapores condensáveis no próprio reator, e consequentemente, o licor pirolenhoso foi condensado de forma mais eficiente.

Dentre os compostos, destacam-se o 2-metoxi-fenol (guaiacol), 2,6-dimetoxi-fenol (siringol), 2-metoxi-4-(2-propenil)-fenol (eugenol). No que tange ao interesse da indústria nesses compostos, o eugenol é devidamente sabido um antisséptico natural, antibactericida, antifúngico e antiviral, utilizado amplamente em tratamentos odontológicos, atua no auxílio de náuseas, indigestões e demais males do trato gastrointestinal, em perfumarias, aromatizante de alimentos, possui atividade antioxidante, hepatoprotetora, antinefrótica, inibidora da glutathione S-transferase, além de ser tóxico para insetos fitófagos (POPRAWSKI & YULE, 1992; OHKUBO & SHIBATA, 1997; VAN BLADEREN, 1997; KRISHNASWAMY & RAGHURAMULU, 1998; HONG et al., 1999; AHMED et al., 2000; PARK et al., 2000; KELECOM, et al., 2002, ALFREDO et al. 2006). Já o guaiacol é usualmente utilizado como expectorante, antisséptico, anestésico local e também na indústria farmacêutica, tem sido amplamente empregado em medicamentos para asma e bronquite, adesivos fenolformadeído (resóis). E o siringol é considerado um combustível leve, utilizado como aditivo em combustíveis de automóveis. Quando utilizados juntos, destacam-se por realizarem reações que protegem os couros no processo de curtimento, são utilizados como surfactantes e impermeabilizantes da bioacessibilidade dos corantes a fungos (PIMENTA et al, 1997; PIMENTA & VIDAL, 2002; HERNANDEZ et al., 2003; MARTINS et al., 2006; PAES, et al., 2006; AGUIAR et al.; 2007; MORAIS et al., 2009).

Em se falando especificamente na solução de extrato pirolenhoso, muitas aplicações e funcionalidades podem ser atribuídas, como biocombustível, bioinseticida, indutor de crescimento de plantas, agentes emulsificantes, flavorizante, entre outros (JIM, 1994; HERNANDEZ & MORLA, 2003; SOUZA-SILVA et al., 2005(A) e 2005(B); BIES, 2006; MENDONÇA, et al., 2006; MEDEIROS et al., 2007; MORANDI Fº et al., 2006; PEREIRA, et al., 2008; PORTO, et al., 2007(A) e 2007(B); PORTO et al., 2007; SALVATO et al., 2007; BUSOLI et al., 2008; CAMPOS et. al., 2008; MASCARENHAS et al., 2008(A) e 2008(B); SAKTHIVADIVEL & DANIEL, 2008; VON MÜHLEN et al., 2008).

Por fim, a consideração que se pode ter dos três cromatogramas dos três processos distintos, amparados pela análise dos espectros no infravermelho, pela composição da biomassa, observada pelo método Klason, a qual confirma seu comportamento térmico nas análises de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial é que o licor pirolenhoso extraído pela pirólise da *A. mearnsii* de Wild. se trata de uma mistura extremamente complexa, formada por várias classes de compostos químicos, principalmente por fenóis, aldeídos e cetonas tautoméricas, ácidos carboxílicos e demais compostos alifáticos e aromáticos de baixo peso molecular.

5. CONCLUSÕES

A pirólise da biomassa vem ganhando importância como alternativa de aproveitamento de resíduos agroflorestais, com o objetivo de minimizar o impacto ambiental e oferecer à indústria insumos de grandeza química, física e energética. Nesse contexto, a realização de estudos que viessem melhor embasar os processos pirolíticos, em especial da *Acacia mearnsii* de Wild, eram necessários, visto que não havia referencial equivalente na literatura pesquisada para essa fonte de fitobiomassa.

Os ensaios realizados pelo método de Klason demonstraram que o solvente que melhor interagiu com a serragem foi a água quente, seguido pelo etanol:tolueno (1:1), sendo que o total de compostos extraíveis da biomassa de acácia-negra é compatível com outras fontes de biomassa, na ordem de 5,71%. No que tange aos constituintes derivados da celulose, a anidrocélulose (β -(1 \rightarrow 4)-D-glucose) assim como anidroxilose, constituinte da hemicelulose e xilanos - heteroxilanos, e também anidroarabinose, substituinte da mesma cadeia principal de hemicelulose e xilanos, estão presentes na parede celular da acácia-negra.

Os índices de 3,41% e 3,51% para a lignina solúvel em ácido sulfúrico diluído e de 23,13% e 23,39% para lignina insolúvel em ácido sulfúrico diluído, sendo assim, a acácia-negra possui 26,07% em teor médio de lignina, o que demonstra que possui um alto teor de lignina, quando comparado a outras fontes de fitobiomassa. Assim, o alto teor de lignina da acácia-negra caracteriza essa fonte de biomassa como detentora de propriedades exotérmicas quando levada à processos de termoconversão, os quais permitem obter melhores resultados, tanto em qualidade de licor pirolenhoso, quanto de carvão, conforme o propósito, principalmente, quando da prática dos acacicultores.

Os testes realizados com TGA/DSC demonstraram que a pirólise da madeira de acácia-negra é exotérmica e que a sua fitobiomassa se decompõe em temperaturas acima de 250°C, sendo a lignina o componente da biomassa que mais se destaca, comprovada pelos testes de Klason. Para potencializar as reações que ocorrem durante a pirólise, pode-se realizá-la em ambiente aberto ou fechado, dependendo dos produtos que se deseja obter, variando-se os rendimentos dos condensáveis, visto que a melhor degradação térmica ocorre em sistema fechado

(pirólise). Outro fator importante é a taxa de aquecimento para o processo, na qual uma menor taxa ($2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) decompõe a biomassa em menores temperaturas e assim, melhores rendimentos para a produção de licor pirolenhoso são esperados. Ainda, foi possível avaliar que as menores taxas de aquecimento favorecem a completa degradação da biomassa, assim como realizam o processo em temperaturas menores, justificando a escolha da taxa de aquecimento média ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) utilizada neste trabalho.

Os compostos oriundos da pirólise da *A. mearnsii* são caracteristicamente originados pelas reações que decorrem da lignina, de forma que nos três experimentos, em condições distintas de isotermas de temperatura e/ou atmosfera de ar sintético, a composição do licor pirolenhoso é muito semelhante.

Um fator importante a ser destacado é a realização do processo preliminar de derivatização do licor pirolenhoso antes da injeção no GC/MS, assim como a utilização de LTPRI para a identificação-tentativa dos compostos das amostras. Visto que esse extrato tem características muito ácidas, esse procedimento preliminar de análise se torna uma inovação na metodologia de caracterização de compostos oriundos de processos pirolíticos. Entretanto, outros derivatizantes devem ser estudados em etapas futuras a fim de identificar os ésteres metílicos presentes na amostra. Assim, a caracterização dos extratos condensáveis da acácia-negra resultou especialmente das seguintes classes: aldeídos, fenóis, cetonas e ácidos carboxílicos confirmados nos resultados obtidos por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas.

Dessa forma, a identificação dos compostos constituintes do licor pirolenhoso, obtidos pela pirólise controlada da madeira de *Acacia mearnsii* de Wild contribui na minimização de impactos quando propõe utilizações dos produtos finais do processo, sem que se afete a biodiversidade e o ambiente natural onde estejam inseridas, diminuindo o poluente atmosférico, principal inconveniente da acacicultura, quando refere-se à otimização da produção de licor pirolenhoso, com a adaptação dos fornos convencionais ao modelo *brochier*, assim como, proporciona a possibilidade de utilização de compostos específicos como eugenol, guaiacol e siringol, e também, o próprio licor pirolenhoso bruto, como alternativa de insumos para os vários setores da indústria (biocombustível, coureiro-calçadista, farmacêutica, insumos agrícolas, bioceticidas, alimentícia, etc.).

Como futuros estudos, pretendem-se realizar as mesmas análises cromatográficas, utilizando-se de GC x GC-TOFMS e como proposta de doutorado, estudar as relações físico-químicas e o comportamento dos extratos pirolenhosos junto ao solo, assim como suas implicações ambientais.

6. REFERÊNCIAS

ABRAF - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. Anuário estatístico 2009 - ano base 2008. Brasília, 2009, 119p.

AGEFLOR (ASSOCIAÇÃO GAÚCHA DE EMPRESAS FLORESTAIS). Disponível em: <http://www.ageflor.com.br/index2.php?p=productMore&iProduct=2878>. Acesso em 15/10/2008.

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 623-628, 2007.

AHMED, M.; AMIN, S.; ISLAM, M.; TAKAHASHI, M.; OKUYAMA, E.; HOSSAIN, C. F. Analgesic principle from *Abutilon indicum*. **Pharmazie**, v. 55; p. 314-316, 2000.

ALFREDO, E.; SOUZA, E. S.; MARCHESAN, M. A.; PAULINO, S. M.; GARIBA-SILVA, R.; SOUSA-NETO, M. D. Effect of Eugenol-Based Endodontic Cement on the Adhesion of Intraradicular Posts. **Brazilian Dentist Journal**, v. 17, p. 130-133, 2006.

ALVES, A., SCHWANNINGER, B.; PEREIRA, H.; RODRIGUES, J. Analytical pyrolysis as a direct method to determine the lignin content in Wood. Part 1: Comparison of pyrolysis lignin with Klason lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, p. 209–213, 2006.

ALVES, S. S.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials by multistage isothermal thermogravimetry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 13, p. 123 - 124, 1988.

ANDRADE, A. M.; CARVALHO, L. M. Potencialidades energéticas de oito espécies florestais do estado do Rio de Janeiro. **Floresta e Ambiente**, v. 5, n 1. p. 24 – 42, 1998.

ANDRADE, A. M. Efeitos da fertilização mineral e da calagem na produção e na qualidade da madeira e do carvão de eucalipto. 1993. 105 f. Tese de Doutorado em Ciência Florestal - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG, 1993.

ANDRADE, A. M. Influência da casca de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden no rendimento e qualidade de carvão vegetal. 1989. 86 f. Dissertação de Mestrado em Ciência Florestal - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG, 1989.

ANTAL JR., M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. **Industrial Engineering Chemistry Research**, n. 42, p. 1619 - 1640, 2003.

ANTAL JR., M.; GRONLI, M. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. **Industrial Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 39, n. 11, p. 4024 – 4031, 2000.

ANTAL JR., M. J.; MOK, W. S. L.; SZABO, P.; VARHEGYI, G.; ZELEI, B. Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor. **American Chemical Society**. v. 31, n. 4, p. 1162 - 1166, 1992.

ANTAL JR., M. J.; ALMEIDA, C.; SINHA, S; MOK, W. S. L. A new technology for manufacturing charcoal from biomass. **Energy from Biomass & Wastes**, XV Conference, Washington, D.C., 1991.

BARBOSA, L. C. A. *Química Orgânica - Uma introdução para ciências agrárias e biológicas*. Viçosa/MG: UFV, 1998, 354 p.

BARICHELLO, L. R.; SCHUMACHER, M. V.; CALDEIRA, M. V. W. Conteúdo de macronutrientes na biomassa de *Acacia mearnsii* de Wild. **Revista Acadêmica**, Curitiba/PR, v. 4, n. 2, p. 11-20, 2006.

BARICHELLO, L. R.; SCHUMACHER, M. V.; VOGEL, H. L. M. Quantificação da biomassa de um povoamento de *Acacia mearnsii* de Wild na região sul do Brasil. **Ciência Florestal**, Santa Maria/RS, ISSN 0103-9954, v. 15, n. 2, 2005, p. 129-135.

BERGSTROM, A. R. The estimation of parameters in non-stationary higher-order continuous time dynamic model. **Econometric Theory**. v. 1, p. 369 - 385, 1985.

BIAGINI, E., BARONTINI, F., TOGNOTTI, L. Devolatilization of Biomass Fuels and Biomass Components Studied by TG/FTIR Technique. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 4486 - 4493, 2006.

BIES, L. The biofuels explosion: is Green energy good for wildlife. **Wildlife Society Bulletin**, v. 34, n. 4, p. 1203, 2006.

BOLAND, D.J. BROOKER, M.I.H.; CHIPPENDALE, G.M.; HALL, N.; HYLAND, B.P.M.; JOHNSTON, R.D.; KLEINING, D.A.; TURNER, J.D. *Forest trees of Australia*. Melbourne: Nelson-CSIRO. 1984.

BOLAND, D.J. Genetic resources and utilization of Australian bipinnate acacias (Botrycephalae). In: AUSTRALIAN ACACIAS IN DEVELOPING COUNTRIES. Gympie. Proceedings, Canberra: ACIAR, n.16, p. 29-37, 1987.

BORIN, A. Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade de Lubrificantes. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, São Paulo/SP, Brasil, 2003.

BOUDET, A.M.; LAPIERRE, C.; GRIMA-PETTENATI, J. Biochemistry and molecular biology of lignification. **New Phytologist**, v.129, p. 203-236, 1995.

BRANCA, C.; DI BLASI, C.; RUSSO, C. Devolatilization in the temperature range 300–600 K of liquids derived from wood pyrolysis and gasification. **Fuel**, v. 84, p. 37 – 45, 2005.

BRANDBURY, A. G. W.; SAKAI, Y.; SHAFIRAZED, F. A kinetic model for the pyrolysis of cellulose. **Journal Applied Polymer Science**. v. 23, 1979, p. 419.

BRITTO, J. O., TOMAZELLO Fº, M., SALGADO, A. L. B. Produção e caracterização do Carvão vegetal de espécies e variedades de bambu. **IPEF**, n.36, p.13-17, 1987.

BROCKWELL, J.; SEARLE, S.D.; JEAUVONS, A.C.; WAAYERS, M. Nitrogen fixation in Acacias: an untapped resource for sustainable plantations, farm forestry and land reclamation. **ACIAR Monograph**, n. 115, 132p., 2005.

BRONCHINI, C. B.; NÚÑEZ, C. V.; MOREIRA, I. C.; ROQUE, N. F.; CHAVES, M.; MARTINS, D. Identificação de compostos de oleos voláteis: análise espectroscópica de misturas de sesquiterpenos. **Química Nova**, v. 22, n. 1, 1999, p 37 - 40.

BUSOLI, A. C.; BISSOLI, G.; PEREIRA, F. F. Seletividade do extrato pirolenhoso (biopiról) sobre larvas de joaninha *Hippodamia convergens* guerin-meneville, 1824 (coleoptera: coccinelidae). Trabalho desenvolvido pela FCAV/UNESP e Biocarbo Indústria e Comércio LTDA. Disponível em: www.biocarbo.com.br. Acesso em: 14/08/2008.

CALDEIRA, M. V. W.; RONDON NETO, R. M.; SCHUMACHER, M.V. Eficiência do uso de micronutrientes e sódio em três procedências de acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild). **Revista Árvore**, v. 28, n. 1. 2004.

CAMPOS, A. D.; ANTUNES, L. E. C.; FORTES, J.; RODRIGUES, A. C.; UENO, B. C.; MERY, O.; VERA, A. Potencial do extrato de *Cymbopogon citratus* e extrato pirolenhoso para induzir resistência do morangueiro. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Agrobiologia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Trabalho apresentado no X Congresso Nacional de Hortifruticultura - 2003, Montevideo, Uruguai. Disponível em: <http://www.cpact.embrapa.br>. Acesso em 14/08/2008.

CARDOSO, A. L. Pirólise lenta da serragem de eucalipto para obtenção de bioóleo e carvão. Dissertação de Mestrado em Química, área de concentração em Química Analítica - Universidade Federal de Santa Maria/RS, 2004, 68p.

CARNEIRO, E. A.; LOPES, A. A. S.; HILUY F^o, J. J.; MAZZETTO, S. E.; CARIOCA, J. O. B. Síntese, caracterização e análise termogravimétrica de aditivo oriundo de fonte natural e renovável. 3^o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador/BA, 2004.

CARPANEZZI, A.A. Espécies para recuperação ambiental. In: GALVÃO, A.P.M. Espécies não tradicionais para plantios com finalidades produtivas e ambientais. Colombo: Embrapa Florestas, p. 43-53. 1998.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191 - 2195, 2009.

CARVALHO JR, J. A.; MCQUAY, M. Q. *Princípios de Combustão Aplicada*. Série Didática. Florianópolis: UFSC, 2007, 176 p.

CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1056–1086, 2007.

CHIARAMONTI, D.; BONINI, M.; FRATINI, E.; TONDI, G.; GARTNER, K.; BRIDGWATER, A.V.; GRIMM, H.P.; SOLDAINI, I.; WEBSTER, A.; BAGLIONI, P. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—part 1: emulsion production. **Biomass and Bioenergy**, v. 25 , p. 85 – 99. 2003 (A).

CHIARAMONTI, D.; BONINI, M.; FRATINI, E.; TONDI, G.; GARTNER, K.; BRIDGWATER, A.V.; GRIMM, H.P.; SOLDAINI, I.; WEBSTER, A.; BAGLIONI, P. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—part 2: tests in diesel engines. **Biomass and Bioenergy**, v. 25 , p. 101 – 111. 2003 (B).

COLLINS, C. H.; CHIARADIA, M. C.; JARDIM, I. C. S. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 623 - 636, 2008.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Fundamentos de cromatografia. Ed. Unicamp, São Paulo/SP. 453p. 2006.

COLLINS, C. H.; AQUINO NETO, F. R.; SILVA, J. R. P. Terminologia em cromatografia - parte I - vocabulário para cromatografia. **Química Nova**, v. 11, n. 4, p. 443 - 465, 1988.

COLLINS, C. H.; BERG, R. G.; VALENTE, A. L. P.; KUGLER, W.; MURTA, A. L. M. Terminologia em cromatografia. **Química Nova**, v. 5, n. 4, p. 115 - 118, 1982.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. Biomassa para energia. Ed. Unicamp: Campinas, 2008, 732p.

DALLAGO, J. S. Utilização da cinza de biomassa de caldeira como fonte de nutrientes no crescimento de plantas de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.). Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal, Universidade Federal de Santa Maria - UFSM. 2000.

DEDECEK, R. A.; CURCIO, G. R.; RACHWAL, M. F. G.; SIMON, A.A.. Efeitos de sistemas de preparo do solo na erosão e na produtividade da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.). **Ciência Florestal**, Santa Maria/RS, v. 17, n. 3, p. 205-215, 2007.

DEMIRBAS, A. Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate. **Energy Conversion and Management**, v. 43. p. 1801 – 109, 2003.

DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion and Management**. v. 41. p. 633 - 646, 2000.

DEMIRBAS, A.; AKDENIZ, F.; ERDOGAN, Y.; PAMUK, V. **Fuel Science and Technology International**, v. 14, p. 405, 1996.

DI BLASI, C. Analysis of convection and secondary reaction effects within porous solid fuels undergoing pyrolysis. **Combustion and Technology**. 1992.

DOAT, J. CTFT Research into wood pyrolysis. *Symposium Forest Products Research International Achievements and the Future*, p. 12 - 24, 1985.

DUBOC, E.; COSTA, C. J.; VELOSO, R. F.; OLIVEIRA, L. S.; PALUDO, A. Panorama atual da produção de carvão vegetal no Brasil e no cerrado. II Simpósio Internacional de Savanas Tropicais. Brasília/DF, 2008.

ELLIOTT, D. C.; BECKMAN, D.; BRIDGWATER, A. V.; DIEBOLD, J. P.; GEVERT, S. B.; SOLANTAUSTA, Y. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990. **Energy & Fuels**, v. 5, p. 399 - 410, 1991.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/AcaciaNegra/CultivodaAcaciaNegra/index.htm>. Acesso em 20/04/2008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA EMBRAPA FLORESTAS – EMBRAPA. Sistema de Produção, n. 3. **Cultivo da acácia-negra**; 2003 (A). Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>. Acesso em 04/08/2008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Agrobiologia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Documentos 162. Levantamento de ocorrência de Árvores Individuais em Pastagens localizadas em áreas montanhosa, litorânea e de baixada do estado do Rio Grande do Sul**. ISSN 1517-8498; 2003 (B).

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA FLORESTAS. Sistema de Produção, 4. **Cultivo do eucalipto**; 2003 (C). Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>. Acesso em 04/08/2008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Embrapa Agrobiologia. **Recomendação Técnica - RT/7**. Maio/2000.

ENCARNAÇÃO, F. Redução do impacto ambiental na produção de carvão vegetal e obtenção do ácido pirolenhoso como alternativa para proteção de plantas. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**. Porto Alegre/RS, v. 2, n.4, p. 20 – 26, out.- dez. 2001.

FORTES, I. C. P; BAUGH, P. J. Study of Analytical On-line Pyrolysis of Oils from Macauba Fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via GC/MS. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 10, n. 6, 1999, P. 469-477.

GOMEZ, C. J.; VARHEGYI, G.; PUIGJANER, L. Slow pyrolysis of woody residues and an herbaceous biomass crop: a kinetic study. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 6650-6660, 2005.

GÓMEZ, C. J.; MANYA, J. J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Further applications of a revisited summative model for kinetics of biomass pyrolysis. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 4, p. 901-906, 2004.

GONÇALVES, G.C.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; SOUSA, J. C. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar. **Acta Science Technology**, Maringá, v. 28, n. 1, p. 21-27, 2006.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, 1500-1503, 2009.

GRUPO DE PESQUISA EM ENGENHARIA DE CUSTOS - GPEC. Disponível em: <http://www.ufrnet.br/biocombustivel/biocarvao.html>. Acesso em: 06/05/2008.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6 Ed., LTC, São Paulo/SP, 2005.

HATFIELD, R. FUKUSHIMA, R. S. Can lignin be accurately measured? *Crop Science of Society American*, p. 832 - 839, 2005.

HAWAIIAN ECOSYSTEMS AT RISK PROJECT - HEAR. *Acacia mearnsii*. Disponível em: http://www.hear.org/pier/species/acacia_mearnsii.htm. Acesso em 22/02/2009.

HENDERSON, L. The Southern African Plant Invaders Atlas (SAPIA) database and bibliography. In: MACDONALD, I. A. W. et al. (Ed.). **Invasive Alien Species in Southern Africa**: National Reports e Directory of Resources. Cape Town: Global Invasive Species Programme, 2003. p. 91-125.

HENDERSON, L. *Alien weeds and invasive plants*. Cape Town: Agricultural Research Council, 2001.

HERBARIUM ANCHIETA. Colégio Anchieta, Porto Alegre/RS, 2009.

HERNANDEZ, J. F.; MORLA, J. C. Fuel Emulsions Using Biomass Pyrolysis Products as na Emulsifier Agent. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 302-307, 2003.

HIGA, A. R.; RESENDE, M.D.V. Breeding *Acacia mearnsii* in Southern Brazil. In: **Australian Tree Species Research In China**, Zhabgzhou, 1992. Proceedings, n. 48, Canberra: ACIAR, p. 158-160, 1994 (A).

HIGA, A. R. Resistencia A Heladas En Procedencias De *Acacia Mearnsii de Wild* Plantadas En Rio Grande do Sul, Brasil. Primeiro Congreso Latinoamericano IUFRO, 22 a 28 de noviembre de 1998 (B), Valdivia, Chile (trabalho publicado nos anais na íntegra).

HONG S. K.; ANESTIS D. K.; BROWN P. I.; RANKIN G. O. Effect of glucoronidation substrates/inhibitors on N-(3,5-dichlorophenyl) succinimide nephrotoxicity in Fisher 344 rats. **Toxicology**, v. 132, p. 43-55, 1999.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTÍSTICA. Produção da Extração Vegetal e Silvicultura 2008. Rio de Janeiro: IBGE, 2009. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/estadosat/temas.php?sigla=rs&tema=extracaovegetal2008>. Acesso em 13/01/2009.

JANSE, A. M. C.; WESTERHOUT, R. W. J.; PRINS, W. **Chemical Engineer Process**, v. 39, p. 239–252, 2000.

JACOMINO, V. M. F.; RIBEIRO, E. D. L.; CASTRO, L. F. A. Seleção de padrões de emissão atmosférica - um estudo de caso para as pequenas e médias empresas produtoras de ferro-gusa do estado de Minas Gerais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n. 3, p. 112-116, jul/set 2002 e n. 4 - out/dez 2002.

JIM, D. Fuels of the future. **Motor Boating & Sailing**; General Interest Module, v. 174, n. 6, p. 34, 1994.

KAMERLING, J. M.; VLIEGENTHART, J. F. G. Carbohydrates. *In*: Clinical Biochemistry – Principles, Methods. Applications, v. 1. Ed. A.M. Lawson. De Gruyter, Berlin. p. 176–263. 1989.

KANNEGIESSER, U. Apuntes sobre algunas acacias australianas: 1. *Acacia mearnsii* De Willd. **Ciencia e Investigación Forestal**, v. 4, n. 2, p. 198-212, 1990.

KIFANI-SAHBAN, F.; BELKBIR, L.; ZOULALIAN, A. Etude de la pyrolyse lente de l'*eucalyptus marocain* par analyse thermique. **Thermochemica Acta**, v. 284, p. 341 - 349, 1996.

KILZER, F. J.; BROIDO, A. **Pyrodynamics**, v. 2, p.151, 1965.

KOVATS, E., **Helvetica Chim. Acta**, p.1915-1932, 1958.

KOUFOPANOS C. A.; PAPAYANNAKOS N.; MASCHIO G.; LUCCHESI A. **Canadian Journal of Chemical Engineer**, v. 69, p. 907–915, 1991.

KRISHNASWAMY, K.; RAGHURAMULU, N. Bioactive phytochemicals with emphasis on dietary practices. **Indian Journal of Medical Research**, v. 108, p. 167-181, 1998.

LAINE, C.; TAMMINEN, T.; VIKKULA, A.; VUORINEN, T. Methylation analysis as a tool for structural analysis of wood polysaccharides. **Holzforschung**, v. 56, n. 6, p. 607 - 614, 2002.

LIANG, X. H.; KOZINSKI, J. A. Numerical modeling of combustion and pyrolysis of cellulosic biomass in thermogravimetric systems. **Fuel**, v. 79, p. 1477-1486, 2000.

LIN, J. C. M. Development of a high yield and low cycle time biomass char production system. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 487–495, 2006.

LORENZI, H.; SOUZA, H. M.; TORRES, M. A. V.; BACHER, L. B. Árvores exóticas no Brasil - madeiras, ornamentais e aromáticas. Instituto Plantarum de Estudos da Flora LTDA. Nova Odessa, SP. p. 181 - 186. 2003.

LOWE, S.; BROWNE, M.; BOUDJELAS, S.; De POORTE, M. 100 of the World's Worst Invasive Alien Species: A selection from the Global Invasive Species Database. Auckland: ISSG/SSC/IUCN, 2004.

LUCHIARI JR, A. Potencial da Agroenergia no Brasil - Pesquisa e Desenvolvimento em Agroenergia - Embrapa. Simpósio Estadual de Agroenergia, Pelotas/RS, 2007.

MAESTRI, R.; GRAÇA, L. R.; SIMÕES, J. W. *et al.* Análise da adubação fosfatada na produção física e econômica de acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild). **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 14, p. 39-53, 1987.

MARTINEZ, D. T., Seleção genética de *Acacia mearnsii* de Wild. (acácia-negra) visando o aumento da qualidade e produtividade de madeira e tanino no Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais, Universidade Federal do Paraná. Curitiba/PR, 2006. 100p.

MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química Nova**, v.30. n. 4. p. 873 – 878, 2007 (A).

MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L. Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 98. p. 1095 – 1100, 2007 (B).

MARTINS, M. A.; FERREIRA, I. C.; SANTOS, I. M.; QUEIROZ, M. J.; LIMA, N. Estudos de biodegradabilidade de corantes azo de aplicação têxtil por *Phanerochaete chrysosporium*. Centro de Química - IBQF, Universidade do Minho, Braaga, Portugal, p 1 - 10, 2006. Disponível em: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3670/1/CNQA-C15-23%5B1%5D.PDF>. Acesso em 07/01/2009.

MASCARENHAS, M. H. T.; LARA, J. F. R.; PURCINO, H. M. A.; SIMÕES, J. C.; MOREIRA, D. C.; FACION, C. E. Efeito da utilização do extrato pirolenhoso na produtividade de alface. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Agrobiologia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.cpact.embrapa.br>. Acesso em 14/08/2008 (A).

MASCARENHAS, M. H. T.; LARA, J. F. R.; PURCINO, H. M. A.; SIMÕES, J. C.; MOREIRA, D. C.; FACION, C. E. Efeito da utilização do extrato pirolenhoso na produtividade do quiabeiro. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Agrobiologia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.cpact.embrapa.br>. Acesso em 14/08/2008 (B).

MASLIN, B.R. The role and relevance of taxonomy in the conservation and utilization of Australian acacias. **Conservation Science**, v. 3, p. 1 - 9, 2002.

MEDEIROS, C. A. B.; GONÇALVES, M. M. Avaliação de Produtos Alternativos no Controle de Danos Causados por Insetos em Tubérculos de Batata Cultivada em Sistema Orgânico. *Revista Brasileira de Agroecologia*, v. 2, n. 2, p. 1012 - 1015, 2007.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. V. *Análise Química Quantitativa*. 6ª Ed., Rio De Janeiro: LTC Editora, 2002.

MENDONÇA, J. M. A.; CARVALHO, G. A.; GUIMARÃES, R. J.; REIS, P. R.; ROCHA, L. C. D. Produtos naturais e sintéticos no controle de *Leucoptera coffeella* (Guérin-Mèneville & Perrottet, 1842) (Lepidoptera: Lyonetiidae) e seus efeitos sobre a predação por vespas. **Ciências Agrotecnológicas**, Lavras, v. 30, n. 5, p. 892-899, 2006.

MESA, J. M., ROCHA, J. D., OLIVARES, E., BARBOZA, L. A., BROSSARD, L. E., BROSSARD JUNIOR, L. E. Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa. **Revista Analytica**, n. 4, p. 32 - 36, 2003.

MÉTODO PIERCE PARA A DERIVATIZAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS - Descrição de uso do BF₃-metanol. Disponível em: www.piercenet.com. Acesso em 01/07/2008.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Plano Nacional de Agroenergia 2006 - 2011. 2 Ed. Embrapa informação tecnológica, Brasília/DF, 2006, 114p.

MIYASAKA, S.; OHKAWARA, T.I.; UTSUMI, B. Ácido Pirolenhoso: uso e fabricação. **Boletim AgroEcológico**, n. 14, 1999.

MOCHIUTTI, S. Produtividade e sustentabilidade de plantações de Acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) no Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado em Ciências Florestais, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007. 286p.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I- estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, Viçosa/MG, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005(A).

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte II- estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, Viçosa/MG, v. 29, n. 3, p. 471-478, 2005(B).

MORAIS, L. A.; CORRÊA, M. S.; FORTES, I. C. P.; PASA, V. M. D. Desenvolvimento de anti-oxidantes ligno-celulósicos para gasolinas automotivas. *32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Fortaleza/CE, 2009.

MORANDI FILHO, W. J.; BOTTON, M.; GRÜTZMACHER, A. D.; GIOLO, F. P.; MANZONI, C. G. Ação de produtos naturais sobre a sobrevivência de *Argyrotaenia sphaleropa* (Meyrick) (Lepidoptera: Tortricidae) e seletividade de inseticidas utilizados na produção orgânica de videira sobre *Trichogramma pretiosum* Riley (Hymenoptera: Trichogrammatidae). **Ciência Rural**, v.36, n.4, 2006.

NAKAI, T.; KARTAL, S. N.; HATA, T.; IMAMURA, Y. Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio-efficiency. **Building and Environment**, v. 42, n. 3, p. 1236-1241, 2007.

OHKUBO T.; SHIBATA M. The selective capsaicin antagonist capsazepine abolishes the antinociceptive action of eugenol and guaiacol. **Journal of Dental Research**, v. 76, p. 848-851, 1997.

OLIVEIRA, H.A. *Acácia-negra e tanino no Rio Grande do Sul*. Canoas/RS: La Salle, v. 2, 1968, 121 p.

ÓRFÃO, J.J.M.; FIGUEIREDO, J.L. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. **Thermochemica Acta**, v. 380, p. 67- 78, 2001.

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.

ODIA, A.; MÉSZÁROS, E.; SIMÕES, R.; QUEIROZ, J.; JAKAB, E. Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of Eucalyptus globulus kraft pulp. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v. 78, p. 233–242, 2007.

PAES, J. B.; MARINHO, I. V.; LIMA, R. A.; LIMA, C. R.; AZEVEDO, T. K. B. Viabilidade técnica dos taninos de quatro espécies florestais de ocorrência no semi-árido brasileiro no curtimento de peles. **Ciência Florestal**, v. 16, n. 4, p. 453-462, 2006.

PANNIRSELVAM, P. V.; LIMA, F. A. M.; DANTAS, B. S.; SANTIAGO, B. H. S.; LADCHUMANANADASIVAM; FERNANDES, M. R. P. Desenvolvimento de projeto para produção de fibra de coco com inovação de tecnologia limpa e geração de energia. **Revista Analytica**, n. 15, p. 56 - 62, 2005.

PARK, I. K.; LEE, H. S.; LEE, S. G.; PARK, J. D.; AHN, Y. J. Insecticidal activities of *Cinnamomum cassia* bark-derived materials against *Mechoris ursulus* (Coleoptera: Attelabidae). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 2528-2531, 2000.

PEREIRA, J.C.D. et al. Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. Colombo: **Embrapa Florestas**, Documentos, n. 38, 2000. 113 p.

PEREIRA, F. F.; BISSOLLI, G.; BUSOL, A. C. Efeito do extrato pirolenhoso sobre a atividade alimentar de *Podisus nigrispinus* (Dallas, 1851) (Hemiptera: Pentatomidae). Trabalho desenvolvido pela FCAV/UNESP e Biocarbo Indústria e Comércio LTDA. Disponível em: www.biocarbo.com.br. Acesso em: 14/08/2008.

PÉREZ, J. M. M. Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização. Tese de Doutorado em Engenharia Agrícola, na área de concentração em Construções Rurais e Ambiente, Universidade Estadual de Campinas/SP, 2004, 189p.

PÉREZ, L. E. B.; MEDINA, M. P.; CORTEZ, L. A. B.; OLIVARES, G. B. *Pirolisis al vacio de bagazo de caña de azucar. Encontro de Energia no Meio Rural*, 2000, Campinas/SP.

PIMENTA, A. S.; VITAL, B. R. Alcatrão ou creosoto de Eucalipto na produção de adesivos fenólicos para colagem de madeira. **Química Nova**, v. 20, p. 365 - 371, 1997.

PIMENTA, A. S.; GANEM, F. R.; ARAÚJO, S. O.; VITAL, B. R. Adesivos à base de creosoto vegetal desmetilado: efeito dos compostos não fenólicos na eficiência da colagem de madeira. **Floresta e Ambiente**, v. 9, n.1, p.01 - 08, 2002.

PINTO, P. C.; EVTUGUIN, D. V.; PASCOAL NETO, C. Chemical composition and structural features of the macromolecular components of plantation acacia mangium wood. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 7856-7862, 2005.

PITARELO, A. P. Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática. Dissertação de Mestrado em Química, na área de concentração de Química Orgânica, Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba/PR, 2007, 142p.

POPRAWSKI, T. J.; YULE, W.N. Field assays to determine attractancy of natural and synthetic lures to *Phyllophaga anxia* (Leconte)(Col, Scarabaeidae). **Journal of Applied Entomology**, v. 114, p. 305-314, 1992.

PORTO, P. R.; SAKITA, A. E. N.; NAKAOKA SAKITA, M. Efeito da aplicação do extrato pirolenhoso na germinação e no desenvolvimento de mudas de *Pinus elliottii* var. *elliottii*. **IF Serviço Regional**, São Paulo, n. 31, p. 15-19, 2007(A).

PORTO, P. R.; SAKITA, A. E. N.; NAKAOKA SAKITA, M Utilização do extrato pirolenhoso na germinação e no desenvolvimento inicial de mudas de *Anadenanthera macrocarpa* (Benth) Brenan. **IF Serviço Regional**, São Paulo, n. 31, p. 57-61, 2007(B).

PORTO, A. R.; LEONEL, L. A. K.; FAVARO, S. P.; MOMESSO, C. M. V.; SOARES, M. V. Avaliação de fertilizantes orgânicos na produção de alface em Campo Grande/ MS. **Scientia Agraria**, v.8, n.3, p. 325-329, 2007.

PRODANOV, C.; FREITAS, E. C. Metodologia do trabalho científico: métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico. Novo Hamburgo: Feevale, 2009.

RAAD, T. J., PINHEIRO, P. C. C., YOSHIDA, M. I. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do *eucalyptus spp.* **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 93 - 106, 2006.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C.. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, n. 8, p. 987 - 998, 1996.

RICHARDSON, D.M.; PYSEK, P.; REJMÁNEK, M.; BARBOUR, M.G.; PANETTA, D.; WEST, C.J. Naturalization and invasion of alien plants: concepts and definitions. **Diversity and distributions**, v. 6, p. 93-107, 2000.

RIEGEL, I. C.; MOURA, A.B.D.; MELLO, F. S.; STOLZ, A. S. Estudo do comportamento térmico da acácia negra por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). **Revista ICET**, Feevale, Novo Hamburgo/RS, v. 7, n. 1 e 2; p. 11 - 20, 2008 (A).

RIEGEL, I. C.; MOURA, A.B.D.; MELLO, F. S.; MORISSO, F. D. P. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa/MG, v. 32, n. 3, p. 533 - 543, 2008 (B).

SAKTHIVADIVEL, M.; DANIEL, T. Evaluation of certain insecticidal plants for the control of vector mosquitoes viz. *Culex quinquefasciatus*, *Anopheles stephensi* and *Aedes aegypti*. **Applied Entomology and Zoology**, v. 43, n. 1, p. 57-63, 2008.

SALVATO, N. A.; PEREIRA, C.; CAMPOS, S. P.; LOPES, N. S.; PÓVODA, H. C. C. Efeito do licor pirolenhoso sobre *Lamellaxis gracili*. 3º Encontro de Iniciação Científica FAMINAS da Zona da Mata - MG. **Revista Científica da FAMINAS** - Muriaé - v. 3, n. 1, sup. 1, p. 162, jan.-abr. 2007.

SANTESTEVAN, V. A. Caracterização das frações de petróleo brasileiro por cromatografia gasosa. Trabalho de conclusão de curso para a obtenção do título de Bacharel em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul/ UFRGS. 2008. 42p.

SEARLE, S.D. *Acacia mearnsii* De Wild. (Black Wattle) in Australia. In: BROWN, A.G.; KO, H.C. (Ed.). **Black Wattle and its Utilisation**. Barton: RIRDC, 1997. p. 1-12.

SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass. **Journal of Applied Pyrolysis**, v. 3, p. 283, 1982.

SHAFIZADEH, F.; CHIN, P. S. Thermal deterioration of wood. **Wood technology: Chemical Aspects**, n. 43, Washington D. C.: American Chemical Society, ACS Symposium Series, p. 57 - 81, 1977.

SHWOB, Y. Process for converting ligneous matter from vegetable origin by torrefaction, and product obtained thereby. **US patent 4553978**, 1985.

SIESLER, H.W. Near-Infrared Spectroscopy Of Polymers, *Makromolecules Chemical, Macromolecules Symposium*, 52, p. 113 - 129, 1991.

SILVA, G.; MATTOS, E. C.; NAKAMURA, N. M. Aplicação da calorimetria exploratória diferencial no estudo da cinética de transição $\alpha \rightarrow \delta$ HMX. **Química Nova**, v. 27, n. 6, 889-891, 2004

SIMON, A. A. Produção de mudas de acácia-negra - plantio 1998. **Relatório Técnico**. Montenegro: TANAGRO, 1999. 3p.

SIMON, A. A. A cadeia produtiva da acácia-negra, aspectos econômicos, sociais e ambientais. In: STROHSCHOEN, A.G.; REMPEL, C. **Reflorestamento e recuperação ambiental** - Ambiente e tecnologia: o desenvolvimento sustentável em foco. Lajeado: Univates, 2005. p. 149-166.

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. Analytical methods in Wood chemistry, pulping and papermaking. Berlin: Springer, 1999, 300p.

SKODRAS, G.; GRAMMELIS, P.; BASINAS, P.; KAKARAS, E.; SAKELLAROPOULOS, G. Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived Feedstock. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 45, p. 3791-3799, 2006.

SOLTES, E. J.; ELDER, T. J. **Pyrolysis, organic from biomass**. Boca Raton, CRC Press. 1983.

SOUZA, K. C. A. Atenuação do processo de lignificação em células de *Eucalyptus uruphylla* S. T. Blake, em suspensão, por 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético). Dissertação de Mestrado em Ciências, Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais. Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro/RJ, 2007, 62p.

SOUZA-SILVA, A.; ZANETTI, R.; SANTOS, A.; MATTOS, J. O. S. Preferência de formigas cortadeiras por mudas de eucalipto pulverizadas ou imersas em soluções de extrato pirolenhoso em diferentes concentrações. **Scientia Forestalis**, n. 67, p.9-13, 2005(A).

SOUZA-SILVA, A.; ZANETTI, R.; CARVALHO, G. A.; MENDONÇA, L. A. Qualidade de mudas de eucalipto tratadas com extrato pirolenhoso. *Cerne*, Lavras/MG, v. 12, n. 1, p. 19 - 26, 2005(B).

STOLZ, A. S.; FURTADO, C. M.; PINTO, F. L.; MORISSO, F. D. P.; MOURA, A. B. D.; RIEGEL, I. C.; VON MÜHLEN, C. Characterization of condensed liquids produced from pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild under controlled temperatures. III Congresso Brasileiro de Espectrometria de Massas, Sociedade Brasileira de Espectrometria de Massas, Campinas/SP, 2009.

STUDART-GUIMARÃES, C.; LACORTE, C.; BRASILEIRO, A.C.M. Transformação genética em espécies florestais. **Ciência Florestal**, v.13, n.1, p.167-178, 2003.

TAPPI TEST METHODS. Atlanta:TAPPI Press. 1994.

TONIETTO, L.; STEIN, P.P. Silvicultura da acácia negra (*Acacia mearnsii* de Wild) no Brasil. **Florestal Estatístico**, v. 4, n. 12, p. 11-16. nov.1996/ out.1997.

TOYO'OKA, T. Modern derivitization methods for separation sciences. School of Pharmaceutical Sciences, University of Shizuoka, Japan. John Wiley and Sons Ltda. England. 1999. 588p.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, p. 230–237, 2006.

URURAHY, J. C. C. *Brasil vive apagão florestal*, 2004. Disponível em: www.sbs.org.br. Acesso em 20/11/2008.

VAN BLADEREN, P. J. Influence of non-nutrient plant components on biotransformation enzymes. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 51, p. 324-327, 1997.

VAN DEN DOOL, H., KRATZ, P. D., **Journal of Chromatography A**, n. 11, p. 463-471, 1963.

VARHEGYI, G.; SZABO, P.; TILL, F.; ZELEI, B.; ANTAL JR; M. J.; DAI, X. TG, TG-MS, and FTIR Characterization of High-Yield Biomass Charcoals. **Energy & Fuels**, v. 12, p. 969-974, 1998.

VON MÜHLEN, C. Índices de retenção em cromatografia gasosa bidimensional abrangente. **Scientia Chromatographica**, v.1, n. 9, p. 21-28, 2009.

VON MÜHLEN, C. ; STOLZ, A. S.; FURTADO, C. M. ; LEUCK, S. M. ; MORISSO, F. D. P. ; RIEGEL, I. C. Characterization of condensed liquids produced from pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild under controlled temperature. 12º Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas - COLACRO XII, 2008, Florianópolis/SC. Livro de Resumos do XII COLACRO e SIMCRO 2008. S : Instituto Internacional de Cromatografia, 2008. v. 1. p. 60-60.

VUORINEN, T.; ALÉN, R. Carbohydrates. *In: Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking*. Ed. E. Sjöström, R. Alén. Springer, Heidelberg. p. 38–75. 1999.

WHETTEN, R. W.; MACKAY, J. J.; SEDEROFF, R. R. Recent advances in understanding lignin biosynthesis. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, v.49, p.585-609, 1998.

WILLFÖR, S.; PRANOVICH, A.; TAMMINEN, T.; PULS, J.; LAINE, C.; SUURNÄKKI, A.; SAAKE, B.; UOTILA, K.; SIMOLIN, H.; HEMMING, J.; HOLMBOM, B. Carbohydrate analysis of plant materials with uronic acid-containing polysaccharides—A comparison between different hydrolysis and subsequent chromatographic analytical techniques. **Industrial Crops and Products**, v. 29, n. 2 e n. 3, p. 571-580 , 2009.

WILLIAMS, P. T.; NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. **Energy**, v. 25, p. 493–513, 2000.

WORASUWANNARAK, N; SONOBE, T.; TANTHAPANICHAKOON, W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.78, p.265–271, 2007.

ZILLER, S.R. A Estepe Gramíneo-Lenhosa no segundo planalto do Paraná: diagnóstico ambiental com enfoque à contaminação biológica. Tese de Doutorado em Ciências Florestais, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba/PR, 2000. 268 p.

Nome do arquivo: Dissertação ALINE STOLZ-configurada
Diretório: C:\Documents and Settings\Aline\Meus documentos
Modelo: C:\Documents and Settings\Aline\Dados de aplicativos\Microsoft\Modelos\Normal.dotm
Título:
Assunto:
Autor: Stolz
Palavras-chave:
Comentários:
Data de criação: 3/5/2010 15:24:00
Número de alterações:33
Última gravação: 15/5/2010 16:53:00
Salvo por: Stolz
Tempo total de edição: 479 Minutos
Última impressão: 15/5/2010 16:53:00
Como a última impressão
Número de páginas: 132
Número de palavras: 35.962 (aprox.)
Número de caracteres: 194.198 (aprox.)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)