

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL DOUTORADO**

UMBERTO GONÇALVES RIBEIRO

**Avaliação da eficiência do processo de produção de biocarvão e das
potencialidades de recuperação do bio-óleo em uma carvoaria de Rondônia-
Brasil**

São Leopoldo, RS

2023

UMBERTO GONÇALVES RIBEIRO

**Avaliação da eficiência do processo de produção de biocarvão e das
potencialidades de recuperação do bio-óleo em uma carvoaria de Rondônia-
Brasil**

Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos -
UNISINOS

Orientadora: Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm
Coorientadora: Profa. Dra. Carolina Baptista Gomes

São Leopoldo, RS

2023

R484a Ribeiro, Umberto Gonçalves.

Avaliação da eficiência do processo de biocarvão e das potencialidades de recuperação de bio-óleo em uma carvoaria de Rondônia-Brasil / Umberto Gonçalves Ribeiro. – 2023.

134 f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2023.

“Orientadora: Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm
Coorientadora: Profa. Dra. Carolina Baptista Gomes”

1. Biocarvão. 2. Biomassa. 3. Bio-óleo de pirólise. 4. Destilação fracionada. 5. Resíduos sólidos. I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária: Silvana Dornelles Studzinski – CRB 10/2524)

UMBERTO GONÇALVES RIBEIRO

Avaliação da eficiência do processo de produção de biocarvão e das potencialidades de recuperação do bio-óleo em uma carvoaria de Rondônia-Brasil

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Aprovado em 31/07/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Mauricio Mancio – UNISINOS

Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes – UNISINOS

Profª Drª. Cláudia Trindade Oliveira – FEEVALE

Profª Drª Josélia Fontenele Batista – IFRO-Calama

AGRADECIMENTOS

Ao nosso Criador, em primeiro lugar, pela vida, por abençoar sempre a minha trajetória e permitir que eu completasse mais um capítulo na minha história.

À minha família, pela compreensão das horas trancado e ausente. Minha mãe – “Meu filho, você está trabalhando? Então vou falar rapidinho, para não lhe atrapalhar...”. Meu carinho. Fabiane, Alexandre e Vívian, obrigado por me ouvirem e se interessarem pelos meus avanços, além de compreender os meus “agora não posso!”, né Vivi? E Xandy, por ter ido comigo ao campo, coletar as amostras! Valeu!

À minha orientadora, sempre pensando em “abrir-me as portas”, por ter me ajudado a não entrar nas “portas” erradas. Obrigado pela boa conversa, nas nossas reuniões, colocando na mesa a sua experiência e projetando-me para o futuro. Obrigado pela sua confiança, sua paciência e sua capacidade de retomar o caminho e me puxar, sempre que meus passos se desviavam um pouco.

À minha coorientadora, agradeço pelas horas dedicadas a me apresentar um mundo diferente do meu (os laboratórios de Química Orgânica, os equipamentos...). Esses momentos foram, sem dúvidas, indispensáveis! E fico agradecido também por ter formado a equipe (as alunas de Química – Geovana, Maria Alice, Aila e Luana – a quem também agradeço) para me auxiliar no laboratório. Top!

Ao Instituto Federal de Rondônia (IFRO) – Campus Porto Velho-Calama e Universidade do Estado do Amazonas (UEA), pela parceria na institucionalização desta pesquisa.

À profa. Xênia Barbosa (IFRO-Calama), diretora do DEPESP, por acolher este projeto e ajudar a abrir as portas no IFRO para a minha pesquisa.

Aline e Nilton, do Laboratório de Química do IFRO-Calama, por me receberem nos laboratórios e me auxiliarem nos trabalhos. Muito bom!

Ao prof. Kennedy Vieira (UFAM), por me apresentar os parceiros na UFAM.

Aos prof. Genilson Santana (UFAM), a quem não conheci pessoalmente, mas respondeu ao meu chamado e me levou até a UEA.

Ao prof. Sérgio Duvoisin (UEA), agradeço a receptividade. Obrigado pelas “aulas” particulares de cromatografia e FT-IR e por me auxiliar com seu laboratório!

Ao meu amigo, engenheiro florestal Adelciano Alves, por me ajudar com as práticas na produção do biocarvão.

RESUMO

No Brasil, a maior parte do biocarvão produzido é utilizada na indústria siderúrgica, para redução do minério de ferro e produção do ferro-gusa. Outros usos incluem o consumo doméstico e comercial, no cozimento de alimentos. Algumas regiões mantêm florestas plantadas para fornecer matéria prima para esta finalidade, mas em produções em pequena escala isso não ocorre. Estas produções utilizam, geralmente, técnicas artesanais. Os objetivos desta tese incluíram traçar um diagnóstico dessa antiga forma de atividade humana, com o intuito de registrar os principais parâmetros de uma produção em um distrito de Rondônia-Brasil, onde foi identificado um bio-óleo resultante como coproduto – potencial fonte energética renovável, mas que localmente não é recuperado. Uma produção no distrito de Triunfo, RO-Brasil foi selecionada para o monitoramento do processo. O monitoramento envolveu um levantamento de dados, sem intuito de interferir no processo existente, para subsidiar um diagnóstico e sugerir propostas de melhorias. Os trabalhos foram realizados *in loco* (no local exato onde são produzidos os materiais), durante a etapa de diagnóstico. As amostras da biomassa e bio-óleo foram coletadas; o bio-óleo foi fracionado por destilação a vácuo. Em seguida, submetido a análises químicas e físico-químicas em laboratório (pH, viscosidade, densidade), durante a etapa de caracterização. Os resultados mostraram baixos rendimentos do biocarvão (19,5 % em massa) e do bio-óleo total (1,3 L/m³ de madeira maciça). As temperaturas empregadas mostraram-se adequadas para a produção de biocarvão (média de 220 °C) e bem distribuídas no interior do forno (coeficiente de variação ~11%). Porém, não são indicadas para produzir o bio-óleo. As técnicas de identificação dos grupos funcionais (FT-IR) e composição química (GC-MS/MS), mostraram principalmente cetonas, ésteres, ácidos, traços de nitrogenados e fenóis/aromáticos. Esses produtos geram impactos ambientais devido sua toxicidade, e por isso, não devem ser dispostos diretamente no solo. As aplicações indicadas podem incluir a indústria de produtos químicos, materiais compósitos e a indústria farmacêutica. O diagnóstico do processo indica necessidade de investimentos na estruturação e regularização da atividade, promovendo o bem-estar das comunidades, em termos ambientais e econômicos.

Palavras-chave: biomassa; biocarvão; bio-óleo de pirólise; destilação fracionada; resíduos sólidos.

ABSTRACT

In Brazil, most of the biochar produced is used in the steel industry, to reduce iron ore and produce pig iron. Other uses include domestic and commercial consumption in cooking food. Some regions maintain planted forests to provide raw materials for this purpose, but in small-scale production this does not occur. These productions generally use artisanal techniques. The objectives of this thesis included drawing up a diagnosis of this ancient form of human activity, to record the main parameters of production in a district of Rondônia-Brazil, where a resulting bio-oil was identified as a co-product – potential renewable energy source, but which is not recovered locally. A production in the district of Triunfo, RO-Brazil was selected to monitor the process. Monitoring involved data collection, with no intention of interfering in the existing process, to support a diagnosis and suggest proposals for improvements. The work was carried out on site (in the exact location where the materials are produced), during the diagnosis stage. Biomass and bio-oil samples were collected; the bio-oil was fractionated by vacuum distillation. Then, subjected to chemical and physical-chemical analyzes in the laboratory (pH, viscosity, density), during the characterization stage. The results showed low yields of both biochar (19.5% by mass) and total bio-oil (1.3 L/m³ of solid wood). The temperatures used were suitable for the production of biochar (average of 220 °C) and well distributed inside the oven (coefficient of variation ~11%). However, they are not suitable for producing bio-oil. The techniques for identifying both functional groups (FT-IR) and chemical composition (GC-MS/MS) showed mainly ketones, esters, acids, traces of nitrogen and phenols/aromatics. These products generate environmental impacts due to their toxicity, and therefore should not be disposed directly on the ground. Suitable applications may include the chemical industry, composite materials and the pharmaceutical industry. The diagnosis of the process indicates the need for investments in structuring and regularizing the activity, promoting the well-being of communities, on terms of environmental and economics.

Keywords: *biomass; biochar; pyrolysis bio-oil; fractional distillation; solid waste.*

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE FOTOGRAFIAS	11
LISTA DE QUADROS	12
LISTA DE TABELAS	13
1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Delimitação do Tema	19
1.2 Problemática	19
1.2.1 Nova abordagem (ineditismo)	20
1.3 Objetivos	21
1.3.1 Objetivo Geral	21
1.3.2 Objetivos Específicos	21
1.4 Justificativa	22
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1 Carvoarias – aspectos socioeconômicos e ambientais	25
2.2 Biomassa	26
2.2.1 Origem da biomassa	27
2.2.2 Identificação da biomassa madeireira	29
2.3 Pirólise de biomassa	30
2.3.1 Tipos de pirólise	33
2.3.2 Pirólise em fornos de superfície	34
2.4 Produção do biocarvão (carbonização)	36
2.5 Bio-óleo	39
2.5.1 Geração do bio-óleo	39
2.5.2 Fracionamento e obtenção do resíduo sólido da destilação do bio-óleo	41
2.5.3 Caracterização química	46
2.5.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier– FT-IR	46
2.5.3.2 Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa Acoplada – GC-MS	47
2.5.4 Caracterização física	51
2.6 Aplicações potenciais para o resíduo sólido da destilação do bio-óleo	53
2.6.1 Inibidor orgânico de corrosão	53
2.6.2 Engenharia de materiais	55

	8
2.6.3 Indústria de medicamentos	55
2.6.4 Processamento junto com outros materiais	56
3 METODOLOGIA	57
3.1 Localização do estudo e biomassa utilizada	59
3.1.1 O caso Triunfo – dados preliminares	63
3.2 Preparação e instalação de dispositivos de monitoramento	64
3.3 Diagnóstico da produção	67
3.3.1 – Identificação da matéria prima	67
3.3.2 – Processo de produção	69
3.3.3 – Rendimentos	70
3.4 Coleta do bio-óleo	71
3.5 Caracterização do bio-óleo	72
3.5.1 Filtração	72
3.5.2 Destilação a vácuo	73
3.5.3 Análise das propriedades físico-químicas e rendimentos – bio-óleo e biocarvão	77
3.5.3.1 Massa específica do bio-óleo	77
3.5.3.2 Densidade e rendimento do biocarvão	78
3.5.3.3 Viscosidade dinâmica	79
3.5.3.4 pH (original e frações)	80
3.5.3.5 Rendimento do bio-óleo (total e frações)	80
3.5.4 Composição química do bio-óleo e resíduo sólido de destilação (FT-IR e GC-MS/MS)	81
3.5.4.1 FT-IR	81
3.5.4.2 GC-MS/MS	81
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.1 Fonte da biomassa	83
4.2 Monitoramento do forno	84
4.3 Rendimentos do biocarvão	87
4.4 Rendimento do bio-óleo	89
4.5 Caracterização do bio-óleo	90
4.5.1 Destilação fracionada a vácuo	90
4.5.2 Propriedades físico-químicas	92
4.6 Composição química do bio-óleo	93
4.6.1 FT-IR	93
4.6.2 GC-MS/MS	99

4.7 Avaliação das hipóteses iniciais	104
4.8 Propostas de infraestrutura para produção de biocarvão e recuperação de coproduto (bio-óleo)	106
4.8.1 Iniciativas imediatas	109
5 CONCLUSÕES	111
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	114
REFERÊNCIAS	116
APÊNDICE	131
ANEXO A	134

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais vias de conversão termoquímica da biomassa.....	31
Figura 2 –Rendimento gravimétrico e faixas de operação para recuperação dos produtos da pirólise.....	33
Figura 3 – Fases de destilação fracionadas do bio-óleo, de acordo com a temperatura de obtenção: (A) cicloalcanos, cicloalcenos, cetonas e água; (B) ácidos carboxílicos e fenóis; (C) fenóis, ácidos carboxílicos e álcoois alifáticos; e (D) resíduo sólido.....	43
Figura 4 – Exemplos de estruturas químicas de compostos heterocíclicos com ação anticorrosiva, contendo os heteroátomos Nitrogênio (N) e Enxofre (S).	54
Figura 5 – compostos inibidores para proteção em meio ácido.	54
Figura 6 – Fluxograma das etapas do trabalho, com as principais atividades a serem cumpridas.....	58
Figura 7 – Localização da produção de biocarvão (a), junto a beneficiadora de madeiras (b), em Triunfo, RO.....	60
Figura 8 – Fluxo da origem da biomassa para o biocarvão em Rondônia.	61
Figura 9 – Localização da área do estudo, na região metropolitana de Porto Velho, com malha hidrográfica (a), incluindo outros municípios produtores em Vista Alegre do Abunã e Cujubim, RO (b).	62
Figura 10 - Desenho esquemático dos fornos existentes (a) e posição dos sensores de temperatura e dispositivo de coleta instalados (b).	66
Figura 11 – Esquema de sensores (a) e evolução das temperaturas diárias, nas fases de aquecimento (b, c, d) e resfriamento (e, f) do forno.....	85
Figura 12 – Espectros de FT-IR das frações F1 e F2.	94
Figura 13 – Espectros de FT-IR da fração F3.	95
Figura 14 – Espectros de FT-IR da fração F4.	96
Figura 15 – Resumo de massas (% área) dos principais compostos encontrados na GC-MS/MS , por grupos funcionais.....	99
Figura 16 – Uma rota ideal sugerida para cadeia produtiva das carvoarias com fornos de superfície, com recuperação do bio-óleo.....	107

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 – Subprodutos do beneficiamento de madeira em toras, utilizados na fabricação de utensílios e ferramentas (a, c) e produção de biocarvão (b, d) – Triunfo, RO.....	29
Fotografia 2 – Forno de tijolos do tipo meia-laranja.	34
Fotografia 3 – Tipos de chaminés encontradas nos fornos de superfície em pequenas produções, inclinado (a) e vertical (b).....	35
Fotografia 4 – Forno de superfície, cilíndrico, operado por empresa siderúrgica, pronto para o processo de carbonização, com sua “porta” sendo fechada com tijolos.	37
Fotografia 5 – Posicionamento do dispositivo de aferição da temperatura de operação (a), enchimento do forno (b) e dispositivo de coleta (c).....	64
Fotografia 6 – Exemplares das espécies mais comuns como subproduto madeireiro nas carvoarias, com nomes comerciais de Angelim-pedra (AM-1), Tauari-vermelho (AM-2), Embira-branca (AM-3).....	68
Fotografia 7 – Medição da temperatura através de termômetro infravermelho.	69
Fotografia 8 – Filtração a vácuo.	73
Fotografia 9 – Aparato para destilação a vácuo.	75
Fotografia 10 – Termopar inserido no balão para medir temperatura do bio-óleo (a); termopar para medir a temperatura do vapor na entrada do condensador (b) e termômetro com duplo controle de temperaturas nos respectivos termopares.	77
Fotografia 11 – Ensacamento do biocarvão (a) e pesagem (b).....	79
Fotografia 12 – Frações obtidas por destilação a vácuo: F1 (65 °C) ; F2 (100 °C); F3 (160 °C); F4 (>160 °C - Resíduo sólido)	92

LISTA DE QUADROS

Quadro 1– Principais fontes de biomassa para geração de bioenergia.	27
Quadro 2 – Principais etapas consideradas na conversão termoquímica de biomassa, de acordo com a faixa de temperatura aplicada e presença/ausência de oxigênio.....	32
Quadro 3 – Classificação da pirólise, segundo tempo de residência dos gases e faixa de temperatura aplicada.....	33
Quadro 4 – Temperaturas típicas de fracionamento de bio-óleo e respectivas aplicações (quando disponível), por fases.	44
Quadro 5 – Emprego de técnicas FT-IR para identificar grupos funcionais de bio-óleos.....	47
Quadro 6 – Quantificação de bio-óleos através de GC-MS (compostos em teores mais significativos).	49
Quadro 7 – Propriedades de interesse e respectivas finalidades na análise dos bio-óleos.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Programa de temperatura para o fracionamento por destilação a vácuo. A temperatura final foi reduzida para evitar polimerização.	74
Tabela 2 – Amostras de espécies coletadas na área do estudo e identificadas, de acordo com propriedades organolépticas catalogadas.	83
Tabela 3 – Evolução das médias e desvios-padrão para cada sensor/dia e taxa média de aquecimento/resfriamento.	87
Tabela 4 – Dados dos rendimentos da produção do biocarvão em 2 fornadas, para a densidade e umidade da biomassa específica.	88
Tabela 5 – Rendimentos e parâmetros do fracionamento por destilação a vácuo.	90
Tabela 6 – Propriedades físico-químicas das amostras.	92
Tabela 7 – Números de onda para os principais grupos característicos das moléculas orgânicas (FT-IR) nas frações F1 a F4.	98
Tabela 8 – Estrutura molecular dos 20 compostos com área cromatográfica $\geq 1\%$ encontrados na fração F4.	101
Tabela 9 – Compostos representativos obtidos por GC-MS/MS – Fração F3.	131
Tabela 10 – Compostos representativos obtidos por GC-MS/MS – Fração F4.	132

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BEN	Balanco Energético Nacional
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
DEPESP	Departamento de Pesquisa, Inovação e Pós-Graduação do IFRO/Campus-Calama
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of The United Nations</i>
GEE	Gases do Efeito Estufa
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IFRO	Instituto Federal de Rondônia
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IPEM	Instituto de Pesos e Medidas
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LPF	Laboratório de Produtos Florestais
MMA	Ministério do Meio Ambiente e Mudança do Clima
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
UEA	Universidade do Estado do Amazonas
UFAM	Universidade Federal do Amazonas
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Sul
ZCIT	Zona de Convergência Intertropical

LISTA DE SÍMBOLOS

ν	Viscosidade cinemática.
ρ	Densidade.
$\gamma_{\text{água}}$	Massa específica da água.
μm	Micrômetro.
δ_{sim}	Deformações angulares simétricas.
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius.
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Graus Celsius por minuto.
$^{\circ}\text{C}/\text{s}$	Graus Celsius por segundo.
μL	Microlitro.
AM-1, AM-2, AM-3	Amostras nomeadas da biomassa.
cm	Centímetro.
cSt	Centistoke.
F1, F2, F3, F4	Fases fracionadas de bio-óleo.
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, do inglês, <i>Fourier-transform Infrared spectroscopy</i> .
g	Gramas.
GC-MS	Sistema de cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massas.
GC-MS/MS	Sistema de cromatografia em fase gasosa acoplada a um sistema de espectroscopia de massas com triplo quadrupolo (modo "tandem").
kg	Quilogramas.
kPa	Quilopascal.
L	Litro.
m^3	Metro cúbico.
m_{bm}	Massa da biomassa.
m_{bo}	Massa do bio-óleo.
Mg	Miligrama.
mL	Mililitro.
mPa	Milipascal.
pH	Potencial Hidrogeniônico.
R_{bo}	Rendimento do bio-óleo.
U	Umidade.

V	Volume.
V_{BIOMASSA}	Volume calculado da biomassa na fornada, excluindo-se espaços vazios.
V_{MEDIDO}	Volume do forno.
η	Viscosidade dinâmica.
ρ_{ap}	Densidade aparente.

1 INTRODUÇÃO

Com a escassez das fontes convencionais de geração de energia, como as de origem fóssil, o estudo de fontes alternativas e renováveis tem sido recorrente. Nas pesquisas recentes buscam-se principalmente aquelas não dependentes de alto consumo de recursos para sua obtenção e processamento. Isso é encorajado por iniciativas e acordos firmados na tentativa de sanar o problema, com destaque para a Conferência das Partes (ONU-COP27, 2022), que reuniu vários países, debatendo mudanças climáticas, emissões de Gases do Efeito Estufa (GEE), e outras questões ambientais.

O bio-óleo, proveniente da condensação de parte dos gases¹ gerados na pirólise da biomassa, é uma fonte promissora. O bio-óleo pode originar-se das biomassas da madeira ou de seus resíduos, resíduos agropecuários, florestais, entre outras (GUEDES *et al*, 2010). Uma vez purificado e refinado, esse bio-óleo pode dar origem a diversos produtos, semelhantes àqueles oriundos dos derivados do petróleo (SHUMEIKO *et al*, 2020).

A obtenção do bio-óleo por pirólise é possível através de reatores e condensadores em laboratórios ou plantas piloto, controlando o processo; mas ainda existem atividades econômicas (como na produção de carvão de madeira) realizadas de forma artesanal (ou semiartesanal), que geram o material líquido, mas sem controle total nem otimização do processo. Nos casos não controlados, a matéria-prima pode ser de diversas fontes e tipos (árvores mortas, madeira de reflorestamento, podas urbanas ou florestas nativas (OLIVEIRA, 2011)) – este último caso, de grande impacto ambiental. Essa miscelânea de biomassas pode influenciar as características e qualidade do bio-óleo gerado (RAGULA *et al*, 2019).

No Brasil, as indústrias siderúrgicas produzem o carvão vegetal a partir de madeira de florestas plantadas (CGEE, 2015; MMA, 2019), possivelmente motivadas pela legislação (BRASIL, 2009), a qual estipula a obrigação de “compatibilização do desenvolvimento econômico-social com a proteção do sistema climático”, dentre outras obrigações. Essas indústrias adotam, parcialmente, processos tecnológicos na obtenção da biomassa e da pirólise, mas permanecem os focos de produção artesanal, como identificados na região amazônica, próximo à cidade de Porto Velho,

¹ A parte “não-condensável” dos gases é composta, geralmente por CO, CO₂, CH₄, H₂, os quais são considerados os principais GEE (CANAL *et al*, 2016; FELIX *et al*, 2017).

RO. Nestes locais não há recuperação de subprodutos do carvão vegetal, gasosos, líquidos (condensados) ou sólidos (cinzas, fragmentos), os quais são lançados para a atmosfera ou ao solo.

A maior parte da biomassa utilizada como matéria-prima em Rondônia apresenta indicativos de origem na floresta nativa, e em menor volume, identificam-se madeiras de árvores mortas e podas urbanas (FAO-*Food and Agriculture Organization of The United Nations*, 2017; OLIVEIRA, 2011). Comumente, esse material chega às carvoarias como resíduo sólido do beneficiamento para a construção civil e/ou indústria de móveis.

Durante a produção manual de carvão vegetal, o material líquido é condensado numa chaminé improvisada (CAMPOS, 2007); o líquido é denominado localmente de “extrato” pirolenhoso. Esse líquido é passível de fracionamento por destilação, e suas frações convertidas para biocombustíveis e outros produtos químicos, porém o resíduo sólido de fundo gerado na destilação necessita estudos adicionais quanto à caracterização e aplicações (SUN *et al*, 2018; BRAR *et al*, 2012).

O resíduo sólido da destilação do bio-óleo pode representar um limitante de aplicação devido sua toxicidade (ZHAO *et al*, 2015). Devido à complexidade do material, também a sua composição química pode não ser revelada, por métodos convencionais; isso sugere um contínuo processo de estudos e aperfeiçoamento de técnicas, para ampliar-se os processos de separação, dada a sensibilidade na sua identificação (SHUMEIKO *et al*, 2020).

Faz-se necessário, então, identificar o processo de obtenção do resíduo sólido bruto, registrar seus parâmetros de produção/geração e técnicas empregadas (ainda que artesanais), e confrontá-los com outros, semelhantes ou avançados, bem como com a literatura pertinente, na busca de propor encaminhamentos adequados à melhoria da atividade.

Na terminologia empregada neste trabalho, será aplicado o termo “biocarvão” ao referir-se ao carvão vegetal, fazendo uma correlação com o termo, do inglês, *biochar*, amplamente utilizado na literatura especializada. E será denominado de “bio-óleo”, de forma geral, ao referir-se ao produto líquido bruto (ver justificativa no item 2.5).

1.1 Delimitação do Tema

Este trabalho tem como objeto de estudo um resíduo (bio-óleo) gerado das atividades produtivas de carvoarias do Distrito de Triunfo no estado de Rondônia e o respectivo processo de geração. Os parâmetros deste ciclo produtivo não são rigorosamente controlados, e, portanto, não podem ser diretamente relacionados com aqueles gerados com emprego de tecnologia avançada e devidamente monitorados (KHOLE & SHUKLA, 2018), o que sugere composições químicas e rendimentos distintos. Este estudo parte de uma análise de atividade produtiva regional e local, portanto apresenta características próprias.

Desse modo, não é objetivo do estudo recomendar técnicas locais, evidenciar vantagens em relação a outras ou descrever aspectos socioeconômicos, possivelmente existentes. Por outro lado, o foco está na avaliação do processo de geração e da valorização dos resíduos sólidos não recuperados atualmente, os quais carecem de estudos adicionais na literatura.

1.2 Problemática

O bio-óleo de pirólise, especialmente o resíduo sólido da destilação, é formado por complexas substâncias, tais como grupos de hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos) e aromáticos (fenólicos e derivados), carbonilas, ácidos carboxílicos e traços de outras centenas de substâncias, muitas delas de difícil identificação, não detectáveis com as técnicas atuais (SHUMEIKO et al, 2020; PIRES *et al*, 2019; STANKOVIKJ *et al*, 2016). Mas avanços têm sido obtidos, com técnicas como a cromatografia bidimensional (DAL MOLIN, 2015).

Visando evitar a disposição incorreta para esse resíduo sólido potencialmente tóxico, é que se recomenda incentivar a sua valorização, como matéria prima para produção de materiais utilizáveis na atividade humana, dentro do vasto campo da ciência dos materiais ou da indústria química.

Esse material, dadas as condições em que são gerados em fornos de tijolos, deixam de ser recuperados, conforme foi constatado *in loco*. Devido à sua complexidade química, representa um fator de contaminação nas imediações e ainda risco de carreamento para os rios da região, devido às chuvas intensas do inverno amazônico (LIMBERGER & SILVA, 2016) e de ser uma região caracterizada por uma ampla rede hidrográfica natural.

Dessa forma, conforme SHUMEIKO *et al*, (2020), e correlacionando com outros autores, algumas hipóteses podem ser sugeridas em relação aos resíduos sólidos da destilação:

A) O bio-óleo, que é produzido tipicamente em temperaturas variando entre 400-700 °C (SIEBENEICHLER *et al*, 2017), pode conter radicais livres reativos no resíduo sólido da destilação (KIM *et al*, 2015) e, quando combinados com compostos heterocíclicos, contendo os átomos de N, S, O e P, os quais possuem ação anticorrosiva reconhecida (VERMA, C., 2018), potencializam esta ação, como nos estudos de FOUDA *et al* (2021), GOULART (2015) e ALBUQUERQUE *et al* (2015).

B) Cadeias carbônicas alifáticas longas, como os n-octacosano, presentes no resíduo sólido da destilação (SHUMEIKO *et al*, 2020) apresentam propriedades de materiais de mudança de fase e oferecem excelentes resultados no armazenamento de calor latente (ver item 2.6.2), possibilitando sua aplicação no setor industrial e de materiais de engenharia (SEBASTIA-SAEZ *et al*, 2019).

C) O 1-octacosanol (C₂₈H₅₈O), é um derivativo do n-octacosano, identificado no resíduo sólido da destilação (SHUMEIKO *et al*, 2020) e utilizado como produto farmacêutico, no tratamento da dislipidemia e da doença de Parkinson, além de como suplemento nutricional (PUBCHEM [1], 2021). A indústria farmacêutica apresenta-se, então, como promissora aplicação para o resíduo sólido purificado.

D) O resíduo sólido da destilação do bio-óleo, oferece também a possibilidade de aplicação como modificador de viscosidade do asfalto de petróleo (SUN *et al*, 2015), ou ainda como coque biorenovável, quando calcinado sob altas temperaturas (ELKASABI *et al*, 2015).

1.2.1 Nova abordagem (ineditismo)

Para uma indicação sobre rotas de valorização para os resíduos sólidos gerados na produção do biocarvão em Rondônia, os dados existentes são poucos e imprecisamente definidos. Isso fica claro, uma vez que não estão disponíveis registros de informações (IBGE, 2021) sobre essas produções, no modo artesanal.

Os dados sobre a produção, em plantas semelhantes ao relatado neste trabalho, como aqueles publicados por OLIVEIRA (2012) e COLOMBO *et al* (2006), não suprem a necessidade de informação sobre o modelo aqui apresentado, uma vez que a matéria prima foi devidamente selecionada e o bio-óleo gerado não é

considerado, naquelas publicações. Vale lembrar que o bio-óleo obtido por qualquer que seja o modo de geração, é sensível à matéria prima utilizada, tipo de aparato, pré-tratamentos, temperaturas aplicadas, dentre várias outras. Portanto, não podem ser considerados idênticos.

Dois itens que podem diferenciar significativamente este caso dos demais, são o tipo de biomassa (madeira não segregada), e ausência de controles (tecnologia, assistência técnica) que possam definir sob quais condições operacionais foi obtido o produto. Então, os fornos construídos e monitorados pelas Empresas siderúrgicas (MMA, 2019; OLIVEIRA, 2011) também não produzem dados para representar os resíduos sólidos gerados nas carvoarias de Rondônia, mesmo porque naqueles casos, há um considerável aparato de tecnologia e infraestrutura.

Outros estudos com registros de obtenção de bio-óleo com auxílio de dispositivos específicos para esse fim, distanciam-se mais ainda do presente trabalho, na medida em que reatores em plantas piloto (SILVA & ATAÍDE, 2019), utilização de reatores, catalisadores e técnicas de pirólise otimizadas (SHUMEIKO *et al*, 2020) não são a realidade que se apresenta localmente.

Portanto, considera-se primordial que seja realizado o monitoramento e especificação das características do modelo de produção atual, para em seguida elencar as possibilidades de melhorias para a atividade, torná-la sustentável, podendo inclusive, suprir dados para futuros projetos.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência do processo de produção do biocarvão e geração de bio-óleo em uma carvoaria de Rondônia-Brasil, qualificando físico-quimicamente os produtos e traçando um diagnóstico da qualidade e da eficiência da atividade.

1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Identificar o tipo e origem da biomassa utilizada na produção de biocarvão, bem como as principais espécies envolvidas, para estimar a qualidade do bio-óleo obtido;

- b) Determinar um diagnóstico do processo atual de produção de biocarvão para sugerir oportunidades de melhorias a este relacionadas, visando a regularização, estruturação e sustentabilidade da atividade;
- c) Monitorar o modo de operação e os parâmetros aplicados, visando avaliar a eficiência e rendimentos de material sólido (biocarvão) e líquido (bio-óleo) do processo existente;
- d) Avaliar as propriedades físico-químicas das frações na destilação a vácuo do bio-óleo, para auxiliar na determinação das características do resíduo sólido, visando determinar rotas de reciclagem.

1.4 Justificativa

No Brasil, os dados oficiais sobre a produção e rendimentos do biocarvão, podem estar diferentes da realidade, pois não trazem algumas informações relevantes, principalmente de algumas regiões do interior do país, como no Estado de Rondônia, cuja produção de biocarvão não é apresentada nos relatórios do IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2021).

Possivelmente, isso ocorra devido à forma artesanal de produção, a qual necessitaria implementação de tecnologia e infraestrutura adequada à contabilização de biocarvão e bio-óleo gerado, com respectiva coleta, evitando o recorrente lançamento indevido no solo ou em cursos d'água, que, conforme a sua toxicidade potencial (ZHAO *et al*, 2015), pode vir a atingir comunidades locais.

Em relação às suas aplicações, as fases resultantes da destilação do bio-óleo são direcionadas para a composição de biocombustíveis e produtos químicos. Porém, são necessários estudos adicionais do resíduo sólido da destilação; é relatado que esse material tem rendimento de, aproximadamente, 1/3 da massa inicial do bio-óleo, ao final da destilação (SENA *et al*, 2014; SHUMEIKO *et al*, 2020), podendo alcançar até 50% da massa do óleo bruto (BRIDGWATER, 2012), e não possui aplicações definidas de maneira conclusiva (ver hipóteses em 1.2).

Quanto à composição química, foi verificada a presença de compostos de alta polaridade como ácidos, amidas (concentração de nitrogênio), álcoois e, também quantidades significativas de hidroxilas (OH), que podem aumentar o pH do resíduo sólido (AGBLEVOR *et al*, 2014). Também, no resíduo sólido da destilação, permanecem estruturas não craqueadas (como a lignina pirolítica) sugerindo, em

processo contínuo de melhoramento, a sua reinserção em processos secundários, por exemplo, na utilização de catalisadores para redução de cadeias longas de carbono em outras mais curtas, para readequação e agregação de valor (SHUMEIKO *et al*, 2020).

Observe-se que o consumo de energia em processos de fracionamento e estabilização de bio-óleo de pirólise tende a ser menor, e a taxa de emissões de GEE reduzida, quando comparado com os processos de análise do ciclo de vida para os derivados de petróleo (AGBLEVOR *et al*, 2014). Assim, são reduzidas as emissões e o consumo energético – podendo contribuir, em maior ou menor grau, para alguns dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), tais como:

- a) ODS Nº 09 - *Construir infraestrutura resiliente, promover industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação;*
- b) ODS Nº 11 - *Tornar as cidades e assentamentos humanos inclusivos, seguros, resilientes e sustentáveis;*
- c) ODS Nº 13 - *Tomar medidas urgentes para combater a mudança climática e seus impactos;*
- d) ODS Nº 15 - *Proteger, recuperar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres, gerir de forma sustentável as florestas, combater a desertificação, deter e reverter a degradação da terra e deter a perda de biodiversidade.*

Estes ODS são especialmente significativos num momento pós-pandemia de Covid-19, que impactou vários setores da economia e da atividade humana (ONU-ODS, 2021).

Acrescenta-se, ainda, que a coleta e identificação dos compostos químicos no bio-óleo e direcionamento de aplicações adequadas contribuem mais ainda para os ODS, na medida em que se evita o derramamento do material no solo ou lançamento das emissões na atmosfera, como é recorrente no contexto analisado.

Dessa forma, para a destinação final das frações da destilação, deve-se, primeiramente, identificá-las adequadamente. Mas, as características, tanto químicas quanto físicas, das frações intermediárias e final do bio-óleo, são dependentes da origem da matéria prima e dos parâmetros do processo de obtenção do bio-óleo (MELO, 2019; PIRES *et al*, 2019), sendo necessário monitorar o processo para caracterizar melhor o material sob estudo.

Diante do exposto, o escopo deste estudo está na investigação do processo de produção do biocarvão, diagnosticando as condições de geração do bio-óleo, com foco também na recuperação deste resíduo sólido, produzido nas carvoarias artesanais ou semi-industriais, através da pirólise lenta de resíduos de madeiras em fornos de superfície, prática encontrada no interior de municípios brasileiros; a finalidade foi caracterizar e apontar nova aplicação para o produto ou as possibilidades de otimização da atividade. Para isso, foi necessário o monitoramento das condições e parâmetros de produção, identificação da sua composição química e caracterização física, uma vez que as aplicações já publicadas são escassas e empíricas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste Capítulo, busca-se dar amparo científico à Tese. Ao tempo em que, a literatura ligada ao tema procura dar ênfase à obtenção de novos recursos energéticos, novos desafios surgem, no sentido da não geração de novos impedimentos socioeconômicos ou ambientais. E ainda, fazem-se necessários cuidados, no sentido de que as novas alternativas consumam menos recursos, mas sejam acessíveis e renováveis.

2.1 Carvoarias – aspectos socioeconômicos e ambientais

A exploração de biocarvão no Brasil possui dois pontos de vista bem definidos: o das Empresas siderúrgicas que o produzem para fins de produção de matéria prima para o aço (ferro-gusa) e o de pequenas comunidades que têm na produção de biocarvão uma fonte de renda “acessível” e sem necessidade de experiência ou conhecimento avançado (BARBOSA *et al*, 2006).

Do lado das siderúrgicas existe uma preocupação com o mercado, o preço dos insumos para a produção do aço, e por isso, essas Empresas investem em capacitação técnica dos trabalhadores, adoção de alguma tecnologia – como a injeção de pó de carvão, ao invés do próprio carvão, no processo (ONU-FAO, 2017) – e no desenvolvimento de cultivo de espécies madeireiras para fornecimento da madeira para o biocarvão. Também na siderurgia, o biocarvão produzido em fornos de alvenaria ainda tem mostrado a melhor relação custo-benefício, em termos de retorno para as Empresas, em oposição a tecnologias mais avançadas, que possuem um custo mais elevado (CGEE, 2015).

Do ponto de vista dos produtores em pequena escala, não existe estruturas bem definidas e organizadas para a produção. O modo de produção permanece sendo repassado pelos trabalhadores de geração em geração, sem muitas alterações; também não há uma seleção prévia de matéria prima, como nas produções para siderurgia. Dessa forma, nas produções artesanais há também a exposição dos trabalhadores a riscos de comprometimento da própria saúde, em decorrência do contato direto e diário com as emissões tóxicas das carvoarias. Esse contato com os gases é recorrente, devido ao fato da proximidade entre os fornos e

à necessidade de inspeção visual do estágio de queima em cada um, obrigando o operador a se expor à fumaça (CARVALHO *et al*, 2013).

As atividades econômicas em carvoarias artesanais (sem qualificação técnica) necessitam ser estruturadas e otimizadas, pois, embora 90% do consumo do biocarvão no Brasil seja pelo setor industrial (ONU-FAO, 2017), o consumo comercial e doméstico depende das pequenas produções e nesses locais, os trabalhadores se expõem a riscos à sua saúde, devido ao contato direto com a mistura de gases carcinogênicos emitidos, diariamente (BARBOSA *et al*, 2006).

O aperfeiçoamento da tecnologia empregada na produção pode trazer eficiência ao processo, mas também, oferecer conformidade adicional à atividade dos trabalhadores, uma vez que, historicamente, as atividades dos carvoeiros (pessoas que desenvolvem algum trabalho relacionado ao biocarvão) são realizadas num contexto de trabalho análogo ao de escravos, onde famílias inteiras, incluindo mulheres e crianças, são, às vezes encontrados em condições irregulares (SANTI & GONÇALVES, 2019). Então, iniciativas de melhorias tecnológicas e ambientais poderiam atrair o interesse de instituições e empresas para o setor, de forma a beneficiar a todos.

2.2 Biomassa

De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), a *biomassa* é uma fonte de *bioenergia*, designada como “energia renovável”, assim como a eólica e a energia solar. Como fonte de bioenergia, a biomassa possui uma relação direta com “madeira” e “carvão vegetal” (ONU, 2023). De fato, 80% das biomassas são derivadas de madeiras ou arbustos e o restante tem origem agrícola (cascas, palha, bagaços, resíduos) – além das de origem animal, fora do escopo deste trabalho; outras fontes incluem resíduos sólidos urbanos (CHUM *et al*, 2011).

No Brasil, considerando apenas as biomassas da cana-de-açúcar, lenha e biocarvão, a participação destas fontes como oferta interna de energia chegou a 25,1% em 2022, conforme o relatório do Balanço Energético Nacional (BEN, 2022). Incluindo outras formas de energias renováveis, essa participação alcançou 44,7%. Os dados mostram a importância das biomassas como fontes renováveis de energia,

aptas a contribuir, gradativamente, na redução das demandas por fontes não-renováveis (fósseis).

Em contrapartida, relata-se que a combustão ou pirólise de biomassas para geração de energia, pode ocasionar a emissão de GEE (embora em níveis inferiores aos dos derivados de petróleo) e potencializar impactos ambientais negativos, e por isso, seu uso deve ser criterioso (ONU, 2023). Um ponto de atenção está na análise do ciclo de vida da bioenergia. Neste sentido, somente pode-se considerar “renovável” se houver, ao longo do tempo, aumento da disponibilidade dos recursos madeireiros que geraram o biocombustível, suficiente para absorver as emissões desta e outras fontes de combustíveis, como os fósseis. Dependendo do tipo de floresta e assumindo que a terra sempre estará disponível para o replantio, esse ciclo pode durar entre 44-104 anos (STERMAN *et al*, 2018).

2.2.1 Origem da biomassa

GUAN *et al* (2016) classificaram a biomassa vegetal em *residual* (incluídos aqui restos de móveis e madeiras de demolições) e *virgem*, as quais referem-se às árvores, arbustos e gramíneas. O subproduto originado do desdobro, como costaneiras e lascas encaixam-se no subgrupo dos resíduos florestais, já que é originado do desbaste ou aparas da madeira em toras (serrada) (Quadro 1).

Quadro 1– Principais fontes de biomassa para geração de bioenergia.

Virgem	Residual
<p>Árvores, arbustos, Gramíneas, Plantações, Plantas aquáticas, algas, etc.</p>	<p>Podas urbana e rural, resíduos sólidos domésticos e comerciais, resíduo de beneficiamento, cascas, lascas e costaneiras, serragem, madeira de demolição, processos de embalagens, licores, óleos, cascas (de frutos) e sementes.</p>

Fontes: adaptado de RAGULA *et al*, 2019; GUAN *et al*, 2016; PARÉ *et al*, 2011.

Estão incluídos também no subgrupo dos resíduos florestais as cascas, pó de serragem, lascas, e outros não processados na indústria, chamados *resíduos secundários* (PARÉ *et al.*, 2011). Embora parte desses resíduos possa ser utilizada na indústria de biocarvão, para geração de calor e uso doméstico ou comercial,

MARCHESAN (2012) verificou que mais de 50% daqueles oriundos do desdobro de toras não são utilizados ou têm destinação inadequada, conforme levantamento da autora na região metropolitana de Porto Velho, RO, sendo parte deles levados à queima a céu aberto.

Em se tratando de produto madeireiro processado na indústria local, o rendimento pode se apresentar muito baixo, como demonstrado na pesquisa, na qual MARCHESAN (2012) relatou rendimento total de madeiras em toras variando entre 18,05-30,31%, uma vez que apresentaram defeitos como tortuosidade, ocos, rachaduras e a variação de diâmetro das toras, como sendo as causas da queda no rendimento, o que levou a uma geração de subprodutos de até 73,57%, em média.

Esses subprodutos do beneficiamento, quando não recuperados para fabricação de utensílios e cabos de ferramentas por pequenas indústrias locais, são a fonte principal de biomassa para a produção do biocarvão nas carvoarias da região, juntamente com um volume menor de madeira de podas urbanas, conforme constatação feita em visitas nos locais de produção (Fotografia 1). Ressalta-se que não foram identificadas na produção de biocarvão madeiras originadas da construção civil, restos de móveis, laminadas/prensadas, pintadas, ou com quaisquer tipos de tratamentos químicos.

Fotografia 1 – Subprodutos do beneficiamento de madeira em toras, utilizados na fabricação de utensílios e ferramentas (a, c) e produção de biocarvão (b, d) – Triunfo, RO.



Fonte: Registradas pelo Autor (2023).

Os subprodutos da indústria madeireira direcionados para o biocarvão são, geralmente, costaneiras, peças ocas, tortuosas etc. (Fotografias 1-b, 1-d). Parte desses subprodutos são localmente utilizados em indústria local de fabricação de utensílios e cabos para ferramentas, os quais são exportados para outros Estados brasileiros, para receber o acabamento apropriado (Fotografia 1-a, 1-c), conforme informação dos responsáveis pela Empresa.

2.2.2 Identificação da biomassa madeireira

Quando o biocarvão provém de madeiras de florestas plantadas, a identificação das espécies está no próprio cultivo. Porém, num contexto de produção mundial, a maior parte da matéria prima é proveniente de florestas nativas, seja no

Brasil ou em países da África (Nigéria, Etiópia), e apenas uma pequena parte é de origem sustentável (ONU-FAO, 2017).

A EMBRAPA, através da publicação *Documentos – 194* apresenta métodos para reconhecimento de madeiras (EMBRAPA, 2011) corroborados pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT, 2013). As técnicas apresentadas são baseadas em observações macroscópicas – às vezes com auxílio de lentes de aumento – das amostras. Essa identificação associa dados já catalogados de espécies florestais com observações realizadas através das propriedades organolépticas². Nesse caso é essencial que seja considerada a sensibilidade e experiência do observador dada a subjetividade da avaliação (EMBRAPA, 2011). As características anatômicas macroscópicas e itens de desempenho mecânico também podem ser incluídos no processo de identificação, devido já haver catalogação de dados confiáveis neste aspecto (IPT, 2013).

A densidade e a umidade da madeira, que podem ajudar na identificação das espécies, podem ser determinadas em laboratório, uma vez preparadas as respectivas amostras. A NBR 7190-3 (ABNT, 2022) apresenta procedimentos básicos para obtenção destes dados.

2.3 Pirólise de biomassa

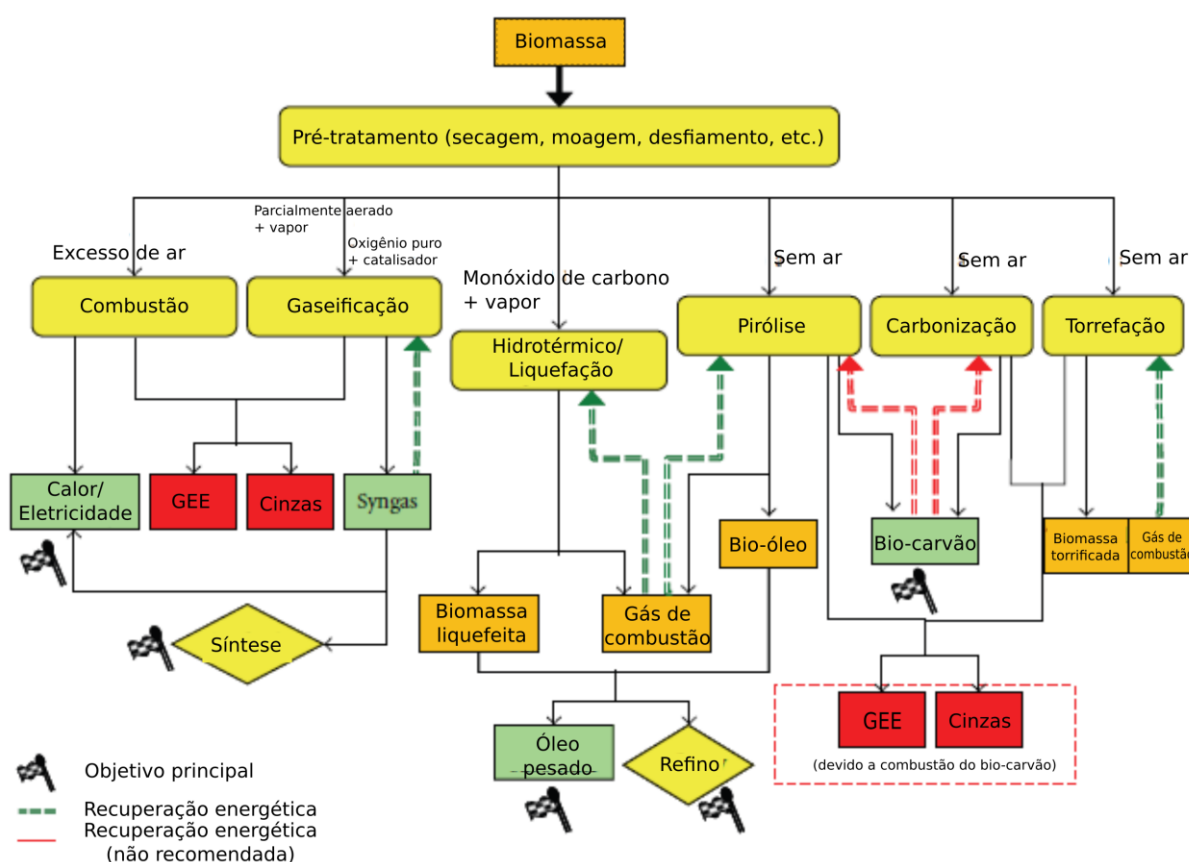
Os diversos tipos de biomassa estão relacionados com processos de tratamento térmico que possibilitam a geração de bioenergia ou recuperação de extrativos. Para isso, a definição dos métodos e parâmetros de tratamento a serem aplicados são essenciais no direcionamento do produto que se deseja obter e nas aplicações a serem especificadas (YAHAYA *et al*, 2019).

A Figura 1 apresenta possíveis vias de conversão termoquímica. As vias de conversão se diferenciam pelo objetivo final proposto no processo, e não pela origem específica da biomassa (resíduos sólidos urbanos, poda de árvores, resíduos florestais, resíduos agrícolas, florestas plantadas etc.) (VERMA, M. *et al*, 2012).

² Propriedades organolépticas – referem-se às características de uma substância que podem ser percebidas pelos sentidos humanos (visão, audição, paladar, tato e olfato), sem necessidade de instrumental óptico auxiliar. No caso da madeira, são considerados, principalmente, a cor, o odor, o gosto, a textura, o brilho, a grã (orientação das fibras ao longo do eixo longitudinal) e a densidade aparente (EMBRAPA, 2011).

A decomposição térmica do material será considerada um processo de pirólise quando o aquecimento ocorrer na ausência ou redução significativa de oxigênio, permitindo obter-se como produto da reação o biocarvão e a matéria volátil (BALAT *et al*, 2009).

Figura 1 – Principais vias de conversão termoquímica da biomassa.



Fonte: Adaptado de VERMA, M. *et al*, 2012.

De maneira geral, a diferenciação entre a carbonização e torrefação se dará de acordo com o produto, objetivo do processo. Quando o tratamento térmico visa a recuperação de bio-óleo ou produtos químicos, normalmente se denomina o processo de “pirólise de biomassa”. Mas essa pirólise também pode gerar biocarvão, a depender do tempo de residência e da faixa de temperatura aplicados (VERMA, M. *et al*, 2012). Nesta Tese se adota o termo “pirólise” ou “carbonização”, de acordo com o objetivo do processo termoquímico empregado, seja recuperação de bio-óleo ou do biocarvão, respectivamente.

A biomassa madeira representa uma importante fonte de bioenergia, a partir da produção de biocarvão e pela recuperação do bio-óleo, principalmente quando gerados de resíduos florestais, devendo, no entanto, passar por algum dos vários processos de conversão termoquímica, dentre eles, o processo de pirólise (GUAN *et al*, 2016).

A pirólise é considerada a mais importante das três fases de tratamento térmico (Figura 1) com fluxo de oxigênio reduzido (sem ar) (VERMA, M. *et al*, 2012; FRASSOLDATI *et al*, 2006). Porém, o processo de tratamento térmico pode ser interrompido antes da gaseificação ou da combustão, que são tratamentos com mais altas temperaturas e maior fluxo de oxigênio – se for desejável evitar as cinzas, por exemplo (Quadro 2). Contudo, esta é uma abordagem apenas referencial, uma vez que as temperaturas limites se sobrepõem e autores diferentes consideram faixas diferentes, nas respectivas etapas.

Quadro 2 – Principais etapas consideradas na conversão termoquímica de biomassa, de acordo com a faixa de temperatura aplicada e presença/ausência de oxigênio.

ETAPA / PROPRIEDADE	TEMP. TÍPICA (°C)	PRESENÇA DE AR	OBJETIVO PRINCIPAL	RESÍDUO SÓLIDO
PIRÓLISE	270-1030	Não	Líquido	Biocarvão
CARBONIZAÇÃO	380-480	Não	Biocarvão	Cinzas
GASEIFICAÇÃO	≥ 800	Parcial	Gás de síntese / metanol	Cinzas
COMBUSTÃO	800-1600	Excessiva	Cinzas	Cinzas

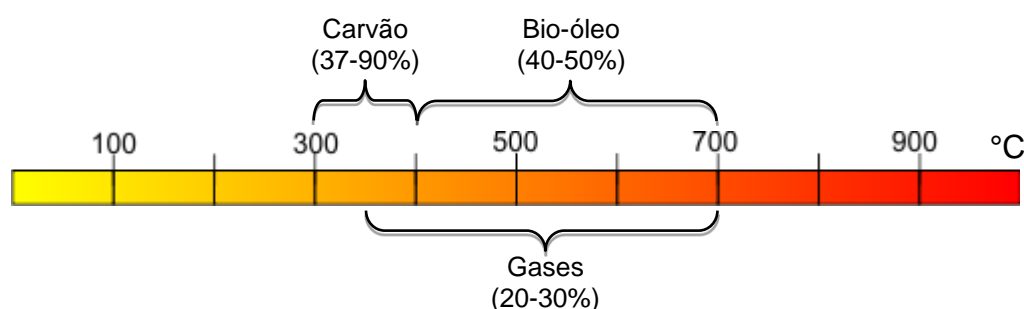
Fonte: BALAT *et al*, 2009; SILVA & ATAÍDE, 2019; VERMA, M. *et al*, 2012; ZHANG & BROWN, 2019.

As etapas mostradas no Quadro 2 serão então mais bem definidas e os objetivos alcançados, de acordo com a eficiência no controle dos parâmetros especificados. Entre os parâmetros mais importantes estão o controle de oxidação (presença ou não de oxigênio), a temperatura aplicada, a taxa de aquecimento e o tempo de residência (ZHANG & BROWN, 2019).

Haja vista que cada temperatura de pirólise, em determinada taxa de aquecimento, oferece diferentes produtos, pode-se determinar parâmetros ideais de operação, de acordo com o objetivo desejado – matéria sólida (biocarvão), a fase líquida (bio-óleo) ou gasosa (Figura 2). SIEBENEICHLER *et al* (2017) relataram que o rendimento gravimétrico do biocarvão alcançou sua maior taxa próximo aos 300 °C, diminuindo, próximo aos 400 °C, para menos de 50%, chegando a 25% (a ~700 °C);

ou seja, o rendimento do biocarvão é inversamente proporcional ao aumento da temperatura. No entanto, entre ~400 e ~700 °C a pirólise da biomassa apresentou os maiores rendimentos do bio-óleo.

Figura 2 –Rendimento gravimétrico e faixas de operação para recuperação dos produtos da pirólise.



Fonte: Adaptado de SIEBENEICHLER *et al* (2017).

2.3.1 Tipos de pirólise

As características dos diversos processos de conversão termoquímica da biomassa ajudam na compreensão dos tipos de pirólise, como mostrado no Quadro 3. A *pirólise rápida* acontece num rápido tempo de residência de gases, de frações de segundos, com temperaturas de operação inversamente proporcional a esse tempo (BALAT *et al*, 2009). Mas na *pirólise lenta* o tempo de permanência dos gases pode durar de 5 a 30 minutos, com temperaturas que aumentam lentamente, permanecendo em torno de 500 °C (KHOLE & SHUKLA, 2018).

Quadro 3 – Classificação da pirólise, segundo tempo de residência dos gases e faixa de temperatura aplicada.

TIPO	FAIXA DE TEMPERATURAS	TAXA DE AQUECIMENTO	TEMPO DE RESIDÊNCIA DOS GASES	PRODUTOS OBTIDOS
<i>Pirólise rápida (fast pyrolysis)</i>	425-500 °C	800-1000 °C/s	Curto <2 s	Líquidos e/ou gasosos
<i>Pirólise intermediária</i>	~500 °C	-	10-20 s	Biocarvão
<i>Pirólise lenta (low pyrolysis)</i>	~500 °C	~1 °C/s	Longo 5 a 30 min	Gases e Biocarvão

Fonte: KHOLE & SHUKLA (2018); ARNOLD *et al* (2017); BALAT *et al*, (2009); YAMAN, (2004).

As definições dos tipos de pirólise *lenta (convencional)* ou *rápida* podem não ser rigorosamente precisas, em termos de duração ou taxas de aquecimento, já que os controles de parâmetros específicos (tipos de reatores, matéria prima, condições operacionais, objetivos etc.) podem ser diferentes (KHOLE & SHUKLA, 2018; BALAT *et al*, 2009).

Um tipo particular de “pirólise lenta” é o forno de superfície para produção de biocarvão, pois sua temperatura ótima de carbonização (350-360 °C) é geralmente alcançada após 18-20 horas do início da ignição, a depender do teor de umidade da madeira e dimensões das peças (MMA, 2019).

2.3.2 Pirólise em fornos de superfície

A madeira quando destinada ao processo de carbonização para geração de bioenergia, comumente é submetida ao aquecimento nos fornos de tijolos. Esta é uma técnica antiga, mas ainda bastante utilizada. Esses fornos são construídos de tijolos ou argila, e são chamados fornos de superfície (em terreno plano) ou fornos de encosta (relevo acidentado), além de possuir outros nomes populares, como rabo-quente, meia-laranja etc. (CGEE, 2015; ONU-FAO, 2017).

Fotografia 2 – Forno de tijolos do tipo meia-laranja.



Fonte: Registrada pelo Autor (2023).

Versões melhoradas e que oferecem maiores rendimentos para o biocarvão têm sido fomentadas e projetadas no Brasil e em países africanos, dado o consumo

do biocarvão pela indústria siderúrgica e promessa de melhor controle das emissões de GEE (CGEE, 2015; MMA, 2019); no entanto, as novas tecnologias na construção dos fornos ainda não se popularizaram. Razões para isso podem incluir a necessidade de habilidades específicas (mão-de-obra) para operar os fornos aperfeiçoados e o aumento dos custos de construção (ONU-FAO, 2017; CGEE, 2015).

As chaminés, onde se condensam em líquidos os vapores condensáveis da carbonização, também seguem o estilo de construção dos fornos, e, geralmente, não adotam tecnologia eficiente, como mostrado nas Fotografias 3-a,b, sendo possível que parte dos gases condensáveis não sejam condensados, e portanto, são lançados para a atmosfera.

Fotografia 3 – Tipos de chaminés encontradas nos fornos de superfície em pequenas produções, inclinado (a) e vertical (b).



Fonte: (a) – CAMPOS (2007); (b) – Registrado pelo Autor (2023).

Apesar de os fornos de tijolos serem destinados à produção de biocarvão, seja para uso comercial ou industrial, a pirólise da madeira nesses fornos gera outros subprodutos, como o bio-óleo, o alcatrão vegetal, gases – CO_2 , CO , H_2 , C_nH_n e CH_4 (Gás metano), mas não há ainda um mercado consumidor capaz de agregar valor aos subprodutos das carvoarias (CGEE, 2015).

2.4 Produção do biocarvão (carbonização)

A produção do biocarvão nos fornos dos tipos de superfície ou de encosta, em geral, utiliza madeira cuja origem está em planos de manejo de longo prazo, em plantações de eucalipto. Porém, ainda permanece a utilização de grandes volumes da biomassa, com origem em florestas nativas da região da Amazônia Legal. Conjuntamente, essas origens da biomassa madeireira colocaram o Brasil em 1º lugar como maior produtor mundial de carvão em 2015 – 12 % da produção global (ONU-FAO, 2017).

Nos fornos de superfície, os processos geralmente empregam pouca tecnologia e pouca mecanização, baseando-se principalmente no esforço do trabalho de pessoas que têm a função de preparar o enchimento com a madeira destinada à carbonização, o que pode influenciar negativamente a qualidade do biocarvão produzido (UHLIG *et al*, 2008).

O governo brasileiro, através do Ministério do Meio Ambiente (MMA) publicou, em 2019, o Manual de Operação para Produção Sustentável de Carvão Vegetal, através de fornos de superfície, com um sistema de fornos-fornalha (Ver **Anexo A**) de queima de gases, que evita o lançamento dos gases diretamente na atmosfera. Este sistema apresenta técnicas para o maior rendimento do biocarvão para siderurgia, porém, não considera a recuperação dos gases condensáveis, etapa recomendada pela FAO desde 1985 (ONU-FAO, 1985) e recentemente indicada, como fonte de biocombustíveis e bioenergia (ONU-FAO, 2017).

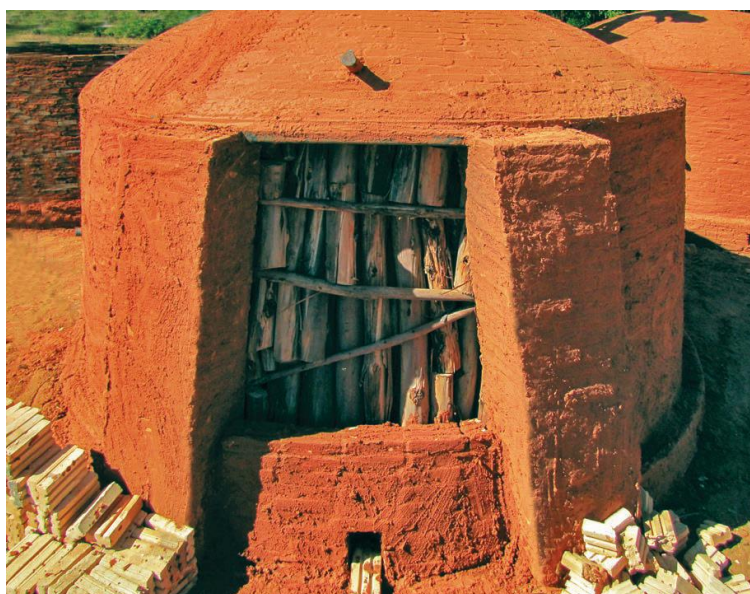
O biocarvão, quando produzido com acompanhamento técnico e sob a execução de algum nível de controle operacional (como acontece nas carvoarias controladas por empresas siderúrgicas – Fotografia 4) pode apresentar melhorias no rendimento do produto e possibilitar a redução de GEE, por queima de parte dos gases gerados (SOUZA *et al*, 2016; MMA, 2019).

Apesar da melhoria na eficiência técnico-operacional da produção de biocarvão pelas siderúrgicas, os princípios básicos de operação dos fornos (MMA, 2019) são os mesmos daqueles artesanais, de baixo custo, operados em pequenas plantas locais, em vários municípios brasileiros, quais sejam:

- Organizar a madeira, do fundo para a porta, reduzindo espaços vazios entre as peças;

- Durante o enchimento, não obstruir as saídas de fumaça;
- Completar a parte de cima do forno, a porção da cúpula, preenchendo os espaços vazios;
- Colocar, na região superior da porta, um pouco de cascas ou outro material seco para facilitar a ignição do forno.

Fotografia 4 – Forno de superfície, cilíndrico, operado por empresa siderúrgica, pronto para o processo de carbonização, com sua “porta” sendo fechada com tijolos.



Fonte: MMA, 2019.

A produção de biocarvão no Brasil é registrada pelo IBGE mediante 2 processos: a exploração dos recursos florestais naturais (extrativismo vegetal) e a exploração de florestas plantadas (silvicultura). Dessa forma, a contabilização do total da produção brasileira de biocarvão é realizada pela combinação destas duas fontes de biomassa madeireira (IBGE, 2021).

Baseado nisso, o Brasil torna-se um grande produtor dessa fonte bioenergética, sendo produzidos 441.663 toneladas a partir do extrativismo vegetal, mais 6.857.324 toneladas a partir da produção na silvicultura (IBGE, 2021). Porém, o relatório oficial pode não ser preciso em produções regionais, como no Estado de Rondônia, por exemplo, pois não traz dados de algumas pequenas produções locais, sinalizando com “-“(zero absoluto – conforme nota do IBGE) , quanto à produção do biocarvão por extrativismo vegetal (IBGE, 2021). O mesmo relatório registra uma produção de extrativismo de madeira em toras de 3.008.405 m³ (2021).

Nos pequenos produtores, a melhor eficiência e rendimento na produção do biocarvão, necessitaria uma observação atenta aos parâmetros utilizados; um dos parâmetros importantes é o controle da temperatura, o que é difícil de monitorar em produções menores e sem acompanhamento técnico especializado. Sem esse acompanhamento, os operadores trabalham conforme sua prática, adquirida com o tempo.

Quanto à temperatura aplicada, DOMINGUES *et al* (2017) analisaram três níveis (350, 450 e 750 °C) para pirólise de resíduos de madeiras, obtendo-se o maior rendimento de biocarvão (de 35,5 %) para o aquecimento até os 350 °C, confirmando que as temperaturas mais altas tendem a degradar o produto.

Em laboratório, o rendimento gravimétrico pode ser obtido com a carbonização de amostras de madeiras de dimensões conhecidas, colocadas no interior de um forno convencional tipo mufla, adaptando-se a temperatura final para coincidir com aquela desejada. O rendimento gravimétrico poderá ser definido conforme a relação entre a massa do biocarvão anidro e a massa da madeira (MEDEIROS, 2018).

No Brasil, o Ministério do Meio ambiente (MMA, 2019) recomenda, que, para a produção de biocarvão, aos 360 °C os fornos de pirólise sejam completamente vedados, com a finalidade de cessarem as entradas de ar e interromper o processo de pirólise, momento a partir do qual deve-se trabalhar com o propósito de resfriamento dos fornos. Em razão da prática contínua com fornos artesanais, essa etapa inicia-se pela análise visual da cor da fumaça, devido a presença de maior ou menor quantidade de vapores de água (CAMPOS, 2007), sendo vedadas as aberturas nos fornos quando esta apresenta-se transparente ou verde-azulada.

Várias alternativas para otimização do processo e melhorias de rendimentos na produção de biocarvão já foram desenvolvidas no Brasil, mas os fornos de tijolos, operados manualmente, ainda são amplamente utilizados, devido ao fato de que as tecnologias mais avançadas enfrentam uma barreira significativa, que é o alto custo para a sua implantação (CGEE, 2015).

2.5 Bio-óleo

Para se determinar a terminologia adequada ao se referir ao produto líquido da carbonização, partiu-se do emprego anterior, como por exemplo, a publicação da ONU-FAO (1985) que trouxe como *ácido pirolenhoso* a denominação para “O condensado aquoso dos vapores” no processo de carbonização de madeira, referindo-se ao líquido original. Mais tarde, foi referenciado como o *líquido orgânico bruto* (FAGERNÄS, 1996), conhecido como “óleo de pirólise” ou, simplesmente, “bio-óleo”. Em ambas as publicações o objeto destacado é o produto líquido bruto, gerado no tratamento térmico; mas os objetivos em cada texto são diferentes, sendo eles a produção de biocarvão e a produção de bio-óleo, respectivamente. Isso significa que tanto em um processo quanto no outro, ambos geram o mesmo produto, diferenciados pelos respectivos rendimentos, de acordo com os demais parâmetros envolvidos. Mais recentemente, o produto é tratado simplesmente como “bio-óleo”, independentemente do processo de obtenção, do tipo de biomassa ou da tecnologia empregada (BRIDGWATER, 2012; RATANATHAVORN *et al*, 2016; SHUMEIKO *et al*, 2020). No Brasil, também tem sido recentemente denominado de “bio-óleo” ao produto do tratamento termoquímico da biomassa, sem levar em conta a matéria prima utilizada ou o processo de obtenção (GONÇALVES *et al*, 2014; SIEBENEICHLER *et al*, 2017; MELO, 2019). Outras denominações brasileiras podem incluir “extrato pirolenhoso” (CAMPOS, 2007; SENA *et al*, 2014; ARAÚJO, 2018) ou suas variações, *licor pirolenhoso* e *líquido pirolenhoso*, porém, de emprego menos recorrente.

Na presente Tese será denominado *bio-óleo*, de forma geral, ao produto líquido original, obtido de tratamento termoquímico de madeira ou outra biomassa, sendo os subprodutos do craqueamento/fracionamento identificados de acordo com os contextos inseridos.

2.5.1 Geração do bio-óleo

O bio-óleo é o resultado da condensação dos gases da pirólise de madeiras (SILVA & ATAIDE, 2019; LEAL, 2015), bagaço de cana-de-açúcar (MELO, 2019), sementes (ZAHER, 2020; CASTRO *et al*, 2019), entre outras matérias orgânicas.

O lançamento dos gases na atmosfera ou a não recuperação do bio-óleo gerado não são opções ambientalmente adequadas, pois devido a sua toxicidade pode causar danos, como a inibição do desenvolvimento de algumas espécies vegetais (ZHAO *et al*, 2015). Testes realizados com o bio-óleo por CHATTERJEE *et al* (2013) sobre culturas celulares e corpos vivos (*Caenorhabditis elegans*) mostraram genotoxicidade significativa por quebra de DNA, com desenvolvimento de mutações malignas (câncer), em determinadas concentrações de bio-óleos de pirólise.

Quando da geração do bio-óleo, o processo de melhores rendimento e qualidade é baseado em *pirólise rápida* e realizado através de reatores. Os reatores são de diversos tipos e podem promover um controle aprimorado sobre os principais parâmetros da pirólise (taxa de aquecimento, tipo e apresentação da matéria prima, temperatura aplicada, tempo de residência dos vapores etc.) e sistema coletor (KHOLE & SHUKLA, 2018; KIM *et al*, 2015).

O rendimento do bio-óleo pode ser bastante variável, a depender do tipo de biomassa e da otimização dos parâmetros envolvidos no processo para sua obtenção: O bio-óleo apresentou o seu rendimento em torno de 42% em massa para os resíduos de grãos maltados da indústria de cerveja, tratados na temperatura de 500 °C (GONÇALVES *et al*, 2014); nos estudos com resíduos de madeiras, por sua vez, foram encontrados teores de rendimentos mássicos de até 22% (FACCINI *et al*, 2012) da massa inicial, com tratamento térmico até a temperatura máxima de máximo de 550 °C. Por outro lado, após o processo de destilação, o bio-óleo obtido pode chegar a 67% de destilados leves e 33% de óleos pesados na fase residual (SENA *et al*, 2014).

Com o emprego de tecnologias mais eficientes, como os reatores a vácuo, e ampliados os parâmetros para o tratamento térmico (tamanho da partícula e taxa de transferência de calor), os rendimentos podem ser melhorados para todos os produtos (bio-óleo, biocarvão e gás), ficando o bio-óleo e o biocarvão em cerca de 40% a 450 °C e o gás, com rendimento acima de 20%, na mesma temperatura (KHUENKAEIO *et al*, 2021).

As tecnologias mais avançadas são utilizadas para aperfeiçoar o processo, monitorando temperatura e pressão, e acoplando-se sistemas de condensação de gases e coleta de bio-óleo (SILVA & ATAÍDE, 2019). Com o avanço dos métodos,

também os fluxos de refino e a qualidade da posterior separação dos compostos são otimizados (PIRES *et al*, 2019).

Apesar das novas tecnologias para geração e recuperação do bio-óleo, ainda permanecem métodos pouco mecanizados, quando o líquido é gerado como subproduto na produção do biocarvão. Este é o caso das carvoarias artesanais ou daquelas que suprem as necessidades industriais – como o caso da produção de ferro-gusa – onde muitas Empresas assumem, elas mesmas, essa produção (CGEE, 2015). No setor industrial mantêm-se a opção pelos fornos de tijolos para produzir o biocarvão, por ser mais econômico produzi-lo em fornos de alvenaria do que em plantas aprimoradas com o uso de tecnologias e mecanização avançada (CGEE, 2015; MMA, 2019).

Devido ao baixo custo e fácil instalação, os fornos de tijolos são muito utilizados também nas cidades do interior no Brasil e em vários países da África, com finalidade comercial ou uso doméstico (ONU-FAO, 2017). Mas, o interesse econômico nos líquidos gerados neste tipo carbonização ainda é incipiente (CGEE, 2015; MMA, 2019) e, nos casos em que acontece, a coleta do bio-óleo ocorre de maneira bastante precária e com pouco uso de tecnologia (CAMPOS, 2007).

Quanto ao rendimento na carbonização, devido à baixa taxa de aquecimento, produz-se normalmente um alto teor de matéria sólida (biocarvão), alcançando 30% em massa de bio-óleo (BALAT *et al*, 2009). Isso representa menos do que com a tecnologia dos reatores a vácuo, que é de, aproximadamente, 40% (KHUENKAEIO *et al*, 2021). Nos estudos realizados por Gonçalves *et al* (2014), foi verificado que o rendimento do biocarvão é inversamente proporcional ao rendimento do bio-óleo, o qual com 350 °C à taxa de 20 °C/min apresentou o rendimento aumentando gradativamente até 500 °C; a partir daí, o rendimento do biocarvão começa a decrescer.

2.5.2 Fracionamento e obtenção do resíduo sólido da destilação do bio-óleo

Após a obtenção do bio-óleo, este comumente é submetido à separação em frações, visando alcançar a maior valorização para os seus produtos derivados, seja para biocombustíveis ou para produtos químicos (CASTRO *et al*, 2019).

Essa separação pode ser realizada por decantação (CAMPOS, 2007), destilação fracionada ou extração líquido-líquido (CASTRO *et al*, 2019), com características próprias. A decantação apresentou desvantagem de requerer um longo período de repouso, em torno de 180 dias, o que pode inviabilizar alguns projetos. A destilação, mais rápida, é o processo de fracionamento do bio-óleo em suas fases constituintes, relativas à temperatura aplicada, através da recuperação de fases em um refinado, das quais sempre haverá algum resíduo sólido no balão de aquecimento (BRIDGWATER, 2012).

A destilação fracionada permite, através da aplicação monitorada da temperatura, obter os diversos produtos da conversão térmica do bio-óleo. No início do processo pode ajudar a extrair uma fração ácida/aquosa e orgânicos voláteis (~100 °C) e, em temperaturas relativamente baixas (~270 °C), o resíduo sólido da destilação já pode ser obtido, com rendimento podendo alcançar cerca de 50% da massa do líquido original (BRIDGWATER, 2012; ROCHA *et al*, 2002).

O rendimento em massa para o resíduo sólido pesado remanescente na destilação simples, conforme os estudos de SENA *et al*, (2014) foi de 30%, em média. Este teor de resíduo sólido ficou pouco abaixo daquele obtido por SHUMEIKO *et al* (2020), que quantificaram 31%, para a destilação a vácuo do bio-óleo, não apresentando diferença significativa entre eles.

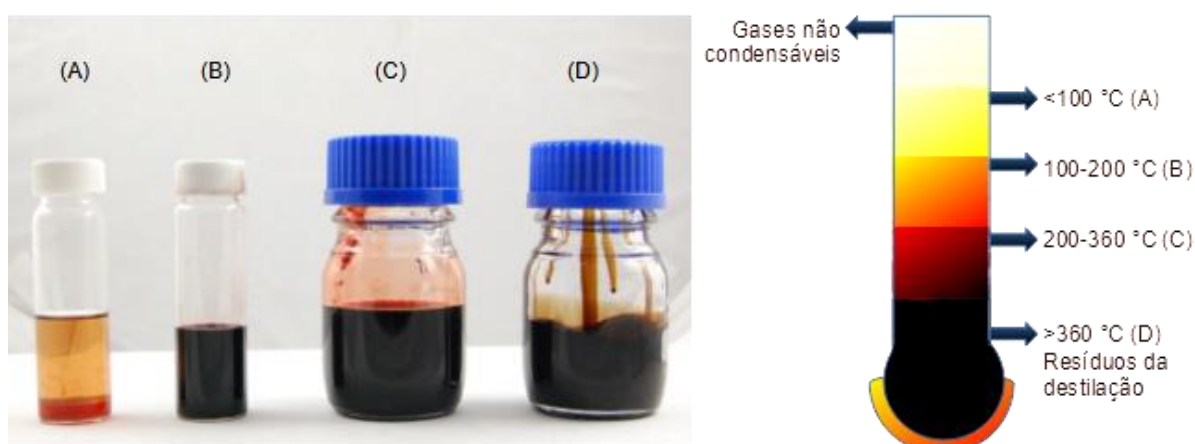
O fracionamento por destilação do bio-óleo deve ser uma operação com controle efetivo de temperaturas e taxas de aquecimento, visto que pode influenciar no craqueamento dos compostos do material e determinar o processo de polimerização (XIONG *et al*, 2018). A polimerização pode inviabilizar aplicações como a produção de biocombustíveis (SHUMEYKO, 2020; GUERREIRO *et al*, 2017), mas torna outras aplicações possíveis, como produção de coque renovável ou processamento com outras substâncias (ELKASABI *et al*, 2015; SHUMEYKO, 2020).

Assim, a separação do bio-óleo em frações, como exemplificado na Figura 3, pode ajudar a definir alguns aspectos importantes no estudo do material, bem como ajudar a direcionar para aplicações, a serem considerados, entre outros:

- Estabilização de processos e métodos de obtenção (BARTOLI *et al*, 2020; SHUMEIKO *et al*, 2020);
- Avanço na definição de padrões de caracterização físico-química, por fração (SILVA & ATAÍDE, 2019; SHUMEIKO *et al*, 2020);

- Determinação de avanços quanto à qualidade e rendimento do produto (SILVA & ATAÍDE, 2019);
- Auxiliar na identificação dos compostos, por fração (BARTOLI *et al*, 2020; SHUMEIKO *et al*, 2020, YAHAYA *et al*, 2019).

Figura 3 – Fases de destilação fracionadas do bio-óleo, de acordo com a temperatura de obtenção: (A) cicloalcanos, cicloalcenos, cetonas e água; (B) ácidos carboxílicos e fenóis; (C) fenóis, ácidos carboxílicos e álcoois alifáticos; e (D) resíduo sólido.



Fonte: Adaptado de SHUMEIKO *et al* (2020).

A partir do fracionamento do bio-óleo, conforme os diferentes pontos de cortes de temperatura nos respectivos processos, pode-se relacionar alguns resultados, observando-se possíveis aplicações, conforme Quadro 4.

Quadro 4 – Temperaturas típicas de fracionamento de bio-óleo e respectivas aplicações (quando disponível), por fases.

FONTE	FASE	Temperatura (°C)	TIPO DE FRACIONAMENTO	APLICAÇÃO / OBJETIVOS
ELKASABI <i>et al</i> , 2015	Leve	>350 °C	Destilação simples + vácuo	N/D
	Média			N/D
	Pesada			N/D
	Residual	950-1200 °C		Calcinação e uso como coque biorenovável
ROCHA <i>et al</i> , 2002	Leve	250 °C	VÁCUO	N/D
	Média	N/D		N/D
	Pesada	270 °C		N/D
	Residual	N/D		Ligante para produção de eletrodos
ALVES, 2003	Leve	105 °C	VÁCUO	N/D
	Média	105-180 °C		Resinas
	Pesada	180-240 °C		
	Residual	>240 °C	N/D	N/D
DAS <i>et al</i> , 2004	Leve	100 °C	Adsorção em sólido = aplicação de solventes	Biocombustíveis
	Média	N/D		
	Pesada	175 °C		
	Residual	N/D		N/D
CAMPOS, 2007	Leve	N/D	Decantação + destilação simples	Uso agrícola
	Média	N/D		N/D
	Pesada	N/D		N/D
	Residual	N/D		N/D
GONÇALVES <i>et al</i> , 2014	Leve	N/D	Decantação	N/D
	Média	N/D		N/D
	Pesada	N/D		N/D
	Residual	N/D		N/D
SHUMEYKO, 2020	Leve	<100 °C	Destilação fracionada	Biocombustíveis
	Média	100-200 °C		
	Pesada	200-360 °C		Composição com outras substâncias
	Residual	>360 °C		
GUERREIRO <i>et al</i> , 2017	Leve	40-175 °C	Destilação fracionada	Biocombustíveis
	Média	N/D		
	Pesada	175-350 °C		
	Residual	N/D		N/D
ARAÚJO, 2018	Leve	100-105 °C	VÁCUO	Antibactericida / antimicrobiano par uso veterinário.
	Média	N/D		N/D
	Pesada	N/D		N/D
	Residual	N/D		N/D
BARTOLI <i>et al</i> , 2020	Leve	N/D	VÁCUO	Biocombustíveis e biomateriais
	Média	N/D		
	Pesada	262-162 °C		
	Residual	N/D		N/D
SUN <i>et al</i> , 2015	Leve	N/D	N/D	N/D
	Média	N/D	N/D	N/D
	Pesada	N/D	N/D	N/D
	Residual	135-175 °C	N/D	Modificador das propriedades do asfalto de petróleo

Nota: N/D = Não disponível.

As frações destiladas são geralmente destinadas conforme sua aplicação mais adequada. A fração de interesse pode ser a inicial, mais leve, para uso agrícola

ou antibactericida (CAMPOS, 2007; ARAÚJO, 2018). Já as frações média e pesada são destinadas à indústria de biocombustíveis, biomateriais e resinas. (ALVES, 2003; DAS *et al*, 2004; GUERREIRO *et al*, 2017; BARTOLI *et al*, 2020). Os biocombustíveis, como produtos renováveis, são o foco de muitos estudos para aplicação da matéria prima líquida, ou do gás gerado e reprocessado (VERMA, M., 2012; GUIZANI *et al*, 2017). A indústria química também consome grande parte dos extrativos líquidos, para reprocessamento em fertilizantes para o solo, resinas, adesivos, entre outros (YANG *et al*, 2017; ALVES, 2003).

Poucos estudos mencionam aplicações para a fase remanescente (final), restringindo-se a relatar a intenção de “remover”, ou “eliminar”, uma vez que não há interesse na recuperação da fase final nos processos termoquímicos (ARDILA, 2015; BRAR *et al*, 2012). Foi relatado por SUI *et al* (2022) que os resíduos sólidos da destilação são comumente indesejáveis, citando possíveis aplicações em fabricação de materiais carbonáceos como grafite-carbonoso e eletrodos, recomendando ainda, ampliar estudos da via e do mecanismo da reação, para agregar valor ao material.

ROCHA *et al* (2002) produziram um composto à base de resíduo sólido da destilação, e, uma vez calcinado e grafitizado (1000-2700 °C), foi utilizado como ligante para fabricação de eletrodos.

ELKASABI *et al* (2015) mostrou que o resíduo sólido calcinado possui entre 96-99% de carbono e por isso pode ser convertido em coque biorenovável.

Uma alternativa seria ampliar os estudos do material e reprocessá-lo juntamente com outras substâncias, para melhoramento e novas aplicações (SHUMEIKO *et al*, 2020).

Outras indicações, mais recentemente estudadas, mostram possibilidades de uso para o nano-encapsulamento dos n-Alcanos presentes no resíduo sólido da destilação e aplicação no armazenamento de calor e na regulação térmica, devido as propriedades de materiais de mudança de fase. Isso possibilita o direcionamento para vários setores de produção, como a indústria de construção civil (SEBASTIA-SAEZ *et al*, 2019; DU *et al*, 2020).

Adicionalmente, outros produtos podem ser derivados de n-Alcanos, como o 1-Octacosanol, e empregados na indústria de medicamentos, para auxiliar no tratamento da Doença de Parkinson e redução de colesterol no sangue, por exemplo (PUBCHEM [1], 2021).

2.5.3 Caracterização química

As técnicas mais empregadas para caracterização e identificação dos compostos do bio-óleo são a Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa Acoplada (GC-MS – *Gas chromatography-mass spectrometry*) – com possibilidade de utilização da variação *bidimensional abrangente* (GCxGC) ou a GC-MS/MS (triplo quadrupolo) – e a Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (da sigla *FT-IR*, em inglês) (YAHAYA *et al*, 2019; SILVA & ATAÍDE, 2019; PIRES *et al*, 2019). Com a GC-MS, é possível identificar 30-40 %, em massa, dos compostos na fase líquida, por seus grupos funcionais, ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas e fenóis (ASSUNÇÃO *et al*, 2022; BARTOLI *et al*, 2020; PIRES *et al*, 2019).

Para os compostos de alta massa molecular e altamente polares, ácidos, água e outros aromáticos, o FT-IR mostrou-se uma técnica adequada, oferecendo resultados satisfatórios (ASSUNÇÃO *et al*, 2022; BARTOLI *et al*, 2020).

2.5.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier– FT-IR

O Quadro 5 sumariza alguns empregos de FT-IR, na identificação de propriedades de bio-óleos produzidos por processos termoquímicos.

O Quadro 5 demonstra a variabilidade das fontes de biomassas que dão origem ao bio-óleo. Também apresenta complexidade na identificação dos compostos encontrados em frações diversificadas. ELKASABI *et al*, (2015) e SHUMEIKO *et al*, (2020) aplicaram a técnica de FT-IR especificamente sobre o resíduo sólido da destilação. Ambos reconheceram a complexidade dos compostos nesta fase e a limitação da técnica para sua quantificação, porém ela produz resultados complementares às outras técnicas.

Quadro 5 – Emprego de técnicas FT-IR para identificar grupos funcionais de bio-óleos.

REFERÊNCIAS	BIO-ÓLEO (origem da biomassa)	RESULTADOS
YAHAYA <i>et al</i> , (2019)	Casca de coco e sementes de palma	ALCOOIS, FENOIS ($3250-3500\text{ cm}^{-1}$) ALCANOS, ALCENOS e vários outros compostos OXIGENADOS e AROMÁTICOS. Indistinguíveis.
BARTOLI <i>et al</i> , 2020	Resíduos da indústria de papel	ÁGUA e ÁCIDOS CARBOXÍLICOS ($3250-3000\text{ cm}^{-1}$), compostos ALIFÁTICOS ($2950-2750\text{ cm}^{-1}$).
FARISSI <i>et al</i> , 2017	Resíduos florestais	CICLOALCANOS ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$), compostos OXIGENADOS ($1705-1050\text{ cm}^{-1}$), AROMÁTICOS, ALCENOS, AMINAS ($1020-650\text{ cm}^{-1}$).
AGBLEVOR, D. M. <i>et al</i> , (2014).	Algas	CADEIAS ALIFÁTICAS ($2600-3100\text{ cm}^{-1}$), CETONAS E ESTERES (1700 cm^{-1}), ligações OH no refinado (3000 cm^{-1}).
SARKAR & WANG, 2020	Casca de coco	Grupos ALIFÁTICOS CH_2 e CH_3 (2960 cm^{-1}), ÁCIDO CARBOXÍLICO (2624 cm^{-1}), grupos ALCINOS (2072 cm^{-1}), ALCENOS, CETONAS, ALCANOS, ALCOOIS, FENÓIS, ETÉRES E ESTERES ($1689-1000\text{ cm}^{-1}$).
ELKASABI <i>et al</i> , 2015	Madeira de Eucalipto, gramíneas e Guayule (arbusto)	Ligações simples C-C e outros compostos com ligações C-O.
SHUMEIKO <i>et al</i> , 2020.	Palha de cevada e trigo	Cadeias de ligações C-H ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$) e poucas absorvâncias em ligações duplas C-O (1717 cm^{-1})

2.5.3.2 Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa Acoplada – GC-MS

A GC-MS é uma técnica recorrente na análise e quantificação de óleos orgânicos de pirólise, sendo capaz de contabilizar cerca de 30-40 % de compostos identificáveis. A cromatografia gasosa pode auxiliar no direcionamento de algumas aplicações, uma vez que os bio-óleos podem apresentar centenas de compostos com concentração em traços, abaixo de 0,5 % (PIRES *et al*, 2019), necessitando análises precisas.

A GC-MS foi utilizada na identificação dos compostos por SHUMEIKO *et al* (2020), e com a técnica foi possível identificar boa parte dos compostos nas frações

leves e médias. Porém, para o resíduo sólido da destilação, apenas alguns traços de n-Alcanos foram identificados. Da mesma forma, poucas quantidades de compostos contendo cadeias, em maiores números de átomos de carbono, foram identificadas por BARTOLI *et al* (2020). Entre estes compostos identificou-se o eugenol ($C_{10}H_{12}O_2$) e o isoeugenol ($C_{11}H_{14}O_3$), os quais possuem aplicações na indústria farmacêutica (PUBCHEM [2]).

O Quadro 6 traz aplicações da GC-MS para quantificação dos compostos em bio-óleos de diversas biomassas, com respectiva preparação.

Quadro 6 – Quantificação de bio-óleos através de GC-MS (compostos em teores mais significativos).

REFERÊNCIAS	MATÉRIA-PRIMA	PREPARAÇÃO/DILUIÇÃO	MAIORES TEORES
BARTOLI <i>et al</i> , 2020	Resíduo da indústria de papel	Difenil (1 mg) e bio-óleo (100 mg) em 1 mL de acetonitrila. Soluções de padrões analíticos com mesmo procedimento, em concentração de 1.0 mg/mL em acetonitrila.	ALIFÁTICOS: Ácidos carboxílicos, aldeídos, furanos e outras funções oxigenadas. AROMÁTICOS: Tolueno, fenóis, guaiacóis, naftaleno e siringol e outros hidrocarbonetos aromáticos.
YAHAYA <i>et al</i> , 2019	Casca de coco e sementes de palma.	Diluição em álcool isopropílico (GC-MS).	Fenóis, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, compostos aromáticos, furanos.
SILVA & ATAÍDE, 2019.	N/D	Diluído em metanol	Compostos fenólicos, Aldeídos (furfural), cetonas, ácidos orgânicos, e alquilfenileteres.
KRERKKAIWAN <i>et al</i> , 2013.	Casca de arroz	N/D	Compostos oxigenados (cetonas e esters), fenóis derivados benzênicos, como benzeno e naftaleno, compostos aromáticos pesados, como antraceno.
FACCINI <i>et al</i> , 2012.	Madeira	Solução 1000 mg.L ⁻¹ em diclorometano → sulfato de sódio anidro → filtrado em papel.	Fenóis, hidrocarbonetos, éteres, aldeídos e cetonas.
BENEDITO, 2012	Caroço de açaí e casca de arroz	Diluído em isopropanol	Isopropanol, Pentanol, Furfural (furan-2-carboxialdeído), Furano metanol, Furanona, fenol, Ácido benzoico, 3 metil-fenol, 2 – metoxifenol, 1,2 benzodiol, d-allose.
MULLEN <i>et al</i> , 2010	N/D	Acetona a 6%	HOLOCELULOSE: Acetol, Levoglucosan, Ácido acético, Furfural. LIGNINA: Fenóis, guaiacol.
MELO, 2019	Bagaço de cana-de-açúcar	Metanol, tolueno e água	Cetonas, aldeídos e fenóis.
SHUMEIKO <i>et al</i> , 2020	Trigo/palha de cevada	N/D	Fenóis, ácidos carboxílicos, cetonas.

Nota: N/D = Não disponível.

Além dos compostos com maiores teores nos resultados dos estudos, vários outros, em menores quantidades, podem ser identificados nas frações dos bio-óleos, e dentre eles, alguns que contêm elementos capazes de originar propriedades

anticorrosivas, como os orgânicos oxigenados, em maior concentração (SILVA & ATAÍDE, 2019; FACCINI *et al*, 2012), e menores frações de nitrogenados (YAHAYA *et al*, 2019; FACCINI *et al*, 2012).

Visando melhorar a eficiência da análise por GC-MS, solventes apropriados são comumente utilizados para preparar as amostras, dentre eles o diclorometano, utilizado para análise de eficiência na cromatografia bidimensional (FACCINI *et al*, 2012).

O metanol foi utilizado como solvente para alcançar a identificação de mais de 99% dos compostos analisados (ZAHER, A. *et al*, 2020; SILVA & ATAÍDE, 2019; BRIDGWATER, 2012).

O álcool isopropílico, mostrou moléculas de alto peso molecular no alcatrão, encontrado no bio-óleo de casca de coco (YAHAYA *et al*, 2019);

A acetona (MULLEN, 2010) ajudou a quantificar os principais compostos nos bio-óleos obtidos da palha e sabugo de milho.

As configurações do equipamento utilizado (cromatógrafo a gás) para identificação da amostra irá depender do tipo e da apresentação da própria amostra, como por exemplo, para analisar um extrato de sementes dissolvido em metanol, ZAHER *et al*, 2020 configuraram a temperatura do dispositivo no intervalo de 35-300 °C, mantendo a temperatura final por 10 min; o gás Hélio foi usado como gás de arraste, em fluxo de 1,5 mL min⁻¹

Com amostras de bio-óleo da pirólise de madeira de *Eucalyptus urograndis*, também dissolvido em metanol, SILVA & ATAÍDE (2019) utilizaram um split de 30:1 em coluna Rtx-1701 com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro, e 0,25 µm espessura de filme, para separar os compostos do vapor; a similaridade considerada com os padrões foi de 80%.

Uma corrida de GC-MS com faixa de operação de 45-280 °C, e taxa de aquecimento de 5 °C/min, utilizando gás Hélio para arraste a 1 mL/min e fase estacionária de 95% dimetilsiloxano e 5% difenil, para amostras injetadas de 1 µL também foi desenvolvida por Melo (2019) para análise do bio-óleo do bagaço de cana-de-açúcar. Nesse trabalho, o critério para identificação dos picos cromatográficos foi à similaridade mínima de 85% com os espectros de massas dos componentes das bibliotecas previamente selecionadas para comparação (MELO, 2019).

Diluindo as amostras em isopropanol também foram desenvolvidos experimentos com injeção de amostras de 1 mL YAHAYA *et al*, (2019) encontraram os maiores teores dos compostos fenólicos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no bio-óleo da pirólise de casca de coco e casca de palma.

Já BENEDITO (2012) obteve o líquido da gaseificação da casca de açaí e casca de arroz. Os achados foram, na sua quase totalidade, compostos heterocíclicos aromáticos altamente solúveis em água, tais como: piridinas, fenóis, cresóis, quinolina, isoquinolina, dibenzofenol.

2.5.4 Caracterização física

Na análise visual, os bio-óleos de pirólise possuem semelhanças físicas, independentemente do tipo e origem da biomassa; aparecem sempre como um líquido negro, de densidade variável e de forte odor de fumaça. Assim, os parâmetros físicos (Quadro 7) devem ser avaliados desde a produção, pois podem influenciar seu rendimento e composição química (MEIER *et al*, 2013; RAGULA *et al*, 2019).

Quadro 7 – Propriedades de interesse e respectivas finalidades na análise dos bio-óleos.

PROPRIEDADES	FINALIDADE	MÉTODO/FONTE
Relação massa/volume (foros).	Determinar rendimento do biocarvão, bio-óleo e outros.	Obter dimensões, massas, volumes; Densidades da madeira (NBR 7190 (ABNT, 2022); BRASSARD <i>et al</i> , 2017)
Espécies de madeiras.	Identificar, relacionar e justificar composição do bio-óleo	Propriedades organolépticas – cor, odor, textura, brilho, densidade (EMBRAPA, 2011).
Rendimento de bio-óleo e biocarvão.	Conhecer rendimento líquido/massa, por fornada, na pirólise da biomassa.	Massas e densidades da madeira, biocarvão e massa/volume do bio-óleo coletado (MEDEIROS, 2018; BRASSARD <i>et al</i> , 2017)
Temperaturas, taxa de aquecimento.	Relacionar com bio-óleo produzido; monitorar início/fim da coleta.	Termômetro infravermelho (MMA, 2019).
Massa específica do bio-óleo.	Relacionar com outros parâmetros e outras fases no fracionamento	Picnômetro (BARTOLI <i>et al</i> , 2020; GUERREIRO <i>et al</i> , 2017)
Viscosidade do bio-óleo/frações.	Determinar parâmetros de diluição e aplicações.	Viscosímetro rotacional (Brookfield) (CASTRO <i>et al</i> , 2016; HLAVÁČOVÁ <i>et al</i> , 2018).
pH do bio-óleo/frações.	Determinar parâmetros de acidez e aplicações.	PhMetro digital de bancada (SILVA & ATAÍDE, 2019; GONÇALVES <i>et al</i> , 2014)
Teores de água x orgânicos.	Determinar teor de fase aquosa x orgânica.	Destilação a vácuo (BRUECKNER <i>et al</i> , 2019; RAHMAN <i>et al</i> , 2018).

As velocidades de pirólise e a apresentação dimensional da biomassa, também podem influenciar o perfil do produto líquido, porque as reações, devido a variação destas condições, são diferentes durante o tratamento térmico (RAGULA *et al*, 2019).

No sistema de pirólise através de fornos de superfície, os tempos e velocidades de operação podem variar conforme as características físicas da madeira, devido à espécie da planta, teor de umidade e densidade básica (EMBRAPA, 2011).

Os melhores rendimentos em bio-óleo são obtidos com espécies de madeiras duras, devido ao alto teor de holocelulose (celulose + hemicelulose), a qual se decompõe até próximo dos 400 °C, sendo as madeiras macias ricas em lignina (RATANATHAVORN *et al*, 2016), com decomposição em temperaturas mais altas, quando o teor de material condensado (líquido) tende a decrescer (ARNOLD *et al*, 2017).

Por outro lado, haverá variações na composição físico-química também por causa da origem da biomassa, umidade (teor de água da madeira), forma de apresentação e tipo de pirólise empregado (RAGULA *et al*, 2019; LEAL, 2015). O teor de umidade da madeira, por exemplo, é crucial no conteúdo de água no material líquido coletado, sendo ideal o armazenamento adequado da matéria prima por período de cerca de 30 dias para secagem natural da madeira (THAN, 2018).

Então, pode-se especificar alguns parâmetros importantes na caracterização dos bio-óleos, como o nível de pH, teor de água incorporada, massa específica e viscosidade (CASTRO *et al*, 2019; RAHMAN *et al*, 2018), os quais podem influenciar na solubilidade, no rendimento e em algumas aplicações do material (RAHMAN *et al*, 2018; LEAL, 2015). Essas características podem limitar ou indicar tratamentos necessários em determinadas aplicações (KHOLE & SHUKLA, 2018).

A utilização do bio-óleo original diretamente como obtido é impeditiva para certas aplicações (como biocombustíveis, por exemplo), devido possuir propriedades físicas que o inviabilizam, como o alto teor de água, acidez elevada, baixo valor calorífico e alta viscosidade. A separação (remoção) das frações aquosas das orgânicas pode ajudar a melhorar a qualidade de ambos os produtos. A destilação é uma técnica capaz de remover conteúdo aquoso significativo (BRUECKNER *et al*, 2019; RAHMAN *et al*, 2018).

A otimização de processo, do produto alvo (sólido, líquido ou gasoso), dos parâmetros físico-químicos e da configuração dos equipamentos, permitiria preparar a matéria prima ideal, para se obter os melhores rendimentos e qualidade do bio-óleo ou do biocarvão (RAGULA *et al*, 2019). Porém, nas condições atuais, isso se torna inviável, no contexto do estudo, já que não existe equipamentos adequados e toda a matéria prima é acumulada, sem segregação, por um longo período, originados de vários tipos de biomassa, e obtidas em tempos e locais diferentes. Dessa forma, o escopo do trabalho é estudar uma atividade humana *in loco*, utilizando os resíduos sólidos ali gerados.

2.6 Aplicações potenciais para o resíduo sólido da destilação do bio-óleo

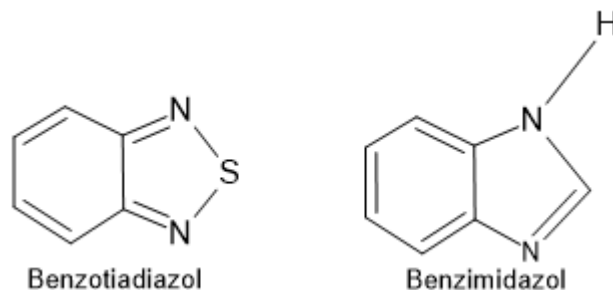
Alguns autores já mencionam aplicações, nas quais podem ser utilizados o bio-óleo, ou suas frações. Dentre as mais nobres está a obtenção de biocombustíveis. Porém, nas frações mais complexas, como o resíduo final da destilação, a sua reutilização fica mais difícil, devido à complexa composição química, sendo muitas vezes, necessário extrair alguns compostos específicos, para sua utilização.

2.6.1 Inibidor orgânico de corrosão

Segundo PALANISAMY (2019) um inibidor de corrosão é “uma substância química ou combinação de substâncias que, quando adicionadas em concentrações muito baixas em um ambiente corrosivo, previnem ou reduzem efetivamente a corrosão sem reação significativa com os componentes do ambiente”.

Os inibidores orgânicos de corrosão são amplamente utilizados no setor industrial. A presença dos heteroátomos de N, O, S e P nesses compostos orgânicos (como no exemplo da Figura 4) contribui para maior eficiência na ação anticorrosiva (TAGHAVIKISH *et al*, 2017). Como apresentado nos Quadros 4 e 5, a presença dos compostos oxigenados, nitrogenados e dos aromáticos, em diversas fases do bio-óleo, poderão aumentar a aptidão do material à ação anticorrosiva.

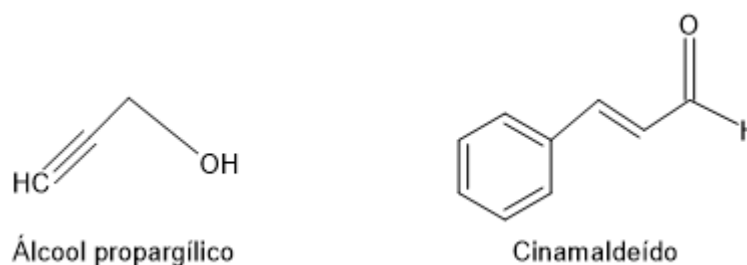
Figura 4 – Exemplos de estruturas químicas de compostos heterocíclicos com ação anticorrosiva, contendo os heteroátomos Nitrogênio (N) e Enxofre (S).



Fonte: FRAUCHES-SANTOS *et al*, 2014.

Compostos orgânicos com propriedades inibidoras de corrosão nem sempre são encontrados de forma natural nas substâncias primitivas. Por este motivo, tem sido recorrente a sintetização de substâncias, a fim de se obter maior eficiência nas propriedades anticorrosivas desejadas, como o álcool propargílico e o cinamaldeído (Figura 5) (GOULART, 2015).

Figura 5 – compostos inibidores para proteção em meio ácido.



Fonte: GOULART (2015).

Foi verificado por KIM *et al* (2015) que frações de bio-óleo de pirólise concentravam radicais livres (grupo metoxilo) que não se degradaram nos testes de envelhecimento acelerado (80 °C por 24h) desenvolvidos pelo autor, mostrando que o material possui alguma possibilidade de reação com outras substâncias. Os testes mostraram também a ocorrência de efeitos de polimerização no tempo decorrido, mas sem relação direta com os radicais presentes.

Assim, a reatividade entre compostos, naturais ou sintetizados, com as frações obtidas do bio-óleo, possibilitaria o desenvolvimento de aplicações no campo dos anticorrosivos.

2.6.2 Engenharia de materiais

Os n-Alcanos, tipicamente aquelas espécies de hidrocarbonetos em cadeias alifáticas longas, contendo mais que 6 átomos de Carbono (SCHMIDT, *et al*, 2023), foram identificados nos resíduos sólidos da destilação de bio-óleo por SHUMEIKO *et al* (2020). Dentre os compostos encontrados estavam *n*-octacosano, *n*-heptacosano, *n*-hexacosano, entre outros n-Alcanos. Estes compostos podem apresentar propriedades especiais no contexto dos materiais de *mudança de fase* (capacidade de armazenar energia sob a forma de calor latente), quando combinados com outros materiais em um compósito, a exemplo do n-Octacosano (C₂₈H₅₈) (SEBASTIA-SAEZ *et al*, 2019).

O n-Octacosano também foi utilizado no estudo de compósito de mudança de fase com aerogéis à base de celulose nanofibrilada e nanotubos de carbono e apresentou considerável potencial para aplicação em armazenamento de calor e regulação térmica. Os testes mostraram que a interface entre o n-Octacosano e o aerogel de celulose é o ponto de maior atenção, embora a estrutura interconectada em 3D do aerogel tenha suportado bem o n-Octacosano, graças à força capilar e à tensão superficial (DU *et al*, 2020).

SEBASTIA-SAEZ *et al* (2019) conseguiram produzir um compósito com partículas de 227 nm a partir de n-Octacosano encapsulado com nano pó de sílica. O n-Octacosano puro mostrou-se de baixa condutividade térmica; mas com a adição do invólucro de sílica essa condutividade aumentou, trazendo novas possibilidades em termos de propriedades térmicas e no armazenamento de energia.

As cadeias longas de carbono (alcanos) tendem a se concentrar nos resíduos sólidos de fundo na destilação. Então é plausível a verificação de compatibilidade dessas cadeias com incorporações para novos materiais (SHUMEIKO *et al*, 2020).

2.6.3 Indústria de medicamentos

Ainda, considerando a presença dos n-Alcanos (SHUMEIKO *et al*, 2020), sendo o 1-octacosanol, um derivativo do n-octacosano, utilizado como produto farmacêutico, no tratamento da dislipidemia e da doença de Parkinson, além de suplemento nutricional, em outros casos (PUBCHEM [1], 2021). A purificação da substância sendo possível a partir do resíduo sólido do bio-óleo, traria uma

possibilidade de aplicação para a indústria de medicamentos. Outros compostos oxigenados encontrados (BARTOLI *et al*, 2020) no resíduo sólido poderiam, então, ser também estudados, quanto às suas propriedades relativas à área medicinal ou farmacêutica, como os eugenol e o isoeugenol (PUBCHEM [2], 2023).

2.6.4 Processamento junto com outros materiais

Experimentos realizados com resíduo sólido do refino do bio-óleo, mostraram a possibilidade de combinação deste com outros, de origem no refino de petróleo; essa combinação mostrou redução nas temperaturas de operação para aplicação como modificador de viscosidade do asfalto de petróleo (SUN *et al*, 2015). Em outra abordagem, é possível realizar uma polimerização otimizada dos radicais livres presentes no resíduo sólido do bio-óleo e obter um ligante asfáltico totalmente renovável (SUN *et al*, 2018).

A partir da calcinação do resíduo sólido da destilação do bio-óleo é possível obter um coque biorenovável, o qual possui superior vantagem sobre o coque calcinado de petróleo, em virtude do baixo teor de enxofre e metais. As características físico-químicas após a calcinação mostraram que o material é valioso substituto ao coque calcinado de petróleo (ELKASABI *et al*, 2015).

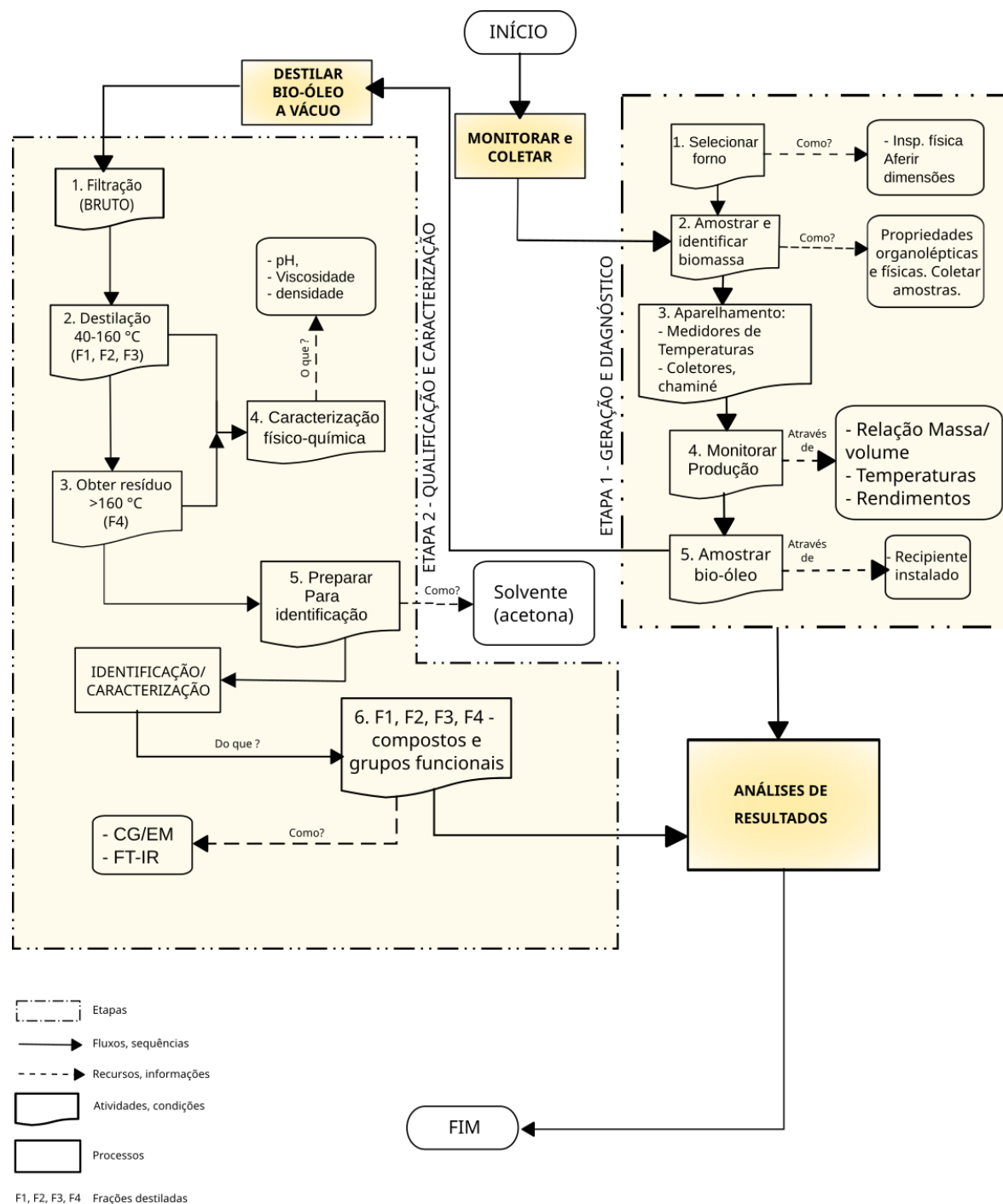
3 METODOLOGIA

O fluxograma da Figura 6 apresenta uma visão geral das etapas que foram seguidas para o desenvolvimento deste estudo. O trabalho foi basicamente estruturado sobre duas etapas: atividades de campo (ETAPA 1 - GERAÇÃO E DIAGNÓSTICO) e de procedimentos laboratoriais (ETAPA 2 – QUALIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO).

Na ETAPA 1, uma vez que o processo de produção é artesanal e empírico, e uma das premissas adotadas foi de identificar o modelo real de produção, várias informações relatadas foram obtidas diretamente dos operadores que trabalham nas carvoarias e conhecem bem o processo. Então, esta etapa está relacionada com o *diagnóstico do modo de produção local*, o qual influencia diretamente os rendimentos e qualidade do bio-óleo.

Os levantamentos e caracterizações foram feitos *in loco*, relacionadas com o monitoramento da produção do biocarvão e geração do bio-óleo. Nesta etapa (ver item 3.3.1), foram realizadas algumas amostragens de matérias primas (biomassas) e algumas medições dos fornos pirolíticos, aparelhagens e adaptações do forno e da chaminé existente. Esta etapa fornece informações importantes sobre as temperaturas de operação e respectiva taxa de aquecimento/resfriamento, bem como o rendimento de material sólido e líquido no processo.

Figura 6 – Fluxograma das etapas do trabalho, com as principais atividades a serem cumpridas.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Na ETAPA 2, o bio-óleo bruto obtido foi encaminhado aos laboratórios para a devida qualificação e caracterização. Nesta segunda etapa, desenvolveu-se o

fracionamento e estudo do bio-óleo, passando pelo preparo da amostra via filtração, depois pela destilação à vácuo e caracterizações físico-químicas de pH, viscosidade rotacional, e densidade do bio-óleo em estado original e depois de fracionado. Em seguida, as frações foram destinadas para identificação dos grupos funcionais E compostos através das análises de FT-IR e GC-MS/MS (sistema de cromatografia gasosa acoplado a um analisador de massas do tipo triplo quadrupolo), respectivamente.

Um último passo envolveu as análises dos resultados, através da discussão dos dados das etapas anteriores. A partir daí é possível se verificar as potencialidades diante dos objetivos específicos colocados, confrontando os resultados com outros aspectos da literatura e avaliando a viabilidade para aplicações sugeridas.

3.1 Localização do estudo e biomassa utilizada

Triunfo, RO é um distrito política e administrativamente ligado ao município de Porto Velho, RO – Brasil. O distrito possui características de um bairro da capital do Estado, embora esteja localizado na zona rural, a 125 km da área urbana. A população de Triunfo foi registrada, no último censo (2010), com 2564 habitantes (<http://mapasinterativos.ibge.gov.br/grade/default.html>, acesso em 25/06/2023).

O distrito de Triunfo reúne um pequeno conjunto de Empresas que operam com o beneficiamento de madeiras (Figura 7-b), através da transformação da madeira bruta (em toras) em madeira na forma de pranchas e/ou vigas, de diversas dimensões, com finalidade de facilitar o transporte para outros municípios ou para fora do Estado. Existem também fábricas de utensílios de madeira instaladas no local. São nesses processos de transformação que são gerados os subprodutos para destinação à produção de biocarvão (Figura 7-a). No entanto, essas Empresas não são responsáveis pela produção local do biocarvão. Este é produzido por pessoas “autônomas”, as quais possuem o licenciamento para produzir o biocarvão.

Figura 7 – Localização da produção de biocarvão (a), junto a beneficiadora de madeiras (b), em Triunfo, RO.

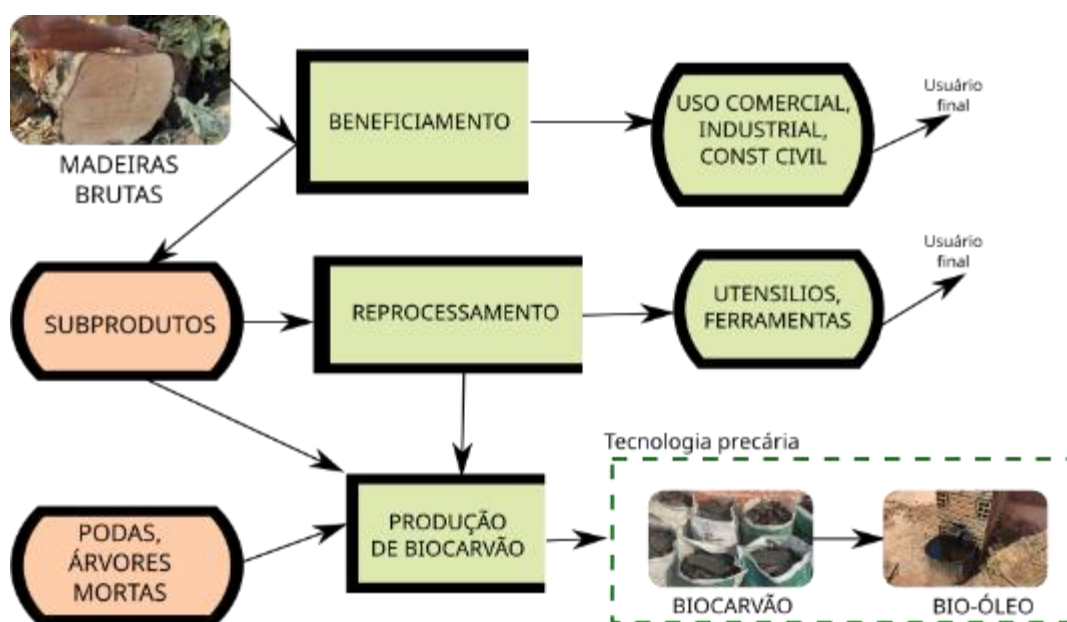


Fonte: Google Maps (2020).

As carvoarias de Triunfo foram escolhidas em razão da proximidade à cidade de Porto Velho e, portanto, de fácil acesso rodoviário. Outros motivos envolvem a inexistência de indústrias que realizem a pirólise da biomassa e respectiva geração do bio-óleo, bem como havia o interesse de avaliar os impactos do modo produtivo do biocarvão, nas condições reais de trabalho.

Nesse local, foram identificados fornos de superfície, os quais funcionam de forma alternada, conforme a disponibilidade da matéria prima (Figura 8): resíduos do beneficiamento madeireiro (costaneiras, troncos ocos, lascas e aparas), restos de árvores (podas urbanas e tocos) e madeiras de baixa qualidade, rejeitadas pelas fábricas. Portanto, a matéria prima para o biocarvão é originada de uma biomassa mista, provinda de várias fontes e constituída de espécies e qualidades diversas. Esses subprodutos podem ser recuperados para geração de energia de diversas formas em biocombustíveis ou como lenha, mas representam um problema se forem feitos cortes de florestas nativas não autorizadas ou que superem a capacidade de reposição. A reposição também é um aspecto que necessita de gerenciamento eficaz (CHUM et al, 2011).

Figura 8 – Fluxo da origem da biomassa para o biocarvão em Rondônia.

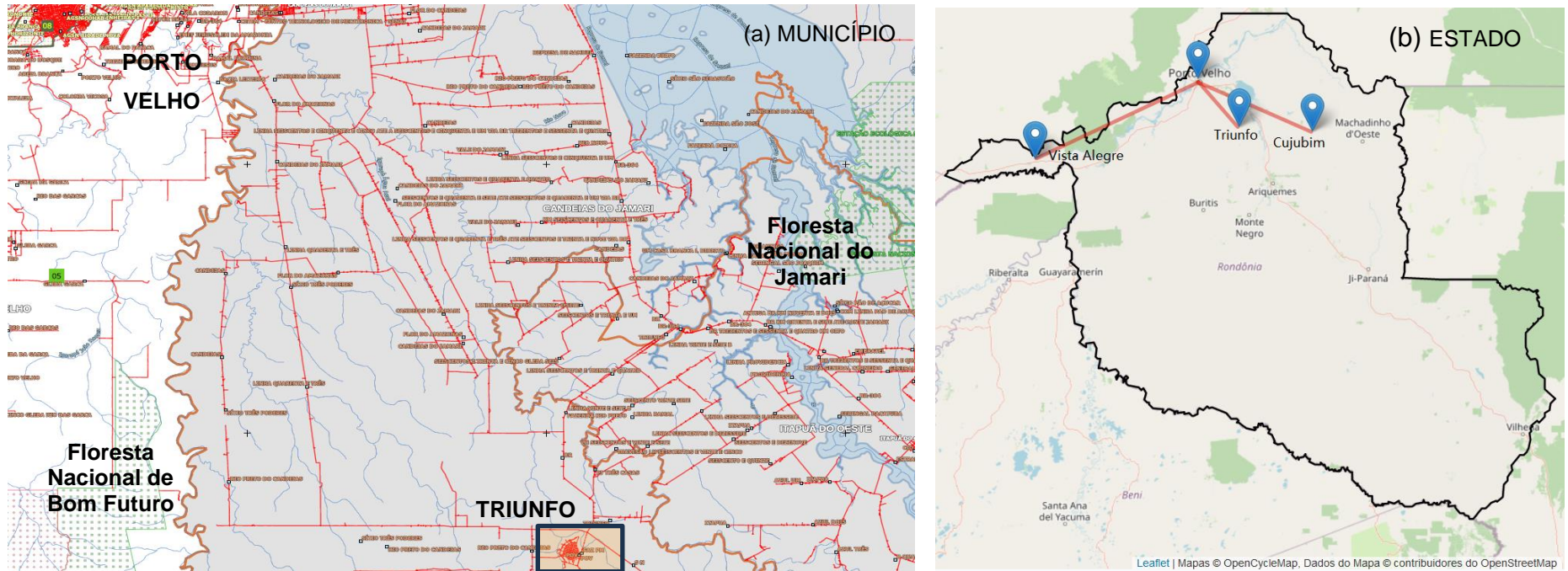


Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Cada forno operando na produção de biocarvão gera também o bio-óleo, pela condensação dos gases. Mas observou-se que parte considerável desses gases são lançados na atmosfera, já que nem todos os fornos possuíam o sistema para coleta. Além do fato de que a maioria dos fornos não dispunham da chaminé e do recipiente de coleta, foi constatado que não há serviço de recolhimento e destinação para os líquidos gerados, ou seja, mesmo havendo o recolhimento dos líquidos, não há destinação ambientalmente adequada para eles.

Em um raio aproximado de 300 km no entorno de Porto Velho, RO (Figura 9-b), foram identificadas aproximadamente 550 unidades de fornos (2021) aptos a produzir o biocarvão, incluindo aqueles próximos aos municípios de Vista Alegre do Abunã, RO (~200 unidades, 259 km para Porto Velho) e Cujubim, RO (~250 unidades, 224 km para Porto Velho). Todos operam sob as mesmas condições estruturais, gerando produtos e subprodutos semelhantes, o que incrementa o volume de material descartado inadequadamente.

Figura 9 – Localização da área do estudo, na região metropolitana de Porto Velho, com malha hidrográfica (a), incluindo outros municípios produtores em Vista Alegre do Abunã e Cujubim, RO (b).



Fonte:

https://geofpt.ibge.gov.br/cartas_e_mapas/mapas_municipais/colecao_de_mapas_municipais/2020/RO/porto_velho/110020505_MM.pdf; e OpenCycleMap (2023).

Uma vez que a produção de biocarvão gera o bio-óleo e esse não é recuperado continuamente, isso torna-se um problema ambiental em potencial, dado o risco de atingir cursos d'água próximos. O mapa da Figura 9-a mostra a malha hidrográfica existente, interligando os igarapés de menor volume de água com rios de maior volume, como o rio Candeias e o rio Jamari, próximo a Itapoã D'oeste, RO.

A biomassa utilizada na produção do biocarvão não recebeu quaisquer tratamentos ou processo de secagem, anteriormente ao enchimento do forno, portanto encontrava-se de acordo com a temperatura (28° C) e condições ambientais, no momento do enchimento. Neste trabalho também foi dada especial atenção à ocorrência de biomassa tratada, ou seja, madeira originada de resíduos de construção/demolição que tenham recebido pinturas ou outros tratamentos químicos, não sendo observado este tipo de material. A identificação da matéria prima, cuja coleta ocorreu posteriormente à escolha do forno, será descrita no item 3.3.1.

3.1.1 O caso Triunfo – dados preliminares

A produção do biocarvão na localidade estudada, ocorre em um processo lento, que dura de 7-10 dias. Foram encontrados ali, aproximadamente 90 fornos instalados, os quais têm capacidade para realizar cerca de 360 ciclos completos por mês, se todos operarem, sem interrupção. Dessa forma é possível estimar o volume da produção de biocarvão, nessas condições mais favoráveis.

Conforme informações obtidas dos operadores de fornos, cada fornada pode produzir entre 90 a 120 sacos de carvão, dependendo das condições específicas de secagem e da qualidade (espécie, partes da árvore, dureza – ONU-FAO, 2017) da madeira utilizada. Considerando que cada saco cheio pesa em média 20 kg, a fornada alcançaria um rendimento de ~1800 kg de biocarvão/semana/forno operando, para um rendimento de 90 sacos/forno.

Quanto à qualidade do biocarvão produzido, o fato de os resíduos madeireiros serem oriundos de locais diferentes e retirados de partes diferentes da árvore, bem como sem segregação, por espécie, no desdobro, torna-se inviável economicamente (nas condições atuais), a seleção da madeira mais adequada para a produção do biocarvão, conforme relato dos técnicos no local. Por essa razão, a qualidade do

carvão produzido deve sofrer variações em termos de rendimento e características de queima.

3.2 Preparação e instalação de dispositivos de monitoramento

Esta atividade ocorreu paralelamente à coleta das amostras da biomassa. A seleção do forno para coleta da biomassa e do bio-óleo, ao final do processo, teve como critério a qualidade de construção, dimensões bem definidas e no qual os dispositivos de monitoramento da temperatura pudessem ser facilmente instalados. As dimensões do forno foram obtidas antes do enchimento com a biomassa e os dispositivos de aferição de temperatura posicionados, conforme a Fotografia 5-a e Figura 10.

A operação de enchimento do forno ficou sob responsabilidade dos “carvoeiros” (Fotografia 5-b), os quais fizeram a adequação das dimensões das peças, conforme necessidade de preenchimento dos espaços vazios.

Fotografia 5 – Posicionamento do dispositivo de aferição da temperatura de operação (a), enchimento do forno (b) e dispositivo de coleta (c).



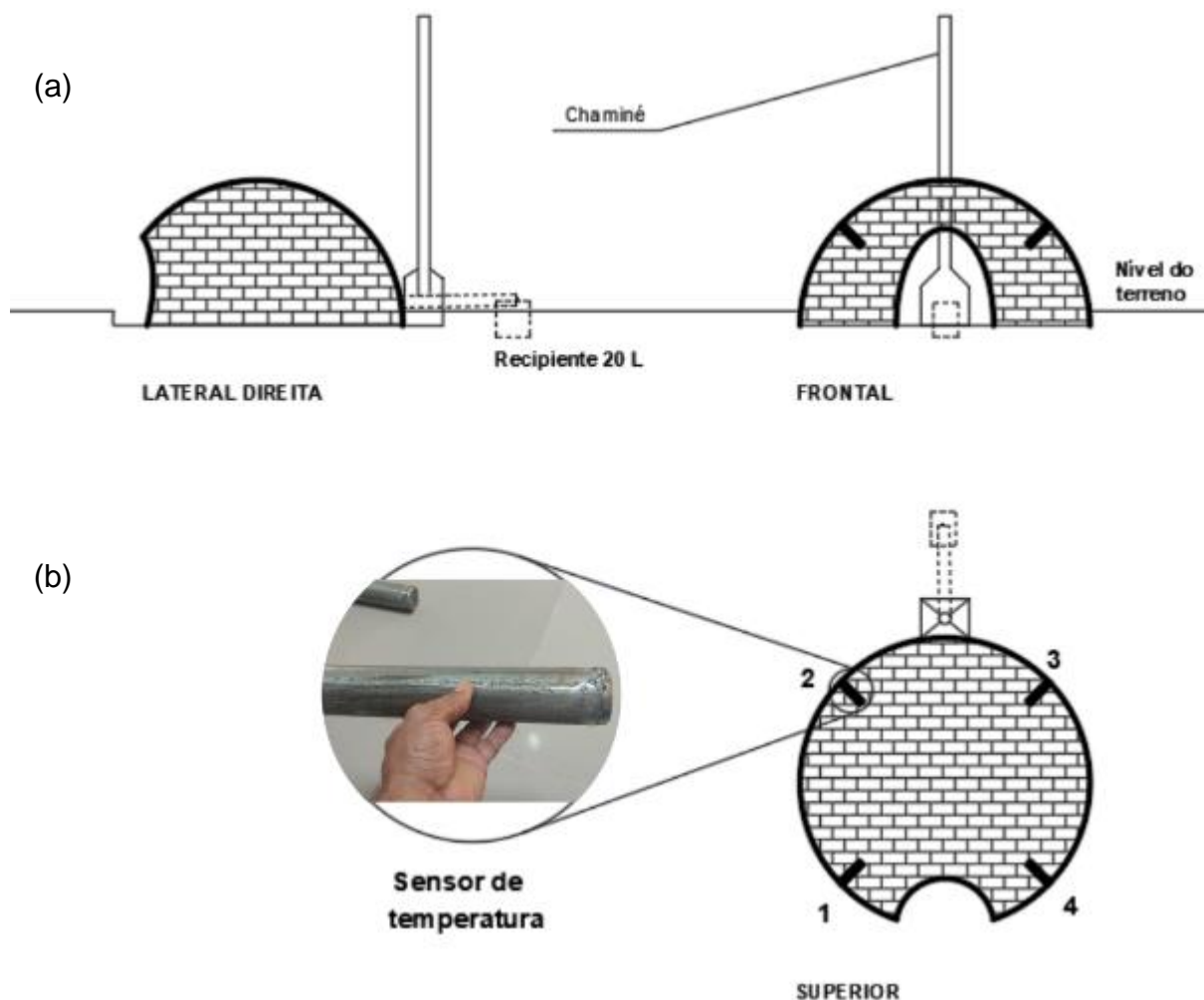
Fonte: Registradas pelo Autor (2023).

O dispositivo de coleta foi instalado junto à base da chaminé existente (distante 1m da parede aquecida), adaptando-se um recipiente plástico, com volume de 20 L (Fotografia 5-c) e um tubo metálico galvanizado com \varnothing 10 mm, cuja conexão foi isolada com papel alumínio para evitar contaminações. Este recipiente foi posicionado em desnível, de forma que garantisse o escoamento do líquido, por gravidade.

Os dispositivos sensores de temperatura são 4 tubos de aço galvanizado com comprimento de 30 cm e diâmetro de 5 cm, abertos em uma extremidade e vedada na outra, posicionados conforme desenho da Figura 10. Estes dispositivos foram confeccionados de acordo com as especificações do sistema de produção do Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2019). Como, devido ao comprimento do tubo metálico, a medição da temperatura foi realizada internamente próximo às paredes de tijolos, podendo haver discrepâncias entre esta medida e aquela porventura nos pontos centrais em relação às paredes dos fornos, pontos esses que não foram mensurados devido a restrições operacionais neste modelo de produção.

As leituras foram feitas nos sensores de nº 1-4 (Figura 10), seguindo o sentido horário, para melhor controle dos dados.

Figura 10 - Desenho esquemático dos fornos existentes (a) e posição dos sensores de temperatura e dispositivo de coleta instalados (b).



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Em relação à etapa de geração e coleta do bio-óleo foi realizado um planejamento, de maneira que pudessem ser desenvolvidas as atividades no período correspondente aos meses de abril a outubro de 2022. Isso devido ao fato de que, nos demais meses do ano, ocorre o fenômeno denominado “inverno amazônico”³ (LIMBERGER & SILVA, 2016), caracterizado pela ocorrência diária e intensa de chuvas, o que poderia inviabilizar a instalação de dispositivos para

³ O termo, conhecido popularmente, se refere ao período de chuvas na região Amazônica. O *inverno amazônico* se situa entre os meses de dezembro a março (expansível de novembro até maio), época de verão nas demais Regiões do país, e se caracteriza pelo alto índice pluviométrico, devido às migrações sazonais das ZCIT – Zona de Convergência Intertropical e ZCAS – Zona de Convergência do Atlântico Sul (LIMBERGER & SILVA, 2016).

monitoramento, bem como “contaminar” as amostras com conteúdo excessivo de água da chuva.

Depois do período referente à produção propriamente dita, o recipiente com o bio-óleo foi removido e encaminhado ao laboratório para as demais etapas de caracterização.

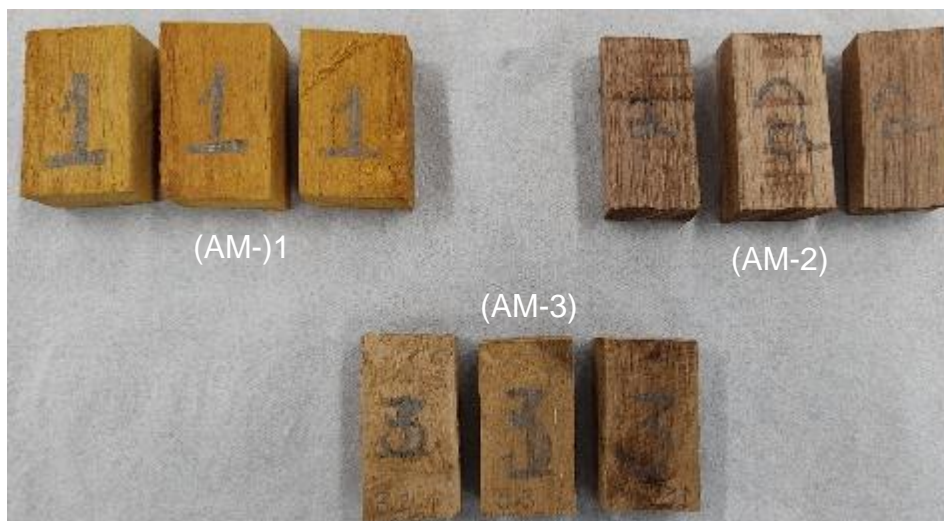
3.3 Diagnóstico da produção

O diagnóstico foi necessário, para que pudessem ser registrados os modos de produção local, e assim, entender os procedimentos adotados. Para isso foram feitas as coletas da biomassa, passando, inicialmente por entrevistas não estruturadas (conversas) com os operadores, uma vez que não há padrão de produção neste tipo de atividade. O monitoramento das temperaturas e os cálculos de rendimentos, ao final, também fazem parte desse processo.

3.3.1 – Identificação da matéria prima

Antes do início da carbonização foram coletadas amostras da biomassa (Fotografia 6), a fim de permitir identificação das principais espécies utilizadas nesse sistema de produção, já que os subprodutos de beneficiamento de madeira são mistos de várias espécies. Isso foi feito, conforme levantamento prévio junto aos operadores dos fornos.

Fotografia 6 – Exemplos das espécies mais comuns como subproduto madeireiro nas carvoarias, com nomes comerciais de Angelim-pedra (AM-1), Tauari-vermelho (AM-2), Embira-branca (AM-3).



Fonte: Registrada pelo Autor (2023).

Após a seleção preliminar das 3 espécies que representarão a biomassa, para efeito das estimativas dos parâmetros e rendimentos, buscou-se outras definições de propriedades organolépticas (como cheiro, dureza, cor, densidade), nos acervos de catalogação oficiais da flora brasileira, dentre eles, o Laboratório de Produtos Florestais (LPF), do Ministério do Meio Ambiente (<https://lpf.florestal.gov.br/pt-br/bd-madeiras-brasileiras>), no seu banco de dados público (MMA, 2023).

As amostras coletadas foram extraídas em triplicata, com as dimensões de 2x3x5 cm, medidas com uso de paquímetro, seguindo as especificações de amostragem da NBR 7190-3 (ABNT, 2022), a qual define os procedimentos para determinação do teor de umidade (U) e densidade aparente (ρ_{ap}) da madeira serrada nativa, conforme as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$U(\%) = \frac{m_i - m_s}{m_s} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

$$\rho_{ap} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{m_s}{V} \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo m_i a massa inicial do corpo de prova, m_s a massa seca a $103 \pm 2^\circ \text{C}$ em estufa, por 14 horas e V o volume do corpo de prova, todos com precisão de 0,01.

3.3.2 – Processo de produção

Para o monitoramento da evolução das temperaturas foi realizado o acompanhamento em 2 fornadas, durante o período de enchimento (2 dias), queima (4 dias) e resfriamento e abertura (4 dias). A preparação de dispositivos para monitorar as temperaturas e coleta do bio-óleo bruto foi realizada em apenas uma fornada. As temperaturas foram registradas em uma sequência de leituras realizadas nos monitores instalados, utilizando-se um termômetro infravermelho com capacidade até 600°C e precisão de $0,1^\circ \text{C}$ (Fotografia 7).

Fotografia 7 – Medição da temperatura através de termômetro infravermelho.



Fonte: Registrada pelo Autor (2023).

A primeira medição de temperatura registrada ocorreu após 20 horas do início da ignição do forno. Isso porque, somente após decorrido esse tempo, houve variação significativa nos sensores instalados. Houve, então, uma sequência de medições diárias, a cada 1 hora no período diurno, iniciando-se às 06h30 e seguindo-se a cada 12 horas no período noturno, e assim, sucessivamente, durante 124 horas. A ignição do forno deu-se em condições ambientais de temperatura e umidade.

Durante o período de queima, o acesso do ar para o interior do forno foi feito através de aberturas existentes nas paredes (furos com $\varnothing \cong 10$ cm), as quais foram controladas pelos operadores através de fechamento com uma mistura argiloso/pastosa feita com barro do próprio local. O momento de fechamento das aberturas (em número de 24 em torno do forno) foi determinado de forma totalmente empírica e gradual, através de observações visuais (opacidade da fumaça) pelo operador. Neste caso, o fechamento foi iniciado após 75 horas do início da carbonização, e paulatinamente, todas as aberturas foram fechadas, exceto a saída para a chaminé. Esta última foi finalmente fechada após 96 horas.

Após o fechamento total das aberturas de entrada de ar, iniciou-se o processo de “resfriamento”, o qual foi realizado através de “banhos de lama”, uma pasta fluida de argila que é lançada sobre o forno, em intervalos mais ou menos regulares, em torno de 4 horas, com a finalidade de resfriar e vedar possíveis entradas de ar para o interior do forno. Essas entradas acidentais de oxigênio podem ocasionar o que os operadores chamam de “incêndio” do forno.

O tempo decorrido entre o fechamento total do forno (processo de resfriamento) e o início da abertura para retirada do biocarvão foi de 96 horas. Mesmo com a temperatura externa das paredes próxima à temperatura ambiente os operadores de fornos aguardam em torno de 4 dias, por causa da ocorrência de focos de queima interna, o que, com a abertura indevida, pode ocasionar o incêndio imediato e espontâneo, podendo haver perda do biocarvão produzido.

3.3.3 – Rendimentos

Para subsidiar posterior análise dos rendimentos de produtos sólido e líquido as dimensões de diâmetro horizontal (4,40 m), bem como a altura no ponto central

do forno de tijolos (2,20 m) foram registradas. A definição de volume a ser preenchido com a biomassa foi calculada conforme a Equação 3, a qual define o volume da semiesfera.

$$V = \left(\frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{6} \right) \quad \text{Equação (3)}$$

Onde V = volume da semiesfera e r = raio interno do forno.

Com as medidas do forno e a Equação 3 foi possível obter-se o rendimento do biocarvão por fornada. Adicionalmente, foram tomadas as pesagens médias em triplicata do carvão ensacado e contabilizada a quantidade pronta para expedição, visando a comparação com a massa estimada por fornada e possíveis perdas no processo.

Outro dado importante para analisar os rendimentos dos produtos é o cálculo da massa sólida total de madeira utilizada. Essa massa foi estimada, utilizando-se um fator de empilhamento médio de 1,88, conforme descrito por SANDIM *et al* (2019). Com este fator de empilhamento é possível representar a quantidade (m^3) de madeira empilhada necessária para se obter 1 m^3 de madeira sólida, excluindo-se os possíveis espaços vazios entre as peças.

O rendimento do bio-óleo bruto, foi definido através das medições da massa inicial da matéria prima e a quantidade, em massa, do líquido coletado no respectivo recipiente, do qual será obtido também o volume gerado no processo. Com esses procedimentos foi possível conhecer o rendimento, por fornada, do bio-óleo e sua relação com o rendimento gravimétrico do carvão, conforme descrito no item 3.5.3.5.

3.4 Coleta do bio-óleo

Os procedimentos de preparação para a coleta do bio-óleo foram realizados conforme descrito no item 3.2, fazendo-se as adaptações necessárias.

Para coletar as amostras foram realizadas inspeções prévias (qualidade da construção, ausência de deterioração, facilidade para instalação do recipiente coletor e adaptações necessárias na chaminé já instalada no forno), visando evitar resíduos contaminantes ou impurezas (cinzas, resíduos de carvão) no líquido coletado e uma melhor eficiência neste processo. Nas chaminés, instaladas

verticalmente (existe também o modelo inclinado) até uma altura aproximada de 3,50 m do solo, foram feitas adequações para monitoramento, com colocação de tubo metálico galvanizado na base e instalação do recipiente de coleta (CAMPOS, 2007).

O recipiente utilizado foi fabricado em polietileno (PEAD), por ser resistente mecanicamente, inerte quimicamente, impermeável e resistente a temperaturas até 100° C (COUTINHO *et al*, 2003), com tampa para fechamento hermético, após a coleta, evitando-se perdas e/ou contaminações durante o manuseio. Antes da instalação, o recipiente foi graduado externamente, visando facilitar a verificação posterior do rendimento do bio-óleo.

Durante a geração do bio-óleo foi realizado o monitoramento da taxa de aquecimento, realizando-se o registro da temperatura em períodos regulares, desde a ignição até o resfriamento, próximo aos 40° C. Embora altas taxas de aquecimento possam favorecer o rendimento em líquidos condensáveis (MEDEIROS, 2018; GONÇALVES *et al*, 2014), não é possível controlar essa taxa, em razão da inexistência de tecnologia no local, para esse fim.

O recipiente coletor foi removido e encaminhado para preparação e caracterização do bio-óleo em laboratório, após o resfriamento total do forno.

3.5 Caracterização do bio-óleo

Para a caracterização do bio-óleo coletado, utilizou-se a destilação fracionada a vácuo, em aparato como descrito na literatura (CASTRO *et al*, 2019), que se diferencia da destilação simples, basicamente, pela adição da coluna de fracionamento (que auxilia na separação mais eficiente dos destilados em cada temperatura de corte) e de uma bomba de vácuo, para redução da pressão interna do sistema. Também em laboratório, foram feitas as caracterizações físico-químicas e realizados os cálculos dos rendimentos.

3.5.1 Filtração

O bio-óleo passou por um processo de filtração a vácuo para remoção de cinzas ou outras impurezas sólidas, possivelmente carregadas junto com o líquido durante a coleta. Filtrou-se 1,5 L de amostra, com papel filtro com poros de 14 µm,

em um funil Büchner (ELKASABI *et al*, 2014) com uma bomba de vácuo acoplada (Fotografia 8). A filtração da amostra (350 g) para destilação, reteve pequena porção de sólido particulado, sendo desnecessário quantificá-lo, pois a pesagem dessa amostra ocorreu após a filtração.

Fotografia 8 – Filtração a vácuo.



Fonte: Registrada pelo Autor (2023).

3.5.2 Destilação a vácuo

A separação das fases aquosa e orgânica do bio-óleo original foi possível através da destilação a vácuo, realizada no Laboratório de Química Orgânica no Campus Porto Velho-Calama, do Instituto Federal de Rondônia (IFRO).

Com a destilação a vácuo, adotou-se uma redução da pressão e temperatura de ebulição, permitindo a obtenção de componentes com melhor eficiência no processo, controlando a polimerização e formação de coque (XIONG *et al*, 2018; RAHMAN *et al*, 2018).

O programa de destilação foi desenvolvido conforme a Tabela 1. O objetivo das temperaturas especificadas foi recuperar compostos orgânicos leves com ponto de ebulição abaixo de 100° C. A destilação foi interrompida a uma temperatura máxima de 160 °C visando reduzir a decomposição no resíduo sólido (F4) e evitar a polimerização. As faixas de temperaturas aplicadas se aproximam daquelas

utilizadas por RAHMAN *et al* (2018) e CHOI *et al* (2017), os quais obtiveram frações de 60-100° C e 40-160° C, respectivamente.

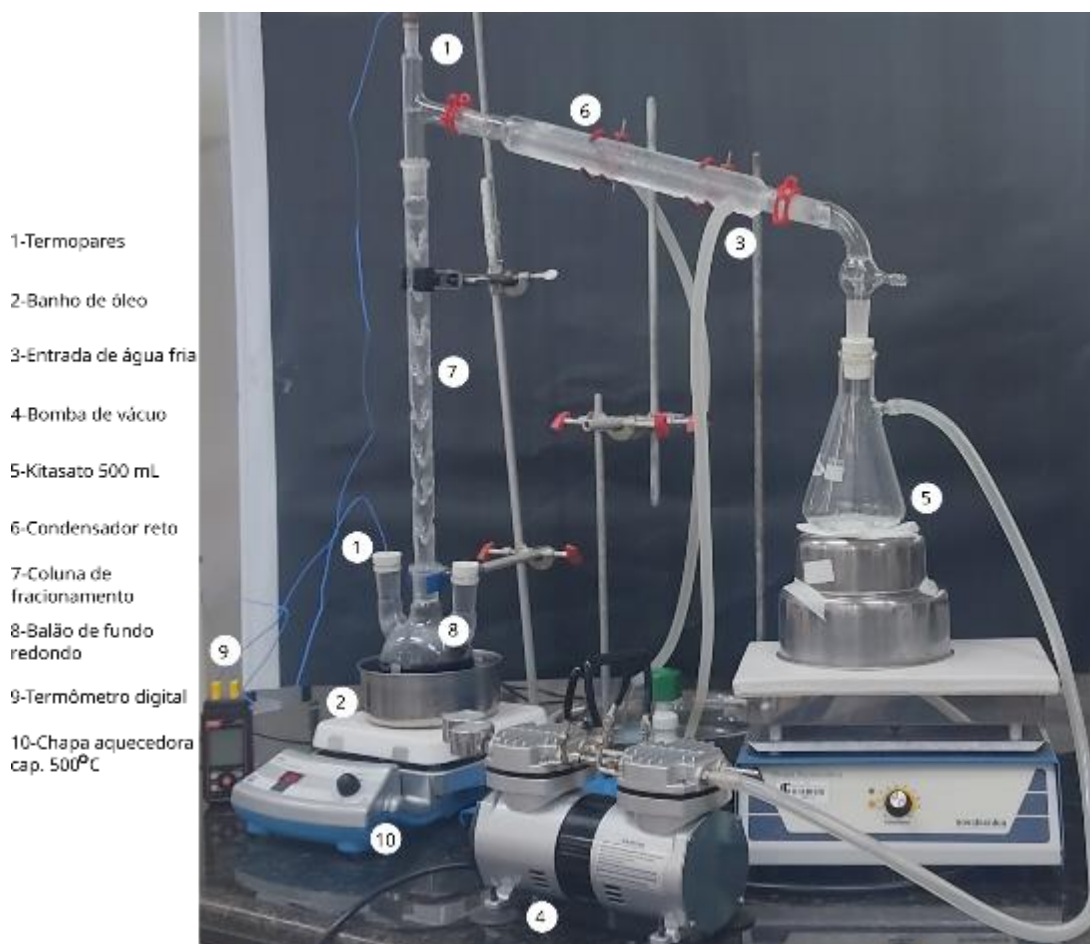
Tabela 1 – Programa de temperatura para o fracionamento por destilação a vácuo. A temperatura final foi reduzida para evitar polimerização.

Fração	Faixa de temperatura	Pressão
F1	40-65° C	
F2	65-100° C	
F3	100-160° C	10 kPa
F4 (residual)	> 160° C	

Fonte: Elaborada pelo Autor (2023).

A temperatura inicial e final reduzida pelo vácuo permite melhorar a qualidade dos compostos nas respectivas frações, inclusive na fase residual, e assim, melhorar o produto como matéria prima ou biocombustíveis (RAHMAN *et al*, 2018).

Fotografia 9 – Aparato para destilação a vácuo.



Fonte: Elaborada pelo Autor (2023).

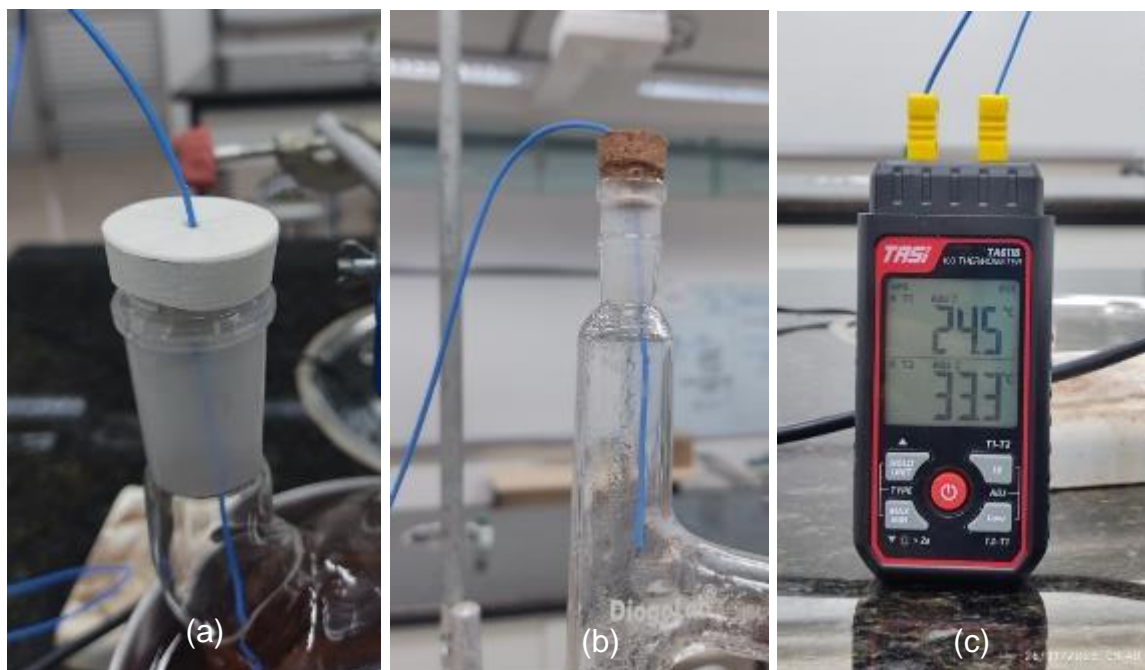
O aparato para destilação a vácuo foi configurado conforme a Fotografia 9 e desenvolvidos os seguintes passos:

1. Utilizando-se um frasco Kitasato com capacidade de 500 mL e um funil de Büchner foi realizada a filtração a vácuo de uma amostra com, aproximadamente, 500 mL do bio-óleo original (bruto), para remoção de sólidos e impurezas, utilizando um filtro de papel com poros de 14 μm e sucção por uma bomba de vácuo acoplada ao Kitasato;
2. Do material filtrado, foram separados 350 g, por meio de balança analítica com precisão de 0,0001, em um balão de fundo redondo com 3 junções, com capacidade de 500 mL.
3. As junções laterais do balão foram vedadas com rolhas de borracha. Em uma das rolhas, foi feito um furo e inserido um sensor termopar tipo

K para verificar a temperatura do material durante o processo; na outra, foi feito um corte longitudinal para permitir controle da pressão interna ao sistema.

4. O termopar inserido no balão (Fotografia 10-a) serviu para aferir a temperatura do material aquecido durante a destilação. Um segundo termopar tipo K foi inserido no topo (vedado com rolha de cortiça) de uma coluna de fracionamento Vigreux (Fotografia 10-b) de 50 cm, acoplada ao balão, e foi utilizado para verificar a temperatura dos vapores que chegavam à entrada do condensador. Ambos os sensores foram conectados nos respectivos canais de saídas de um termômetro digital (Fotografia 10-c) com capacidade de até 1372° C, com controle simultâneo de temperaturas;
5. Uma bomba de vácuo foi instalada na saída de vácuo de um frasco Kitasato com capacidade de 500 mL, utilizado como coletor dos destilados. A bomba foi configurada para reduzir a pressão interna do sistema para 10 kPa.
6. O resfriamento no condensador foi realizado através de recirculação de água gelada, mantida a ~15 °C, por meio de cubos de gelo.
7. A amostra foi aquecida através de banho termostático de óleo de soja, utilizando uma chapa de aquecimento com capacidade até 500 °C.

Fotografia 10 – Termopar inserido no balão para medir temperatura do bio-óleo (a); termopar para medir a temperatura do vapor na entrada do condensador (b) e termômetro com duplo controle de temperaturas nos respectivos termopares.



Fonte: Registrada pelo Autor (2023).

3.5.3 Análise das propriedades físico-químicas e rendimentos – bio-óleo e biocarvão

Os parâmetros físicos considerados para correlacionar com a produção do biocarvão foram: massa específica do bio-óleo (original e frações), massa específica do biocarvão, viscosidade das frações, pH das frações, rendimento do bio-óleo (total e frações), rendimento do biocarvão por fornada e biomassa utilizada. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Química Orgânica no Campus Porto Velho-Calama, do Instituto Federal de Rondônia (IFRO).

3.5.3.1 Massa específica do bio-óleo

Para registro da massa específica do bio-óleo e respectivas frações foi utilizado o método da picnometria. Para isso, foi utilizado um frasco picnômetro com volume nominal de 25 mL, o qual foi primeiramente calibrado (segundo procedimentos da NBR 6308 (ABNT, 2012)), para definição do volume real do recipiente. No processo de calibração foram realizados os seguintes passos:

- a) Registrar a massa do picnômetro vazio, limpo e seco cuidadosamente, com precisão de 0,0001 g;
- b) Ambientar o frasco com água destilada, a mesma a ser utilizada na calibração;
- c) Encher o picnômetro com a água destilada, evitando bolhas, e tampar em seguida, deixando transbordar o excesso, pelo furo da tampa;
- d) Secar externamente o picnômetro e medir a massa do recipiente cheio com água, cuidadosamente;
- e) Por subtração da massa do picnômetro vazio (a), determinar a massa da água e usar uma tabela com as densidades da água (MAZALI, 2023), verificando a densidade relativa utilizada, de acordo com a temperatura do líquido naquele instante;
- f) Com os dados obtidos, encontrar o real volume do picnômetro, dividindo-se a massa do líquido pela sua densidade tabelada. Repetir os passos (c), (d) e (e) em triplicata para obtenção de valores confiáveis.

Os dados de calibração foram definidos pela massa média da água, para o picnômetro de volume nominal 25 mL, como sendo de 26,4037 g. e o volume real do picnômetro encontrado para:

$$V_{pic} = \frac{m_{agua}}{\gamma_{agua[30^{\circ} C]}} \quad \text{Equação (4)}$$

foi de 26,5044 mL, onde V_{pic} é o volume real do picnômetro, $m_{água}$ é a massa da água destilada que encheu o picnômetro e $\gamma_{água[30^{\circ} C]}$ é a densidade tabelada da água a 30° C.

A partir daí, foi possível definir as massas específicas para as demais frações e bio-óleo original, repetindo-se os passos (b) a (e) e dividindo-se os resultados pelo volume real do picnômetro, de 26,5044 mL.

3.5.3.2 Densidade e rendimento do biocarvão

Densidade e rendimento do biocarvão foram considerados apenas para discussão da viabilidade do processo de produção e para correlação com a geração do bio-óleo durante o processo. Para poder estimar esses parâmetros são levados em conta a massa/volume de biomassa utilizada para abastecimento do forno de tijolos (como mencionado em 3.3.1) e as densidades aparentes das espécies

identificadas como sendo as mais comuns na produção do biocarvão (como exposto em 3.2).

Complementando as informações relacionadas, foi registrada a quantidade de biocarvão ensacado (Fotografia 11-a), e posteriormente, separados 3 exemplares aleatoriamente escolhidos, registrando-se as massas individuais (Fotografia 11-b) e média da amostra. Foi relatado pelos técnicos no local que o rendimento, em número de sacos produzidos, geralmente atinge entre 90-150 unidades, com peso individual ~20 kg.

Fotografia 11 – Ensacamento do biocarvão (a) e pesagem (b).



Fonte: Registrada pelo Autor (2023).

3.5.3.3 Viscosidade dinâmica

A viscosidade dinâmica foi realizada para o bio-óleo bruto e para as frações F1 a F4. Esta propriedade foi determinada através do aparelho viscosímetro rotacional NDJ-4 do tipo Brookfield. Este tipo de viscosímetro é bastante utilizado para medir a viscosidade de líquidos e utiliza rotores específicos para cada tipo de líquido, conforme a sua viscosidade aparente, os quais são imersos na substância a ser analisada (CASTRO *et al*, 2016; HLAVÁČOVÁ *et al*, 2018). Após realizada a leitura dos valores obtidos pelo aparelho de Brookfield, este foi multiplicado pelo coeficiente respectivo para o rotor em uso, conforme a definição da Equação 5:

$$\eta = k \times \alpha \quad \text{Equação (5)}$$

Onde η é a viscosidade dinâmica (mPa.s); k é o coeficiente (tabela do fabricante); e α é o ângulo de deflexão (leitura no aparelho).

Por questões de referências com resultados de outras pesquisas, o cálculo da viscosidade cinemática (cSt = centistoke) foi realizado, através da Equação 6, a partir dos valores obtidos da viscosidade dinâmica (MELO, 2019).

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde (ρ) é a massa específica, (η) é a viscosidade dinâmica, e (ν) a viscosidade cinemática.

3.5.3.4 pH (original e frações)

A verificação do nível de acidez (pH) foi realizada através de pH-meter 921 de bancada, para o bio-óleo bruto e para as frações F1 a F4. O aparelho foi calibrado com as soluções tampão de pH 7,00 e pH 4,01. Foi utilizado como recipiente, para conter as amostras, um béquer de volume 50 mL, capacidade suficiente para imergir totalmente o eletrodo e o sensor de temperatura. Os testes de pH foram realizados em triplicata para todas as frações, computando-se os resultados como sendo a média das medições.

3.5.3.5 Rendimento do bio-óleo (total e frações)

Todo o bio-óleo gerado durante a produção do biocarvão foi recuperado no recipiente instalado junto à chaminé existente no forno. O volume do líquido foi então determinado, após a retirada desse recipiente do seu local. O rendimento total do bio-óleo na fornada foi possível estimar, de acordo com a quantidade, em peso, calculada para a biomassa alocada para enchimento do forno.

Para calcular os rendimentos mássicos das frações na destilação, foi tomada como base a massa inicial do bio-óleo (conforme exposto em 3.5.2) e computadas as massas parciais das frações, inclusive as perdas ocorridas, em percentuais e subtração da massa inicial. Para realização das pesagens utilizou-se balança analítica com precisão de 0,0001 g.

Dessa forma, o rendimento total do bio-óleo por fornada, será calculado utilizando-se a Equação 7 (BRASSARD et al, 2017) :

$$R_{bo}(\%) = \frac{m_{bo}}{m_{bm}} \times 100 \quad \text{Equação (7)}$$

Sendo, R_{bo} o rendimento do bio-óleo na fornada, m_{bo} a massa do bio-óleo coletado (kg) e m_{bm} a massa da biomassa utilizada.

3.5.4 Composição química do bio-óleo e resíduo sólido de destilação (FT-IR e GC-MS/MS)

Após a última etapa da destilação (~160 °C), bio-óleo bruto e todas as frações obtidas foram encaminhadas para análise por FT-IR e GC-MS/MS , as técnicas comumente empregadas para identificação dos grupos funcionais e compostos orgânicos presentes nos bio-óleos. Os trabalhos foram desenvolvidos em parceria com o Grupo de Pesquisa Química Aplicada à Tecnologia (GP-QAT), da Universidade do Estado do Amazonas – UEA.

A FT-IR permitiu identificar os principais grupos funcionais encontrados no material pesquisado (FARISSI *et al*, 2017; BARTOLI *et al*, 2020). A GC-MS forneceu informações sobre a composição química detalhada e dados quantitativos, através do espectrômetro de massas acoplado (FACCINI *et al*, 2012; YAHAYA *et al*, 2019; BARTOLI *et al*, 2020).

3.5.4.1 FT-IR

Os parâmetros de configuração para análise tomaram como referência os empregados por YAHAYA e colaboradores (2019) e BARTOLI *et al* (2020), os quais conseguiram identificar a presença dos principais grupos funcionais esperados no bio-óleo (água, ácidos carboxílicos, cadeias alifáticas, compostos aromáticos). O equipamento utilizado no presente estudo foi um espectrômetro Shimadzu, modelo IRAffinity-1S, via ATR sobre cristal de diamante, com 70 varreduras de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} .

3.5.4.2 GC-MS/MS

A amostras para a cromatografia foram preparadas com solvente acetona ultrapura (grau HPLC). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Shimadzu, modelo 8050 NX, com uma coluna capilar de sílica fundida SLBTM-5 ms (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm), acoplado a um *headspace*, e espectrômetro de massas modelo MS-5977A. A configuração de temperaturas foi entre 50-300 °C, em taxas de

4 °C.min⁻¹, utilizando gás hélio para arraste, a 1 mL/min. O diluente foi adicionado a 1 µL da amostra e introduzido pelo método *splitless* na coluna capilar.

As condições de temperaturas utilizadas no GC-MS/MS foram a temperatura do injetor, 250 °C; temperatura do detector, 230 °C; e triplo quadrupolo, 150 °C; volume de injeção, 1,0 mL; e forno, 60 °C/1 min, 3 °C/min, 200 °C/2 min, 20 °C/min e 230 °C/10 min.







As análises cromatográficas foram desenvolvidas e processadas pela análise da intensidade, o tempo de retenção e a identificação dos compostos registradas nos picos dos respectivos cromatogramas, por frações, considerando-se, para efeitos de identificação, um nível de similaridade $\geq 80\%$, com a biblioteca do *National Institute of Standards and Technology* (NIST), inserida no software do equipamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Fonte da biomassa

Amostras das espécies madeireiras utilizadas nas carvoarias foram coletadas (as 3 espécies florestais recorrentes na região, segundo os operadores dos fornos) para determinação do tipo de biomassa, e foram identificadas e caracterizadas, através das propriedades organolépticas, inserindo-se os respectivos dados na Tabela 2. Nesta tabela, são comparados os dados do LPF (MMA, 2023) com as caracterizações realizadas sobre as 3 amostras (AM-1, AM-2 e AM-3).

Tabela 2 – Amostras de espécies coletadas na área do estudo e identificadas, de acordo com propriedades organolépticas catalogadas.

Amostra	CATALOGADAS (LPF)					COLETADAS		
	Nome comercial	Nome científico	Umidade (%)	Dens. seca (g/cm ³)	Aparência (cor)	Umidade (%)	Dens. seca (g/cm ³)	Aparência (cor)
AM-1	Angelim-pedra	<i>Hymenolobium pulcherrimum</i>	10,9	0,69	 marrom-muito-pálido)	40,37	0,68	
AM-2	Tauari-vermelho (Tauari)	<i>Cariniana micrantha</i>	13,0	0,67	 (marrom-avermelhado-claro)	37,52	0,67	
AM-3	Embira-branca (Envira)	<i>Xylopia nitida</i>	-	0,66	 (oliva-pálido)	28,02	0,66	

Fonte: CATALOGADAS: Ministério do Meio Ambiente – Laboratório de Produtos Florestais-LPF (MMA, 2023); COLETADAS: Amostras caracterizadas pelo Autor (2023).

Comparando-se as características físicas do material coletado com o banco de dados do LPF (MMA, 2023), constatou-se semelhanças significativas com as informações preliminares que foram obtidas no local da coleta. Dentre elas, a densidade básica da madeira seca – NBR 7190-3 (ABNT, 2022) apresentou-se muito próxima com aquela do banco de dados. O distanciamento no teor de umidade entre as amostras e os valores catalogados pode estar relacionado com condições

de armazenamento a céu aberto e sujeição a chuvas esporádicas na região da coleta.

Os dados apresentados mostram que a maior parte da biomassa consumida nas carvoarias artesanais, especificamente na localidade pesquisada, possivelmente seja originada na floresta nativa, conforme relata UHLIG (2008) e no relatório da ONU-FAO (2017). Outro indicativo de origem na vegetação nativa, é o fato da localização dessas carvoarias estar entre a Floresta Nacional do Bom Futuro, a Oeste, e a Floresta Nacional do Jamari, a Leste (ver mapa no item 3.1), sendo que as espécies catalogadas pelo LPF foram obtidas, justamente nessas florestas naturais (MMA, 2023).

Associado a isso está o fato de que os projetos de florestas plantadas ou de reflorestamento para produção de madeira ainda são incipientes nesta região do país. Um passo promissor são as ações do *Projeto Plantar-RO* (<https://plantar-ro.org.br/>), que desenvolve iniciativas de culturas agroflorestais em alguns municípios do Estado.

O material originado de podas urbanas é raro nas carvoarias, devido ao fato de que a maioria dos cortes são de galhos finos e folhas, inservíveis para o biocarvão. Algumas ocorrências de madeiras de podas urbanas são do corte autorizado (PORTO VELHO, 2001) da árvore da Mangueira (*Mangifera indica*), ou do Jambuí-vermelho (*Syzygium malaccense*), cuja presença foi constatada na carvoaria, espécies frutíferas urbanas comuns na região.

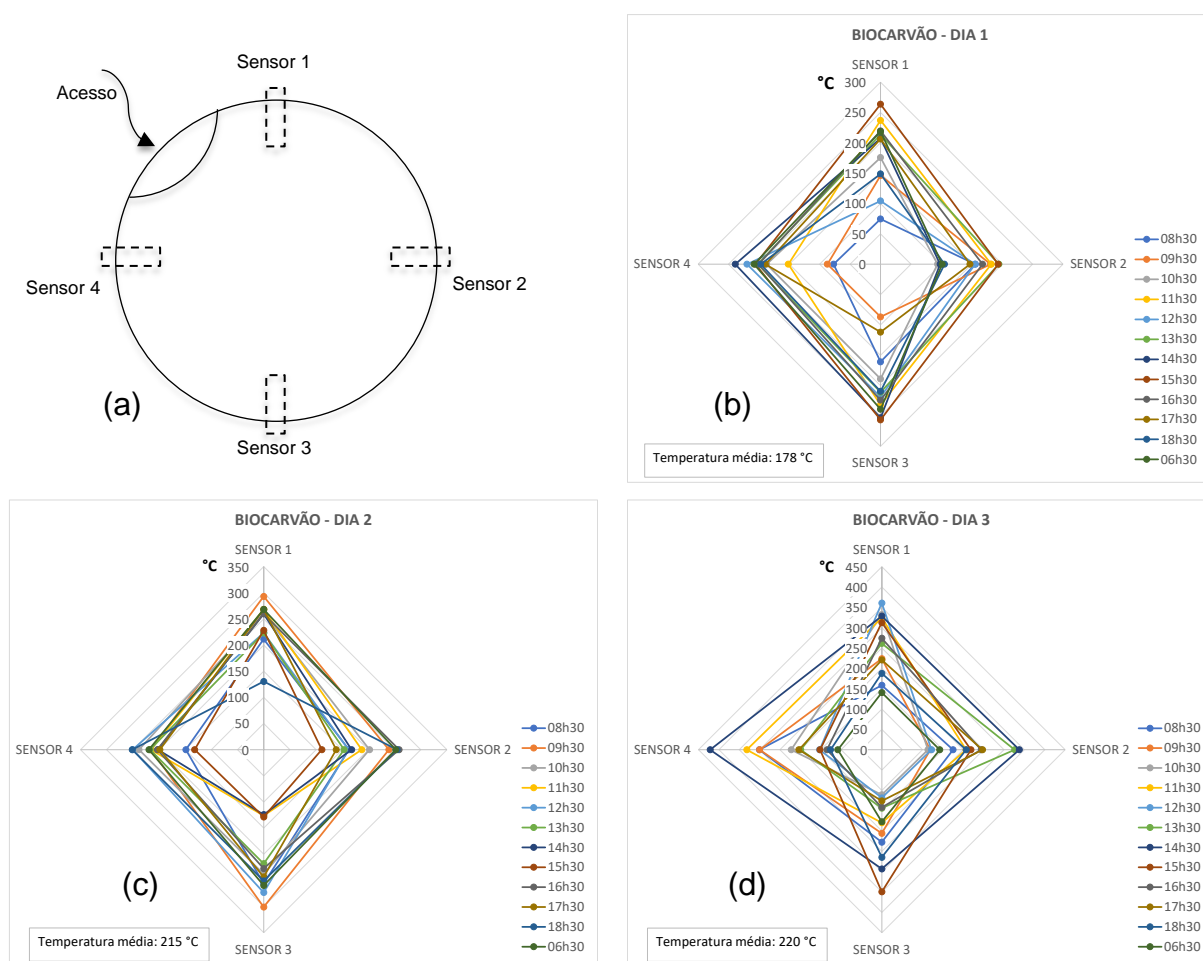
Durante o período de monitoramento das atividades nas carvoarias não foi constatado o uso de madeiras com características de reuso, laminadas ou prensadas, pintadas, ou com quaisquer tipos de tratamentos químicos.

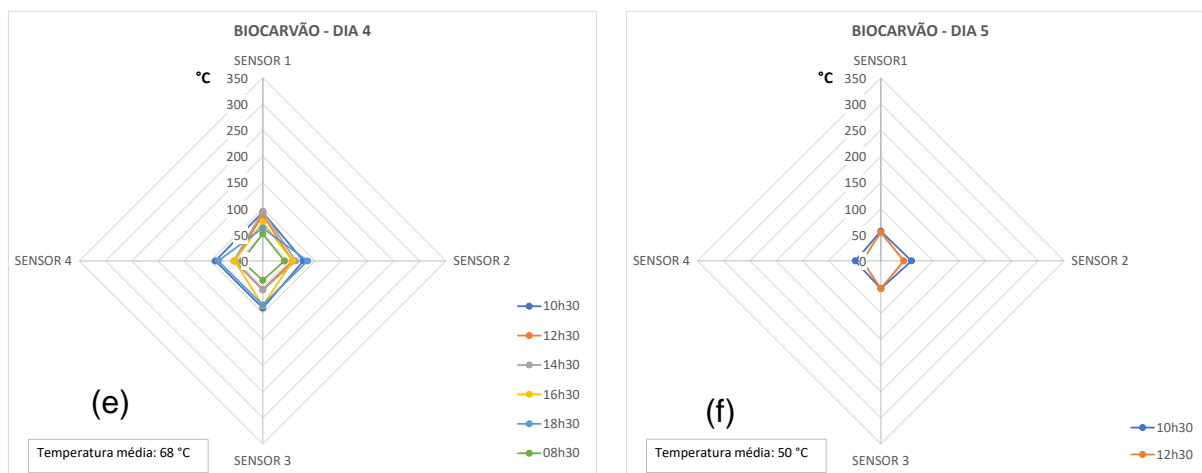
4.2 Monitoramento do forno

O abastecimento da matéria prima neste tipo de pirólise é feito totalmente de maneira manual, sendo acondicionadas as peças conforme as suas dimensões, de forma a evitar ao máximo os espaços vazios entre elas. O modelo apresentado como guia pelo MMA (2019) também segue o mesmo processo, exceto pelo uso de algum ferramental e controles específicos mais eficazes, como o acompanhamento da temperatura, por exemplo.

Após 20 horas desde a ignição do forno, iniciou-se o registro das temperaturas, seguindo-se o sentido horário, a partir do Sensor 1. Doze (12) medições diárias, em cada dispositivo instalado, foram realizadas, em intervalos de 1 a 2 horas, sendo registradas as temperaturas, conforme demonstrado nos gráficos da Figura 11.

Figura 11 – Esquema de sensores (a) e evolução das temperaturas diárias, nas fases de aquecimento (b, c, d) e resfriamento (e, f) do forno.





Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

A Figura 11-a ilustra o posicionamento dos sensores de temperaturas durante o processo. Nos gráficos seguintes, observa-se as leituras em cada sensor, por faixa de horários apresentados na legenda, mostrando uma estimativa de evolução da temperatura interna, conforme avança o processo de carbonização.

Nos gráficos da Figura 11-b,c (dias 1 e 2) as temperaturas parecem estar bem distribuídas, com média diária ficando em 178 °C (Figura 11-b) e 215 °C (Figura 11-c), respectivamente. O dia 3 (Figura 11-d) foi o período que atingiu as mais altas temperaturas, com picos de 360,7 °C no sensor 1 (12h30), 421,4 °C (a mais alta temperatura verificada em todo o processo) no sensor 4 (14h30) e 349,5 °C no sensor 3 (15h30).

Devido à ampla faixa de temperaturas de operação (300-400 °C – SIEBENEICHLER *et al* (2017)) para a produção de biocarvão, e o limite de aquecimento (360 °C) constante na cartilha do MMA (2019), os fornos instalados em Triunfo se encaixam nas recomendações, já que a temperatura máxima atingiu 421 °C, com média de 220 °C e desvio padrão dentro dessa faixa (Tabela 3, DIA-3). SIEBENEICHLER *et al* (2017) conseguiram os melhores resultados para o biocarvão, quando carbonizado próximo a 300 °C e para produzir o bio-óleo, as temperaturas recomendadas seriam entre ~400 e ~700 °C.

Após a interrupção das entradas de ar para o forno e início do processo de resfriamento (representado nos gráficos da Figura 11-e,f – dias 4 e 5), houve decréscimo gradual das temperaturas, porém de forma homogênea, não havendo pontos de resfriamento acelerado. O monitoramento das temperaturas foi encerrado quando as temperaturas médias ficaram próximas à 40 °C. A Tabela 3 mostra as

médias e desvios diários das temperaturas, com respectivas taxas de aquecimento/resfriamento. Para melhor análise das variações de temperaturas no processo, incluiu-se o coeficiente de variação (%), dado pela Equação 8 (FALCO, 2008).

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \quad \text{Equação (8)}$$

Tabela 3 – Evolução das médias e desvios-padrão para cada sensor/dia e taxa média de aquecimento/resfriamento.

DIA	SENSOR 1 (°C)	SENSOR 2 (°C)	SENSOR 3 (°C)	SENSOR 4 (°C)	MÉDIA (°C)	TAXA MÉDIA (°C/Hora)*	CV (%)
1	184,70±56	148,00±38	199,31±54	180,38±50	178,10	7	12,15
2	241,25±43	190,73±50	220,60±61	207,59±36	215,04	5	9,92
3	260,45±74	204,98±76	194,77±76	220,92±97	228,78	-7	12,48
4	77,58±18	63,60±16	67,87±22	62,95±20	68,00	-8	9,93
5	56,00±1	51,20±11	53,05±0	41,95±10	50,55	-5	12,00

*NOTA: Números negativos indicam taxa de resfriamento.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

A Tabela 3 mostra que no período dos dias 1, 2 e 3 ocorreram temperaturas crescentes, sendo que a partir deste último, quando todas os acessos de ar foram fechados (14h30min), houve o apagamento dos pontos de queima, representando o ponto inicial do processo de resfriamento. O dia 3 atingiu, pois, as maiores médias de temperaturas em todos os sensores, mas com os maiores valores para os desvios-padrão, em razão da variação da temperatura, causada pela interrupção do aquecimento em certos pontos, por exemplo, próximo aos sensores 2 e 3. Por outro lado, o coeficiente de variação ficou em torno de 11%, considerado adequado (baixa dispersão), nos níveis de temperaturas aplicadas (FALCO, 2008).

4.3 Rendimentos do biocarvão

Para a determinação do rendimento do biocarvão, primeiramente registraram-se alguns parâmetros necessários, tais como a densidade (ρ) da madeira e o teor de umidade (U) das amostras analisadas (4.2.2), o volume do forno e quantidade de biomassa necessária para preenchê-lo, quantidade de biocarvão ensacado (verificado após a produção) e respectivo peso ensacado individual.

O volume do forno utilizado (V_{MEDIDO}) foi calculado utilizando-se a Equação 3 (3.3.3) para um raio $r = 2,20$ m; o volume de biomassa (V_{BIOMASSA}) foi obtido pelo fator de empilhamento (SANDIM *et al*, 2019) aplicado sobre o V_{MEDIDO} , devido aos espaços vazios, no enchimento do forno; a BIOMASSA utilizada (kg) foi obtida com base na densidade (ρ) média das amostras coletadas. O resumo dos dados está relatado na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados dos rendimentos da produção do biocarvão em 2 fornadas, para a densidade e umidade da biomassa específica.

Produção	DADOS					RENDIMENTOS		
	ρ (Kg/m ³)	U (%)	V_{MEDIDO} (m ³)	V_{BIOMASSA} (m ³)	Biomassa KG	BIOCARVÃO (SACOS)	BIOCARVÃO (Kg/SACO)	RENDIMENTO (Kg)
1	670	35,3	22,30	11,86	7946,20	91	15,73	1431
2						107		1683

Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Quando determinada a densidade média de $0,67 \text{ g/cm}^3$ para as amostras de madeira seca, o V_{BIOMASSA} de $11,86 \text{ m}^3$ na fornada representa um conteúdo total de $7.946,20 \text{ kg}$, sendo esta a massa do produto madeireiro que foi transformada em biocarvão, em cada fornada. A variação na quantidade de sacos cheios com o carvão comercializável pode estar relacionada com a habilidade do operador, ocorrência de madeiras de diferentes partes da árvore (cerne ou alburno) e variação no teor de umidade (ONU-FAO, 2017).

De acordo com os valores dos parâmetros em cada fornada, pode-se estimar então que a média de rendimentos de biocarvão foi de 1.557 kg por fornada, ou ainda, $131,3 \text{ kg}$ de biocarvão ensacado por m^3 de madeira maciça. Isso alcança, aproximadamente 8 sacos por m^3 , em média. Em termos percentuais, os rendimentos aqui obtidos, em cada produção (1 e 2) foi de 18 e 21 %, respectivamente. Os rendimentos do presente trabalho foram inferiores aos obtidos por DOMINGUES *et al* (2017), que indicam a faixa de temperaturas entre $250\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ como sendo de maior perda de massa, devido à decomposição da celulose da matéria prima. Naquele estudo os autores obtiveram rendimento médio de 35,5 % para o biocarvão de resíduos de eucalipto. Isso comprova que, entre biomassas de diferentes tipos há rendimentos de níveis diferentes.

Em outra produção de biocarvão, com o emprego de controles e acompanhamento técnico e biomassa com origem em área controlada, de árvores

plantadas e selecionadas, o rendimento alcançado foi de 50 % (SOUZA *et al*, 2016), cerca de 60% acima dos rendimentos médios deste estudo, onde não houve o controle efetivo do processo.

4.4 Rendimento do bio-óleo

Em até 10 horas após à ignição do forno não houve material líquido condensado na chaminé, que tenha sido recolhido no recipiente coletor. Isso pode ser consequência das temperaturas internas (média de 178,10 °C – Tabela 3) ainda não terem atingido o nível suficiente para que o líquido pudesse escorrer pelo dispositivo instalado, ou que as paredes internas de tijolos tenham absorvido o que foi gerado até então. Por outro lado, até a faixa de 100-200 °C, é esperado que os rendimentos de bio-óleo sejam baixos, devido ser limite mínimo para início da degradação de celulose e hemicelulose (CANAL, 2016). Após as primeiras 24 horas, havia sido recolhido aproximadamente 1,250 L do bio-óleo. Neste primeiro dia, a maior parte das aberturas do forno estavam livres e havia muita fumaça, possivelmente de vapor d'água e voláteis, na cor branca e opaca, devido ser a fase de secagem da madeira (OLIVEIRA, 2012).

No terceiro dia de carbonização (~75 horas de operação) a maior parte do líquido já havia sido recolhida, sendo que o gotejamento era raro no recipiente instalado. Ao final do processo (o recipiente somente foi removido após o resfriamento do forno), foram registrados 16 L (16,2 kg)⁴ do bio-óleo recolhidos durante toda a operação (rendimento de 0,20 %), perfazendo, aproximadamente, 1,3 L para cada m³ de madeira utilizada (correlacionado com os dados da Tabela 4). Em sistemas controlados e otimizados para coleta do bio-óleo, foram obtidos rendimentos de 52.2% à temperatura de 450 °C (FARISSI *et al*, 2017), até 55 % a 600 °C (KHUENKAEAO *et al*, 2021). Isso demonstra que os rendimentos obtidos neste trabalho são baixos, em comparação a outros métodos, embora haja a ressalva de que, nas carvoarias, os objetivos não incluem a coleta do bio-óleo.

⁴ Uma vez já conhecida a massa específica (g/cm³) para os produtos, os rendimentos podem ser convertidos, já que a maioria da literatura relacionada assim o considera e os resultados são demonstrados em massas.

4.5 Caracterização do bio-óleo

O material recolhido na carvoaria foi encaminhado para o Laboratório de Química Orgânica do IFRO Campus Calama, onde se desenvolveram as análises físico-químicas. A aparência do bio-óleo era de um líquido marron-avermelhado-escuro, pouco viscoso, aparentando um teor alto de água, com cheiro forte de fumaça e impregnante.

4.5.1 Destilação fracionada a vácuo

Após testes experimentais com pequenas amostras do bio-óleo bruto, foi verificado que a destilação simples se mostrou ineficiente para a obtenção das frações F1-F4, uma vez que causava a degradação do produto, antes da separação das fases. A destilação a vácuo foi então realizada, não utilizado nenhum tratamento inicial ou dissolução do material antes do procedimento.

Os rendimentos obtidos, por fracionamento do bio-óleo bruto original, estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Rendimentos e parâmetros do fracionamento por destilação a vácuo.

Fração	Tipo	Massa inicial (g)	Temperatura (° C)	Pressão (kPa)	Rendimento (%)
F1	Aquosas	350	≤ 65	10	10,73
F2			> 65 ≤ 100		42,42
F3	> 100 ≤ 160		2,11		
F4	> 160		3,67		
Perdas	-	-	-	-	41,07

Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Com a redução de pressão do dispositivo para 10 kPa (75,01 mmHg) foi possível obter produtos com pontos de ebulição abaixo de 100 °C, especificamente a 65 °C. Em 40 mmHg de pressão, foi alcançado um destilado com 70,50 % de água, na temperatura até 120 °C, denominada de fração hidrofílica (CHOI *et al*, 2017); assim, denomina-se F1 e F2 como frações aquosas (fases transparentes), tendo sido obtidas, aproximadamente, nessa faixa de temperatura (40-100 °C). Por outro lado, as frações F3 e F4 (obtidas em temperaturas ≥ 100 °C) são as frações orgânicas (fases amareladas/escuras) (SHUMEIKO *et al*, 2020).

CHOI *et al* (2017) obtiveram, na faixa de temperaturas entre 40-120 °C, sob vácuo de 40 mmHg (5,3 kPa), um rendimento de primeira e segunda frações (ricas em água) de 66,54%. As frações orgânicas seguintes foram reduzidas e seguiram com rendimentos de 16,55 e 15,35 %.

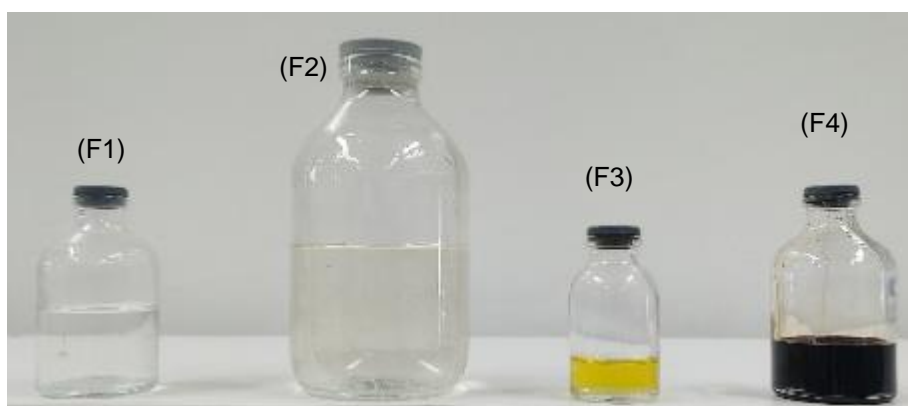
Os resultados mostraram que o percentual das fases orgânicas foi bastante reduzido em relação às frações aquosas (F1 e F2) que somam 53,15 %, deixando evidente que o material é rico em água. O alto teor de umidade (35,3 %) da biomassa ajuda a explicar o conteúdo aquoso no bio-óleo bruto. As frações orgânicas, por sua vez somaram 5,78%.

O elevado índice de perdas (41,07 %) pode ter sido devido à aderência à vidrarias (condensador e coluna de fracionamento) e possivelmente, devido a aceleração da passagem de voláteis e vapores pelo caminho de destilação, sem que tenha sido condensado, em razão da ação da reduzida pressão no sistema (CAPUNITAN & CAPAREDA, 2013). Todos os percentuais de rendimentos foram calculados por subtração da massa inicial.

Para remoção da fração F4 do balão de destilação, foi necessária a adição de solvente metanol, na proporção 1:3. Após agitação e dissolução completa, foi recuperado em béquer de 50 ml. O solvente foi então evaporado em capela por 72h, em temperatura ambiente. Este procedimento não gerou perdas na fração F4, já que a pesagem foi realizada antes, ainda no balão de destilação.

Após a quantificação das frações e acondicionamento (Fotografia 12), os frascos foram envolvidos em papel alumínio e guardados em geladeira a 7 °C, até o momento das demais análises.

Fotografia 12 – Frações obtidas por destilação a vácuo: F1 (65 °C) ; F2 (100 °C); F3 (160 °C); F4 (>160 °C - Resíduo sólido)



Fonte: Registrada pelo Autor (2023).

Considerando os rendimentos do bio-óleo por frações e o seu rendimento total em cada fornada é possível recolher, somente computando a fração F4, uma massa de 1457,712 kg/semana, nos 90 fornos existentes, na hipótese de estes entrarem em operação simultaneamente. Isso evitaria o descarte do referido material no solo.

4.5.2 Propriedades físico-químicas

As propriedades físico-químicas destacadas para o bio-óleo bruto original e frações destiladas foram a massa específica (ρ), a viscosidade dinâmica (η), a viscosidade cinemática (ν) e o pH. Essas propriedades são complementares para a definição da qualidade das amostras, do ponto de vista de orientação para os possíveis encaminhamentos. Os testes realizados em triplicata alcançaram a média dos resultados listados na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas das amostras.

Fração	ρ (g/cm ³)	η (mPa.s)	ν (cSt)	pH
BRUT O	1,012	39,2	38,7	2,2
F1	1,002	26,7	26,6	2,5
F2	1,003	31,7	31,6	2,4
F3	1,007	36,7	36,4	3,0
F4	1,096	53,3	48,7	3,8

Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Observou-se nos resultados que todas as frações, inclusive o bio-óleo na forma como foi obtido (bruto), são substâncias com alta acidez, com tendência ao maior índice para as primeiras frações destiladas, as frações aquosas. O resíduo sólido da destilação (F4) apresentou-se menos ácido, porém com maior viscosidade. A massa específica das frações F1 e F2, apresentaram similaridade, assim como o pH entre elas, havendo maior diferenciação com as frações orgânicas F3 e F4.

O valor de pH tende a aumentar, para a fração final no processo de destilação (SHUMEIKO *et al*, 2020), em relação aos demais destilados. Mesmo assim, os valores encontrados neste trabalho distanciaram-se de valores como pH 4,9 (CHOI *et al*, 2017), mas estavam de acordo com outros como pH 2,31 (SILVA & ATAÍDE, 2019), possivelmente devido à presença dos ácidos acético, fórmico e butanóico.

A similaridade das frações F1 e F2 é comprovada adiante (item 4.6.1) quando do estudo da composição química do material, inclusive quanto ao pH baixo, uma vez que o teor de oxigênio ligado a hidrogênio (hidroxilas) é baixo nas frações iniciais, aumentando, gradativamente, nas frações em temperaturas mais altas; e a ampla ocorrência de ligações O-H favorece o maior pH da substância (AGBLEVOR *et al*, 2014).

4.6 Composição química do bio-óleo

Para análise da composição química do bio-óleo foram utilizados a espectroscopia de FT-IR na identificação dos principais grupos funcionais e a GC-MS/MS para identificar e quantificar os principais compostos presentes nas amostras. Vários aspectos da análise espectral do infravermelho foram avaliados utilizando a metodologia de interpretação publicado por LOPES & FASCIO (2004).

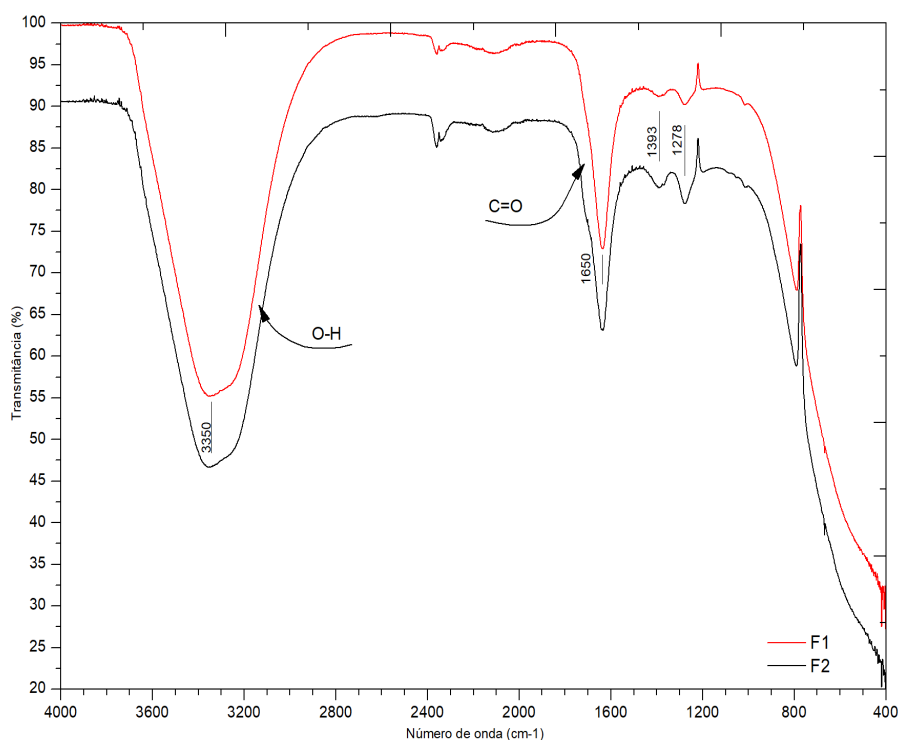
4.6.1 FT-IR

O espectro FT-IR obtido das frações F1 e F2 do bio-óleo são apresentados na Figura 12. Observou-se significativa semelhança entre as duas frações aquosas do gráfico. As bandas largas e intensas de vibrações de estiramento de ligações O-H estão presentes nos números de onda entre $3600-3200\text{ cm}^{-1}$, indicando a presença de água, ácidos carboxílicos e álcoois (CHOI *et al*, 2017), ocorrendo nos dois espectros da figura. Não aparecem vibrações características para compostos

alifáticos próximas às bandas 3000-2850 cm^{-1} nos espectros de F1 e F2, o que pode indicar ausência de ligações C-H, nesses intervalos.

Essa tendência aparece também no estudo de CHOI *et al* (2017), onde as ligações O-H são intensas nas frações leves (baixas temperaturas) e enfraquecidas, gradativamente, para as frações mais pesadas, onde aparecem as bandas de ligações C-H alifáticas.

Figura 12 – Espectros de FT-IR das frações F1 e F2.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

O gráfico também mostra a presença de ligações duplas de carbonilas (C=O) na banda entre 1700-1650 cm^{-1} , de intensidade média-alta, mais o estiramento largo em 3350 cm^{-1} , indicando a presença de grupos funcionais de ácidos carboxílicos, ésteres cíclicos (lactonas) e cetonas alifáticas (FARISSI *et al*, 2017; LOPES & FASCIO, 2004).

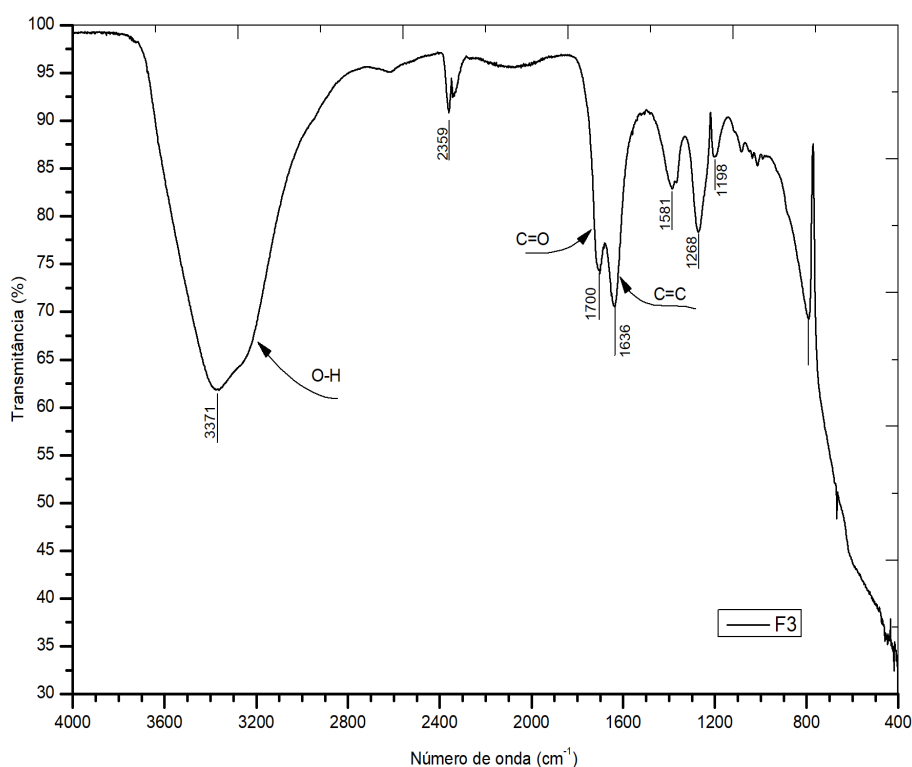
Bandas no intervalo 3250-3000 cm^{-1} , referentes a estiramento CH de grupos metilênicos, não foram identificados, mas podem estar sendo sobrepostos, devido a banda forte de vibrações OH (BARTOLI *et al*, 2020). A presença da vibração de estiramento C-O na banda 1278 cm^{-1} (fraca) e do estiramento de hidroxilas em 3350 cm^{-1} indica presença de álcoois/fenóis ; Quando o processo de separação é levado

para próximo a 100 °C a composição química parece tender ao aumento gradativo de fenóis e redução das hidroxilas (CHOI *et al*, 2017).

Em razão da forte semelhança entre os espectros de F1 e F2, a separação de grupos funcionais nestas frações (temperaturas de corte em 65 e 100 °C, respectivamente) não seria eficaz, com as configurações aqui utilizadas. Para alcançar grupos distintos na separação seria necessário aplicar o corte em temperaturas mais baixas (CHOI *et al*, 2017).

As absorções representativas de grupos funcionais para as frações F3 e F4 são apresentadas nos gráficos das Figuras 16 e 17, respectivamente.

Figura 13 – Espectros de FT-IR da fração F3.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

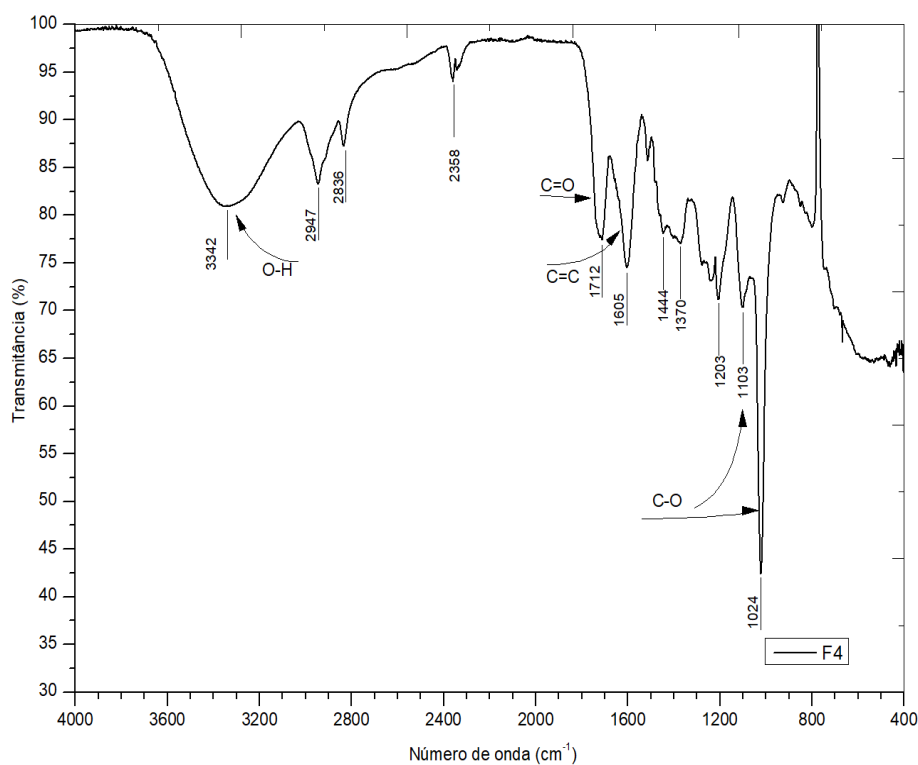
O espectro da fração F3 mostra as ligações O-H à esquerda da banda 3000 cm^{-1} ainda fortes e largas, com possibilidade de estar sobrepondo bandas de ligações de estiramentos CH, mais fracas (BARTOLI *et al*, 2020). Os ácidos carboxílicos permanecem nessa fração, caracterizados pela presença também de bandas de carbonilas (C=O) em $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ e os estiramentos em torno do número de onda 3371 cm^{-1} . Essas ligações também são características para a presença de

cetonas e ésteres. Já a ligação de estiramento C=C (média intensidade) em 1636 cm^{-1} pode indicar presença de alkenos (SEGNEANU *et al*, 2012; LOPES & FASCIO, 2004).

A região espectral com absorções entre as bandas ~ 1700 e $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a compostos de vários grupos funcionais, incluindo duplas ligações em aromáticos, grupos carbonilas, éteres, álcoois e outros grupos funcionais oxigenados (SHUMEIKO *et al*, 2020-Informações suplementares).

As bandas fracas em 1268 e 1198 cm^{-1} correspondem às absorções de ligações de estiramentos C-N, que identificam grupos aril-alkil-aminas (compostos nitrogenados). A banda de absorção em 1581 cm^{-1} , por sua vez, representa ligação C=C de vibrações de grupos aromáticos. Na banda 2360 cm^{-1} (2358 cm^{-1} na Figura 14) há um dubleto, de ocorrência menos comum, de absorção de fraca intensidade, característico de CO_2 , conforme o banco de dados NIST (<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=0#IR-SPEC>). Isso se confirma nos estudos de NASCIMENTO FILHO *et al* (2019).

Figura 14 – Espectros de FT-IR da fração F4.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Na fração F4 (Figura 14) estão presentes as absorções em bandas de 2947 e 2836 cm^{-1} , devido às ligações C-H atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos provenientes dos grupos metil (CH_3) e metileno (CH_2), os quais podem estar presentes em compostos alifáticos de alcanos e alcenos. Como essas bandas são relativamente fracas, possivelmente não estejam visíveis na mesma região espectral em F3, devido à sobreposição, intensidade e largura das bandas de O-H (BARTOLI *et al*, 2020), na Figura 14. As presenças de ligações C=O (1712 cm^{-1}) e C-O, presente com forte intensidade em 1024 cm^{-1} , é indicativo de compostos de grupo funcional de ésteres com estrutura cíclica (lactonas), resultado da combinação de álcoois e ácidos carboxílicos, nesta fração (FARISSI *et al*, 2017; LOPES & FASCIO, 2004). Este intervalo espectral (1200-1050 cm^{-1}) também pode corresponder a absorções de C-O características para éteres e álcoois (SEGNEANU *et al*, 2012).

As bandas de absorção em 1103 cm^{-1} , 1203 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} e 1444 cm^{-1} podem corresponder ainda, respectivamente, às ligações de C-O, C-N, CH_3 (δ_{sim}) e haletos orgânicos, em compostos com funções mistas (grupos polifuncionais), os quais estão suscetíveis a efeitos indutivos (MOSCHOVI *et al*, 2014) e/ou de conjugação (RAVIKUMAR *et al*, 2011), entre outros, o que pode provocar alterações na frequência (número de onda) em que ocorrem as absorções.

As duas regiões diagnósticas para grupos funcionais estão situadas nas frequências com números de onda nas faixas 4000-1300 cm^{-1} e 909-650 cm^{-1} . Fora desses intervalos (*i.e.* 1300-909 cm^{-1}) a identificação dos grupos pode ser complexa, devido a interações vibracionais que acontecem de diferentes modos, como sobreposições de bandas de absorções, por exemplo (SEGNEANU *et al*, 2012).

Na Tabela 7 estão relacionados os principais grupos funcionais encontrados, conforme descrito nos parágrafos anteriores.

Tabela 7 – Números de onda para os principais grupos característicos das moléculas orgânicas (FT-IR) nas frações F1 a F4.

Classe	Grupo	Número de onda (cm⁻¹)
F1-F2		
Compostos oxigenados		
Ácidos carboxílicos	C=O	1650
	O-H	3350
	C-O	1278
Álcool	C-O	1278
	O-H	3350
F3		
Compostos oxigenados		
Ácidos carboxílicos	C=O	1700
	O-H	3371
	C-O	1268
Álcool	C-O	1268
	O-H	3371
Éster	C-O	1268; 1198 (2 bandas)
	C=O	1700
Cetona	C=O	1700
Hidrocarbonetos		
Alceno	C=C	1636
Aromáticos	C=C	1581
Compostos nitrogenados		
Outros	N-O (aromático)	1268
	C-N	1198
Outros	CO ²	2359
	F4	
Compostos oxigenados		
Ácidos carboxílicos	C=O	1712
	O-H	3342
	C-O	1203
Álcool	C-O	1203
	O-H	3342
Éster	C-O	1203; 1103 (2 bandas)
	C=O	1712
Éster (lactonas)	C-O	1024
Éter	C-O	1103
Cetona	C=O	1712
Hidrocarbonetos		
Alceno	C=C	1605
Alcanos	C-H	2947; 2836 (2 bandas)
	CH ₃ (δ_{sim})	1370
Aromáticos	C=C	1605
Compostos nitrogenados		
Outros	C-N	1203
Outros	CO ²	2358

Fonte: Elaborada pelo Autor (2023).

4.6.2 GC-MS/MS

As amostras correspondentes às frações BRUTA, F1 e F2 não apresentaram picos detectáveis nas condições e configurações da análise GC-MS/MS desenvolvida. Estas são frações aquosas, separadas das fases orgânicas na destilação, com maiores ocorrências de água e ácidos, como mostrado nas análises de infravermelho (FT-IR).

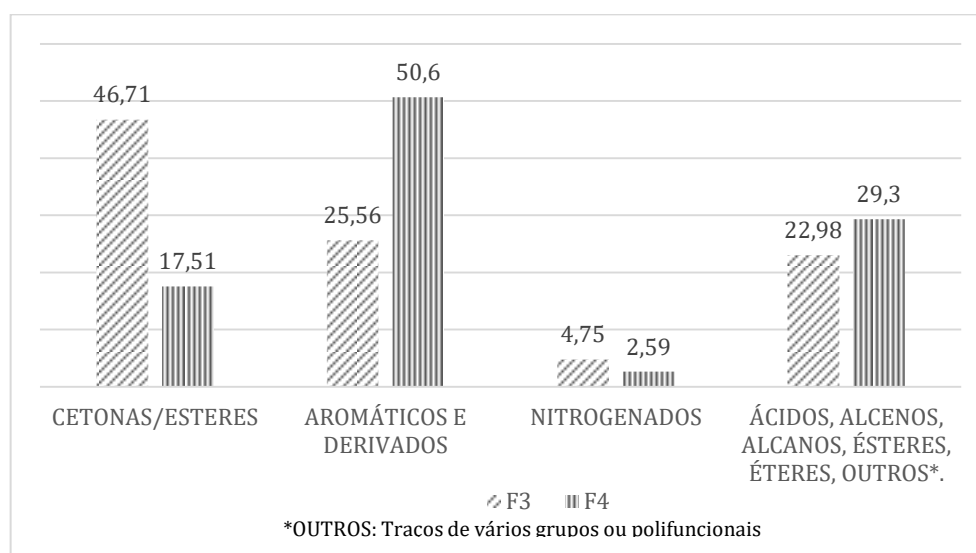
Para as amostras representativas das frações F3 e F4 foram realizadas corridas cromatográficas, conforme os procedimentos descritos em 3.5.4.2.

Foram registrados os tempos de retenção e as áreas sob cada pico, com posterior identificação dos respectivos compostos. As estruturas moleculares identificadas, com similaridade $\geq 80\%$, foram confirmadas na biblioteca NIST (DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303>).

As tabelas com os compostos encontrados nos cromatogramas de F3 e F4 estão inseridas no APÊNDICE.

O resumo de massas, referente à área cromatográfica dos compostos identificados, estão mostrados na Figura 15.

Figura 15 – Resumo de massas (% área) dos principais compostos encontrados na GC-MS/MS, por grupos funcionais.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Observou-se com o gráfico da Figura 15, que a seletividade entre os compostos segue a tendência esperada entre aqueles de menor peso molecular

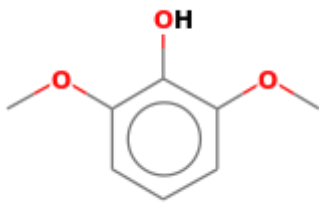
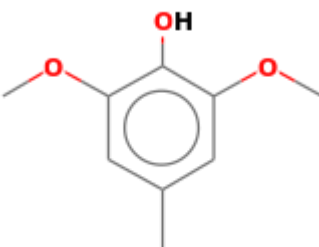
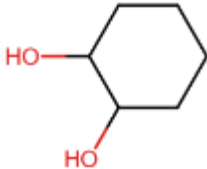
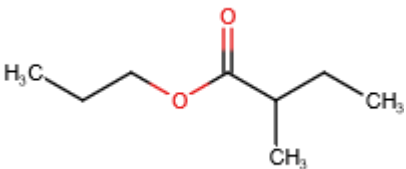
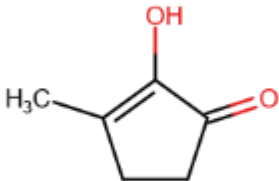
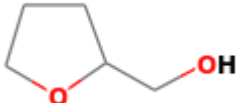
para F3 e de maior peso molecular permanecendo no resíduo sólido, em F4. Para alguns grupos houve a redução de área cromatográfica (CETONAS/ÉSTERES) enquanto para outros houve aumento da massa estimada (AROMÁTICOS). BARTOLI *et al* (2020) utilizaram GC-MS/MS em análise de frações do bio-óleo de lignina e obtiveram, em média, teor de aromáticos próximo ao deste trabalho (49,88 %). Foi verificado que o nível de pressão aplicado ao sistema de fracionamento pode influenciar a concentração de compostos aromáticos na fração, sendo diretamente proporcional ao aumento da pressão. No presente trabalho, para um mesmo nível de pressão aplicada (10 kPa), a concentração de aromáticos e derivados foi praticamente o dobro, da fração F3 para F4 (Figura 15).

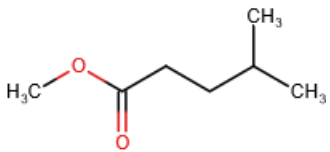
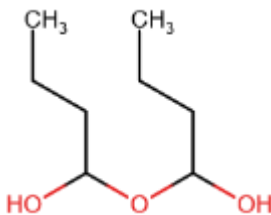
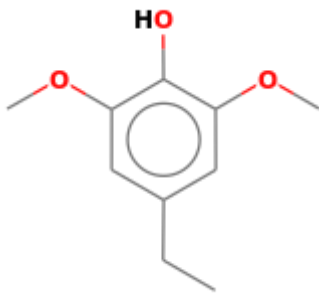
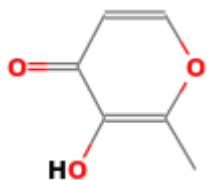
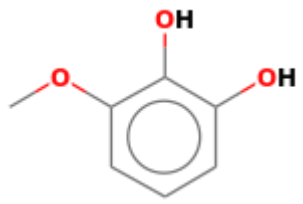
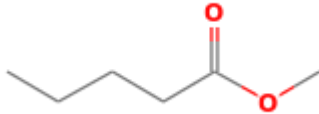
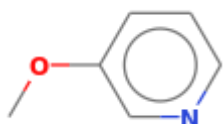
Mesmo com a interrupção do aquecimento do bio-óleo bruto em 160 °C, os nitrogenados presentes nas amostras são poucos, com tendência à diminuição contínua, pelo aumento da temperatura. Mas a interrupção antecipada do aquecimento evita a formação de cadeias longas de carbono (n-alcanos), o que é vantajoso para a agregação de valor na fração F4 (SHUMEIKO *et al*, 2020).


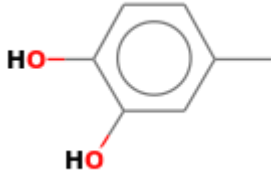
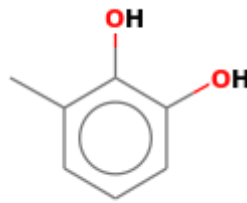
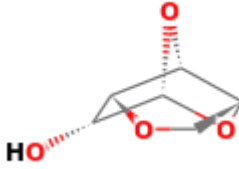
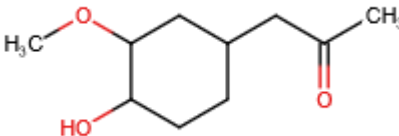
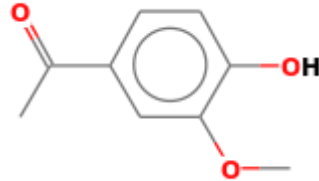
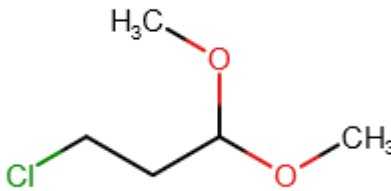
Outros compostos, em pequenas frações, podem ser recombinados em outras estruturas, como a conversão de ácidos carboxílicos em cetonas, com posterior hidrogenação e formação de compostos de alto peso molecular (SHUMEIKO *et al*, 2020) ou a hidrólise de ésteres, que produz ácido acético, diante do aquecimento (ELKASABI *et al*, 2014).

Desta forma, esforços devem ser aplicados na otimização para recuperação e isolamento eficiente daqueles compostos com presença significativa nas frações mais pesadas. Neste sentido, CHUNG *et al* (2014) sugeriu a otimização de processos para recuperação do composto Methyl valerate (pentanoato de metila), identificado neste trabalho (Tabela 8), o qual foi identificado com área cromatográfica de 2,49%, com aplicações na indústria química e de perfumaria. Além deste, estão apresentados os 20 compostos com área cromatográfica maior que 1% identificados em F4, em ordem decrescente (% área), na Tabela 8.

Tabela 8 – Estrutura molecular dos 20 compostos com área cromatográfica $\geq 1\%$ encontrados na fração F4.

#	FÓRMULA	% ÁREA	NOME DO COMPOSTO	ESTRUTURA MOLECULAR
1	C ₈ H ₁₀ O ₃	16,80	Metoxifenol	
2	C ₉ H ₁₂ O ₃	8,98	Metilsiringol	
3	C ₆ H ₆ O ₂	8,12	Catecol	
4	C ₈ H ₁₆ O ₂	6,68	Butanoato de Isobutila	
5	C ₆ H ₈ O ₂	6,07	Cicloteno	
6	C ₅ H ₁₀ O ₂	5,09	Álcool Tetraidrofurfurílico	

#	FÓRMULA	% ÁREA	NOME DO COMPOSTO	ESTRUTURA MOLECULAR
7	C7H14O2	4,73	Isohexanoato de metila	
8	C8H14O3	4,66	Anidrido do ácido butírico	
9	C10H14O3	4,31	Tetraetilsiringol	
10	C6H6O3	3,01	Maltol	
11	C7H8O3	2,76	Trimetoxicatecol	
12	C6H12O2	2,49	Pentanoato de metila	
13	C6H7NO	2,28	Trimetoxipiridina	

#	FÓRMULA	% ÁREA	NOME DO COMPOSTO	ESTRUTURA MOLECULAR
14	C ₆ H ₁₀ O ₅	2,25	Levoglucosan	
15	C ₇ H ₈ O ₂	2,12	Homocatecol	
16	C ₇ H ₈ O ₂	1,69	Dihidroxitolueno	
17	C ₆ H ₈ O ₄	1,65	1,4:3,6-Dianidro-α-d-glucopiranoose	
18	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1,65	Guaiacilacetona	
19	C ₉ H ₁₀ O ₃	1,02	Apocinina	
20	C ₅ H ₁₁ ClO ₂	1,02	3-cloro-1,1-dimetoxipropano	

Fonte: Elaborada pelo Autor (2023).

As estruturas moleculares para os compostos de F4 estão de acordo com os dados de área cromatográfica percentual, onde mais de 50% deles aparecem como fenólicos e derivados, conforme mostrado na Tabela 8. Mesmo em processos otimizados, esses teores podem atingir 45%, a depender do tipo de matéria prima (ELKASABI *et al*, 2014). Porém, avançando-se no processo de fracionamento, pode-se determinar uma forte degradação dos compostos aromáticos, de alto peso molecular, obtendo-se outros como o acetol e o ácido acético (BARTOLI *et al*, 2020).

Esses compostos se apresentam combinados entre grupos funcionais, em algumas estruturas (polifuncionais), como nos compostos dos números 1, 2, 3, 9, 10, 11, 15, 16, 18 e 19. Compostos com essas características estruturais e outros, como o Levoglucosan, foram identificados também por MELO (2019).

Outras estruturas representam cadeias carbônicas alifáticas curtas, como nos ácidos carboxílicos (4, 7, 12, 20). N-alcanos e compostos contendo enxofre não são encontrados na fração. N-alcanos parecem ser formados a partir de temperaturas de destilação mais altas, tipicamente >360 °C (SHUMEIKO *et al*, 2020). Muitos compostos identificados na GC-MS/MS, para F4, são oxigenados (possuem pelo menos um átomo de oxigênio), seja ligado a hidrogênio ou como heteroátomo. Isso pode ser fator de justificção no aumento da acidez do material (BARRETO, 2009).

4.7 Avaliação das hipóteses iniciais

Quando da apresentação da problemática (1.2) sobre a atividade humana objeto deste estudo foram colocadas algumas hipóteses, as quais são avaliadas abaixo.

HIPÓTESE A) – Potencial para anticorrosivos – de acordo com os dados obtidos pelo monitoramento do processo realizado, as temperaturas de operação ficaram abaixo das recomendações acerca do intervalo ideal para produção do bio-óleo. Isso reflete que o esperado em eficiência e rendimentos ficam prejudicados. A análise da composição química na fração F4 mostrou a presença de heterocíclicos contendo N e O, porém em concentrações pequenas, que por si só não inviabilizariam aplicações em anticorrosivos, em princípio. Os compostos contendo enxofre (S) e fósforo (P) não foram encontrados nesta fração, tornando inviável a

obtenção de anticorrosivos, a partir da contribuição natural destes heteroátomos (TAGHAVIKISH *et al*, 2017).

HIPÓTESE B) – Materiais de mudança de fase – para estas aplicações, é esperada a ocorrência de cadeias carbônicas alifáticas longas, os *n*-alcanos, preferencialmente com número de carbonos acima de 20, na composição química do resíduo sólido, o que não foi confirmado. Nas análises realizadas, a maioria das cadeias alifáticas foram saturadas de menos de 10 carbonos. Possivelmente, a obtenção desses compostos, se daria em temperaturas mais elevadas (SHUMEIKO *et al*, 2020), o que contraria a proposta, inicialmente colocada para este trabalho, de evitar a decomposição e polimerização (XIONG *et al*, 2018) da Fração F4.

HIPÓTESE C) – Indústria farmacêutica e de alimentos – em parte, esta hipótese é derivada da anterior, pois depende da ocorrência dos derivados de *n*-alcanos, para produção de medicamentos. Porém, os *n*-alcanos não foram identificados nas frações analisadas. Por outro lado, outros compostos, incluindo os aromáticos, são relatados como potenciais matérias primas na fabricação de produtos medicamentosos e saborizadores na indústria de alimentos (CAMPOS, 2018). Essas aplicações, obviamente, requerem aprofundamento e adequações necessárias. A indústria de produtos químicos também pode representar uma destinação adequada para os resíduos sólidos, uma vez que foram identificados compostos compatíveis com inseticidas, materiais de limpeza e perfumaria, como o éster-metílico Methyl valerate (pentanoato de metila).

HIPÓTESE D) – Modificador de viscosidade e coque biorenovável – conforme se avança com a separação do bio-óleo na destilação, houve o aumento da viscosidade (conforme 4.3.2) entre as frações inicial e final, mesmo com o aquecimento interrompido a 160 °C. No entanto, com a possibilidade de combinação com outros materiais fluidizantes, a fração F4 pode ser aplicada, como já relatados em outros estudos (*e.g*, ligantes asfálticos de petróleo), otimizando-se os teores da sua participação na mistura. A aplicação como coque biorenovável implica na adoção de processos de calcinação, o que envolve aumento das temperaturas utilizadas, podendo chegar a 1200 °C (ELKASABI *et al*, 2015), cujo consumo energético pode ser critério de viabilidade.

4.8 Propostas de infraestrutura para produção de biocarvão e recuperação de coproduto (bio-óleo)

O acompanhamento do processo de produção do biocarvão, nas condições operacionais relatadas, remete a considerar *mudanças significativas* nos processos de produção do biocarvão em Rondônia, para aumento da eficiência e rendimento do produto e seus coprodutos, redução de impacto ambiental e redução da toxicidade à saúde humana.

Um fator a ser considerado, é o lançamento de gases, condensáveis ou não, para a atmosfera (especialmente no período do verão amazônico), quando a ausência de chuvas e o ar seco (LIMBERGER & SILVA, 2016) podem causar problemas de saúde à população. Isto poderá ser reduzido, se houver um sistema efetivo para condensação dos gases gerados. A solução de queima simples dos condensáveis (MMA, 2019) pode não ser totalmente eficiente, se for considerada a biomassa (e os gases gerados na pirólise) como fonte energética biorenovável (ONU-FAO, 2017; ALVIM *et al*, 2014).

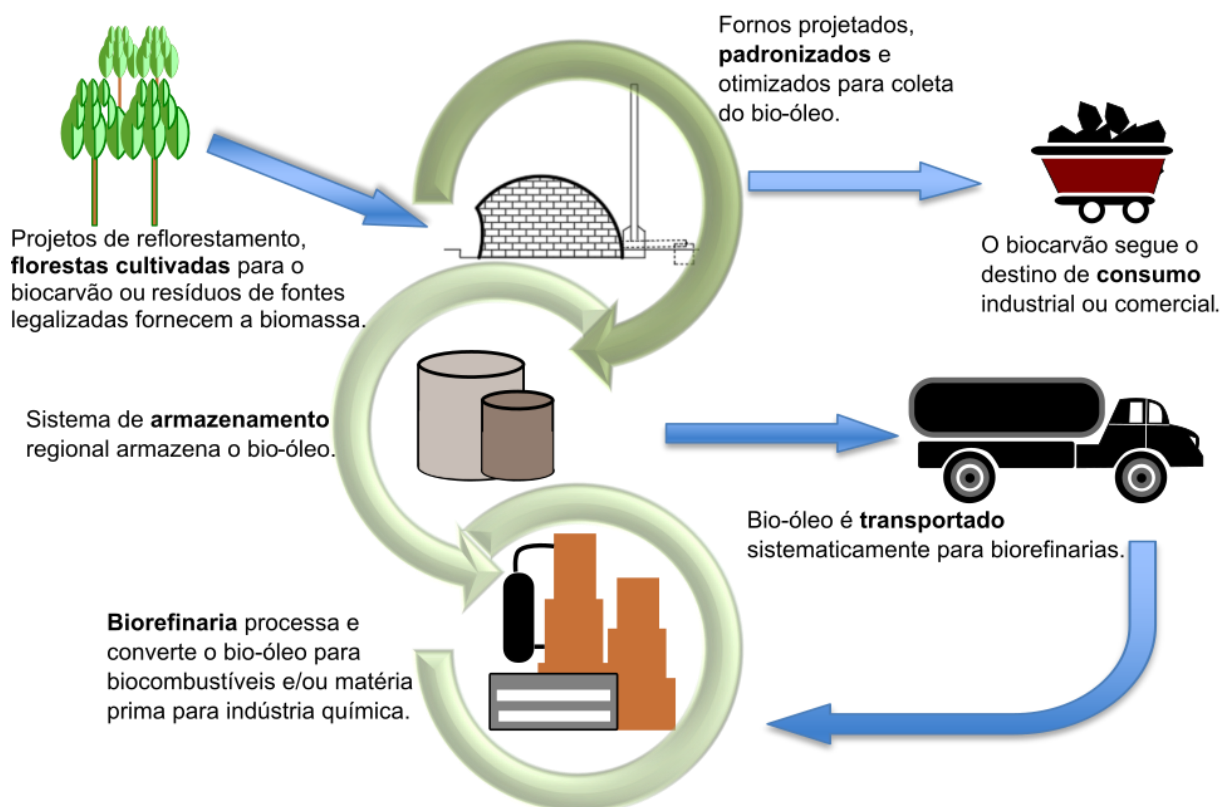
Embora o rendimento do bio-óleo das carvoarias tenha se apresentado baixo neste estudo, pode ser considerado significativo, uma vez que são cerca de 500 fornos estimados na região, o que implicaria na geração de, aproximadamente 4000 litros de bio-óleo bruto, se metade desses fornos entrarem em produção, em um período de uma semana (conforme calculado no item 4.3).

Por outro lado, deve ser considerado que, independentemente da origem da biomassa, seja de floresta cultivada ou nativa, a ineficiência do processo poderá permanecer. Então, o foco está na otimização de processo para recuperar o bio-óleo e não na matéria prima utilizada, em princípio, haja vista que as fontes da biomassa são diversas.

Assim, uma rota *ideal* sugerida (Figura 16) para esse tipo de produção, inicia-se por reestruturação dos fornos, através da elaboração de projeto para construção dos fornos (possivelmente com o estudo de um protótipo), otimizando os parâmetros, dimensões e aparatos necessários para o maior rendimento e qualidade do bio-óleo e do biocarvão. Neste último caso, com especial atenção para os controles sobre o acesso de ar pelas aberturas, o que vai ajudar a regular a queima e controle das temperaturas (KAPPLER *et al*, 2022; MMA, 2019). Um projeto deste

tipo pode ajudar a definir o melhor *design*, em termos de eficiência na carbonização, e assim, possibilitar um padrão de construção.

Figura 16 – Uma rota ideal sugerida para cadeia produtiva das carvoarias com fornos de superfície, com recuperação do bio-óleo.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2023).

Dessa forma, associado a cada região produtora (duas ou três no Estado, em um raio estimado de 300 km), deve ser estruturada a logística adequada ao escoamento dos produtos, de forma que se disponibilize, por meio de recursos públicos ou privados, centros de armazenamento temporário, adequado ao volume de produção. Este sistema pode armazenar o material líquido, por um tempo máximo especificado, até que possa ser transportado a uma unidade de refino (biorrefinaria). O tempo de armazenamento irá requerer o apropriado controle, uma vez que o produto (bio-óleo) pode sofrer degradações (e.g., polimerização) ao longo do tempo ou com a variação da temperatura (BARRETO, 2009).

Periodicamente, e conforme a demanda, o bio-óleo é transportado até as biorefinarias, localizadas em centros industriais, aptos a processar as conversões

necessárias em biodiesel ou biogasolina, e encaminhamento dos produtos para as indústrias químicas.

As biorefinarias são pontos-chave nesse processo, na medida em que podem concentrar os recursos para a transformação das biomassas em produtos bioenergéticos, a despeito dos empecilhos causados por questões de mercado e custos; porém, é a partir dos tratamentos dados pelas biorefinarias que são encaminhados para a estruturação de novas fontes biorenováveis, tanto a partir de materiais lignocelulósicos (madeiras) quanto de outros tipos de biomassas (ALVIM *et al*, 2014).

Com o desenvolvimento de alternativas para agregação de valor ao bio-óleo gerado na produção de biocarvão, poderá haver uma reestruturação do setor, com potencial incremento do interesse dos próprios produtores do biocarvão. Com isso, desencadearia iniciativas de regulação e ordenação para o funcionamento de maneira adequada, tanto tecnicamente quanto legalmente.

É possível que haja uma resposta também do ponto de vista ambiental, pois no médio ou longo prazos, os requisitos nacionais ou internacionais para o meio ambiente, como os ODS (ONU-ODS, 2021), poderiam ser atendidos. Potencializar a atividade econômica, agregar e otimizar tecnologias, melhorar os modos de produção, evitar desperdícios de materiais, reduzir os impactos ambientais e incrementar as possibilidades de rendas da população são alguns tópicos que poderiam ser alcançados.

Para cada uma das possíveis etapas da cadeia produtiva do biocarvão (Figura 16), seja na produção da biomassa, transporte, armazenamento ou refino, caberá a atuação inequívoca do setor público, municipal, estadual ou federal. Essa atuação se dará na fiscalização no cumprimento das leis existentes – veja-se **Lei Complementar nº 138 de 28/12/2001** (PORTO VELHO, 2001), até a criação de novas normativas, além de estabelecimento de incentivos para os produtores, inclusive com ofertas de implementação de tecnologias adequadas.

Observa-se, então, que esses procedimentos são de âmbito multidisciplinar e envolvem profissionais de várias áreas e instituições (públicas ou privadas), como as engenharias, ciências da natureza e centros de pesquisa (universidades), pois existem estudos adicionais que não foram contemplados aqui, como aspectos relacionados à logística de transporte e de suprimentos, por exemplo.

Outra vertente, abre espaço para os órgãos de padronização (ABNT, IPEM, INMETRO) para a criação de normas e procedimentos padronizados, para o controle técnico-operacional desta atividade.

Essas padronizações, por sua vez, vão envolver vários aspectos, alguns já mencionados neste estudo, e outros relativos à eficiência de processos, medições, rendimentos, meio ambiente, tecnologias empregadas, a exemplo das propostas de linhas guia apresentadas para países da África (MÜLLER *et al*, 2011).

4.8.1 Iniciativas imediatas

Considerando que as mudanças definitivas podem ser impactantes, do ponto de vista socioeconômico e ambiental, espera-se que algumas soluções de médio prazo possam ser alcançadas de forma gradativa, com implementações de estruturas parciais, que possibilitem o incremento de cada um dos aspectos já mencionados.

Dentre essas metas de médio prazo (3 a 5 anos), poderia ser considerado a definição de um *modelo padronizado* de forno, a ser adotado pelos órgãos reguladores (estaduais e/ou municipais) – através de resoluções ou legislação específica, quando do licenciamento para novos produtores, e paulatinamente, para adequação dos produtores atuais. Esta iniciativa, evitaria a utilização de arquiteturas variadas (KAPPLER *et al*, 2022; MMA, 2019), possibilitando ainda a recuperação do bio-óleo condensado. Caberia ao órgão público fiscalizador o recolhimento desses condensados, até que se tenha um encaminhamento definitivo.

A recuperação desse bio-óleo não tem como critério os níveis de seu rendimento, já que o produto é tóxico (como exposto no item 2.5.1) e não pode ser lançado no ambiente, situação encontrada durante a pesquisa.

Dessa forma, associado com o projeto de *design* mais eficiente para fornos de carbonização, estaria o desenvolvimento de uma especificação para chaminé, tecnicamente adequada à coleta do bio-óleo, para quaisquer níveis de rendimentos. Este coproduto líquido possui aplicações promissoras (além do uso como defensivo agrícola natural), nas áreas de indústria alimentícia e farmacêutica (CAMPOS, 2018).

Com o melhoramento do sistema de condensação, possivelmente seriam alcançados melhores rendimentos do bio-óleo. Adicionalmente, a especificação de

um modelo-padrão possui a vantagem de evitar a adoção de vários tipos diferentes de chaminés (como mencionado no item 2.3.2), sem uma definição de melhor eficiência.

Um estudo para a estrutura ideal de forno de carbonização poderia ser tomado paralelo ou conjuntamente com a especificação da chaminé para condensação dos gases. O fato é que se necessita de uma avaliação científica e baseada em ensaios práticos dessa eficiência, de forma que possam ser indicados os respectivos modelos, de fornos e chaminés ideais.

Os demais itens de um modelo de cadeia produtiva para o biocarvão, como biomassa de fonte sustentável, sistema de armazenamento para o bio-óleo, transporte, melhoramento de coproduto (refino do bio-óleo) etc., poderiam ser adicionados em incrementos posteriores. Obviamente, um ou mais aspectos de melhorias implementados, podem trazer aumento dos custos de produção; porém, isso pode ser interpretado com naturalidade, do ponto de vista da melhoria das condições insalubres dos trabalhadores e da necessidade de regularização laboral nas respectivas atividades (SANTI & GONÇALVES, 2019; CARVALHO *et al*, 2013).

5 CONCLUSÕES

O sistema de produção de biocarvão, avaliado no interior de Rondônia, na localidade pesquisada, próximo à capital do Estado, causa impactos ao ambiente na região, podendo se estender a outros pontos do Estado, na medida em que gera subprodutos tóxicos, que podem facilmente atingir a malha hidrográfica existente. Nesse local, foram contabilizadas cerca de 90 unidades de fornos de superfície (construídos de tijolos).

Esse modelo de produção não parece ser uma atividade com tendência ao encerramento, pois o biocarvão ainda é utilizado para cozimento em uso doméstico e para abastecer setores comerciais e industriais, com especial aplicação na siderurgia.

Em oposição às recomendações de uso sustentável dos recursos naturais, as fontes da biomassa encontradas nos locais de produção, possuem indicativos de origem em florestas nativas, embora tenham sido detectadas como materiais residuais, originados no beneficiamento para fins comerciais da madeira e umas poucas ocorrências de origem em podas urbanas.

Um dos principais coprodutos das carvoarias é o bio-óleo, que mesmo não sendo o objetivo principal naquela atividade, é gerado paralelamente. No entanto, não há sistema efetivo e permanente de recolhimento do líquido; o bio-óleo é, geralmente, expelido na forma gasosa, ou quando condensado em chaminés improvisadas, é recorrente o seu derramamento no solo.

Durante o monitoramento para registro dos parâmetros de produção do biocarvão e geração do bio-óleo, foi verificado que várias etapas são realizadas de maneira empírica. Dessa forma, não há padrão de execução entre um e outro ciclos de produção. Portanto, há necessidade de implementação de procedimento e acompanhamento técnico especializado.

As temperaturas empregadas demonstraram estar dentro de um nível aceitável para a produção de carvão, com média de 220 °C e pico de 421 °C. O bio-óleo, no entanto, requer temperaturas mais elevadas, para um maior rendimento do produto. Em todo o período de um ciclo de produção (aprox. 5 dias), o coeficiente de variação da temperatura ficou em média de 11%, considerado relativamente adequado, nas faixas de temperaturas utilizadas.

O rendimento do biocarvão produzido foi considerado baixo, se comparado com sistemas onde há monitoramento técnico da produção. O caso do presente estudo alcançou rendimento médio de 19,5% em massa, em relação à matéria prima utilizada em cada ciclo de produção, considerando o peso da biomassa seca.

Por outro lado, o rendimento do bio-óleo total alcançou 1,3 L/m³ de biomassa utilizada, o que rendeu 16 litros em um ciclo (fornada). Este rendimento também foi considerado baixo, possivelmente devido a: i) não é o objetivo principal da atividade a produção do bio-óleo; ii) não existem dispositivos instalados para otimizar esta coleta (chaminé adequada, recipiente adequado para a coleta); iii) durante o processo ocorre entrada de ar com controle deficiente (através das aberturas laterais dos fornos), ocorrendo também perdas de gases condensáveis, em diversos momentos; iv) os tempos (e temperaturas) adotados para fechamento das entradas de ar são empíricos, havendo possibilidade de erros do operador.

O bio-óleo obtido nas carvoarias artesanais foi considerado semelhante àquele produzido através de outros sistemas de pirólise e carbonização, quanto aos rendimentos das frações, que alcançaram 53,15% para as fases aquosas e 5,78% para as orgânicas. Uma das razões para o alto rendimento em fase aquosa, pode estar ligado ao alto teor de umidade encontrado na biomassa utilizada (média de 35,3 %).

Quanto à análise físico-química, essa mostrou que todas as frações são tipicamente ácidas, sendo que a fração F4 (resíduo sólido) apresentou a menor acidez (pH 3,8) e F1, a maior, com pH de 2,5. Muitos grupos e compostos identificados no FT-IR e na GC-MS/MS, para F4 e as demais frações, são oxigenados. Isso pode ser fator de justificação para a elevada acidez, em todas as frações. A fração residual F4 obteve também os maiores índices de massa específica e viscosidade dinâmica, respectivamente, 1,096 g/cm³ e 53,3 mPa.s. Esses índices corroboram com a literatura pertinente.

O processo de destilação com pressão reduzida (vácuo) mostrou-se eficiente na obtenção de substâncias de ponto de ebulição mais baixo, mas, ocasionou perdas elevadas, devido a fluxos acelerados de vapores, nos trajetos da destilação. Essas perdas chegaram a 41,07%, e são relatadas como um ponto de otimização, para as técnicas de destilação a pressões reduzidas.

Na análise da composição química, a técnica do FT-IR identificou principalmente os grupos hidroxilas, carbonilas, metil, metileno, hidrocarbonetos

alifáticos e aromáticos, dentre outros. A ênfase espectral para os grupos O-H, C=O, C=C nas frações F1 e F2, as caracterizou como frações aquosas ácidas, como confirmou as análises de pH; além desses grupos (O-H, C=O, C=C), as ligações C-N, CH₂ e CH₃, presentes nas frações F3 e F4, forneceu características típicas para ácidos carboxílicos, álcoois, éteres, ésteres e grupos alifáticos e aromáticos de pesos moleculares mais elevados.

Quanto à GC-MS/MS, foram identificados, com área cromatográfica maior que 1% da massa total, 88 % dos compostos na fração F3 e 47 % dos compostos na fração F4. Assim, a fração F4 apresentou maior complexidade na composição química, pois possui maiores percentuais de compostos diferentes. Os principais compostos encontrados nas frações F3 e F4 foram cetonas, ésteres, ácidos, traços de nitrogenados e principalmente fenóis/aromáticos. Outros compostos, de pequenas áreas cromatográficas, podem não ter registros nos cromatogramas obtidos.

Quanto às respostas aos objetivos específicos para este estudo, são apontadas as seguintes observações:

a) Em relação ao tipo e origem da biomassa, esta possui características indicativas de floresta nativa, em sua maioria. As características das amostras foram compatíveis com as espécies Angelim-pedra, Tauari-vermelho (Tauari) e Embira-branca (Envira). O uso dessa matéria prima não é uma prática sustentável, uma vez que demonstra um consumo de recurso natural, sem reposição.

b) Quanto ao diagnóstico da atividade nas carvoarias, o estudo confirmou que o modo de operação é precário e ineficiente. Isso ocorre porque a prática dos operadores é empírica e desenvolvida sem parâmetros técnicos definidos. Por exemplo, as dimensões dos fornos são variáveis; não existe controle das temperaturas (embora tenha sido registrada temperatura dentro de faixas aceitáveis para o biocarvão); a construção dos fornos é precária, não padronizada; não há controle de emissões; e a recuperação dos resíduos sólidos não é realizada, uma vez que não existe aparato adequado para isso;

c) O monitoramento da operação da produção do biocarvão mostrou uma atividade simples, que não necessita, a princípio, de conhecimentos avançados, e representa uma fonte de renda para várias pessoas naquele entorno. Ou seja, a habilidade do trabalhador é a principal ferramenta utilizada, e isso é uma das fraquezas do processo, na medida em que cada trabalhador possui habilidades e

experiências diversas, as quais podem influenciar a qualidade dos produtos e seus rendimentos. O acompanhamento da produção também deixou claro que os rendimentos e a eficiência geral do processo podem ser melhorados. Há pelo menos dois pontos de interesse, a serem considerados: (I) há muitas emissões de gases nas etapas iniciais de queima (secagem da madeira) e (II) não existe sistema de coleta; é necessário realizar estudos de um sistema eficiente de condensação e coleta dos resíduos sólidos;

d) As propriedades físico-químicas, analisadas no resíduo sólido (bio-óleo), mostraram que este pode ser aplicado em várias áreas, na indústria química. Dentre essas áreas estão a indústria de alimentos, de higiene e perfumaria, na fabricação de resinas e como biocombustíveis. O nível de rendimento do produto não é critério determinante para a coleta e encaminhamento, já que se trata de um material tóxico, que deve ser controlado. As características físico-químicas apresentadas nestes resultados são específicas para os modos de produção encontrados. Mas, uma vez implantados controles e tecnologias sobre os processos, pode-se manipulá-las, de acordo com os objetivos desejados, quanto ao produto.

Este estudo revela a necessidade de intervenção nesta atividade, que tende a perdurar em médio-longo prazo, devido a necessidade de matéria prima (biocarvão) pela siderurgia e setores comerciais. A não intervenção do Estado e/ou do setor privado pode implicar em degradação crescente das florestas naturais e não atendimento aos requisitos de sustentabilidade atuais e futuros.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- i. Desenvolver avaliação de condições socioeconômicas de trabalhadores nas atividades mencionadas, no sentido de investigar ou regularizar possíveis desconformidades existentes;
- ii. Estudar, no âmbito acadêmico ou ligados ao setor público, acompanhamento técnico, com finalidade de elaboração de projetos para construção de estruturas (de baixo custo), que possibilitem o monitoramento de todas as variáveis envolvidas, bem como a recuperação dos subprodutos;

- iii. Dentro da seletividade apresentada na separação dos compostos neste trabalho, avançar nos estudos dos compostos específicos, nas frações mais complexas, cujas aplicações são menos definidas;
- iv. Complementar as análises físico-químicas sobre o bio-óleo de pirólise, incluindo análises de CHNS-O e valor energético para cada fração, entre outras;
- v. Ampliar os estudos da técnica de destilação fracionada a vácuo, visando reduzir as perdas elevadas na destilação a pressões reduzidas.
- vi. Desenvolver estudos em tecnologias apropriadas para melhoria da eficiência nos processos de produção, resultando no melhor rendimento de biocarvão e coleta do bio-óleo.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 6308 – **Hidrocarbonetos aromáticos industriais e materiais correlacionados - Determinação da densidade relativa - Método do picnômetro.**

ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. 7 p. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT NBR 7190-3 – **Projeto de estruturas de madeira. Parte 3: Métodos de ensaio para corpos de prova isentos de defeitos para madeiras de florestas nativas.** ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. 36 p. Rio de Janeiro, 2022.

AGBLEVOR, F. *et al.* **Bio-Oil Separation and Stabilization by Supercritical Fluid Fractionation. 2014 Final Report.** United States. 2014. <https://doi.org/10.2172/1136314>.

ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. **Avaliação da Atividade Anticorrosiva de Formulações com Extrato Vegetal por Técnicas Eletroquímicas e Gravimétrica.** *Virtual Quim.*, 2015, 7 (5), 1841-1853. 2015. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150106>.

ALVES, C. R. **Utilização de frações de alcatrão vegetal na síntese de resinas fenólicas para substituição parcial de fenol e formaldeído.** TESE (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, Brasil. 2003.

ALVIM, J. C.; ALVIM, F. A. L. S.; SALES, V. H. G.; SALES, P. V. G.; OLIVEIRA, E. M.; COSTA, A. C. R. **Biorrefinarias: Conceitos, classificação, matérias primas e produtos.** *Journal of Bioenergy and Food Science.* Macapá, v.1, n. 3, p. 61-77, out./dez. 2014. <https://doi.org/10.18067/jbfs.v1i3.22>.

ARAÚJO, E. S. **Potencial antibacteriano e antifúngico do extrato pirolenhoso.** Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Unidade. Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, Macaíba, RN, 2018.

ARDILA, Y. C. **Gaseificação da biomassa para a produção de gás de síntese e posterior fermentação para bioetanol: modelagem e simulação do processo.** Tese (doutorado) – Universidade estadual de Campinas. Campinas, 2015.

ARNOLD, S.; MOSS, K.; HENKEL, M.; HAUSMANN, R. **Biotechnological perspectives of pyrolysis oil for a bio-based economy.** *Trends in biotechnology.* October 2017, Vol. 35, No. 10. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2017.06.003>.

ASSUNÇÃO, F.P.d.C.; Pereira, D.O.; Silva, J.C.C.d.; Ferreira, J.F.H.; Bezerra, K.C.A.; Bernar, L.P.; Ferreira, C.C.; Costa, A.F.d.F.; Pereira, L.M.; Paz, S.P.A.d.; et al. **A Systematic Approach to Thermochemical Treatment of Municipal Household SolidWaste into Valuable Products: Analysis of Routes, Gravimetric Analysis, Pre-Treatment of Solid Mixtures, Thermochemical Processes, and Characterization of Bio-Oils and Bio-Adsorbents.** *Energies* **2022**, *15*, 7971. 2022. <https://doi.org/10.3390/en15217971>.

BALAT, Mustafa, BALAT Mehmet, KIRTAY, E., BALAT, H. **Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems.** *Energy Conversion and Management* **50** (2009) 3147 – 3157. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.014>.

BARBOSA, J. M. S., RÉ-POPPI, N., SANTIAGO-SILVA, M. **Polycyclic aromatic hydrocarbons from wood pyrolysis in charcoal production furnaces.** *Environmental Research* **101** (2006) 304–311. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2006.01.005>.

BARRETO, C. C. K. **Avaliação da estabilidade de bio-óleo obtido a partir de óleo de soja durante armazenamento.** Dissertação (Mestrado) Universidade de Brasília. Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da UNB. Brasília, DF, 2009.

BARTOLI, M.; ROSI, L.; FREDIANI, P.; FREDIANI, M. **Bio-oils from microwave assisted pyrolysis of kraft lignin operating at reduced residual pressure.** *Fuel* **278** (2020) 118175. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118175>.

BEN - Balanço Energético Nacional. Relatório síntese: ano base 2021. Rio de Janeiro: BEN, 2022. Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/spe/publicacoes/balanco-energetico-nacional/ben-2022/ben_sintese_2022_pt.pdf/view Acesso em: 31/03/2023.

BENEDITO, T. H. S. **Coleta, análise e degradação catalítica do alcatrão produzido na gaseificação de caroço de açaí e casca de arroz.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Engenharia e Gerenciamento de Sistemas Espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CP99GL> Acesso: 28/07/2020.

BRAR, J. S.; SINGH, K.; WANG, J.; KUMAR, S. **Cogasification of Coal and Biomass: A Review**. Hindawi Publishing Corporation. International Journal of Forestry Research, Volume 2012, Article ID 363058. 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/363058>.

BRASIL. **LEI Nº 12.187, DE 29 DE DEZEMBRO DE 2009**. Institui a Política Nacional sobre Mudança do Clima - PNMC e dá outras providências. 2009. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2007-2010/2009/lei/l12187.htm. Acesso em: 08/08/2023.

BRASSARD, P.; GODBOUT, S.; RAGHAVAN, V.; PALACIOS, J. H.; GRENIER, M.; ZEGAN, D. **The production of engineered biochars in a vertical auger pyrolysis reactor for carbon sequestration**. *Energies* 2017, 10, 288, p. 8-22. 2017.

BRIDGWATER, A. V. **Upgrading Biomass Fast Pyrolysis Liquids**. Environmental Progress & Sustainable Energy (Vol.31, No.2). P. 261-268. 2012. <https://doi.org/10.1002/Epbio-óleo>.

CAMPOS, Â. D. **Informação Técnica sobre Extrato Pirolenhoso**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – EMBRAPA, [S. l.], v. CIRCULAR TÉCNICA 177, p. 1–9, 2018.

CAMPOS, Â. D. **Técnicas para produção de extrato pirolenhoso para uso agrícola**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – EMBRAPA, [S. l.], v. CIRCULAR TÉCNICA 65, p. 1–8, 2007.

CAPUNITAN J.A., CAPAREDA, S.C. **Characterization and separation of corn stover bio-oil by fractional distillation**. *Fuel* 112 (2013) 60–73. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.079>.

CARVALHO, A. B. DE, KATO, M., REZENDE, M. M., PEREIRA, P. A. P., ANDRADE, J. B. DE. **Exposure to carbonyl compounds in charcoal production plants in Bahia, Brazil**. *Environ Sci Pollut Res* (2013) 20:1565–1573. 2013. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1243-z>.

CASTRO, D. A. R.; RIBEIRO, H. J. S.; FERREIRA, C. C. *et al.* **Fractional distillation of bio-oil produced by pyrolysis of açai (euterpe oleracea) seeds**. In: Intechopen. 2019. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79546>.

CGEE. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasil. **Modernização da produção de carvão vegetal no Brasil: subsídios para revisão do Plano Siderurgia** – Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2015.

CHATTERJEE, N.; EOM, H.; JUNG, S; KIM, J.; CHOI, J. **Toxic Potentiality of Bio-oils, from Biomass Pyrolysis, in Cultured Cells And Caenorhabditis Elegans.** *Environmental Toxicology* 29.12 (2014): 1409-419. 2014. <http://dx.doi.org/10.1002/tox.21871>.

CHOI, J. H., Kim, S-S., Woo, H. C. **Characteristics of vacuum fractional distillation from pyrolytic macroalgae (*Saccharina japonica*) bio-oil.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Volume 51. p. 206-215. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.002>.

CHUM, H., Faaij, A., Moreira, J., Berndes, G., *et al.* 2011: **Bioenergy.** In: IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation [O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schlömer, C. von Stechow (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. Disponível em: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/SRREN_Full_Report-1.pdf. Acesso em: 06/04/2023.

CHUNG, Y. H., Lee, H. Y., Chien, I. L., Chen, C. L. **Design and Control of Thermally Coupled Reactive Distillation for the Production of Methyl Valerate.** In: *5th International Symposium on Advanced Control of Industrial Processes*. Hiroshima, JAPAN. 2014. Disponível em: https://folk.ntnu.no/skoge/prost/proceedings/adconip-2014/pdf/SUBS21TO40/0027/0027_FI.pdf. Acesso: 22/06/2023.

COUTINHO, F. M. B., Mello, I. L., Santa Maria, L. C. de. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações.** Instituto de Química, UERJ. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.

DAL MOLIN, D. **Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise rápida de serragem de lignocel e de bagaço de cana-de-açúcar e avaliação da influência do uso do catalisador nos produtos obtidos pela pirólise catalítica do bagaço de cana-de-açúcar empregando a GCxGC/TOFMS.** Tese (Doutorado). Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2015.

DAS, PIYALI, SREELATHA, T.; GANESH, ANURADDA. **Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties.** *Biomass and Bioenergy* 27 (2004) 265 – 275. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.12.001>.

DOMINGUES, R. R.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, C. A.; MELO, I. C. N. A.; MELO, L. C. A.; MAGRIOTIS, Z. M.; et al. **Properties Of Biochar Derived From Wood And High nutrient Biomasses With The Aim Of Agronomic And Environmental Benefits.** PloS ONE 12(5): e0176884. 2017. <https://doi.org/10.1371/journal.Pone.0176884>.

DU, X.; QIU, J.; DENG, S.; DU, Z.; CHENG, X.; WANG, H. **Alkylated Nanofibrillated Cellulose/Carbon Nanotubes Aerogels Supported Form-Stable Phase Change Composites with Improved n-Alkanes Loading Capacity and Thermal Conductivity.** ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 5695–5703. 2020. <https://dx.doi.org/10.1021/acsami.9b17771>.

ELKASABI, Y.; BOATENG, A. A.; JACKSON, M. A. **Upgrading of bio-oil distillation bottoms into biorenewable calcined coke.** Biomass and Bioenergy 81 (2015) 415e423. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.07.028>.

ELKASABI, Y.; MULLEN, C. A.; JACKSON, M. A.; BOATENG A. A. **Distillation and Isolation of Commodity Chemicals from Bio-Oil Made by Tail-Gas Reactive Pyrolysis.** ACS Sustainable Chem. Eng. 2014, 2, 2042–2052. 2014. <https://dx.doi.org/10.1021/sc5002879>.

EMBRAPA, P. C. **Identificação macroscópica de madeiras : guia prático e noções básicas para o seu reconhecimento.** Documentos – 194. Embrapa Florestas, 2011.

FACCINI, C. S.; VECCHIA, I. D.; CARAMÃO, E. B. LIMA, N.; ZINI, C. A. **Caracterização de bio-óleo obtido de resíduo de processo kraft utilizando cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas.** O PAPEL vol. 73, num. 4, pp. –5 – 73 APR 2012.

FAGERNÄS, Leena. **Chemical and physical characterisation of biomass-based pyrolysis oils.** Literature review. Espoo 1995, Technical Research Centre of Finland, VTT Tiedotteita - Meddelanden - Research Notes 1706. 113 p. + app. 2 p. 1996.

FALCO, J. G. **Estatística aplicada.** Cuiabá: EdUFMT; Curitiba: UFPR; Cuiabá, 2008. Disponível em: https://proedu.rnp.br/bitstream/handle/123456789/547/ESTATISTICA_APLICADA.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 10/07/2023.

FARISSI, H. E., LAKHMIRI, R., FARGANI, H. E., ALBOURINE, A., SAFI, M. **Valorisation of a Forest Waste (Cistus Seeds) for the Production of Bio-Oils.** JMES, 2017, 8 (2), pp. 628-635 .

FOUDA, A. E. S., EL-MAKSoud, S. A. A., EL-SAYED, E. H., ELBAZ, H. A. ABOUSALEM, A. S. **Effectiveness of some novel heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl using practical and theoretical methods.** RSC Adv., 2021, 11, 19294. 2021. <https://doi.org/10.1039/d1ra03083c>.

FRASSOLDATI, A.; MIGLIAVACCA, G.; CRIPPA, T.; VELATA, F.; FARAVELLI, T.; RANZI, E. **Detailed kinetic modeling of thermal degradation of biomasses.** In *Proceeding of the 29th Meeting on Combustion*, Napoli, Italia, junho 2006. Disponível em: <http://www.combustion-institute.it/proceedings/proc2006/documenti/Papers/09-02-frassoldati-039.pdf>.

Acesso em: 02/08/2020.

FRAUCHES-SANTOS, C.; Albuquerque, M. A.; Oliveira, M. C. C.; Echevarria, A. A **Corrosão e os Agentes Anticorrosivos.** Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (2), 293-309. 2014. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140021>.

GONÇALVES, G. C.; FRANZ, R.; NAKAMURA, P. K.; VEIT, M. T.; FIAMETTI, K. G.; SILVA, G. M. C. **Estudo da pirólise do bagaço de malte para a obtenção de bio-óleo e carvão .** In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 19-22 out. Florianópolis, 2014.

GOULART, C. M. **Síntese e avaliação da atividade anticorrosiva de tiossemicarbazonas, e 1-tiocarbamoil chalconas-tiossemicarbazonas tiocarbamoil-4,5-diidro-1h-pirazois.** Tese (Doutorado) – UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO – INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA. 2015.

GUAN, G.; KAEWPANHA, M.; HAO, X. *et al.* **Catalytic steam reforming of biomass tar: prospects and challenges.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. 58(2016) 450–461. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.316>.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C, QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; DI MAURO, E.; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D. **Avaliação De Biocombustível Derivado Do Bio-Óleo Obtido Por Pirólise Rápida De Biomassa Lignocelulósica Como Aditivo Para Gasolina.** Quimica Nova, Vol. 33, No. 4, 781-786. 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000400003>.

GUERREIRO, L. H. H.; CASTRO, D. A. R.; RODRIGUES, L. F.; SANTOS, M. C. FERREIRA, C. C.; MACHADO, N. T. **Investigação do processo de destilação do bioóleo de sementes de açaí (euterpe oleracea) obtido via pirólise em escala piloto.** In: Química – Inovação e Empreendedorismo. 22-25 ago, Belém, PA. 2017.

GUIZANI, C.; JEGUIRIM, M.; VALIN, S.; LIMOUSY, L.; SALVADOR, S. **Biomass chars: the effects of pyrolysis conditions on their morphology, structure, chemical properties and reactivity.** *Energies* 2017, 10, 796. 2017. <https://doi.org/3390/um10060796>.

HLAVÁČOVÁ, Z., BOŽIKOVÁ, M., HLAVÁČ, P., REGRUT, T., ARDONOVÁ, V. **Selected physical properties of various diesel blends.** *Int. Agrophys.*, 2018, 32, 93-100. 2018. <https://doi.org/10.1515/intag-2016-0095>.

IBGE. **CENSO 2010 – Grade Estatística 2010.** *IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística)* 2010. Disponível em: <http://mapasinterativos.ibge.gov.br/grade/default.html>. Acesso em 25/06/2023.

IBGE. **PEVS – Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura.** *IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística)* 2021. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9105-producao-da-extracao-vegetal-e-da-silvicultura.html?=&t=resultados>. Acesso em 20/04/2023.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. **Catálogo de madeiras brasileiras para a construção civil** / [coordenação Augusto Rabelo Nahuz]. -- São Paulo : IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2013.

KAPPLER, G., MORAES, C. A. M., TARELHO, L. A. da C., & ARNHOLD, J. (2022). **Diagnóstico ambiental de uma carvoaria: um estudo de caso: *environmental assessment of a charcoal plant: a case study.*** *IX Sustentável*, 9(1), 102–108. 2022. <https://doi.org/10.29183/2447-3073.MIX2023.v9.n1.102-108>.

KHOLE, P. R. and SHUKLA, S. **Bio-oil production through biomass pyrolysis and upgrading research.** *Internat. J. Agric. Engg.*; 11(1) : 000-000, 2018. <https://doi.org/10.15740/HAS/IJAE/11.1/000-000>.

KHUENKAEAO, N.; PHROMPHITHAK S.; ONSREE T.; NAQVI, S.R.; TIPPAYAWONG, N. (2021) **Production and characterization of bio-oils from fast**

pyrolysis of tobacco processing wastes in an ablative reactor under vacuum. PLoS ONE 16(7): e0254485. 2021. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0254485>.

KIM, K. H.; BAI, X.; CADY, S.; GABLE, P.; BROWN, R. C. **Quantitative Investigation of Free Radicals in Bio-Oil and their Potential Role in Condensed-Phase Polymerization.** ChemSusChem 2015, 8, 894 – 900. 2015. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201403275>.

LEAL, T. E. **Produção de energia elétrica através de gases provenientes da madeira com micro-ondas.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal De Ouro Preto , Ouro Preto, Brasil. 2015.

LI, C.; Suzuki, K. **Resources, properties and utilization of tar.** Resources, Conservation and Recycling 54 (2010) 905–915. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.01.009>.

LIMBERGER, L.; SILVA, M. E. S. **Precipitação na bacia amazônica e sua associação à variabilidade da temperatura da superfície dos oceanos Pacífico e Atlântico: uma revisão.** Geosp – Espaço e Tempo (Online), v. 20, n. 3, p. 657-675, mês. 2016. ISSN 2179-0892. 2016. <https://doi.org/10.11606/issn.2179-0892.geosp.2016.105393>.

MARCHESAN, R. **Rendimento e qualidade de madeira serrada de três espécies tropicais.** Dissertação M.Sc.; Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2012.

MAZALI, O. M. **Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes.** LQES. Vivência LQES. Disponível em: https://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf. Acesso em: 16/05/2023.

MEDEIROS, L. C. D. **Efeito da velocidade de carbonização na composição química do extrato pirolenhoso da madeira de eucalipto (*eucalyptus urophylla x eucalyptus grandis*) e jurema preta (*mimosa tenuiflora* (wild.) Poir.)** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Unidade Acadêmica Especializada em Ciências Agrá— - UAECIA, Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais. Macaíba, Brasil. 2018.

MEIER, D. , BELD, B. V.; BRIDGWATER, A. V.; ELLIOTT, D. C.; OASMA, A.; PRETO, F. **State-of-the-art of fast pyrolysis in iea bioenergy member countries.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 20 (2013) 619–641. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.061>.

MELO, A. C. C. de. **Caracterização e fracionamento do bio-óleo obtido pela pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

MMA (Ministério do Meio Ambiente), BRASIL. **Banco de dados de Madeiras Brasileiras**. Ministério do Meio Ambiente [et al.]. – Brasília, DF, 2023. Disponível em: <https://lpf.florestal.gov.br/pt-br/bd-madeiras-brasileiras>. Acesso em: 30/06/2023.

MMA (Ministério do Meio Ambiente), BRASIL. **Produção sustentável de carvão vegetal: manual de operação de sistema fornos-fornalha**. Ministério do Meio Ambiente [et al.]. – Brasília, DF, 2019.

MOSCHOVI, A. M., DRACOPOULOS, V., NIKOLAKIS, V. **Inter- and Intramolecular Interactions in Imidazolium Protic Ionic Liquids**. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014** 118 (29), 8673-8683. 2014. <https://doi.org/10.1021/jp412352k>.

MULLEN, CHARLES A.; BOATENG, A. A.; GOLDBERG, N. M.; LIMA, I. M. , LAIRD, D. A.; HICKS, K. B. **Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis**. *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 67–74. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.09.012>.

MÜLLER, N. F. J., MICHAELOWA, A., ESCHMAN, M. **Proposal For A New Standardised Baseline For Charcoal Projects In The Clean Development Mechanism**. *Perspective Climate Change*. Disponível em: <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=e31639125725944bb03f4e2895877a707189c497>. Acesso em: 10/07/2023.

ONU – Organização das Nações Unidas. **What is renewable energy?** Disponível em: <https://www.un.org/en/climatechange/what-is-renewable-energy>. Acesso em: 06/04/2023.

ONU-COP27. **27th Conference of the Parties**. Disponível em: <https://www.cop27.eg/#/>. Acesso em: 01/11/2022.

ONU-FAO. **Industrial charcoal making**. Mechanical Wood Products Branch Forest Industries Division. FAO Forestry Department. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 1985. Disponível em: <https://www.fao.org/3/x5555e/x5555e.pdf>. Acesso em: 07/12/2022.

ONU-FAO. **The charcoal transition: greening the charcoal value chain to mitigate climate change and improve local livelihoods**, by J. van Dam. Rome,

Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2017. Disponível em: http://www.fao.org/publications/card/en/c/a19084da-53ca-4ec8-a0dc-0200d8390d65/&sa=U&ved=2ahUKEwjMpIC0x5brAhx7LLkGHbBaA3YQFjAHegQIAxAC&usq=AOvVaw3ATzz_MCzNrMEKO-CE9mws. Acesso em: 12/08/2020.

ONU-ODS. **The Sustainable Development Goals Report 2021**. Disponível em: <https://unstats.un.org/sdgs/report/2021/>. Acesso em: 19 out. 2021.

PALANISAMY, G. **Corrosion inhibitors**. Intechopen. 2019. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.80542> .

PARÉ, D.; BERNIER, P.; THIFFAULT, E.; TITUS, B. D. **The potential of forest biomass as an energy supply f125haracada**. The forestry Chronicle, Vol . 87, no. 1, p. 71-76, 2011.

PIRES, P. A. P.; ARAUZO, J.; FONTS, I.; DOMINE, M. E.; FERNÁNDEZ A. A.; GARCIA-PEREZ, M. E.; MONTOYA, J.; CHEJNE, F.; PFROMM, P.; GARCIA-PEREZ, M. **Challenges and Opportunities for Bio-oil Refining: A Review**. Energy & Fuel, 33, 6, 4683-4720. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00039>.

PORTO VELHO. **Lei Complementar nº 138 de 28/12/2001**. Institui o Código Municipal de Meio Ambiente e dá outras providências. Diário Oficial Do Município de Porto Velho. Porto Velho, RO, 28 dez. 2001.

PUBCHEM [1]. Bethesda (MD): **National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information**. 2004-. PubChem Compound Summary for CID 68406, 1-Octacosanol. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Octacosanol>. Acesso em: 16 nov. 2021.

PUBCHEM [2]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 3314, Eugenol; Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Eugenol>. Acesso em: 28 abril 2023.

RAGULA, U. B. R.; DEVANATHAN, S.; SUBRAMANIAN, S. **Modeling And Optimization Of Product Profiles In Biomass Pyrolysis**. Recent Advances in Pyrolysis. 2019. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.85581> .

RAHMAN S., HELLEUR R., MACQUARRIE S., PAPARI S., HAWBOLDT K. **Upgrading and isolation of low molecular weight compounds from bark and softwood bio-oils through vacuum distillation**. Separation and Purification Technology 194 (2018) 123–129. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.033>.

RATANATHAVORN, W.; CHONLAWIT, B.; CHANATIP, S.; PRASERT, R. **Bio-oil production from liquid-phase pyrolysis of giant Leucaena wood.** Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol. 52, No. 4, September. 2016 (Russian Original No.4, July – August, 2016). **2016.** <http://DOI.org/10.1007/s10553-016-0716-z>.

RAVIKUMAR, C., RAMACHANDRA, M.P.I., HUBERT JOE, I. **Electronic and structural effects on the nonlinear optical behavior in π -conjugated structure bis(4-nitrophenyl) carbonate: a vibrational spectroscopic approach.** J. Raman Spectrosc. 42: 1193-1201. 2011. <https://doi-org.ez101.periodicos.capes.gov.br/10.1002/jrs.2815>.

ROCHA, J. D.; COUTINHO, A. R. , LUENGO, C. A. **Biopitch Produced From Eucalyptus Wood Pyrolysis Liquids As A Renewable Binder For Carbon Electrode Manufacture.** Brazilian Journal of Chemical Engineering. Vol. 19, No. 02, pp. 1— - 132, April – June, 2002.

SANDIM, A. S. A.; MOTA, A. C.; SANTOS, M. L.; BARROS, W. S.; COSTA, B. C.; ANDRADE, V. M. S. **Stacked volume conversion factor for geometric volume of Eucalyptus sp.** *Fator de conversão de volume empilhado para volume geométrico de Eucalyptus sp.* Revista Agro@mbiente On-line, v. 13, n. 0, p. 46-54. 2019. <http://doi.org/10.18227/1982-8470ragro.v13i0.5312>.

SANTI, A.M. M., GONÇALVES, Z. L. **Por trás da cortina de fumaça: trabalho e vida em carvoarias brasileiras.** R. Tecnol. Soc., <https://periodicos.utfpr.edu.br/rts>, Curitiba, v. 15, n. 37, p. 429-444, jul./set. 2019.

SARKAR, J. K. & WANG, **Different Pyrolysis Process Conditions of South Asian Waste Coconut Shell and Characterization of Gas, Bio-Char, and Bio-Oil.** Energies 2020, 13, 1970. 2020. <http://doi:10.3390/en13081970>.

SCHMIDT, R. *et al.* **Hydrocarbons.** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th ed. (1999-2016). NY, NY: John Wiley & Sons. Disponível em: https://www.ugr.es/~tep028/pqi/descargas/Industria%20quimica%20organica/tema_2/documentos_adicionales/hidrocarburos_a13_227.pdf . Acesso em: 03/05/2023.

SEBASTIA-SAEZ, D.; REINA, T.R.; SILVA, R.; ARELLANO-GARCIA, H. **Synthesis a126haracterizationion of n-octacosane@silica nanocapsules for thermal storage applications.** Int J Energy Res. 2020; 44:2306–2315. 2019. <https://doi-org.ez101.periodicos.capes.gov.br/10.1002/er.5039>.

SEGNEANU, A. E., GOZESCU, I., DABICI, A., SFIRLOAGA, P., SZABADAI, Z. **Macro to Nano Spectroscopy**. In: *Organic Compounds FT-IR Spectroscopy*, Edited by Jamal Uddin p. cm. ISBN 978-953-51-0664-7. Intech:Croatia, 2012.

SENA, M. F. M.; ANDRADE, A. M.; FILHO, S. T.; SANTOS, F. R.; PEREIRA, L. F. **Potencialidades Do Extrato Pirolenhoso: Práticas De Caracterização**. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGEt*. e-ISSN 2236 11— - v. 18. Ed. Especial Mai. 2014, p. 41-44. 2014. <http://dx.doi.org/10.5902/2236117013808> .

SHUMEIKO, B.; AUERSVALD, M.; STRAKA, P.; ŠIMÁČEK, P.; VRTIŠKA, D.; KUBIČKA, D. **Efficient One-Stage Bio-Oil Upgrading Over Sulfided Catalysts**. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020** 8 (40), 15149-15167. 2020. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03896> .

SIEBENEICHLER, E. A.; COSTA, L. M.; FIGUEREDO, N. A.; TRONTO, J.; ROCHA, P. A. **Influência De Temperatura E Taxas De Aquecimento Na Resistência Mecânica, Densidade E Rendimento Do Carvão Da Madeira De Eucalyptus Cloeziana**. *Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)*. 8(2): 82-94. 2017. <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v8n2p82-94>.

SILVA, F.T.M.; ATAÍDE, C.H. **Valorization Of Eucalyptus Urograndis Wood Via Carbonization: Product Yields And Characterization**. *Energy* 172 (2019) p. 509-516, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.159>.

SLEZAK, R.; UNYAY, H.; SZUFA, S.; LEDAKOWICZ, S. **An Extensive Review and Comparison of Modern Biomass Reactors Torrefaction vs. Biomass Pyrolyzers—Part 2**. *Energies* 2023, 16, 2212. 2023. <https://doi.org/10.3390/en16052212>.

SOUZA, N. D., AMODEI, J. B., XAVIER, C. N., DIAS JUNIOR, A. F., CARVALHO, A. M. **Estudo de Caso de uma Planta de Carbonização: Avaliação de Características e Qualidade do Carvão Vegetal Visando Uso Siderúrgico**. *Floresta e Ambiente* 2016; 23(2): 270-277. ISSN 2179-8087 (online). 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/2179-8087.106114>.

STANKOVIKJ, F., MCDONALD, G. A., HELMS, G. L., GARCIA-PEREZ, M. **Quantification of Bio-Oil Functional Groups and Evidences of the Presence of Pyrolytic Humins**. *Energy Fuels* 2016, 30, 6505–6524. 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01242>.

STERMAN, John D. *et al.* **Does replacing coal with wood lower CO₂ emissions? Dynamic lifecycle analysis of wood bioenergy.** *Environ. Res. Lett.* **13** 015007. 2018. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aaa512>.

SUI, H., TIAN, C., CHEN, J., FULLMER, S., ZHANG, Z. **Characterization and separation of wood tar by full temperature range fractional distillation.** *Separation and Purification Technology* **302** (2022) 122098. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122098>.

SUN, Z.; YI, J.; FENG, D.; KASBERGEN, C.; SCARPAS, A.; ZHU, Y. **Preparation of bio-bitumen by bio-oil based on free radical polymerization and production process optimization.** *Journal of Cleaner Production* **189** (2018) 21e29. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.060>.

SUN, Z.; YI, J.; HUANG, Y.; FENG, D.; GUO, C. **Investigation of the potential application of biodiesel by-product as asphalt modifier.** *Road Materials and Pavement Design.* 2015. <https://doi.org/10.1080/14680629.2015.1096819>.

TAGHAVIKISH, M.; DUTTA, N. K.; CHOUDHURY, N. R. **Emerging corrosion inhibitors for interfacial coating.** *Coatings* **2017**, *7*, 217. 2017. <https://doi.org/10.3390/coatings7120217>.

THAN, P. **Experiment on parameters for wood Vinegar burning process.** *Dissertação (mestrado). Program in Mechanical and Process System Engineering.* Suranaree University of Technology, Thailand. 2018.

UHLIG, A., Goldemberg, J., Coelho, S. T. **O uso de carvão vegetal na indústria siderúrgica brasileira e o impacto sobre as mudanças climáticas.** *Revista Brasileira de Energia*, Vol. 14, No. 2, 2o Sem. 2008, pp. 67-85, 2008.

VERMA, C.; VERMA, D. K.; EBENSO, E. E.; QURASHI, M. A. **Sulfur and phosphorus heteroatom-containing compounds as corrosion inhibitors: An overview.** *Heteroatom Chemistry.* **29**:e21437. 2018. <https://doi.org/10.1002/hc.21437>.

VERMA, M.; GODBOUT, S.; BRAR, S. K.; SOLOMATNIKOVA, O.; LEMAY, S. P.; LAROUCHE, J. P. **Biofuels production from biomass by thermochemical conversion technologies.** *International Journal of Chemical Engineering*, Volume 2012, Article ID 542426, 18 pages. 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/542426>.

XIONG, Z.; WANGA, Y.; SYED-HASSANC, S. S. A.; HUD, X.; HANA, H.; SUA S.; XUA, K.; JIANGA, L.; GUOB, J; BERTHOLDB, E. E. S.; HUA, S.; XIANGA, J. **Effects of heating rate on the evolution of bio-oil during its pyrolysis.** *Energy*

Conversion and Management 163 (2018) 420–427. 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.078>.

YAHAYA, A. Z.; SOMALU, M. R.; MUCHTAR, A.; SULAIMAN, S. A.; DAUD, W. R. W. **Characterization of tar formation during high temperature gasification of different chemical compositions in biomass.** In: International Conference on Sustainable Energy and Green Technology 2018. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 268 (2019) 012142. 2019. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/268/1/012142>.

YAMAN, S. **Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks.** Energy Conversion and Management 45 (2004) 651–671. 2004.
[https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8).

YANG, X.; HAILONG W.; STRONG, P. J.; XU, S.; LIU, S.; LU, K.; SHENG, K.; GUO, J.; CHE, L.; HE, L.; OK, Y. S.; YUAN, G.; SHEN, Y.; CHEN, X. **Thermal properties of biochars derived from waste biomass generated by agricultural and forestry sectors.** Energies 2017, 10, 469. 2017.
<https://doi.org/10.3390/en10040469>.

ZAHER A.; C.; A.; SALGHI, R.; BOUKHRAZ, A.; BOURKHISS, B.; OUHSSINE, M. **Inhibition of mild steel corrosion in 1m hydrochloric medium by the methanolic extract of ammi visnaga l. Lam seeds.** International Journal of Corrosion. Volume 2020, Article ID 9764206. 2020.
<https://doi.org/10.1155/2020/9764206>.

ZHANG, X. & BROWN, R. C. **Introduction thermochemical processing of biomass into fuels, chemicals, and power.** In: Thermochemical Processing Of Biomass Into Fuels, Chemicals, And Power, Second Edition. Edit. By Robert C. Brown. John Wiley & Sons Ltd. 2019. eBook. Disponível em:
https://books.google.com.br/books?id=4DmNDwAAQBAJ&pg=PA1&dq=Thermochemical+processing+of+biomass:+conversion+into+fuels,+chemicals+and+power.&lr=&hl=pt-BR&source=gbs_toc_r&cad=3#v=onepage&q=Thermochemical%20processing%20of%20biomass%3A%20conversion%20into%20fuels%2C%20chemicals%20and%20power.&f=true. Acesso em: 10/08/2020.

ZHAO, X., DAVIS, K., BROWN, R., JARBOE, L., WEN, Z. **Alkaline treatment for detoxification of acetic acid-rich pyrolytic bio-oil for microalgae fermentation: Effects of alkaline species and the detoxification mechanisms.**

biomass and bioenergy 80 (2015) 203e212. 2015.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.05.007>.

APÊNDICE – RELAÇÃO DOS COMPOSTOS QUÍMICOS

Tabela 9 – Compostos representativos obtidos por GC-MS/MS – Fração F3.

#	FÓRMULA	% SIMILARIDADE	TR*	% ÁREA	NOME
1	C4NiO4	86	3,019	2,14	Nickel tetracarbonyl
2	C8H12O3	81	3,075	4,47	Allyl levulinate
3	C5H8O2	95	3,325	1,15	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-
4	C6H10O3	85	3,484	0,81	2-Butanone, 1-(acetyloxy)-
5	C6H8O	93	3,535	3,35	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
6	C5H6O2	89	3,700	2,22	2(5H)-Furanone, 3-methyl-
7	C6H6O	96	3,845	3,03	Phenol
8	C6H10O3	91	3,955	1,61	Pentanoic acid, 4-oxo-, methyl ester
9	C6H8O2	90	4,155	1,71	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
10	C6H7NO	83	4,210	3,14	Pyridine, 3-methoxy-
11	C6H8O2	98	4,686	31,25	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
12	C5H6O2	90	5,035	1,64	4-Methyl-5H-furan-2-one
13	C5H10O4	80	5,199	4,12	D-erythro-Pentose, 2-deoxy-
14	C7H10O2	85	5,321	2,08	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
15	C5H10O2	92	5,575	4,63	2-Furanmethanol, tetrahydro-
16	C6H8O2	84	5,856	2,74	Vinyl crotonate
17	C7H8O2	94	6,123	2,11	Phenol, 2-methoxy-
18	C5H7NO2	88	6,199	0,59	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-
19	C6H8O4	82	6,374	3,27	2-Butene-1,4-diol, diformate
20	C7H14N2O	77	6,615	1,03	2-Amino-5,6-dihydro-4,4,6-trimethyl-4H-1,3-oxazine
21	C6H6O3	92	6,660	2,67	Maltol
22	C7H10O2	95	6,829	2,49	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
23	C8H10O2	93	8,776	1,24	2-Methoxy-5-methylphenol
24	C8H10O3	96	12,999	11,71	Phenol, 2,6-dimethoxy-
25	C9H12O3	90	15,503	4,00	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
26	C10H14O3	92	17,477	0,79	Phenol, 4-ethyl-2,6-dimethoxy

*TR: tempo de retenção

Fonte: Elaborada pelo Autor (2023).

Tabela 10 – Compostos representativos obtidos por GC-MS/MS – Fração F4.

#	FÓRMULA	% SIMILARIDADE	TR*	% ÁREA	NOME
1	C4NiO4	85	3,019	0,22	Nickel tetracarbonyl
2	C6H8O2	92	3,535	0,16	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
3	C5H6O2	88	3,700	0,24	2(5H)-Furanone, 3-methyl-
4	C6H12O2	83	3,824	2,49	Methyl valerate
5	C6H10O3	91	3,952	0,46	Pentanoic acid, 3-oxo-, methyl ester
6	C6H8O2	86	4,145	0,12	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl
7	C6H7NO	84	4,184	2,28	Pyridine, 3-methoxy-
8	C8H14O3	91	4,299	4,66	Butanoic acid, anhydride
9	C6H8O2	98	4,688	6,07	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
10	C5H6O2	90	5,016	0,74	4-Methyl-5H-furan-2-one
11	C8H16O2	82	5,138	0,69	2-Butene, 1,4-diethoxy
12	C5H8O3	92	5,555	0,92	Pentanoic acid, 4-oxo-
13	C5H10O2	93	5,656	5,09	2-Furanmethanol, tetrahydro-
14	C7H12O	85	5,840	0,42	1-Penten-3-one, 2,4-dimethyl
15	C5H11ClO2	73	5,890	1,02	Propane, 3-chloro-1,1-dimethoxy-
16	C7H14O2	82	6,228	4,73	Pentanoic acid, 4-methyl-, methyl ester
17	C6H8O4	82	6,369	0,68	2-Butene-1,4-diol, diformate
18	C7H14N2O	80	6,610	0,31	1-Acetyl-4-methylpiperazine
19	C6H6O3	97	6,665	3,01	Maltol
20	C7H10O2	96	6,835	0,82	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
21	C6H8O3	88	7,073	0,45	2(3H)-Furanone, 5-acetyldihydro-
22	C5H8O3	92	8,635	0,95	5-(Hydroxymethyl)dihydro-2(3H)-furanone
23	C8H16O2	86	8,930	6,68	Butanoic acid, 2-methyl-, propyl ester
24	C6H6O2	96	9,035	8,12	Catechol
25	C6H8O4	96	9,356	1,65	1,4:3,6-Dianhydro- α -d-glucopyranose
26	C10H22O	82	10,086	0,86	4-Nonanol, 4-methyl-
27	C7H8O3	96	10,506	2,76	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-
28	C7H8O2	94	10,703	1,69	1,2-Benzenediol, 3-methyl-
29	C7H10O3	80	10,976	0,35	Alpha-Acetyl-delta-valerolactone
30	C6H6O2	93	11,130	0,49	Hydroquinone
31	C11H24O	81	11,360	0,25	6-Undecanol
32	C7H8O2	95	11,529	2,12	1,2-Benzenediol, 4-methyl-
33	C8H16O	90	11,817	0,81	Furan, 2-butyltetrahydro-
34	C8H10O3	95	13,003	16,80	Phenol, 2,6-dimethoxy-
35	C8H10O2	75	13,188	0,70	1,3-Benzenediol, 2,5-dimethyl-
36	C9H12O3	91	15,500	8,98	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene
37	C9H10O3	96	16,465	1,02	Apocynin
38	C6H10O5	94	16,549	2,25	β -D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-

#	FÓRMULA	% SIMILARIDADE	TR*	% ÁREA	NOME
39	C10H14O3	94	17,465	4,31	Phenol, 4-ethyl-2,6-dimethoxy
40	C10H12O3	89	17,519	1,65	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
41	C11H16O3	95	19,512	0,90	4-Propylsyringol
42	C10H12O4	92	22,303	0,36	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-
43	C11H14O4	95	23,091	0,70	Syringylacetone; 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-propanone

*TR: tempo de retenção

Fonte: Elaborada pelo Autor (2023).

ANEXO A – SISTEMA FORNOS-FORNALHA (MMA)

(Duplo-clique para abrir)

