

Avaliação do potencial para biomassa da estilha de culturas intensivas de choupo

Filipe António Henriques Rego

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientadores:

Prof.^a Doutora Maria de Fátima Guerreiro Coelho Soares Rosa

Doutor Eng.^o Abel Martins Rodrigues

Prof. Doutor Miguel António Soares Casquilho

Júri

Presidente: Prof. Doutor Sebastião Manuel Tavares Silva Alves

Orientador: Doutor Eng.^o Abel Martins Rodrigues

Vogal: Prof.^a Doutora Ana Paula Vieira Soares Pereira Dias

Novembro de 2015

Agradecimentos

À Prof.^a Fátima Coelho e ao Eng. Abel Rodrigues pelo muito útil trabalho de orientação.

Ao Prof. Miguel Casquilho pelo apoio e organização indispensáveis.

À Prof.^a Ana Paula, pela muito preciosa ajuda e apoio (incansável) no laboratório e fora dele.

À Eng. Maria Isabel Leiria, à Dout.^a Margarida Mateus, ao Prof. Manuel Francisco Pereira, ao Prof. José Madeira Lopes, ao Prof. Mário Costa (Engenharia Mecânica), ao Reinhard Ceulemans (Universidade de Antuérpia e POPFULL Project) e à ACHAR pela importante disponibilização de material, equipamento, dados e apoio.

À minha mãe, ao meu pai, à minha irmã, à minha namorada Diana e aos meus amigos, pela sabedoria, ajuda e paciência dispensadas.

Resumo

Foi estudada a madeira do choupo na forma de estilha para aplicações energéticas, proveniente de plantações de cultura intensiva em Portugal e na Bélgica.

Ensaio de termogravimetria (TG) permitiram a determinação dos componentes lenhocelulósicos e a análise da decomposição térmica, tendo sido calculados parâmetros cinéticos. Os teores médios obtidos foram (em base seca): 23 % de hemicelulose, 49 % de celulose, 27 % de lenhina, com cerca de 1 % de cinzas. Demonstrou-se a utilidade da TG para obtenção de teores lenhocelulósicos. Os parâmetros cinéticos foram obtidos pela aplicação de três métodos, admitindo reacções de primeira ordem. O método de Kissinger obteve valores médios de 207 kJ/mol e $6 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, para a energia de activação e o factor pré-exponencial. Com o método FWO foram obtidos valores médios, respectivamente, nas gamas de 81 a 301 kJ/mol e 3×10^{10} a $5 \times 10^{36} \text{ s}^{-1}$, e a aplicação do método KAS obteve, respectivamente 90 a 306 kJ/mol e 9×10^{10} a $2 \times 10^{37} \text{ s}^{-1}$. Os dados provenientes de análise TG são úteis para processos de conversão termoquímica, como a pirólise, que também foi aplicada às amostras de estilha de choupo.

A pirólise a 475 °C em escala laboratorial aplicada a diferentes amostras de estilha obteve rendimento mássico médio em bio-óleo de 49 %. O bio-óleo foi analisado com espectroscopia FTIR para avaliação dos componentes presentes. Foi também realizada pirólise catalisada, com Na_2CO_3 , MgCO_3 , catalisador de FCC e H-ZSM5. A análise ao bio-óleo sugere que a pirólise catalítica melhorou a qualidade do produto líquido.

Palavras-chave:

Estilha de choupo, biomassa, termogravimetria, pirólise, catálise.

Abstract

In this work, poplar wood chips from intensive plantations in Portugal and Belgium for energy production were studied.

Thermogravimetry (TG) was applied for quantitative determination of lignocellulosic compounds and analysis of thermal decomposition, through the calculation of kinetic parameters. The obtained average distribution of lignocellulosic compounds was (% w/w and dry basis): 23 % of hemicelluloses, 49 % cellulose and 27 % of lignin, with 1 % ash. The useful application of TG for lignocellulosic content determination was demonstrated. The kinetic parameters were obtained using three methods, considering first order reactions. The Kissinger method obtained average values of activation energy and pre-exponential factor of, respectively, 207 kJ/mol and $6 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$. With FWO method, average values were, respectively, 81-301 kJ/mol and 3×10^{10} - $5 \times 10^{36} \text{ s}^{-1}$, and with KAS method, 90-306 kJ/mol and 9×10^{10} - $2 \times 10^{37} \text{ s}^{-1}$. The TG results can be useful for thermochemical conversion processes, as in pyrolysis, which was applied to the poplar chips.

Lab-scale pyrolysis at 475 °C was applied to different samples of poplar chips, and obtained average mass yield of bio-oil of 49 %. The bio-oil was analyzed with FTIR spectroscopy for content evaluation. Catalytic pyrolysis was also applied, using Na_2CO_3 , MgCO_3 , FCC catalyst and H-ZSM5. The bio-oil analysis suggests that the catalysts improved the quality of the liquid product.

Keywords:

Poplar wood chips, biomass, thermogravimetry, pyrolysis, catalysis.

Índice

1. Introdução.....	14
1.1. Objectivos e motivação.....	14
1.2. Estrutura	15
2. O choupo como biomassa.....	16
2.1. O choupo no contexto florestal	16
2.2. Caracterização da madeira de choupo para utilização como biomassa.....	22
2.2.1. Composição macro- e microscópica	22
2.2.2. Propriedades físico-químicas.....	34
2.3. Utilização no passado, presente e futuro	40
3. Fundamentos das técnicas aplicadas	51
3.1. Termogravimetria.....	51
3.1.1. Instrumentação e operação	52
3.1.2. Métodos de cálculo	56
3.2. Pirólise	63
3.3. Espectroscopia FTIR	69
4. Parte Experimental.....	71
4.1. Biomassa utilizada.....	71
4.2. Análise termogravimétrica	74
4.3. Pirólise	75
5. Resultados.....	79
5.1. Termogravimetria.....	79
5.1.1. Determinação do conteúdo lenhocelulósico	80
5.1.2. Determinação de parâmetros cinéticos	88
5.2. Pirólise	96
5.2.1. Rendimento em produtos pirolíticos	96
5.2.2. Análise ao produto líquido.....	100
6. Conclusões e perspectivas futuras	104
Bibliografia	105
Anexos.....	111

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Espécies de choupo, a sua secção no género <i>Populus</i> e o seu local de origem.....	17
Tabela 2.2: Teores (em % mássica e base seca) dos compostos lenhocelulósicos e dos extractivos presentes em diversas espécies de árvores e tipos de madeira e biomassa.....	32
Tabela 2.3: Teores de humidade em alguns tipos de madeira e espécies de árvores.	35
Tabela 2.4: Teores de matéria volátil, carbono fixo e cinzas, em base seca (% mássica), em alguns tipos de madeira, de biomassa e de outros combustíveis.	36
Tabela 2.5: Análise elementar (em base seca e % mássica) a alguns tipos de madeira e outros combustíveis.....	37
Tabela 2.6: Poder calorífico superior (PCS) de alguns exemplos de madeira e outros combustíveis.	38
Tabela 2.7: Densidade de algumas madeiras de espécies florestais (folhosas).	39
Tabela 2.8: Rendimentos anuais em matéria seca em várias plantações em regime SRC.....	45
Tabela 3.1: Gama de temperaturas de decomposição térmica dos componentes lenhocelulósicos da madeira.	57
Tabela 3.2: Grupos funcionais e classes de componentes identificáveis no espectro FTIR.....	70
Tabela 4.1: Parentagem dos genótipos de choupo (Portugal e Bélgica).....	72
Tabela 4.2: Análise imediata à biomassa como recebida (em % mássica).....	72
Tabela 4.3: Análise elementar à biomassa em base seca (em % mássica).....	73
Tabela 4.4: Análise ao conteúdo energético da biomassa.	74
Tabela 4.5: Massa (mg) das amostras de estilha em cada ensaio de termogravimetria.	75
Tabela 4.6: Massa das amostras de estilha utilizadas nos ensaios de pirólise a 475 °C.....	77
Tabela 4.7: Dados (amostra utilizada, massa e temperatura) dos ensaios efectuados à mistura da estilha dos genótipos de choupo.	78
Tabela 5.1: Massas residuais e temperaturas registadas na perda máxima de massa para as análises TG a 7 réplicas de amostras do clone Ska.	80
Tabela 5.2: Parâmetros determinados com o <i>Solver</i> para cada curva DTG individual da desconvolução efectuada ao genótipo belga Gri.	83
Tabela 5.3: Erro máximo (%/min) entre as curvas DTG “teórica” e experimental e erro entre as áreas após optimização com o <i>Solver</i> para cada genótipo de choupo.....	83
Tabela 5.4: Massa perdida na termogravimetria (em %) em cada zona dos dados experimentais da DTG e massa restante (em %).....	84
Tabela 5.5: Teores calculados (% mássica) dos componentes lenhocelulósicos na amostra volatilizada por análise termogravimétrica.	85
Tabela 5.6: Proporção mássica entre os componentes lenhocelulósicos volatilizados por análise termogravimétrica.	85

Tabela 5.7: Teores (% mássica) dos componentes lenhocelulósicos na massa restante após a análise termogravimétrica.	86
Tabela 5.8: Teores calculados (% mássica) dos componentes lenhocelulósicos em cada amostra. ..	86
Tabela 5.9: Teores calculados (% mássica e base seca) dos componentes lenhocelulósicos em cada amostra.	86
Tabela 5.10: Taxa máxima de perda de massa (em valor simétrico) e temperatura correspondente registadas na análise termogravimétrica para cada genótipo de choupo e para cada taxa de aquecimento.	89
Tabela 5.11: Parâmetros cinéticos e coeficiente da correlação obtidos com o método de Kissinger para cada genótipo de choupo.	90
Tabela 5.12: Parâmetros cinéticos e coeficiente da correlação obtidos com o método FWO para cada genótipo.	92
Tabela 5.13: Parâmetros cinéticos e coeficiente da correlação obtidos com o método KAS para cada genótipo.	94
Tabela 5.14: Rendimentos (% mássica) dos produtos da pirólise a 475 °C às amostras dos genótipos de choupo.	96
Tabela 5.15: Rendimentos (% mássica) dos produtos dos ensaios de pirólise a várias temperaturas à mistura de estilha e à casca de pinheiro.	98
Tabela 5.16: Rendimentos em produtos pirolíticos dos ensaios catalisados a 500 °C à mistura de estilha.	99

Índice de Figuras

Figura 1.1: Consumo de energia mundial, de 1990 a 2030, por fonte utilizada.	15
Figura 2.1: Exemplo de classificação taxonómica do choupo.	16
Figura 2.2: Mapa com a distribuição nativa mundial do choupo (a verde).	17
Figura 2.3: <i>Populus nigra</i> (esquerda) e <i>P. alba</i> (direita) num parque em Abrantes.	18
Figura 2.4: Folhas de espécies de choupo. Parte superior à esquerda e parte inferior à direita.	19
Figura 2.5: Gráfico com a distribuição de espécies de árvores em Portugal em 2010.	21
Figura 2.6: Corte transversal de um tronco de uma árvore da espécie <i>P. nigra</i> com identificação das zonas.	23
Figura 2.7: Representação das camadas da parede de uma célula vegetal. Legenda: ML – lamela média; P - parede primária; S1, S2 e S3 – camadas da parede secundária.	24
Figura 2.8: Projecções de Fischer de vários açúcares simples.	26
Figura 2.9: Projecções de Haworth e conformações em cadeira de quatro açúcares simples.	26
Figura 2.10: Representação da estrutura parcial da celulose.	27
Figura 2.11: Representação da estrutura parcial da hemicelulose glucuronoxilana.	29
Figura 2.12: Principais componentes poliméricos da lamela média e da parede primária.	29
Figura 2.13: Unidades precursoras da lenhina. Da esquerda para a direita: álcool p-coumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico.	30
Figura 2.14: Conjunto de estacas de choupo para plantação em regime SRC (diâmetros de 2 cm). .	42
Figura 2.15: Partes de uma plantação em regime de SRC de choupo. À esquerda: a plantação na altura do corte (Inverno); à direita: o corte mecanizado da plantação.	44
Figura 3.1: Exemplo de um gráfico resultante de uma análise TG.	53
Figura 3.2: Classificação das curvas de análise TG.	54
Figura 3.3: Exemplo de gráfico de análise TG e respectivo gráfico de DTG.	55
Figura 3.4: Gráficos dos dados de uma análise TG e DTG a amostras de diferentes madeiras.	57
Figura 3.5: Representação esquemática do modelo de Broido-Shafizadeh para a decomposição da celulose no processo de pirólise.	65
Figura 4.1: Representação do reactor (coluna vertical) utilizado na pirólise.	75
Figura 4.2: Representação da instrumentação utilizada nos ensaios de pirólise.	76
Figura 5.1: Representação gráfica do simétrico da derivada temporal da perda de massa em função da temperatura para todos os génotipos de choupo e a uma taxa de aquecimento de 30 °C/min.	81
Figura 5.2: Representação gráfica da desconvolução em 4 curvas dos dados de DTG do génotipo belga Gri a uma taxa de aquecimento de 30 °C/min.	82
Figura 5.3: Gráfico representativo dos teores (em % mássica e base seca) dos componentes lenhocelulósicos em cada génotipo de choupo, calculados após análise termogravimétrica.	87

Figura 5.4: Representação gráfica do método de Kissinger para o genótipo AF8.	90
Figura 5.5: Representação gráfica da aplicação do método FWO para o genótipo Ska.....	91
Figura 5.6: Representação gráfica da energia de activação aparente calculada com o método FWO em função da conversão para todos os genótipos de choupo.....	93
Figura 5.7: Representação gráfica da aplicação do método KAS para o genótipo Ska.	94
Figura 5.8: Representação gráfica da energia de activação aparente calculada com o método KAS em função da conversão para todos os genótipos de choupo.....	95
Figura 5.9: Representação em gráficos de barras dos rendimentos nos produtos pirolíticos dos ensaios à estilha dos 9 genótipos de choupo.	97
Figura 5.10: Representação gráfica dos rendimentos em produtos pirolíticos dos ensaios catalisados a 500 °C à mistura de estilha de choupo.	99
Figura 5.11: Espectro de absorvância obtido por FTIR ao bio-óleo da pirólise a 475 °C aos genótipos de choupo.	100
Figura 5.12: Espectros de absorvância obtidos por análise FTIR ao bio-óleo da pirólise catalisada a 500 °C à mistura de estilha de choupo.	102

Lista de símbolos e abreviaturas

Siglas

ASTM	American Society for Testing and Materials
CEN/TS	European Committee for Standardization / Technical Specification
DTG	Derivative Thermogravimetry
CHP	Combined Heat and Power
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	Derivative Thermogravimetry
EGA	Evolved Gas Analysis
FAO	Food and Agriculture Organization
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FTIR	Fourier Transform Infrared (Spectroscopy)
FWO	Flynn-Wall-Ozawa (método de)
GCV	Gross Calorific Value
HCV	Higher Calorific Value
HHV	Higher Heating Value
HMF	Hidroimetilfurfural
ICNF	Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas
ICTA	International Confederation of Thermal Analysis
ICTAC	International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry
INIAV	Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária
IPC	International Poplar Commission
ISO	International Organization for Standardization
ITIS	Integrated Taxonomic Information System
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose (método de)
LCV	Lower Calorific Value
LHV	Lower Heating Value
MTG	Methanol To Gasoline
NCV	Net Calorific Value
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PID	Proporcional-Integral-Derivativo (controlador)
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PHB	Polihidroxibutirato
RMSE	Root Mean Squared Error
SRC	Short Rotation Coppice
TG	Thermogravimetry

1. Introdução

1.1. Objectivos e motivação

Este trabalho tem o objectivo de estudar a estilha de choupo proveniente de plantações intensivas em Portugal e na Bélgica.

O trabalho foi desenvolvido em parceria com o Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária (INIAV), laboratório de estado do Ministério da Agricultura e do Mar que desenvolve actividades de investigação, também conhecido por Estação Florestal (ou Agronómica) Nacional. A estilha belga é proveniente de uma plantação pertencente a um projecto da Universidade de Antuérpia intitulado POPFULL, apoiado pelo European Research Council.

Para o objectivo, a biomassa foi analisada por termogravimetria, permitindo avaliação do conteúdo e do comportamento térmico em atmosfera inerte. Foram também realizados ensaios de pirólise rápida em escala laboratorial, tendo o produto líquido (bio-óleo) sido analisado com espectroscopia de FTIR para avaliação do seu conteúdo. Para melhoria da qualidade do bio-óleo foi também realizada pirólise catalítica, com diferentes catalisadores.

A caracterização da estilha é indispensável para a sua aplicação energética: é um critério para escolher o processo de conversão a aplicar e para avaliar se a biomassa em causa é uma matéria-prima economicamente viável (Sannigrahi, et al., 2010). Um dos processos para conversão energética de biomassa é a pirólise, com aplicação industrial em crescimento (Radlein, et al., 2013).

A estilha proveniente de culturas intensivas para aplicações energéticas tem vindo a ter interesse crescente, devido ao rendimento das plantações e à potencialidade da biomassa produzida. A estilha de choupo, em especial, tem potencial acrescido devido à facilidade de reprodução e crescimento e à possibilidade de manipulação genética que pode ser usada para alteração da composição, por exemplo, aumentando o teor de componentes de maior valor energético.

A utilização de fontes renováveis de energia como a biomassa vai de encontro ao paradigma actual de redução do consumo de combustíveis fósseis e das emissões poluentes. Foram definidas metas que envolvem um compromisso em aumentar a proporção de energia produzida por fontes renováveis e a biomassa de culturas energéticas é útil para os objectivos propostos.

A biomassa ainda é uma fonte de energia com investimento baixo (mas em crescimento) em relação aos combustíveis fósseis, como se pode ver na Figura 1.1.

O crescente conhecimento das propriedades da biomassa, aliado à melhoria de propriedades, permite que os custos associados baixem e que o investimento suba.

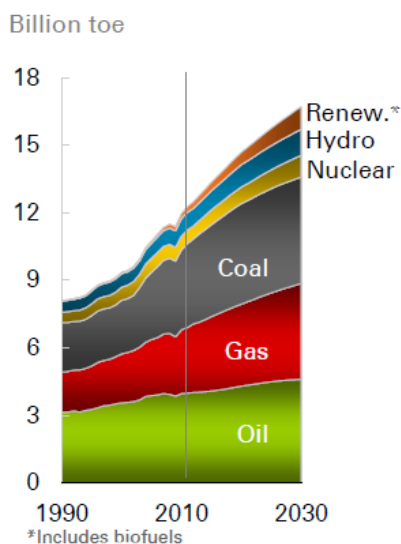


Figura 1.1: Consumo de energia mundial, de 1990 a 2030, por fonte utilizada. Adaptado (BP, 2013).

Alguns países como a Alemanha, Itália, Espanha e França têm investido em culturas energéticas para a produção de biocombustíveis líquidos como o biodiesel e o bioetanol (Gonçalves, 2007). Na Itália, por exemplo, entre 1993 e 2005 foram estabelecidos 66 000 hectares de plantações de choupo. A aposta em culturas energéticas em Portugal tem vindo a crescer e estas podem contribuir para abastecer em termos de energia várias unidades industriais.

Para além das vantagens gerais já referidas, a utilização de biomassa em Portugal pode diminuir a dependência energética em relação ao exterior e criar emprego e fontes de rendimento em zonas rurais, entre outras vantagens (WWF, 2011).

1.2. Estrutura

A presente dissertação pode ser dividida em três partes: (i) descrição do material utilizado e revisão teórica dos métodos que foram aplicados em laboratório para a sua análise; (ii) apresentação dos procedimentos experimentais, respectivos resultados e o seu tratamento; e, (iii) discussão dos resultados e conclusões.

As referidas partes encontram-se divididas nos capítulos subsequentes. A primeira parte inclui dois capítulos, um (Cap. 2) referente ao material utilizado – estilha de choupo – e outro (Cap. 3) sobre os métodos que se aplicaram para avaliar as amostras: termogravimetria, pirólise e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para o produto líquido da pirólise. A parte intermédia da dissertação corresponde a outros dois capítulos, um (Cap. 4) com a descrição dos procedimentos, condições e montagens experimentais usadas, e outro (Cap. 5) com os resultados obtidos por cada método e o seu tratamento. A parte que finaliza o trabalho é apresentada num capítulo (Cap. 6), com as conclusões e uma análise crítica sobre o trabalho desenvolvido.

2. O choupo como biomassa

Neste Capítulo é apresentado o material de estudo deste trabalho: a madeira do choupo, na forma de estilha. É primeiro feito o enquadramento taxonómico do choupo, com uma descrição da árvore, macro- e microscopicamente. São depois indicadas características físico-químicas que dão origem ao interesse na estilha de choupo como matéria-prima, como por exemplo a sua composição química e o seu valor energético. São depois apresentadas as áreas que exploram o choupo como matéria-prima, incluindo as possibilidades futuras para essa exploração. É dada ênfase à exploração do choupo como uma cultura intensiva energética (que originou a estilha deste trabalho), em que a biomassa é aplicada em produção directa de energia (na forma de electricidade e calor) ou em produção de compostos químicos que podem ser aplicados energeticamente ou com outros fins.

2.1. O choupo no contexto florestal

O choupo, também chamado de álamo, e *poplar*, *aspen* ou *cottonwood* em inglês¹, é uma árvore florestal de espécie pertencente ao género *Populus*, ao qual correspondem mais de 30 espécies diferentes, também designadas igualmente por choupo (DiFazio, et al., 2011). O género *Populus* por sua vez pertence à família *Salicaceae*, que contém o género *Salix* ao qual pertence o salgueiro (*willow* em inglês) por exemplo (Foelkel, et al., 2012).

Na Figura 2.1 encontra-se um diagrama que apresenta um exemplo de classificação taxonómica do choupo na hierarquia biológica terrestre (ITIS, 2011).

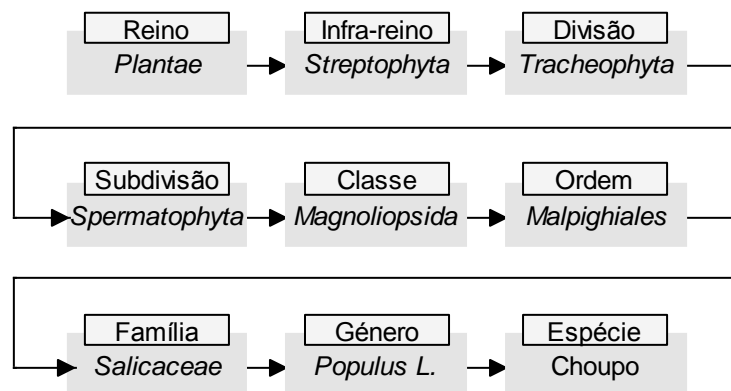


Figura 2.1: Exemplo de classificação taxonómica do choupo.
Elaboração própria.

O registo fóssil do género tem início no Paleoceno, tendo sido encontradas folhas fossilizadas de uma espécie com 58 milhões de anos na América do Norte (Eckenwalder, 1996).

É relatado que o nome do género *Populus* tem origem histórica no Império Romano, devido à plantação frequente desta árvore em locais populosos e de reunião (Encyclopædia Britannica, 2015).

¹ Os diferentes nomes em inglês referem-se a diferentes espécies dentro do género *Populus*.

O choupo e as outras espécies do género *Populus* são nativos do Hemisfério Norte, em regiões temperadas e subtropicais (Environment Directorate of OECD, 2000). A distribuição mundial dos locais nativos do choupo encontra-se ilustrada na Figura 2.2.

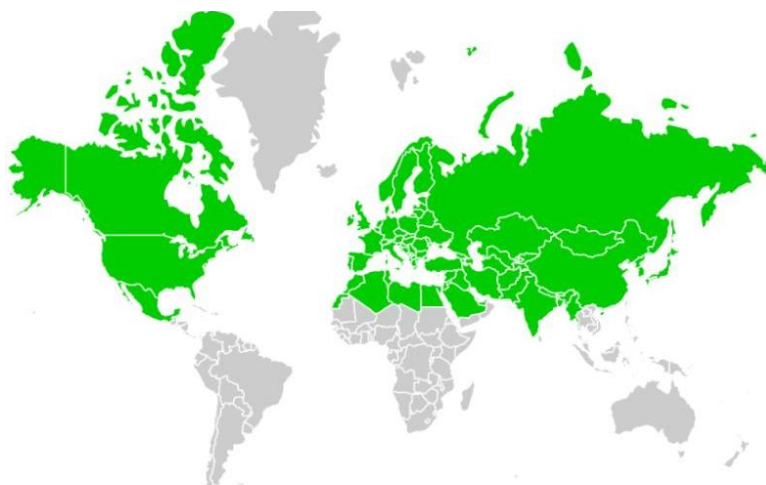


Figura 2.2: Mapa com a distribuição nativa mundial do choupo (a verde).
Elaboração própria com <http://www.paintmaps.com>.

As espécies pertencentes ao género *Populus* encontram-se organizadas em secções (Environment Directorate of OECD, 2000): *Aigeiros*, *Leucooides*, *Populus*, *Tacamahaca* e *Turanga*. A inclusão de uma sexta secção tem sido largamente debatida, devido à existência de espécies que não se enquadram perfeitamente numa secção ou noutra.

Na Tabela 2.1 encontram-se alguns exemplos de espécies de choupo e a sua origem (Environment Directorate of OECD, 2000).

Tabela 2.1: Espécies de choupo, a sua secção no género *Populus* e o seu local de origem.

Secção	Espécies (exemplos)	Local nativo
<i>Aigeiros</i>	<i>P. deltoides</i> , <i>P. fremontii</i>	América do Norte
	<i>P. nigra</i> (choupo negro)	Norte de África, Europa Central e Ocidental
<i>Leucooides</i>	<i>P. lasiocarpa</i> , <i>P. glauca</i>	Regiões temperadas da China
	<i>P. heterophylla</i>	Centro e Leste dos Estados Unidos
<i>Populus</i>	<i>P. tremuloides</i> , <i>P. grandidentata</i>	América do Norte
	<i>P. alba</i> (choupo branco), <i>P. tremula</i>	Europa
	<i>P. sieboldii</i>	Japão
<i>Tacamahaca</i>	<i>P. balsamifera</i> , <i>P. trichocarpa</i> , <i>P. angustifolia</i>	América do Norte
	<i>P. simonii</i> , <i>P. laurifolia</i> , <i>P. suaveolens</i> (ou <i>P. maximowiczii</i>)	Ásia
<i>Turanga</i>	<i>P. euphratica</i>	Ásia, Nordeste de África

Em Portugal o choupo está presente em praticamente todo o território, sendo particularmente representado pelas espécies maioritárias *P. nigra* e *P. alba* (ICNF, 2013). Exemplos destas duas espécies estão ilustrados na Figura 2.3.



Figura 2.3: *Populus nigra* (esquerda) e *P. alba* (direita) num parque em Abrantes.
Adaptado (Ecos de pedra, 2009).

Devido à facilidade de cruzamentos entre as diferentes espécies, existem centenas de híbridos de choupo, naturais ou clonados com vista ao melhoramento da produtividade das plantações (Foelkel, et al., 2012).

Exemplos de híbridos de espécies de choupo são o *P. xcanescens* (*P. alba* x *P. tremula*), o *P. xcanadensis* (*P. deltoides* x *P. nigra*), o *P. xgenerosa* (*P. deltoides* x *P. trichocarpa*) e o *P. xjackii* (*P. balsamifera* x *P. deltoides*). O *P. xcanescens* é um conhecido híbrido natural, encorajado pela difusão antropogénica da espécie *P. alba*. Também o híbrido *P. xcanadensis* (ou *P. xeuramericana*) surgiu espontaneamente na Europa, fruto da introdução da espécie *P. deltoides* no século XVIII (Eckenwalder, 1996).

Desde 1914 que existem registos de técnicas de hibridização de espécies de choupo (Stanton, et al., 1996), e desde então o choupo tem sido estudado cada vez mais detalhadamente, devido à sua facilidade de reprodução e adaptabilidade a variados ambientes.

Em 1975 foi criada, no seio da Food and Agriculture Organization (FAO) das Nações Unidas, a International Poplar Commission (IPC), com o objectivo de assegurar a conservação dos recursos genéticos das espécies, em parte devido ao papel que podem ter na redução da pressão em ambientes naturais delicados e em perigo (DiFazio, et al., 2011). Portugal é um dos 37 países-membros da comissão, que para além das espécies do género *Populus*, também se concentra nas do género *Salix*.

Uma das espécies de choupo (*P. trichocarpa*) foi a primeira árvore e a terceira espécie vegetal cujo genoma foi completamente sequenciado, em 2006 (Tuskan, et al., 2006).

Em quase todas as espécies de choupo, rebentos brotam naturalmente do cepo após o corte e mesmo das raízes (reprodução vegetativa assexuada), um dos factores que contribui para o seu rápido crescimento e interesse industrial (Environment Directorate of OECD, 2000).

Devido a esta característica podem-se formar agrupamentos de árvores intitulados grupos ou colónias clonais, que se podem espalhar por áreas de dezenas de hectares (Environment Directorate of OECD, 2000). Um destes grupos no estado de Utah (Mitton, et al., 1996), ao longo de 43 hectares e apelidado de Pando, é reconhecido como o mais pesado organismo vivo do Mundo, com uma estimativa de peso colectivo (com raízes) de mais de 6 000 toneladas. Estimativas da idade das raízes, juntamente com outros factores, apontam para que seja também um dos organismos mais velhos, possivelmente com origem há 80 000 anos.

O choupo é em geral uma árvore com um grande porte, mas tanto a altura como o diâmetro de tronco variam muito de espécie para espécie.

Aquando da maturidade reprodutiva, atingida entre os 5 e 10 anos (Braatne, et al., 1996), a altura situa-se, por exemplo, entre 14 e 18 metros para a espécie *P. trichocarpa* e 23 e 26 metros para a *P. deltoides* (Sannigrahi, et al., 2010). A altura máxima registada para a espécie *P. trichocarpa* é 60 metros (Encyclopædia Britannica, 2015).

Considerando dois exemplos em termos de diâmetro mínimo e máximo na idade madura: 8 centímetros para a espécie *P. balsamifera* e 20 centímetros nas espécies *P. trichocarpa* e *P. deltoides*, respectivamente (Braatne, et al., 1996).

Perde as numerosas folhas que possui nos meses de Outono e Inverno, sendo portanto uma árvore decídua ou de folha caduca (Foelkel, et al., 2012). As folhas são em geral de forma oval ou triangular, com margens mais ou menos serrilhadas consoante a espécie (Encyclopædia Britannica, 2015). Na Figura 2.4 é possível visualizar folhas de algumas espécies de choupo. É de notar a coloração branca da parte inferior da folha da espécie *P. alba*, que lhe inspirou o respectivo nome.

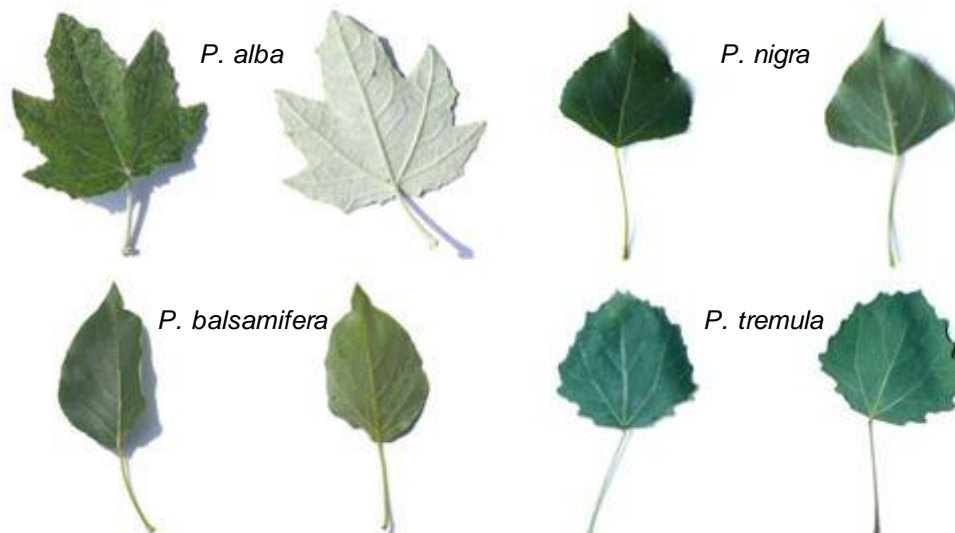


Figura 2.4: Folhas de espécies de choupo. Parte superior à esquerda e parte inferior à direita.
Adaptado (Benning, 2015).

O choupo é uma árvore dióica (DiFazio, et al., 2011): o órgão reprodutivo masculino e feminino (flor) cresce em árvores diferentes. As flores crescem em agrupamentos chamados amentos

que contêm os frutos na forma de cápsulas. Estas cápsulas contêm as sementes e são formadas por um material com aspecto semelhante ao algodão, que auxilia na dispersão pelo vento.

São referidas como árvores de crescimento rápido – o que, para o presente estudo, é um factor importante – podendo alcançar 40 metros em 20 anos (Bradshaw Jr., et al., 2000), mas a longevidade é em geral classificada como relativamente baixa, vivendo no máximo até 200 anos (*P. alba*), enquanto o sobreiro (*Quercus suber*) e a oliveira (*Olea europaea*) por exemplo podem atingir até 1 000 e 3 000 anos, respectivamente (Dep. de Ambiente e Espaços Verdes da CML, 2010).

As árvores podem-se agrupar em folhosas e resinosas, designações correspondentes, respectivamente, aos termos ingleses *hardwood* e *softwood*. As designações inglesas estão ligadas à dureza e densidade, mas não estritamente, pois há exemplos que vão contra esta definição. As espécies resinosas são de espécies pertencentes ao grupo das gimnospérmicas, ou seja, que formam sementes “nuas”, enquanto as folhosas são do grupo das angiospérmicas, cujas sementes são formadas em estruturas frutíferas (Parham, et al., 1984). Outras diferenças notáveis são por exemplo ao nível das folhas: as resinosas têm folhas semelhantes a agulhas ou escamas e as folhas das folhosas são largas ou em lâmina. As espécies de choupo são espécies folhosas, e as do pinheiro são exemplos de resinosas.

A área total de plantações de árvores do género *Populus* em 2007 era estimada em 78,5 milhões de hectares (IPC, 2008). As plantações nativas representavam cerca de 70,6 milhões de hectares, distribuídos maioritariamente (96 %) pelo Canadá (40 %), Rússia (31 %) e Estados Unidos da América (25 %). Os restantes países com contribuição significativa eram, por ordem decrescente: China, França, Espanha e Roménia. Em termos de plantações não nativas (7,9 milhões de hectares), a China representava a grande maioria com 6,8 milhões de hectares, enquanto outros países como a França, a Turquia e a Itália possuem plantações abaixo de 300 mil hectares.

Em relação à área de plantações de espécies de choupo em Portugal não foi possível encontrar dados específicos apenas para o choupo, mas sim para um grupo de espécies de árvores na qual o choupo se inclui.

Segundo dados do 6º Inventário Florestal Nacional do Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas (ICNF), a superfície florestal em Portugal ocupava em 2010 cerca de 3 260 000 hectares (32 600 km²), que corresponde a cerca de 35 % do território (continente e ilhas). A floresta em Portugal é maioritariamente composta por espécies de eucalipto (760 600 ha), de sobreiro (717 200 ha), de pinheiro-bravo (626 800 ha) e de azinheira (325 700 ha). Outras espécies presentes são de pinheiro-manso (170 000 ha), de carvalho (62 700 ha) e de castanheiro (42 600 ha).

As espécies de pinheiro referidas são pertencentes a um grupo de árvores chamadas resinosas e as restantes espécies de árvores referidas acima pertencem ao grupo das folhosas. No grupo das folhosas, excluindo as referidas acima, enquadram-se as espécies de choupo, de acácia, de alfarrobeira, de amieiro, de bidoeiro, de faia, de freixo, de medronheiro, de salgueiro e de ulmeiro. As árvores destas espécies foram agrupadas e representam 197 100 ha (6,0 %) e 82 200 ha (2,5 %), respectivamente, para o grupo das “outras folhosas” e o grupo das “outras resinosas”. Não foi

possível obter a percentagem correspondente às espécies de choupo no grupo das folhosas. Na Figura 2.5 encontra-se um gráfico circular ilustrativo da distribuição percentual das espécies de árvores em Portugal no ano de 2010.

Distribuição da superfície florestal de Portugal em 2010 por espécies

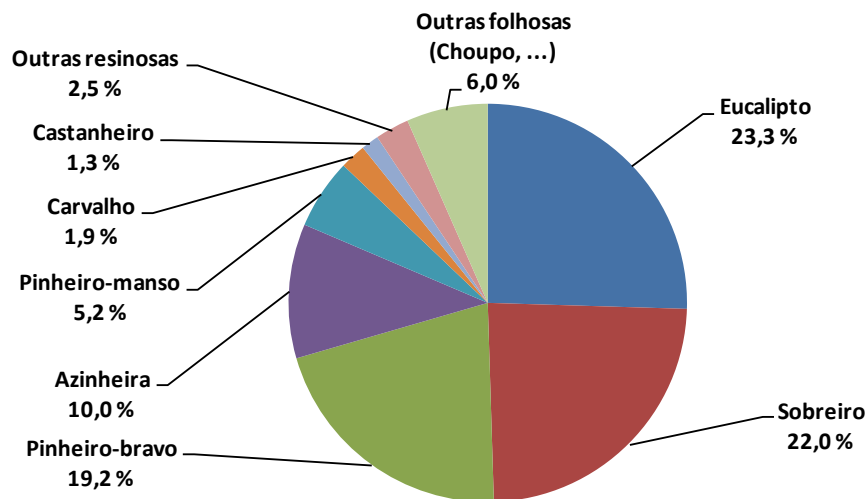


Figura 2.5: Gráfico com a distribuição de espécies de árvores em Portugal em 2010. Elaboração própria com dados do ICNF (2013).

O choupo é uma das primeiras árvores a invadir e recolonizar áreas afectadas por fogos e outras perturbações. Estão adaptadas a variados ecossistemas e climas, mas necessitam de abundância de luz solar, são exigentes em nutrientes e os choupos recém-plantados são muito afectados pela competição com ervas e arbustos (Tubby, et al., 2002).

Os insectos e fungos associados ao género *Populus* são inúmeros, havendo registo de mais de 250 fungos diferentes apenas na espécie *P. tremuloides* (Environment Directorate of OECD, 2000).

Algumas espécies apresentam boa adaptação a *stress* ambiental, em particular quando expostas a secas, cheias, frio, variações de salinidade e poluentes atmosféricos como o ozono (Environment Directorate of OECD, 2000).

2.2. Caracterização da madeira de choupo para utilização como biomassa

O material utilizado neste trabalho, caracterizado nos parágrafos seguintes, é a estilha de choupo, que consiste na madeira da árvore cortada na forma de lascas (*chips* em inglês) através de equipamento mecânico apropriado. Este processamento torna mais fácil o seu manuseio e transporte para utilização industrial, como seja numa central termoelétrica ou numa biorrefinaria. A estilha avaliada neste trabalho provém de plantações em cultura intensiva para fins energéticos, descritas na Secção 3 deste Capítulo.

De modo a caracterizar uma amostra de uma parte da madeira de choupo, é necessário entender que a origem do material, a árvore. A árvore é uma complexa estrutura biológica, um conjunto de diferentes partes que colectivamente fazem a árvore funcionar como um ser individual, como um todo. As propriedades macroscópicas estão, portanto, relacionadas com as estruturas e as funções por estas desempenhadas para manter o organismo vegetal vivo, havendo uma relação entre forma e função (Wiedenhoeft, 2010).

Para além das diversas estruturas ocorre ainda variação devido a factores como por exemplo a localização geográfica e o clima, a idade da árvore e as condições do solo (Pettersen, 1984).

A diversidade de estruturas macro e microscópicas e restantes factores influenciadores leva a que a caracterização seja uma tarefa complicada, com valores médios com relativamente grande variabilidade de espécie para espécie e mesmo de árvore para árvore dentro da mesma espécie.

2.2.1. Composição macro- e microscópica

Ao fazer um corte no tronco de uma árvore, é possível visualizar várias zonas, dispostas em camadas concêntricas (Wiedenhoeft, 2010): a casca exterior, a casca interior, o câmbio vascular, o alburno ou borne (em inglês *sapwood*), o cerne (*heartwood*) e a medula no centro (*pith*). Na Figura 2.6 é possível identificar estas zonas num corte feito a uma árvore da espécie *P. nigra*.

A casca exterior providencia resistência mecânica à casca interior e ao resto da árvore e também limita a perda de água por evaporação. A casca interior é o tecido através do qual os açúcares produzidos na fotossíntese são conduzidos das folhas até às raízes ou zonas em crescimento. A camada correspondente ao câmbio vascular produz os tecidos envolventes, formando a casca e a madeira em si, e conseqüentemente faz a ligação entre os tecidos condutores de substâncias que permitem a vida da árvore. O alburno é a parte “viva” e metabolicamente activa da árvore: conduz a seiva das raízes para as folhas e armazena substâncias como amido (um polissacárido) e lípidos. Esta camada, ao acumular certos componentes químicos ao longo do tempo, escurece e perde função, transformando-se em cerne. A medula, no centro do tronco, é o remanescente do início da vida da planta, anterior à formação das camadas de madeira.

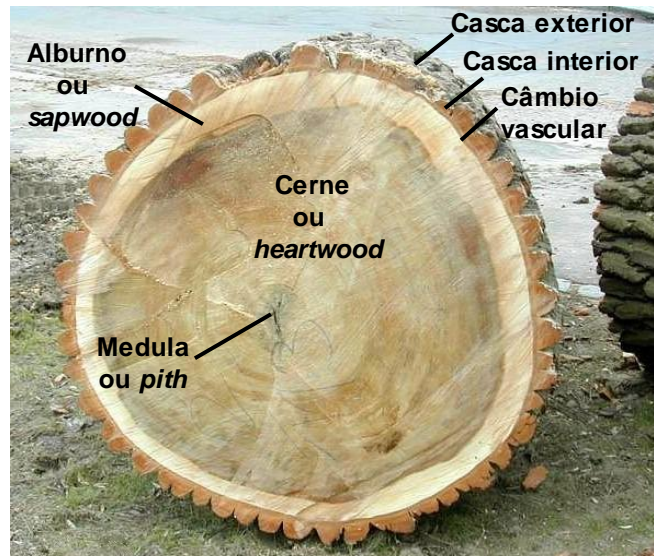


Figura 2.6: Corte transversal de um tronco de uma árvore da espécie *P. nigra* com identificação das zonas. Adaptado (Plane, 2012).

As referidas estruturas macroscópicas presentes na madeira podem contribuir para formar a estilha, que é o objecto de estudo deste trabalho. Porém, devido às características do tipo de plantação, a árvore não cresce muito em diâmetro e não ocorre muita diferenciação das zonas indicadas na Figura 2.6. As proporções das estruturas macroscópicas são, por esta razão, diferentes das da Figura 2.6 e haverá, por exemplo, menor proporção de cerne. Foram deixadas de fora desta descrição partes da árvore que não contribuem para formar as amostras de estilha: raízes, ramos, folhas e os elementos reprodutores.

Ao nível microscópico, as estruturas identificadas são formadas por milhões de células (vivas e mortas) que juntas formam o ser vivo que é a árvore e que origina a madeira. As propriedades que dão à madeira o seu valor comercial têm a sua origem nestas estruturas, que são descritas nos parágrafos seguintes.

A célula viva de uma árvore é composta por protoplasto e pela parede celular. O protoplasto é o conjunto dos elementos vivos que formam o conteúdo das células. A parede celular é uma estrutura sem vida formada por uma matriz de polissacáridos que protege o protoplasto da designada lise osmótica e fornece resistência mecânica (Wiedenhoeft, 2010). A presença desta estrutura é uma das características que distinguem as células vegetais das células animais, que não a possuem. As células possuem também membrana celular, sendo que no presente texto esta se encontra englobada na parede celular aqui descrita.

A parede celular é a estrutura que é em grande parte responsável pelas propriedades da madeira, pois as células, ao amadurecer, perdem o protoplasto e as funções metabólicas. O espaço interior das células, chamado lúmen, serve como canal de passagem de fluidos (Wiedenhoeft, 2010). As substâncias químicas que conferem estrutura às células e conseqüentemente à madeira encontram-se por isso quase na totalidade nas paredes celulares.

A parede celular é normalmente composta por três camadas principais: lamela média, parede primária e parede secundária (Wiedenhoft, 2010).

A formação de uma nova célula vegetal (Alberts, et al., 2002) termina na definição das suas fronteiras com as células vizinhas. Esta definição começa com a segregação e aglomeração das substâncias que formam a lamela média, a parte da parede celular que une as diferentes células. Em seguida, é formada a parede primária, uma camada relativamente fina e semi-rígida, propriedades que permitem à célula expandir e continuar o seu crescimento. Com a especialização e o amadurecimento das células, normalmente forma-se outra camada, a parede secundária, mais rígida e de maior espessura que a primária. A formação desta é feita por deposição de camadas com composições químicas diferentes, sobre a parede primária, para o interior da célula.

É usual a divisão da parede secundária em três camadas designadas S_1 , S_2 e S_3 (Wiedenhoft, 2010). A primeira é a que se encontra adjacente à parede primária e é relativamente fina, tal como a camada S_3 . A camada S_2 é a de maior espessura das três e é considerada a mais importante em termos de conferir à madeira as suas propriedades.

Na Figura 2.7 encontra-se uma representação da disposição das camadas da parede celular.

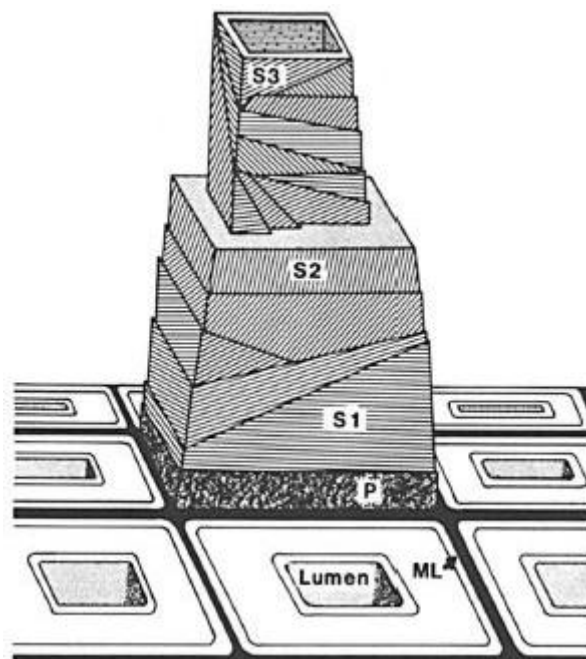


Figura 2.7: Representação das camadas da parede de uma célula vegetal. Legenda: ML – lamela média; P - parede primária; S1, S2 e S3 – camadas da parede secundária.

Adaptado (Parham, et al., 1984).

Ao longo da vida da árvore, a composição da complexa rede que forma as paredes celulares vai-se alterando à medida que as células crescem e se diferenciam. Por consequência, a composição das células na madeira madura e comercializável é diferente da composição das células vivas da árvore. Apesar desta variedade em composição e organização nas células vegetais, há um princípio comum: a resistência à tracção deriva de uma rede de longas cadeias polissacarídeas e a resistência à compressão resulta da união dessa rede com outros polímeros orgânicos (Alberts, et al., 2002).

Os polissacáridos constituintes das paredes celulares são compostos por monómeros que são açúcares simples e estes podem ser designados de diversas maneiras para uma melhor distinção entre eles. Os açúcares são constituídos por átomos de carbono ligados a outros átomos de carbono, ou de hidrogénio ou oxigénio, e podem ser nomeados de acordo com o seu número de átomos de carbono: trioses, tetraoses, pentoses, hexoses, etc. Há também uma distinção referente à função que um dos carbonos possui: se houver uma função de aldeído (R-COH), é do grupo das aldoses; se houver uma função de cetona (R-CO-R'), é do grupo das cetoses. A glucose por exemplo possui função de aldeído e tem seis carbonos, podendo ser classificada como uma aldohexose.

Devido à tetravalência do átomo de carbono e à assimetria dos grupos que lhe estão ligados, os açúcares possuem centros de quiralidade que dão origem a estereoisómeros. Por exemplo o gliceraldeído (triose) possui um centro quiral e existe na forma de dois estereoisómeros que são a imagem do espelho um do outro, chamados enantiómeros. A partir das tetraoses, os açúcares possuem mais que um centro quiral e existem na forma de estereoisómeros que não são a imagem do espelho uns dos outros, chamados diastereoisómeros, em número máximo igual a dois elevado ao expoente n , correspondente ao número de centros quirais (2^n).

A designação D (dextrogiro) ou L (levogiro) que normalmente acompanha o nome de um açúcar está relacionada com as configurações dos dois estereoisómeros do gliceraldeído e designa a conformação do grupo hidroxilo na posição 4 nas pentoses e na posição 5 nas hexoses. O símbolo (+) ou (-) que pode acompanhar o nome dos açúcares simples relaciona-se com a forma como o plano da luz polarizada incidente é afectado: se sofrer rotação segundo o sentido dos ponteiros do relógio, a designação é (+), caso contrário é (-). Na Figura 2.8 encontram-se representações em projecção de Fischer das aldoses em conformação D, desde a triose gliceraldeído até às hexoses.

Os monómeros dos polissacarídeos das paredes celulares encontram-se na sua forma cíclica e podem ser classificados como furanoses ou piranoses, de acordo com o seu número de átomos de carbono, cinco ou seis, respectivamente. A estrutura dos átomos de carbono nas piranoses é em conformação de cadeira.

As designações α e β usadas nos açúcares em forma cíclica referem-se à configuração do grupo hidroxilo no carbono da posição 1: se o grupo estiver “para baixo” é usada a designação α e se estiver “para cima” é usada a designação β . Estas duas configurações chamam-se anomeros.

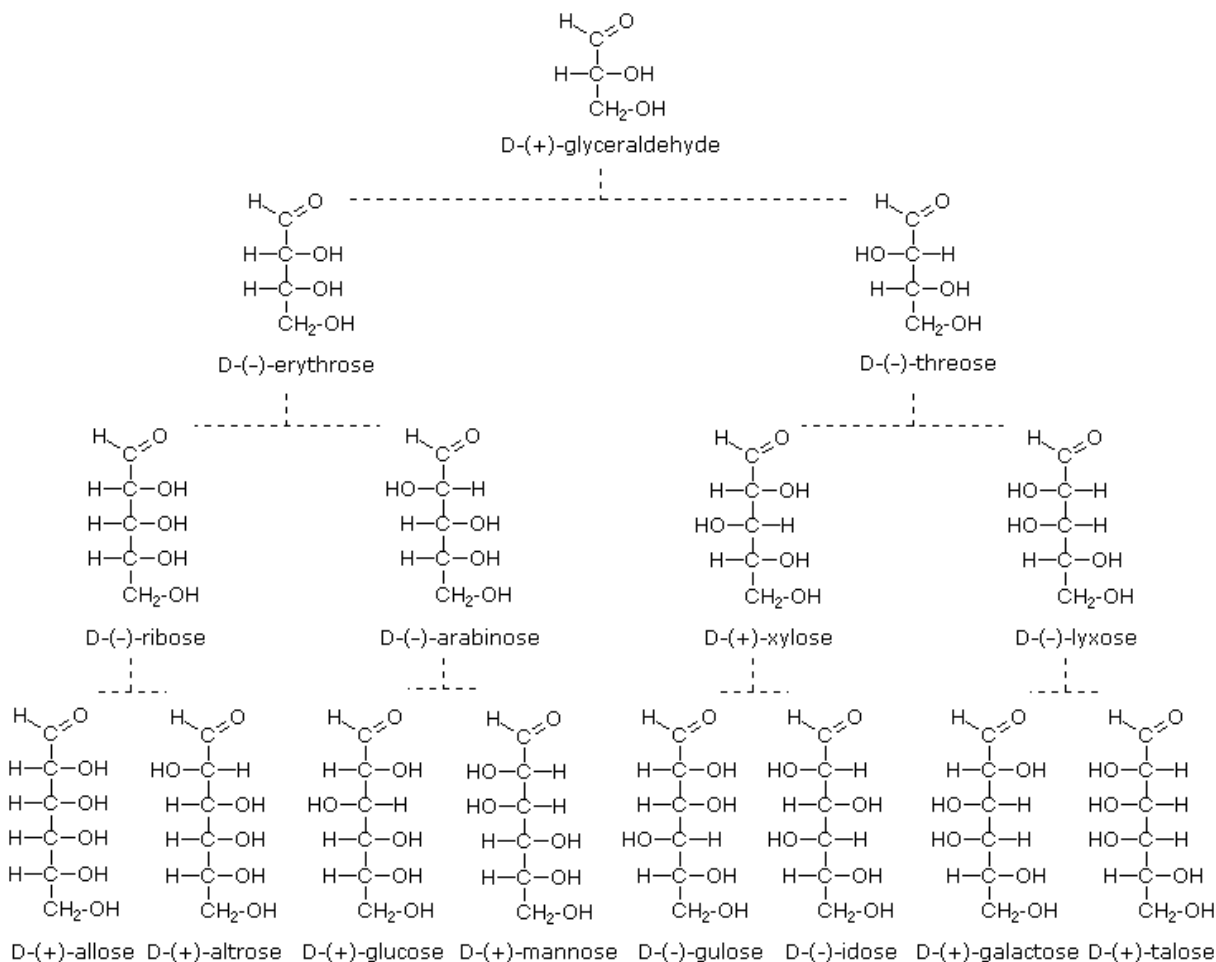


Figura 2.8: Projecções de Fischer de vários açúcares simples.

Adaptado (Reusch, 2013).

Na Figura 2.9 é possível verificar a estrutura cíclica de quatro hexoses, três delas relevantes para os polissacáridos da madeira: glucose, galactose e manose. Estão evidenciados na figura os átomos de carbono da posição 1, cuja conformação do grupo hidroxilo dá a designação α ou β ao açúcar como já explicado. As estruturas de cima encontram-se em projecção de Haworth e as de baixo estão na conformação em cadeira.

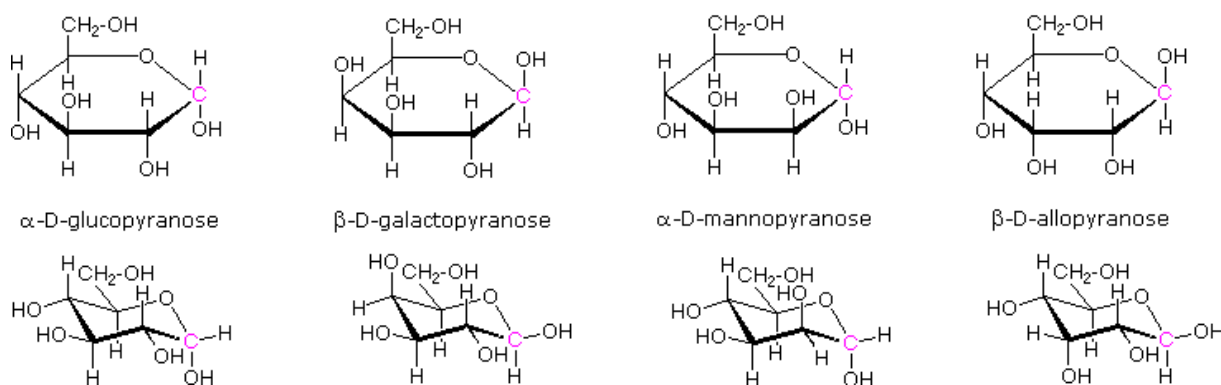


Figura 2.9: Projecções de Haworth e conformações em cadeira de quatro açúcares simples.

Adaptado (Reusch, 2013).

O material “base” nas paredes celulares é a celulose, o mais abundante componente orgânico no planeta Terra, na forma de uma longa e linear (não ramificada) cadeia polimérica (Alberts, et al., 2002). É um polímero de unidades (ou resíduos) de glucose (D-glucopiranoses), unidas por ligações covalentes β -(1-4)-glucosídicas. A unidade estrutural da celulose é na verdade o dissacarídeo celobiose, pois a unidade que se repete é um conjunto de duas glucoses (Rowell, et al., 2005). A estrutura parcial da celulose com a unidade de celobiose discriminada encontra-se na Figura 2.10.

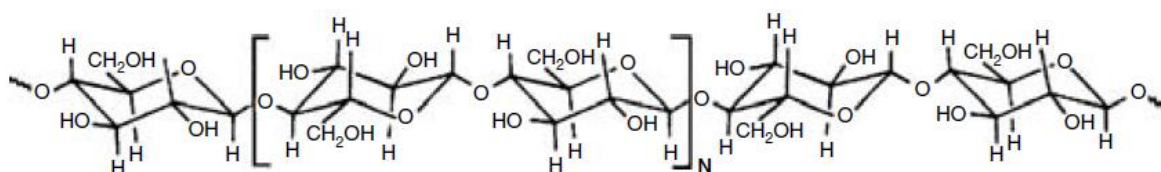


Figura 2.10: Representação da estrutura parcial da celulose.
Adaptado (Rowell, et al., 2005).

Pelo menos 500 resíduos de glucose formam uma cadeia linear que é a molécula de celulose, numa estrutura semelhante à de uma fita (Alberts, et al., 2002). As moléculas de celulose orientam-se aleatoriamente e têm tendência para formar ligações de hidrogénio intra- e intermoleculares. Ligações de hidrogénio entre cadeias de celulose adjacentes levam à sua adesão e, com o aumento do empacotamento, formam-se regiões cristalinas ordenadas designadas por microfibras de celulose (Rowell, et al., 2005).

Conjuntos de microfibras organizam-se em camadas conectadas por ligações fracas de van der Waals (Rowell, et al., 2005), com distâncias entre microfibras de 20 a 40 nm (Alberts, et al., 2002). Esta estrutura em camadas é designada celulose nativa ou celulose I (um) e é a que principalmente contribui para a resistência à tracção nas células da madeira (Wiedenhoef, 2010).

O isolamento da celulose de uma amostra de madeira (Pettersen, 1984) é dificultado pela sua íntima ligação com os outros constituintes poliméricos. Em muitos solventes, incluindo os alcalinos fortes, a sua solubilidade é baixa. Um dos métodos utilizados para a determinação do seu teor é, após o isolamento dos polissacáridos da madeira, um tratamento com uma solução a 17,5 % de hidróxido de sódio (NaOH) e depois com uma solução a 10 % de ácido acético (CH_3COOH), obtendo a chamada α -celulose.

A celulose II (dois) é outro tipo de celulose que é importante para a produção de derivados deste componente natural. É obtida a partir da celulose nativa, por processos de mercerização ou regeneração (Rowell, et al., 2005). A mercerização é o tratamento da celulose I com soluções alcalinas fortes. Na regeneração, é feito tratamento com dissulfureto de carbono (CS_2) para formar um derivado solúvel, que é convertido de volta em celulose (celulose II) por reprecipitação.

Outros métodos de extracção da celulose (Parham, et al., 1984) originam celulose com designações baseadas nesses métodos. A celulose de Cross e Bevan é obtida por cloração seguida de lavagem com soluções aquosas de 3 % dióxido de enxofre (SO_2) e 2 % sulfito de sódio (NaSO_3). Este processo obtém celulose I e alguns outros polissacáridos. Outro método de extracção de celulose é efectuado por refluxo da amostra numa mistura 1:4 (v/v) de ácido nítrico e etanol. Após

lavagem aquosa e secagem é obtida a celulose de Kirschner. Este método não é muito usado pois destrói alguma da celulose e a mistura utilizada é potencialmente explosiva.

Em geral a madeira possui entre 40 e 50 % de celulose (em base seca). Na Tabela 2.2 (inserida mais adiante), encontram-se valores da literatura referentes à percentagem de celulose presente em alguns tipos de madeira e na madeira de espécies de choupo.

O outro componente polissacárido das paredes celulares da madeira é a hemicelulose, que pode também ser referido como um conjunto de substâncias, as hemiceluloses.

As hemiceluloses são um grupo heterogéneo de polissacarídeos ramificados que se unem às microfibras de celulose e uns aos outros, formando uma complexa rede de importância estrutural na parede celular (Alberts, et al., 2002). Diferem da celulose em termos de conformação e possuem menor peso molecular (Pettersen, 1984), mas devido às suas similaridades estruturais possuem um nome semelhante (Parham, et al., 1984), com o prefixo “hemi” (metade). Ao contrário da celulose, a sua estrutura não forma regiões cristalinas.

O conjunto dos polissacarídeos principais das paredes celulares vegetais — celulose e hemicelulose — é muitas vezes referido como holocelulose (Pettersen, 1984).

A cadeia principal de uma molécula de hemicelulose é um polímero de açúcares que podem ser de cinco ou seis carbonos. Contém principalmente os açúcares D-xilose, D-glucose, D-galactose, L-arabinose, D-manose, ácido D-glucorónico e ácido D-galactorónico, com menores quantidades de outros (Rowell, et al., 2005). As unidades constituintes variam conforme a espécie e o estágio de desenvolvimento (Alberts, et al., 2002). Habitualmente as hemiceluloses possuem mais do que um tipo de unidade de açúcar e por isso podem ser referidas pelos açúcares que contêm: glucoronoxilana, glucomanona, galactoglucomanona, arabinogalactana, etc (Rowell, et al., 2005).

As ligações entre as unidades são equivalentes às da celulose (1-4), mas ocorrem substituições nas posições 2, 3 e 6 (Rowell, et al., 2005). Os grupos substituintes podem ser outros açúcares, formando ramificações (Alberts, et al., 2002), ou podem ser grupos acetilo (-COCH₃), metilo (-CH₃) ou metoxilo (-OCH₃) (Tenkanen, 2011). As ligações às microfibras de celulose são feitas por ligações de hidrogénio com os açúcares da cadeia principal (Alberts, et al., 2002).

As hemiceluloses possuem relativamente alta solubilidade em soluções alcalinas e facilmente sofrem hidrólise ácida (Pettersen, 1984). Uma eluição com gradiente de concentração alcalina pode ser usada para fraccionar as hemiceluloses de uma amostra, com posterior precipitação com ácido acético. Tratamento com solução neutra ou com solvente orgânico neutro como etanol resulta numa precipitação mais completa (Rowell, et al., 2005).

Em árvores folhosas como o choupo, a hemicelulose principal é uma xilana com grupos acetilo e de ácido metilglucorónico nas posições 2 e 3 (Tenkanen, 2011), também chamada glucoronoxilana. Uma representação desta hemicelulose encontra-se na Figura 2.11. As hemiceluloses de espécies folhosas também contêm, por exemplo, uma glucomanona (Rowell, et al., 2005) composta por unidades de D-glucose e D-manose. Em geral a madeira de espécies resinosas possuem maior diversidade de hemiceluloses (Rowell, et al., 2005). O teor de hemicelulose na

madeira em geral situa-se entre 15 e 30 % (em base seca). Teores de hemicelulose em alguns tipos de madeiras e na madeira do choupo encontram-se na Tabela 2.2 mais adiante.

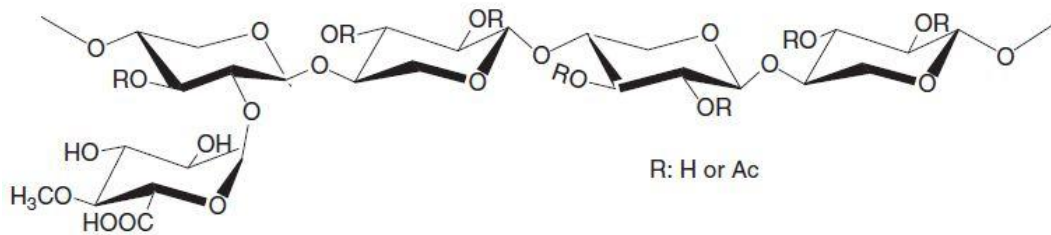


Figura 2.11: Representação da estrutura parcial da hemicelulose glucuronoxilana.
Adaptado (Sannigrahi, et al., 2010).

Outros polímeros de açúcares presentes nas células vegetais não amadurecidas são as pectinas e os amidos. As pectinas (Rowell, et al., 2005) são um grupo de polissacáridos cujas unidades são o ácido D-galacturónico com ligações α -(1-4). A cadeia principal da pectina pode ser ligeiramente ramificada e contemplar outras unidades de açúcar, como a L-arabinose e a D-galactose. Algumas das unidades da pectina estão carregadas negativamente e por isso podem-se encontrar hidratadas e acompanhadas por catiões (Alberts, et al., 2002). As pectinas são particularmente abundantes na lamela média e na parede primária das células, formando juntamente com os outros polissacarídeos uma matriz incrustante que favorece a união intercelular (Wiedenhoeft, 2010).

Os amidos (Rowell, et al., 2005) são um grupo de polímeros compostos por unidades de D-glucose com ligações glucosídicas em configuração α -(1-4) que podem possuir ramificações. Constituem a principal reserva de energia nas plantas.

No que respeita a células vegetais maduras — e conseqüentemente à madeira —, as pectinas e os amidos não existem em quantidades significativas.

Uma representação da disposição dos principais polímeros constituintes da lamela média e da parede primária de uma célula vegetal pode ser visualizada na Figura 2.12.

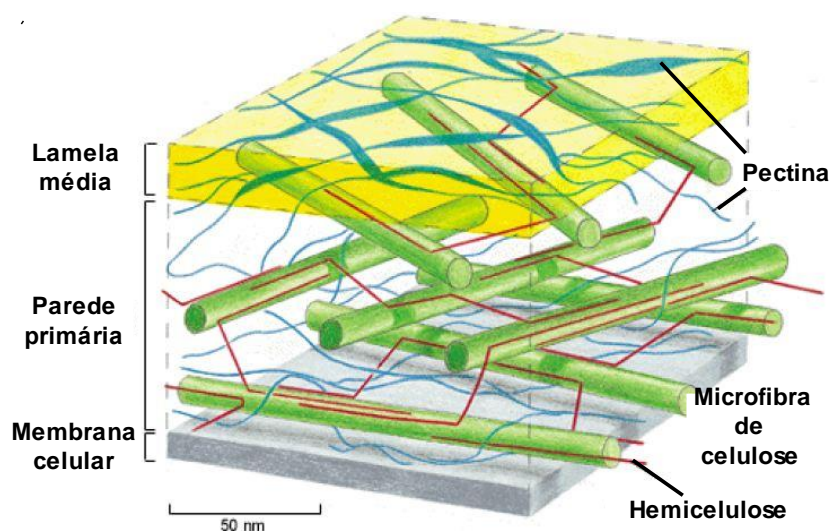


Figura 2.12: Principais componentes poliméricos da lamela média e da parede primária.
Adaptado (Alberts, et al., 2002).

A pectina, juntamente com a celulose e a hemicelulose, é um dos componentes majoritários na lamela média e na parede primária das células vegetais recém-formadas, ao passo que a lenhina é o seu “substituto” nas células diferenciadas e maduras. Possui uma estrutura tridimensional complexa, altamente ramificada, formada por polifenóis de alto peso molecular (Parham, et al., 1984). Encontra-se principalmente (Wiedenhoeft, 2010) na parede secundária e na lamela média de células vegetais maduras, formando uma matriz incrustante que auxilia a união celular e facultava resistência mecânica à madeira. Na parede secundária a camada que possui maior teor em lenhina é a S₁, seguida da S₂ e da S₃ (apresentadas previamente na Figura 2.7).

Três componentes aromáticos são os precursores da lenhina: o álcool p-coumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico. Na Figura 2.13 é possível visualizar a estrutura química em esqueleto destes componentes, com as posições dos carbonos identificadas. Estas três unidades de fenilpropano podem ser substituídas nas posições α , β ou γ , com ligações C-C e C-O, gerando várias combinações possíveis entre elas (Rowell, et al., 2005).

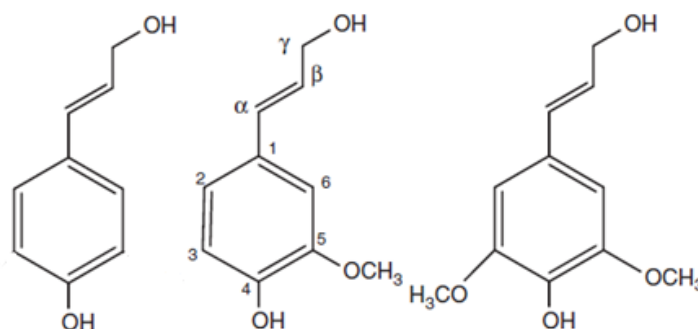


Figura 2.13: Unidades precursoras da lenhina. Da esquerda para a direita: álcool p-coumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico.

Adaptado (Sannigrahi, et al., 2010).

As lenhinas são classificadas habitualmente de acordo com os elementos estruturais que as compõem majoritariamente (Rowell, et al., 2005): guaiacilos, siringilos e p-hidroxifenilos. A lenhina guaiacólica é um produto da polimerização de unidades de álcool coniferílico, que compõem a maioria da lenhina das espécies resinosas. A lenhina da madeira de espécies folhosas é principalmente lenhina siringil-guaiacólica, um co-polímero de álcoois sinapílico e coniferílico.

A lenhina de uma amostra de madeira pode ser isolada de diversas maneiras (Rowell, et al., 2005). A lenhina Klason é obtida após hidrólise dos polissacáridos com solução a 72 % de ácido sulfúrico. O produto é uma lenhina altamente condensada que não representa a substância no seu estado nativo na madeira. Uma lenhina “enzimática” pode ser obtida removendo os polissacáridos com recurso a enzimas, obtendo um produto com melhor qualidade que a lenhina Klason. A lenhina Björkman é isolada usando solventes orgânicos adequados em amostras de madeira em pó e o produto obtido é de qualidade mais próxima à da lenhina nativa.

Comparando as madeiras das espécies folhosas com as resinosas, a lenhina existe em geral em maior quantidade nas resinosas, entre 25 e 35 %, e entre 18 e 25 % (em base seca) nas

madeiras das folhosas (Rowell, et al., 2005). É possível verificar valores de teores de lenhina presentes na madeira de diferentes espécies de choupo e outras madeiras na Tabela 2.2.

Os compostos extractivos são o quarto maior agrupamento de componentes da madeira seca, sendo os primeiros três os polissacáridos da celulose e da hemicelulose e os polifenóis da lenhina. Estes compostos são substâncias orgânicas que se acumulam no cerne ao longo da vida da árvore e podem dotar a madeira de certas características (cheiro, cor, durabilidade) que podem ter valor comercial (Wiedenhoeft, 2010). Por exemplo a coloração do mogno é derivada dos extractivos que se encontram na sua madeira, e em algumas espécies de árvore os extractivos formam uma resina que pode ser utilizada na produção de perfumes e incensos. Os compostos extractivos podem ainda providenciar à madeira uma resistência natural a alguns fungos.

Como o nome indica, os extractivos são compostos químicos na madeira que podem ser extraídos utilizando solventes como a água, misturas tolueno-etanol, éteres, etc. Centenas de extractivos estão identificados mas em muitos casos não se sabe a sua função para a árvore. Podem ser precursores de outros componentes, ser uma resposta a danos sofridos ou fazer parte de um mecanismo de defesa da árvore (Rowell, et al., 2005).

As substâncias que formam os compostos extractivos variam de espécie para espécie e entre elas encontram-se por exemplo (Rowell, et al., 2005): ácidos gordos (como o ácido linoleico), ésteres derivados de ácidos gordos, álcoois gordos (como o dodecanol), ceras, terpenóides (cíclicos, derivados do isopreno como o pineno e o limoneno), fenóis simples (como a vanilina), polifenóis (como os flavonóides, os taninos e derivados dos precursores da lenhina) e outras moléculas orgânicas (como por exemplo açúcares na forma de monómeros, dímeros ou polímeros).

Em geral, as espécies de resinosas possuem maior diversidade e teor em extractivos do que as espécies folhosas como as de choupo (Rowell, et al., 2005). Teores de extractivos em diferentes tipos de madeira encontram-se na Tabela 2.2.

Em relação aos restantes componentes da madeira, os minoritários (< 5 %) são, por exemplo, os inorgânicos (Rowell, et al., 2005), normalmente referidos como as cinzas após combustão. Estas são uma medida aproximada dos sais minerais e da restante matéria inorgânica das fibras da madeira. Os elementos presentes são variados, por exemplo Ca, Mg, Na, K, P, Cl, Si e S mas também Al, B, Mn, Cu, Fe, Li e Zn. Estes existem geralmente na forma de carbonatos, sulfatos e oxalatos e o Ca, o Mg e o K compõem cerca de 80 % dos elementos inorgânicos das cinzas da madeira. Alguns dos inorgânicos são essenciais para o crescimento da árvore, absorvidos nas raízes e transportados para outros órgãos, com distribuição muito variada de árvore para árvore. O conteúdo inorgânico da madeira depende muito das condições ambientais em que a árvore se desenvolve. Análises a vários híbridos de choupo na América do Norte referem um teor de cinzas entre 0,6 e 2,1 % em base seca (Sannigrahi, et al., 2010).

Tabela 2.2: Teores (em % mássica e base seca) dos compostos lenhocelulósicos e dos extractivos presentes em diversas espécies de árvores e tipos de madeira e biomassa.

	Holocelulose		Lenhina	Extractivos	Referência
	Celulose	Hemicelulose			
Madeira em geral	65,0 a 75,0		18,0 a 35,0	4,0 a 10,0 ^(a)	(Pettersen, 1984)
Madeira de choupo ^(b)	50,0	30,0	20,0	-	(Foelkel, et al., 2012)
Várias espécies e híbridos de choupo ^(c)	42,2 a 49,0	16,6 a 23,2	21,4 a 29,1	1,4 a 3,6 ^(d)	(Sannigrahi, et al., 2010)
<i>P. alba</i>	52,0	23,0	16,0	-	(Rowell, et al., 2005) ^(e)
<i>P. deltoides</i>	47,0	18,0	23,0	-	
<i>P. tremuloides</i>	49,0	19,0	19,0	-	
<i>P. trichocarpa</i>	49,0	19,0	21,0	-	
<i>P. deltoides</i>	46,5	26,6	25,9	2,4	
<i>P. tremula</i>	48,1	22,5	21,7	6,7	(Cozzani, et al., 1997) ^(f)
<i>Fagus sylvatica</i> (faia)	47,5	19,4	24,0	7,5	
<i>Pinus pinaster</i> (pinheiro-bravo)	44,6	24,4	26,5	3,3	
<i>Eucalyptus saligna</i>	48,1	12,7	26,9	-	(Sannigrahi, et al., 2010) ^(g)
Painço	33,8	27,0	16,8	15,5	
<i>Pinus radiata</i>	41,7	20,5	25,9	2,7	
Fragem de milho	37,1	24,2	18,2	3,9	

^(a) Gama correspondente ao conjunto dos extractivos orgânicos e minerais inorgânicos (cinzas). Os valores indicados são de espécies de climas temperados; em espécies tropicais podem chegar a 20 %.

^(b) Os valores apresentados são para madeira de choupo, em geral, em base seca e isenta de extractivos.

^(c) Os valores extremos das gamas de valores apresentadas para a celulose, hemicelulose e lenhina correspondem aos mínimos e máximos dos valores disponíveis para oito variedades de choupo: a espécie *P. deltoides* e sete híbridos.

^(d) Valores entre 1,4 e 2,7 % foram obtidos com solvente álcool-benzeno (em três espécies: *P. deltoides*, *P. tremuloides* e *P. trichocarpa*); valores entre 3,4 e 3,6 % foram obtidos com etanol (em dois híbridos).

^(e) A celulose é alfa-celulose, a hemicelulose é apenas representada por pentosanos (polissacáridos cujos açúcares são de cinco carbonos) e a lenhina foi obtida com o método Klason.

^(f) A hemicelulose foi obtida por hidrólise alcalina com solução de NaOH a 1 % (m/v), a lenhina é a lenhina Klason, e a celulose foi obtida por diferença. Os extractivos foram determinados após pré-tratamento às amostras trituradas: extracção com benzeno durante 2 h a 80 °C, lavagem, e secagem a 110 °C durante 30 minutos.

^(g) Os valores de extractivos indicados foram determinados utilizando como solvente o etanol.

Sobre a Tabela 2.2, é de notar que os valores apresentados dependem do método analítico de isolamento de cada componente, especialmente para os compostos extractivos. É importante que o relato dos valores inclua dados referentes ao método de análise e à qualidade da amostra utilizada, o que pode não existir de forma satisfatória. Em termos do somatório dos componentes, um resultado de 100 % só é atingido se algum dos componentes da análise foi obtido por diferença ou se os valores se reportam a um tipo de madeira muito geral, como os das duas primeiras referências da tabela. Neste segundo caso, os valores indicados são apenas aproximações, com base em valores existentes previamente. Para as restantes referências, o valor que falta para a soma ser 100 % é o teor em compostos inorgânicos (cinzas). Nas análises de tipos particulares de madeira, os métodos não permitem isolar completamente cada componente, existindo sempre erro associado.

Relativamente a alguns exemplos presentes na Tabela 2.2 como meio de comparação com o choupo: o *Eucalyptus saligna* é originário da Austrália e a sua madeira é usada, por exemplo, em

mobiliário e tem sido alvo de estudo devido ao alto teor em celulose e crescimento rápido; o painço (em inglês *switchgrass*) é uma espécie gramínea (*Panicum virgatum*) da família da cevada, do trigo e do milho, mas sem utilização na alimentação humana; o *Pinus radiata*, também chamado pinheiro de Monterey, é uma espécie de pinheiro de crescimento rápido oriunda da costa oeste da América do Norte, com madeira e polpa de celulose de qualidade relevante; e por último a forragem de milho (em inglês *corn stover*) é formada pelos resíduos deixados no solo após a colheita do milho, aproveitados, por exemplo, para alimentação de gado. Em todos estes exemplos há interesse na sua utilização como biomassa ou já existe significativa exploração industrial.

Comparando as espécies florestais apresentadas na Tabela 2.2, os valores são relativamente semelhantes, particularmente os dos teores de celulose, que é sempre o maior componente. Para os teores de hemicelulose e lenhina ocorre maior variação entre as espécies, sendo que para o choupo em geral a lenhina existe em maior quantidade que a hemicelulose, mas verifica-se a situação contrária nas outras espécies florestais. Não se deve, no entanto, tomar esta situação como regra, devido aos factores de variabilidade existentes e aos diferentes métodos de análise utilizados. Relativamente à comparação das espécies florestais com a espécie herbácea do painço e com a forragem de milho, verifica-se que o teor em celulose no painço e na forragem de milho é menor, e que o teor de cinzas (valor que “sobra” para os teores somarem 100 %) é maior.

Como já referido, as características de uma amostra de madeira são afectadas pela variabilidade inerente à árvore, que possui diferentes estruturas micro- e macroscópicas. Para além das diferenças já referidas entre a madeira das espécies resinosas e a das folhosas, a madeira do tronco de cada árvore varia segundo a direcção axial, desde a casca até à medula.

Por exemplo em relação à casca (Rowell, et al., 2005), o isolamento e quantificação dos componentes químicos são dificultados pela presença de suberina (polímeros alifáticos e fenólicos) e de outras substâncias, que aumentam o erro associado aos métodos de extracção. Em termos da celulose da casca, o seu teor pode variar entre 16 e 41 % da massa, dependendo do método de extracção. Em geral existe em maior quantidade na casca interior do que na exterior e a estrutura é a mesma que na madeira normal (celulose I), mas com menos regiões cristalinas. As hemiceluloses na casca são similares às encontradas nas restantes regiões da madeira e o teor mássico varia entre 9 e 23 % consoante o método analítico utilizado. Os valores de teores de lenhina são superiores ao normal, entre 20 e 58 % da massa da casca, e em geral ocorre maior concentração na casca exterior do que na interior. Em relação aos compostos extractivos e aos inorgânicos, em geral o teor é maior na casca do que nas outras regiões da madeira. Por exemplo, os inorgânicos (cinzas) podem chegar a 13 % da massa da casca e, nesta, há maior concentração na casca interior que na exterior.

Outro factor que confere variabilidade às características da madeira é a existência de zonas diferentes da madeira dita “normal”, por exemplo a chamada madeira de reacção (*reaction wood*). Esta existe devido à formação de tecido “anormal” em certas regiões da árvore como uma medida de reacção a condições de *stress* exteriores que levaram a um desvio no padrão de crescimento vertical usual, por acção do vento ou por excesso de peso (Wiedenhoeft, 2010). Nas árvores resinosas, a madeira de reacção forma-se na parte inferior do órgão que sofre alteração e tem o nome de madeira

de compressão. Nas árvores folhosas como o choupo, forma-se na parte superior e chama-se madeira de tensão. A composição da madeira de reacção geralmente possui em relação à madeira normal as seguintes diferenças (Rowell, et al., 2005): a madeira de compressão possui maior teor de hemiceluloses e lenhina, e menor de celulose; a madeira de tensão possui maior percentagem de celulose e menor de lenhina e hemiceluloses.

Outra estrutura que confere variabilidade em termos de composição e propriedades são os nós: vestígios de ramos que surgem numa porção cortada de madeira (Wiedenhoeft, 2010).

Devido às características da cultura intensiva que originou o material avaliado neste trabalho, existe na estilha de choupo madeira juvenil em quantidade superior ao normal. A madeira juvenil é a madeira criada no início de vida da árvore, antes da diferenciação entre as várias zonas do tronco, e possui características diferentes da madeira madura. Em geral, a madeira juvenil, comparada com a madura, contém maior teor em hemicelulose e lenhina, e menor em celulose (Rowell, et al., 2005).

2.2.2. Propriedades físico-químicas

Ao encarar a madeira como biomassa, que pode ser usada, por exemplo, como combustível, as suas propriedades podem ser associadas a dois tipos de análises: análise imediata ou industrial (*proximate analysis* em inglês) e análise elementar (*ultimate analysis* em inglês). A análise imediata providencia o teor de humidade, de matéria volátil, de carbono fixo e de cinzas e a análise elementar avalia quantitativamente o combustível em termos dos elementos químicos que o compõem e esta determinação permite o cálculo do seu poder calorífico (ou conteúdo energético).

A água é na madeira um dos componentes maioritários, que só não foi referido na secção dos constituintes por ser aqui encarada como uma propriedade: a humidade. O teor de humidade da madeira é uma propriedade de extrema importância, relacionando-se com as outras propriedades de forma íntima, como por exemplo a densidade e o poder calorífico.

Sendo a água um componente indispensável à árvore enquanto ser vivo, a sua existência nas células vegetais é devida em parte às estruturas químicas dos constituintes poliméricos referidos anteriormente. Os polissacáridos da celulose e da hemicelulose possuem carácter hidrofílico devido, por exemplo, aos grupos hidroxilo presentes na sua estrutura e que podem formar ligações de hidrogénio (Rowell, et al., 2005). A água presente na madeira devido às referidas estruturas pode ser classificada como água de constituição ou de saturação e a água presente nos espaços vazios das estruturas macroscópicas da madeira é classificada como água livre (Francescato, et al., 2008).

Enquanto a celulose e a hemicelulose possuem afinidade pela água, a lenhina por seu lado tem um carácter relativamente hidrofóbico, limitando a capacidade de absorção ou higroscopicidade (Wiedenhoeft, 2010). A distribuição dos constituintes poliméricos tem, portanto, grande influência na humidade existente na árvore e na madeira e, por consequência, nas suas propriedades. O peso e as propriedades mecânicas da madeira, juntamente com o comportamento em resposta ao clima, ao tratamento químico, a fogos e a microorganismos são fortemente influenciados pelo conteúdo de humidade e pela densidade (Parham, et al., 1984).

Devido à relação entre a água e as propriedades da madeira (em particular o peso aquando do transporte), a utilização industrial da madeira requer em geral que esta possua uma humidade reduzida. Após o corte, a madeira vai perdendo água: primeiro a água livre e depois a de constituição, até que esta fique em equilíbrio com a humidade do ar (Francescato, et al., 2008). A avaliação do teor de humidade da madeira, por exemplo, segundo um método ASTM, é feita por secagem a cerca de 103 °C (+/- 2 °C) até que a massa não varie significativamente em intervalos de 4 horas (Govett, et al., 2010). Exemplos de teores de humidade em diferentes tipos de madeira citam-se na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Teores de humidade em alguns tipos de madeira e espécies de árvores.

	Humidade (% mássica)	Referência
Choupo ^(a)	52,0 a 56,0	(Di Matteo, et al., 2012)
Choupo ^(b)	54,0 a 61,0	(Kauter, et al., 2003)
Choupo ^(c)	9,6	(Slopiecka, et al., 2012)
<i>P. nigra</i> ^(d)	10,1	(Ghetti, et al., 1996)
<i>Pinus pinea</i> ^(d)	19,3	
<i>Acacia dealbata</i> ^(e)	8,8	(Saldarriaga, et al., 2015)
<i>Eucalyptus plantatio</i> ^(e)	9,1	
<i>Pinus insignis</i> ^(e)	8,7	

^(a) Análise a árvores de uma plantação em Itália.

^(b) Análise à madeira logo após o corte.

^(c) Por secagem a 105 °C de amostra triturada e peneirada (diâmetro de partícula inferior a 0,2 mm).

^(d) De acordo com método ASTM aplicado a amostra em pó (diâmetro de partícula inferior a 0,297 mm).

^(e) De acordo com método ISO e um analisador de humidade a halogénio.

Juntamente com o teor de humidade, fazem parte da análise imediata o teor em matéria volátil, o teor em carbono fixo e o teor em cinzas. Existem variados métodos para a sua determinação, sendo comumente utilizados métodos padronizados ASTM e ISO. Relativamente à matéria volátil, a sua determinação pode ser feita através de aquecimento da amostra até cerca de 900 °C em atmosfera inerte, após determinação do teor em humidade (LECO Corporation, 2015). Os voláteis consistem em compostos orgânicos, uma mistura de hidrocarbonetos leves (metano, etano, outros). Após a determinação dos voláteis, ao transitar de uma atmosfera inerte para ar, ocorre combustão do carbono restante na amostra, o qual representa o carbono fixo. A combustão permite determinar a quantidade de cinzas (massa final depois da combustão) e o teor em carbono fixo por diferença para o total (Craig, et al., 2009). As cinzas são compostas pela matéria inorgânica que permanece após a combustão, mas não correspondem ao total dos minerais, que sofrem alguma decomposição térmica. Na Tabela 2.4 podem-se verificar exemplos de teores de matéria volátil, de carbono fixo e de cinzas.

Tabela 2.4: Teores de matéria volátil, carbono fixo e cinzas, em base seca (% mássica), em alguns tipos de madeira, de biomassa e de outros combustíveis.

	Matéria volátil	Carbono fixo	Cinzas	Referência
Choupo ^(a)	75,5	11,2	3,7	(Slopiecka, et al., 2012)
<i>P. nigra</i> ^(b)	72,4	16,3	1,2	(Ghetti, et al., 1996)
<i>Pinus pinea</i> ^(b)	63,1	16,9	0,7	
Choupo	73,9	18,6	7,5	(Zhou, et al., 2013)
Folhas de choupo	68,7	15,6	15,7	
<i>P. tremula</i>	83,7	15,3	1,0	(Cozzani, et al., 1997)
<i>Pinus pinaster</i>	88,1	10,7	1,2	
<i>Fagus sylvatica</i>	85,9	13,1	1,0	
Choupo híbrido	84,8	12,5	2,7	(Jenkins, et al., 1998)
Salgueiro	82,2	16,1	1,7	
Painço	76,7	14,3	9,0	
Carvão LVB ^(c)	18,5	77,0	4,5	
Lenhite ^(d)	43,0	43,4	13,6	

^(a) Resultados não estão em base seca.

^(b) Análise de acordo com método ASTM. Resultados não estão em base seca.

^(c) Carvão betuminoso de baixo teor de voláteis (*low-volatile bituminous*), também chamado de hulha.

^(d) Também chamada de carvão castanho (*brown coal*), é o carvão de qualidade mais baixa.

Analisando os teores da Tabela 2.4 verifica-se que a percentagem de cinzas na madeira de choupo (e das outras espécies florestais) é em geral significativamente menor que no painço e que em combustíveis fósseis como o carvão. Esta diferença é vantajosa na utilização da madeira de choupo como biomassa, por se obterem menores quantidades de resíduos, os quais concentram elementos químicos sem utilidade energética (inorgânicos) e potencialmente perigosos para o ambiente (metais pesados). A cinza e outros compostos formados também podem ser responsáveis por incrustações (*fouling*) nos equipamentos (Jenkins, et al., 1998). Outra diferença relevante entre a biomassa e os combustíveis fósseis é o teor em matéria volátil e em carbono fixo. O menor teor em matéria volátil nos combustíveis fósseis é vantajoso para a eficiência da combustão: o caso contrário faria com que a temperatura e o processo fossem mais difíceis de controlar devido à alta reactividade dos voláteis. O maior teor de voláteis na biomassa traduz-se em combustão mais rápida mas mais incompleta, e com menor libertação de energia devido ao menor teor em carbono fixo. Para outros processos de conversão, como a pirólise, o maior teor em voláteis da biomassa é útil: a libertação dos voláteis contribui para a formação dos produtos de interesse (McKendry, 2001).

A análise elementar, que obtém os elementos químicos constituintes da biomassa, é útil por exemplo para a realização de balanços de massa nos processos de conversão. Em geral e de forma muito aproximada (só em termos de carbono, hidrogénio e oxigénio), a composição elementar da madeira seca é, em massa, cerca de 50 % de carbono, 6 % de hidrogénio e 44 % de oxigénio (Rowell, et al., 2005). Para além destes elementos químicos, estão também presentes na biomassa e nos outros combustíveis quantidades variáveis de azoto, enxofre, cloro, potássio, sílica e outros inorgânicos. Por vezes os elementos inorgânicos são agrupados e a sua percentagem é representada

em termos da percentagem de cinzas. Exemplos de composição elementar de várias madeiras e outros encontram-se na Tabela 2.5. A soma das percentagens não equivale a 100 %, correspondendo o restante aos diversos elementos minoritários já referidos.

Tabela 2.5: Análise elementar (em base seca e % mássica) a alguns tipos de madeira e outros combustíveis.

	C	H	O	N	S^(b)	Referência
Choupo híbrido	48,5	5,9	43,7	0,5	0,1	(Sannigrahi, et al., 2010)
<i>P. deltoides</i>	49,7	5,9	41,9	0,1	0,5	
Painço	47,8	5,8	42,4	0,7	0,8	
Choupo	47,5	6,2	44,1	0,4	0,3	(Francescato, et al., 2008)
Salgueiro	47,1	6,1	44,2	0,5	0,5	
Carvão	72,5	5,6	11,0	1,3	9,4	
Lenhite	65,9	4,6	23,0	0,7	3,9	
Choupo híbrido	50,2	6,1	40,4	0,6	0,2	(Jenkins, et al., 1998)
Salgueiro	49,9	5,9	41,8	0,6	0,7	
Painço	46,7	5,8	37,4	0,8	1,9	
Carvão LVB	87,5	4,3	1,6	1,3	7,5	
Lenhite	61,0	4,1	18,5	1,0	18,1	

^(a) Resultados estão em base húmida.

^(b) Os teores de enxofre apresentados foram multiplicados por 10.

Em relação à Tabela 2.5, verifica-se que o choupo (e o salgueiro) apresenta menor teor em azoto e enxofre que um tipo de biomassa agrícola (painço) e que combustíveis fósseis como o carvão e a lenhite, o que é vantajoso na sua utilização como biomassa, pois são elementos químicos que originam compostos poluentes (Jenkins, et al., 1998). Um baixo teor de enxofre vai de encontro às actuais restrições à presença deste elemento nos combustíveis líquidos utilizados, por exemplo, no sector dos transportes e que podem ser produzidos aplicando processos termoquímicos à biomassa (Sannigrahi, et al., 2010). São também de notar, comparando as biomassas com os combustíveis fósseis, os diferentes teores de carbono e oxigénio. Os combustíveis fósseis possuem mais carbono e menos oxigénio, o que denota a sua atractividade para conversão térmica por combustão: há maior exotermicidade por combustão de mais carbono, enquanto o oxigénio apenas ajuda a manter a combustão como agente comburente com o ar alimentado.

A composição elementar de um combustível permite a estimativa, através de fórmulas empíricas, do seu conteúdo energético, utilizando, por exemplo, a fórmula de Dulong (de 1820) normalmente usada para carvões (Eq. 2.1). Na equação indicada, o conteúdo energético (HHV) tem unidades de MJ/kg e os valores de C, H, O e S são em fracção mássica (Higman, et al., 2011). O valor do conteúdo energético de uma amostra pode também ser determinado com fórmulas empíricas em função, por exemplo, do teor de cinzas e de lenhina (Kacik, et al., 2012), ou de forma directa com uma técnica de calorimetria.

$$HHV = 33,86 \times C + 144,4 \times \left(H - \frac{O}{8} \right) + 9,428 \times S \quad (2.1)$$

O valor de conteúdo energético calculado através da Eq. 2.1 corresponde ao poder calorífico superior (PCS), também designado, em inglês, de *higher heating value* (HHV), *higher calorific value* (HCV) ou *gross calorific value* (GCV). O poder calorífico de um combustível expressa a quantidade de energia por unidade de massa (ou volume) libertada na sua combustão completa (Francescato, et al., 2008). Como já referido, a humidade é muito importante para as propriedades da madeira (e de qualquer outro combustível), em particular para o poder calorífico: parte da energia libertada no processo de combustão é utilizada para vaporizar a água (um dos produtos da combustão) e conseqüentemente não se encontra disponível para utilização (Kauter, et al., 2003). Deste modo, distingue-se entre poder calorífico superior e poder calorífico inferior (PCI). O primeiro considera que a água formada na combustão se encontra no estado líquido e o segundo considera a água na forma de vapor, subtraindo a energia necessária para a sua vaporização (entalpia de vaporização a 25 °C, cerca de 2,44 MJ por kg de água na amostra). O segundo conceito (PCI) pode ser designado em inglês de *lower heating value* (LHV), *lower calorific value* (LCV) ou *net calorific value* (NCV). Um teor elevado de cinzas num combustível também diminui o seu valor energético, já que a matéria inorgânica não é consumida na combustão (Kauter, et al., 2003). Na Tabela 2.6 podem-se verificar alguns exemplos de conteúdo energético de madeiras e de outros combustíveis.

Tabela 2.6: Poder calorífico superior (PCS) de alguns exemplos de madeira e outros combustíveis.

	PCS (MJ/kg)	Referência
Choupo híbrido	19,4	
<i>P. deltooides</i>	16,3	(Sannigrahi, et al., 2010)
Painço	18,6	
<i>P. nigra</i> ^(a)	18,8	
<i>Pinus pinea</i> ^(a)	19,7	(Ghetti, et al., 1996)
<i>P. canadensis</i> (híbrido) ^(b)	18,8	
<i>Salix babilonica</i> ^(b)	18,3	
<i>Pinus pinaster</i> ^(b)	20,2	(Telmo, et al., 2011)
<i>Eucalyptus globulus</i> ^(b)	17,6	
Choupo híbrido	19,0	
Painço	18,1	
Carvão LVB	35,0	(Jenkins, et al., 1998)
Lenhite	23,4	

^(a) Análise segundo método ASTM com bomba calorimétrica.

^(b) Análise de acordo com método CEN/TS em bomba calorimétrica.

Ao analisar a Tabela 2.6 verifica-se a superioridade dos combustíveis fósseis em relação à biomassa em termos de conteúdo energético, devido às diferenças de composição já denotadas. Os valores de PCS das várias espécies florestais apresentadas indicam, no entanto, alternativas viáveis, nomeadamente no caso do choupo.

Para além das propriedades referidas, importantes para combustíveis, há outra propriedade na madeira que é relevante: a densidade. Esta propriedade influencia por exemplo a forma de armazenamento e transporte, bem como o comportamento aquando do processamento (McKendry,

2001). Por exemplo, se um tipo de madeira apresentar baixa densidade, pode ser mais proveitosa a sua transformação em formatos mais densos (por exemplo, em *pellets*). A densidade de uma substância é o quociente entre a sua massa e volume, normalmente expressa, no caso de sólidos, em g/cm^3 ou kg/m^3 . Para a madeira, há uma dificuldade que se prende com a dependência destas duas grandezas em relação à humidade (Parham, et al., 1984). É necessário medir estas grandezas a um certo nível de humidade, notando-se que medir com precisão a massa e o volume a um mesmo valor de humidade é uma operação de difícil reprodutibilidade. De modo a eliminar este problema, pode-se recorrer a um conceito denominado de densidade básica, que consiste em medir o volume da amostra de madeira enquanto esta se encontra saturada em água (chamado de *green volume* em inglês) e medir a massa da mesma mas depois de seca (normalmente a cerca de 105 °C). Na Tabela 2.7 encontram-se alguns exemplos de valores de densidade (com ou sem o método de densidade básica) relativamente a algumas espécies florestais. Verifica-se que o choupo apresenta em geral menor densidade que outros exemplos de árvores folhosas como o carvalho e a faia.

Tabela 2.7: Densidade de algumas madeiras de espécies florestais (folhosas).

	Densidade (g/cm^3)	Referência
<i>P. tremuloides</i>	0,28 a 0,42	(Parham, et al., 1984)
<i>Quercus robur</i> (carvalho)	0,42 a 0,67	
Choupo ^(a)	0,26 a 0,50	(Zalesny Jr., et al., 2013)
Choupo ^(b)	0,29	(Slopiecka, et al., 2012)
<i>P. tremula</i> ^(b)	0,45	(Popescu, et al., 2011)
<i>Fagus sylvatica</i> (faia) ^(b)	0,65	
<i>Quercus robur</i> ^(b)	0,69	
<i>P. alba</i> ^(c)	0,48	(Francescato, et al., 2008)
<i>P. nigra</i> ^(c)	0,50	
Salgueiro ^(c)	0,45	
Faia ^(c)	0,75	

^(a) Valores segundo a literatura (desde 1979, para choupos da América do Norte), experimentalmente confirmados pelos autores do artigo.

^(b) Análise a amostras trituradas e peneiradas (diâmetro de partícula inferior a 0,2 mm).

^(c) Valores apresentados foram resultado de medições a amostras com 13 % de humidade.

Ao analisar as propriedades apresentadas, deve-se ter em conta a variabilidade que se encontra inerente a cada espécie e a cada organismo em específico. A variabilidade em termos da composição em cada indivíduo conduz a variações nas propriedades, cujo valor depende ainda do método utilizado para análise. As propriedades da madeira e da estilha de choupo estão relacionadas com as possíveis utilizações, apresentadas de seguida, sendo a variabilidade um factor que pode ser prejudicial e a ter em conta na sua utilização.

2.3. Utilização no passado, presente e futuro

Uma combinação particular de características — por exemplo, rápido crescimento, facilidade de propagação, reprodução e hibridização — fizeram com que as espécies de choupo desde sempre fossem apelativas (Dickmann, et al., 2014). Desde a Antiga Roma que o choupo é utilizado pela comunidade, para fornecimento de madeira, combustível, forragem e outros produtos e também alguns serviços, como ornamentação e protecção contra o vento. Também na China, a cultura de choupo tem uma tradição milenar, com registos de plantação de choupo ao longo de caminhos, proporcionando sombra. Actualmente, as espécies de choupo continuam a ser eleitas para plantações, especialmente em climas temperados.

Nos países com as maiores áreas de plantação nativa de espécies de choupo, Canadá, Rússia e Estados Unidos (Secção 2.1), a principal utilização dada às plantações é a produção de derivados da madeira (IPC, 2008), indicados mais adiante. Em outros países, como a China, França, Espanha e Roménia, as plantações nativas de choupo servem um propósito principal de protecção ambiental. Nas plantações não nativas, o objectivo primário é a produção de derivados da madeira.

Em relação a Portugal, não foi encontrada informação recente especificamente sobre a utilização de plantações de choupo em quantidade significativa.

A madeira produzida pelo choupo é em geral suave, clara e inodora (Kollert, et al., 2014), com resistência mecânica relativamente fraca em comparação com outras madeiras, mas boas propriedades de flexão e rigidez (módulo de elasticidade e módulo de ruptura) em algumas espécies (Balatinecz, et al., 2001). A madeira tem sido utilizada, para a produção dos seus derivados, por exemplo, na indústria do papel e polpa, na construção, vigamento, marcenaria, caixotaria e embalagem, na forma de contraplacado (*plywood*), folheado (*veneer*), toros, madeira serrada (*sawnwood*), painéis de madeira reconstituída, cartão e outros (IPC, 2008).

As plantações de choupo também têm sido utilizadas para serviços ambientais, principalmente fornecimento de sombra, de abrigo à fauna e protecção do solo contra erosão (Kollert, et al., 2014). Por exemplo, um estudo efectuado a uma plantação nativa de uma espécie de choupo (*P. euphratica*) localizada na orla de um deserto numa província da China sugere que as árvores proporcionam protecção natural contra a evolução da degradação e desertificação do solo e recomenda que a plantação seja protegida ou até reforçada (Jiang, et al., 2003).

A aplicação de plantações de choupo para fitorremediação do solo e da água subterrânea também tem sido estudada e tem tido resultados promissores, por exemplo, no estado do Colorado (Estados Unidos), para diminuir a concentração de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) num local onde ocorreu uma fuga de um tanque subterrâneo (Fus, et al., 2002).

A madeira do choupo também tem sido utilizada para obtenção de energia, na forma de calor ou electricidade, maioritariamente por processos de combustão, industrialmente ou em menor escala (por exemplo, por agricultores). A aplicação do choupo para a produção de energia tem tido um interesse crescente. Por exemplo, nos Estados Unidos, recebeu mais atenção após a crise energética da década de 70, tendo sido utilizada a madeira de híbridos de choupo em centrais de co-geração (Balatinecz, et al., 2001). Na Europa, os países nórdicos possuem grande experiência em termos de

utilização em escala comercial de espécies florestais como o choupo para fins energéticos, principalmente para aquecimento doméstico (Gonçalves, 2007). A exploração da madeira de choupo para fins energéticos é descrita mais adiante neste capítulo.

Diferentes regimes de cultura são actualmente utilizados para a exploração e gestão das plantações de choupo, dependendo em grande parte do destino final que é dado à madeira produzida. Um dos exemplos é a plantação em grande escala para fins industriais (Kollert, et al., 2014). Estas plantações são habitualmente compostas por um número reduzido de espécies e dão ênfase à maximização da produtividade e à minimização dos custos de produção. Plantações industriais deste tipo, por exemplo, na China, França e Itália, são maioritariamente para produzir, painéis e polpa, mas também produtos de nicho como fósforos, lápis e outros.

Nas plantações em menor escala, os objectivos de produção são diferentes da plantação industrial, existindo tipicamente um leque diversificado de produtos. Esta é a base para um sistema agroflorestal, em que espécies de árvores são cultivadas numa área em que ocorrem, sequencial ou simultaneamente, actividades de agricultura ou horticultura. De acordo com dados de 2007, cerca de 2,6 milhões de hectares de plantações de choupo foram produzidos com este sistema, maioritariamente na China, que representava 2,5 milhões de hectares, mas também, por exemplo, na Índia, na Argentina, no Canadá e na Nova Zelândia (IPC, 2008). A existência de plantações de choupo em conjunto com agricultura e criação de gado tem demonstrado contribuir para a produtividade, com vantagens ambientais e económicas (Kollert, et al., 2014). Com este sistema, para além das aplicações já referidas, é possível utilizar outras partes da árvore e resíduos do seu corte como forragem para alimentação de gado.

Outro sistema de plantação que pode ser aplicado ao choupo é o de uma cultura intensiva, ou seja, com grande densidade e crescimento rápido dos indivíduos, através de uma gestão eficiente: administração adequada de água e nutrientes, redução da competição de outras espécies, minimização de danos patológicos e por agentes externos e utilização de técnicas eficazes de cultivo e corte (Simpson, et al., 2009). Este regime intensivo é chamado de talhadia (corte) de curta rotação, em inglês *short rotation coppice* (SRC).

No regime de plantação SRC são utilizadas espécies vegetais de rápido crescimento, sejam espécies florestais (choupo, salgueiro, eucalipto) ou espécies herbáceas (painço, *miscanthus*, sorgo, colza, girassol, palma) (Gonçalves, 2007).

O estabelecimento de uma plantação em regime SRC é feito introduzindo estacas da espécie pretendida num solo preparado com métodos convencionais. As estacas (*cuttings* em inglês) são partes da planta que são cortadas e que podem ser replantadas para que a planta brote novamente. No caso de espécies florestais como o choupo, a estaca lenhosa tem em geral 20 a 35 cm de altura e cerca de 2 cm de diâmetro (Blanco, et al., 2010). Na Figura 2.14 (horizontalmente) encontra-se ilustrado um conjunto de estacas de choupo.



Figura 2.14: Conjunto de estacas de choupo para plantação em regime SRC (diâmetros de 2 cm).
Adaptado (Blanco, et al., 2010).

Das estacas plantadas criam-se raízes e rebentos que formarão as plantas do regime de SRC. Após o tempo de rotação (ciclo) ser atingido, as plantas são cortadas com equipamento mecânico adequado, a um certo nível acima da base, de onde voltam a brotar os rebentos que serão as plantas do ciclo seguinte. Após o primeiro corte, os novos rebentos já dispõem de um sistema estabelecido de raízes, o que torna o seu crescimento mais rápido em comparação com os primeiros (Kauter, et al., 2003). O processo é repetido por vários ciclos, até que o rendimento deixe de ser favorável. O número de ciclos e a sua duração dependem da produtividade e dos objectivos da plantação, entre outros factores (Tubby, et al., 2002). Para plantações SRC de espécies florestais em geral os ciclos têm entre 2 e 8 anos de duração, podendo a plantação manter-se entre 10 a 25 anos (Dimitriou, et al., 2011). O número de ciclos aplicados é em geral entre 2 e 6 (Blanco, et al., 2010).

As vantagens ambientais do regime de cultivo SRC são várias: é um uso alternativo dos terrenos disponíveis e por vezes mal aproveitados ou abandonados, diminui a erosão do solo, pode aumentar a biodiversidade local, pode reduzir a aplicação de produtos químicos em relação a outras culturas convencionais, produz uma fonte de energia renovável, promove a diminuição da concentração de CO₂ e outros gases de efeito de estufa na atmosfera, pode reduzir a concentração de substâncias no solo eventualmente prejudiciais (nitratos, por exemplo), entre outras vantagens (Tubby, et al., 2002). O regime SRC permite ainda amenizar a exploração (muitas vezes excessiva), das florestas nativas, disponibilizando uma fonte sustentável de biomassa (Klasnja, et al., 2002).

Para além do benefício para o ambiente, a aplicação de plantações em SRC pode ser uma fonte de rendimento económico para pequenos produtores e aumentar a taxa de emprego, melhorando a qualidade de vida em zonas rurais (Simpson, et al., 2009). Por ser uma cultura intensiva pode ainda diminuir os custos de recolha e transporte da biomassa, que são parcelas geralmente bastante onerosas, e tem também a vantagem de poder ser planeada e otimizada de acordo com os objectivos pretendidos e com a procura pelo produto (Blanco, et al., 2010).

Apesar das vantagens do sistema SRC, a sustentabilidade da plantação depende da avaliação de variados factores, dos quais os principais são (Simpson, et al., 2009): o balanço de carbono; o balanço energético; os efeitos no solo; a aplicação de fertilizantes, herbicidas e pesticidas; o consumo de recursos hídricos e os efeitos da plantação nestes; e a contribuição para a biodiversidade e qualidade paisagística.

O balanço de carbono (medido em equivalentes de CO₂) das plantações SRC é muitas vezes encarado como neutro (Simpson, et al., 2009): o CO₂ emitido pelo consumo da biomassa é incorporado novamente pela planta, fazendo parte do produto final e do solo como carbono orgânico. Porém, os processos de estabelecimento, gestão e cultivo das plantações, bem como o transporte da biomassa, dependem em geral dos combustíveis fósseis, contribuindo para mais emissões de carbono e outros poluentes. Ocorrem também gastos energéticos, que desfavorecem o balanço energético, podendo conduzir a maior energia despendida do que aproveitada. De modo a que os balanços de carbono e de energia se mantenham favoráveis é necessária uma cuidada gestão da planta e dos meios utilizados para a sua exploração.

Em termos do impacto no solo, as árvores de uma planta SRC contribuem para a redução da erosão, mas a planta também pode ter efeitos negativos. Podem ocorrer contribuições para processos de erosão, aquando do estabelecimento, e para a compactação do solo, na fase do corte e recolha da biomassa com maquinaria pesada (Simpson, et al., 2009).

As plantações SRC são em geral exigentes em termos de nutrientes, mas devido à eficiência da utilização destes pelas plantas, não é necessária a aplicação de fertilizante em grandes quantidades (Simpson, et al., 2009). Se após a utilização da biomassa for possível a recuperação das cinzas, estas podem ser aplicadas no solo, contribuindo para a fertilidade do solo. É, no entanto, necessário tratamento e certificação da qualidade das cinzas, que podem conter elementos nocivos para o ambiente, como por exemplo, metais pesados. A utilização das cinzas como fertilizante reduz a utilização de combustíveis fósseis na síntese destes produtos.

A necessidade de água em plantações SRC pode ser maior que em outros regimes de cultura. Apesar disto, o uso da água pela planta é em geral mais eficiente e pode ser encarado como vantajoso (Simpson, et al., 2009): as plantas podem servir como “filtros” e captar substâncias de águas residuais aplicadas no solo, melhorando a sua qualidade (fitorremediação). A aplicação deste tipo de águas precisa, no entanto, de ser feita com precaução devido ao perigo de acumulação no solo de substâncias perigosas.

O estabelecimento de plantações SRC pode ser positivo para a biodiversidade, como já referido, mas também pode acontecer o efeito contrário (Simpson, et al., 2009), especialmente se a planta for de espécies que não ocorram naturalmente na área em causa. Existe um risco de favorecimento de doenças e pragas que podem colocar em risco as plantações vizinhas. O estabelecimento de plantações com diversas espécies pode contribuir para que estes efeitos negativos não ocorram, devido à diversificação dos recursos genéticos, e ao mesmo tempo servir para melhorar a qualidade visual da paisagem.

Devido à multiplicidade de factores que influenciam a sustentabilidade das plantações em regime SRC, é necessário um planeamento e controlo rigorosos, não só sobre os recursos, mas também sobre a forma como estes são utilizados, em todas as fases da planta.

Grande parte da pesquisa acerca do regime SRC tem recaído sobre a utilização de espécies folhosas, especialmente as de fácil reprodução assexuada como o choupo. O nascimento de vários novos rebentos após o corte, aliado a um rápido crescimento, especialmente no seu período inicial,

permitem reduzir a competição com outras espécies e potenciar a produtividade (Kauter, et al., 2003; Tubby, et al., 2002). O interesse no choupo deriva também da facilidade de hibridização através do cruzamento natural de espécies. Também, a hibridização controlada, aliada ao crescente conhecimento do património genético do género *Populus*, possibilita a combinação de características vantajosas das espécies, como a adaptabilidade e resistência a doenças, podendo levar a um aumento de produtividade (Balatinecz, et al., 2001; Blanco, et al., 2010).

Factores-chave para obter boa produtividade numa plantação de choupo em SRC são a qualidade do solo, a espécie ou híbrido a usar e o período de rotação (Kauter, et al., 2003). A escolha da espécie, por exemplo, é crucial no sentido em que dela depende, por exemplo, o padrão de crescimento, a eficiência de utilização dos recursos do solo e as proporções dos componentes na madeira, factores que influenciam a utilização final da biomassa. Outro importante factor no estabelecimento de uma plantação SRC é a densidade (número de plantas por hectare). Todos estes factores são variáveis, dependendo dos objectivos da plantação e dos resultados obtidos.

Em termos da densidade das plantações SRC de choupo, na Suécia tem sido aplicado um regime com 10 000 a 15 000 plantas por hectare. Por outro lado, na Itália o modelo adoptado tem sido de 7 000 a 10 000 plantas por hectare para ciclos de 2 a 3 anos, e de 2 000 a 3 000 plantas por hectare em ciclos de 5 anos (JIO & MTT Agrifood Research Finland, 2009). Na Figura 2.15 é possível visualizar partes de uma plantação SRC de choupo na Itália, na altura do corte.



Figura 2.15: Partes de uma plantação em regime de SRC de choupo. À esquerda: a plantação na altura do corte (Inverno); à direita: o corte mecanizado da plantação.

Adaptado (Corbella, et al., 2009).

Estudos recentes a plantações SRC de choupo em Itália indicam que, em condições óptimas, o período de rotação mais sustentável é de 2 anos, e de 3 a 5 anos se as condições forem menos favoráveis (JIO & MTT Agrifood Research Finland, 2009). É também indicado que a plantação se pode manter durante 10 ou 12 anos, o que corresponde a 5 ou 6 ciclos se a rotação for de 2 anos. Segundo um relatório de 2010, o período de rotação a aplicar em culturas SRC de choupo em Portugal deve ser de 3 a 5 anos, durante 25 a 30 anos, com densidades de plantação entre 2 000 e 40 000 plantas por hectare (ICNF, 2010).

Nas plantações SRC de choupo o corte é habitualmente feito no Inverno, após a queda das folhas, com equipamento mecanizado apropriado (Blanco, et al., 2010). Há de forma geral dois tipos de maquinaria, consoante a sua função: um deles apenas faz o corte das árvores, enquanto o outro pode simultaneamente cortar as árvores e produzir estilha (como o equipamento da Figura 2.15). A transformação da madeira em estilha (lascas, ou *chips* em inglês) no local facilita o seu transporte para fora da plantação, reduzindo esta parcela do custo.

Para avaliação da produtividade de uma plantação SRC podem ser usados vários critérios, sendo comum a utilização do rendimento em matéria seca por hectare e por ano. Em geral uma plantação de choupo com o regime SRC produz anualmente entre 10 e 20 toneladas por hectare de biomassa seca (JIO & MTT Agrifood Research Finland, 2009). Os rendimentos obtidos pelo choupo são em geral superiores aos obtidos com árvores resinosas e outras biomassas como o cânhamo. Exemplos comparativos de rendimentos de várias plantações SRC encontram-se na Tabela 2.8.

Tabela 2.8: Rendimentos anuais em matéria seca em várias plantações em regime SRC.

Plantação SRC	Biomassa seca anual (ton/ha)	Referência
Choupo	10-20	(JIO & MTT Agrifood Research Finland, 2009)
Salgueiro	6-10	
Espécies resinosas	3-5	
Cânhamo	5-10	
Choupo	14	(Sannigrahi, et al., 2010) ^(a)
Painço	14	
Fornagem de milho	8	
Palha de trigo (<i>wheatstraw</i>)	6	
Choupo ^(b)	10	(Laureysens, et al., 2004)
Choupo ^(c)	10	(Di Matteo, et al., 2012)
	13	

^(a) Valores médios obtidos na América do Norte, de rendimentos de biomassa total húmida, não seca.

^(b) Valor médio para 17 espécies e híbridos de choupo numa plantação com ciclo de 4 anos e densidade de 10 000 plantas por hectare (plantação num local na Bélgica onde se depositavam resíduos).

^(c) Valores médios obtidos em duas plantações de híbridos de choupo na Itália: uma com densidade de 7 140 plantas por hectare e outra com 10 360 plantas por hectare. Os dois valores médios apresentados são resultado da aplicação de diferentes ciclos: o 1.º valor foi obtido com ciclo de 2 anos e o 2.º de 3 anos.

A escolha do choupo para plantações SRC implica que seja feito um controlo rigoroso do terreno, em termos do crescimento de outras espécies, devido à baixa tolerância do choupo à competição por luz solar e nutrientes (Blanco, et al., 2010). Também, a gestão da água tem de ser eficiente devido ao nível de exigência do choupo deste recurso.

A altura que as árvores de choupo alcançam numa plantação pode ser uma desvantagem, pela necessidade de instalação de torres para eventual monitorização (Bradshaw Jr., et al., 2000).

Após cada corte das plantações pode surgir um problema de mortalidade dos cepos, devido à competição com outras espécies ou a outros factores. Se a mortalidade for elevada, a viabilização de rotações posteriores pode ser prejudicada (Gonçalves, 2007).

A utilização da biomassa de choupo de culturas SRC implica também que o seu armazenamento seja bem gerido, devido ao alto teor de humidade aquando do corte (Kauter, et al.,

2003). Por exemplo, o armazenamento da biomassa ao ar livre em pilhas volumosas deve-se manter apenas por curtos períodos de tempo para evitar fermentação e perdas de massa seca (JIO & MTT Agrifood Research Finland, 2009).

Há um interesse particular no estabelecimento de plantações SRC de choupo como culturas dedicadas para fins energéticos. Para além das referidas vantagens deste regime de cultura, pode-se obter um produto uniforme e favorável à produção de energia, utilizável em fábricas e centrais termoeléctricas e de forma descentralizada em zonas rurais (Klasnja, et al., 2002). A combustão (ou incineração) é o processo mais utilizado para conversão da biomassa em energia, mas existem outros, como a gasificação e a pirólise, e ainda a possibilidade de produção de compostos químicos a partir da madeira que podem servir de base para a síntese de outros combustíveis.

A madeira, na qualidade de biocombustível sólido, existe nas seguintes formas: lenha ou estilha, com pouco ou nenhum processamento, ou com algum grau de transformação, na forma de *pellets* ou *briquettes*. A estilha, para além de poder ser obtida a partir da madeira de uma plantação SRC, é um produto secundário do processamento industrial da madeira para produção de derivados (ESG, 2008). A transformação da madeira em *pellets* e *briquettes*, geralmente cilíndricos, envolve um aumento da densidade com equipamentos mecanizados. As dimensões das *pellets* — 0,6-0,8 cm de diâmetro e 1-4 cm de comprimento (PrestEnergia, 2015) — são superiores às das *briquettes*, com até 10 cm de diâmetro e até 20 cm de comprimento (ESG, 2008).

O processo de transformação térmica mais comum para produção de energia a partir de biomassa é a combustão (Sims, et al., 2006). Dos dois sistemas mais comuns para combustão (também chamada incineração), em grelha ou em leito fluidizado, o primeiro é o mais aplicado para biomassa (Yin, et al., 2008). A grelha é o componente da câmara de combustão que sustenta a biomassa durante o processo, podendo encontrar-se imóvel ou com algum tipo de movimento. Para além da função de sustentação e transporte de material, a grelha é utilizada para distribuição do ar de combustão primário. Um fluxo secundário de ar é inserido na câmara de combustão de modo a melhorar a eficiência, por exemplo, através de uma combustão mais completa e de redução de emissões (Yin, et al., 2008).

A produção simultânea de calor e electricidade (*combined heat and power*, CHP, em inglês) através da combustão é intitulada de co-geração. É uma tecnologia de grande interesse, por exemplo, para as indústrias transformadoras da madeira, que possuem a matéria-prima e necessitam das duas formas de energia (ESG, 2008). A electricidade é obtida por passagem dos gases de combustão ou do vapor aquecido pela combustão numa turbina acoplada a um alternador e pode ser vendida para a rede de distribuição exterior.

A biomassa sólida é facilmente aplicada nas centrais a carvão já existentes, por co-combustão (*cofiring* em inglês), com pequenas alterações aos equipamentos (Sims, et al., 2006). A co-combustão de combustíveis fósseis juntamente com biomassa é uma forma relativamente barata de aumentar a quota de utilização de energia renovável e diminuir emissões (NACD, 2008).

Em termos de emissões, a combustão da madeira tem vantagens relativamente aos combustíveis fósseis, especialmente o carvão (Yin, et al., 2008). Para as espécies de folhosas e o choupo, as emissões de SO_2 são em geral baixas devido ao seu menor teor na madeira. Ocorrem emissões de NO_x , CO e CO_2 , mas as emissões deste último são equilibradas pela fotossíntese se o ritmo de plantação for equiparado ao de utilização. Se da biomassa utilizada na combustão fizer parte madeira com destino a deposição em aterro, emissões de metano são também evitadas. As emissões de NH_3 que podem advir da combustão da madeira podem reduzir as emissões de NO_x . A presença de cloro e outros elementos na madeira é prejudicial de várias formas, por exemplo: emissão de compostos poluentes como dioxinas e benzofuranos, formação de depósitos e problemas de corrosão. Comparado com outras biomassas como o painço e o *miscanthus* e com os combustíveis fósseis, a madeira do choupo tem um baixo conteúdo em cloro e outros elementos (Jenkins, et al., 1998).

O baixo conteúdo energético da biomassa por unidade de volume, comparado com o de combustíveis fósseis, torna o transporte e armazenamento mais caros, reduzindo a competitividade económica da utilização energética da biomassa. A concentração da biomassa em menores áreas, por exemplo com a aplicação de culturas de SRC, e o processamento e utilização em locais a pouca distância das plantações, reduz os custos e torna a madeira economicamente mais interessante para aplicações energéticas (Sims, et al., 2006).

Culturas SRC de choupo para fins energéticos encontram-se em aplicação em Espanha e Itália. Segundo dados de 2009, 5 centrais a biomassa com capacidade eléctrica total de 60 MW encontravam-se instaladas no norte e centro de Itália, recebendo estilha de plantações SRC de choupo. Em Espanha também existem vários projectos a decorrer, entre eles, uma central de co-combustão de estilha de choupo com carvão, com capacidade eléctrica de 50 MW (JIO & MTT Agrifood Research Finland, 2009). Em Portugal, as centrais a biomassa (resíduos florestais principalmente) operacionais e em licenciamento (cerca de 260 MW) podem tirar partido da estilha de plantações SRC que se venham a instalar (ICNF, 2010).

Para além da combustão, outros processos podem ser aplicados para a conversão energética da biomassa, como a pirólise, a gasificação e a liquefacção, normalmente denominados de processos termoquímicos devido à sua natureza. Também existem processos químicos como a transesterificação e processos bioquímicos como a digestão anaeróbia, mas estes processos são mais apropriados para tipos específicos de biomassa como óleos vegetais e resíduos orgânicos com elevado teor de humidade e não serão detalhados neste trabalho. Todos os processos referidos permitem a obtenção de formas secundárias de combustível, que podem por sua vez ser aplicadas em combustão, industrialmente ou em pequena escala, por exemplo, em motores.

A gasificação é um processo em que material carbonáceo é transformado numa fase gasosa chamada gás de síntese (*syngas* em inglês). O gás produzido consiste maioritariamente em H_2 e CO e possui maior valor energético que o material original. Para além de poder ser utilizado directamente, após remoção de impurezas, para produção de energia, o gás pode servir como base para a síntese de outros compostos químicos (Basu, 2010). Por exemplo, com o processo de Fischer-Tropsch é possível a obtenção de metanol, parafinas e outros compostos-base para combustíveis.

Para além da diferente natureza do gás produzido, a gasificação difere da combustão em termos da proporção combustível/oxigénio: na combustão o oxigénio é aplicado em quantidades superiores às estequiométricas e na gasificação é subestequiométrico (Arena, 2012).

A gasificação pode ser classificada de acordo com o meio oxidante: ar, ar enriquecido em oxigénio, oxigénio puro, vapor, entre outros (Arena, 2012). Outro tipo de gasificação utilizado em alguns casos é a gasificação com plasma.

O gás de síntese produzido tem que ser sujeito a tratamento para remoção de impurezas, que consistem em CO_2 , NH_3 , HCN , H_2S e *tar*, por exemplo. O *tar* consiste numa mistura de hidrocarbonetos pesados condensáveis e é prejudicial se acumular no equipamento, levando a diminuição da eficiência e danos, ou se ficar no gás produzido, dificultando a sua limpeza (Basu, 2010). Para reduzir o *tar* é necessário otimizar a temperatura de operação e outros parâmetros.

Comparando com a combustão, as emissões da gasificação são menos prejudiciais, devido à menor proporção de oxidante que não permite o aumento do grau de oxidação dos produtos (Basu, 2010). Por exemplo, para além de ser libertado menos CO_2 , o enxofre é libertado como H_2S e COS , menos poluentes e mais fáceis de processar que o SO_2 , e o NH_3 é menos problemático que o NO_x .

Têm sido feitos esforços para tornar a gasificação mais eficiente e competitiva, nomeadamente na purificação do gás de síntese, um dos passos mais relevantes (Arena, 2012).

Um estudo que comparou a gasificação de madeira de choupo, de resíduos de pneus e de resíduos orgânicos obteve o maior rendimento mássico em produto gasoso no caso da gasificação da madeira de choupo (cerca de 90 %, comparado com 81 % com resíduos orgânicos e 60 % com pneus). A gasificação decorreu a cerca de 850 °C e os restantes produtos obtidos consistiram maioritariamente numa fase sólida (Galvagno, et al., 2009).

A pirólise é um processo termoquímico em que a conversão é feita por aumento de temperatura, na ausência de O_2 , em atmosfera inerte (Basu, 2010). Os produtos da pirólise consistem numa fase gasosa, numa fase líquida e numa sólida. A proporção de obtenção destes produtos depende das condições em que o processo decorre, por exemplo, a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de residência, mas também depende das características da biomassa e do equipamento. Consoante as condições, existem diferentes tipos de pirólise, por exemplo: pirólise lenta, pirólise rápida e torrefacção (Basu, 2010). Todos os produtos obtidos possuem valor, principalmente energético. O processo de pirólise será descrito em maior detalhe no Cap. 3.

A liquefacção é outro exemplo de processo termoquímico para conversão da biomassa, em que ocorre transformação num produto líquido de menor peso molecular, geralmente a maior pressão mas menor temperatura que os outros processos de conversão (Basu, 2010). A operação decorre geralmente na presença de solventes (água e solventes orgânicos, por exemplo) e pode ser catalisada (catalisadores ácidos, como o ácido fórmico, ou alcalinos, como o carbonato de sódio, por exemplo) (Yilgin, et al., 2004). O processo de liquefacção obtém um produto com maior conteúdo energético que a biomassa original. Testes à liquefacção de madeira de choupo com metanol e água como solventes registaram o rendimento máximo quando a operação decorreu durante 15 min a 270 °C: cerca de 44 % (m/m) em produto líquido, que consistiu principalmente em fenóis, cetonas e ésteres. Os restantes produtos consistiram em gases e um resíduo sólido (Zong, et al., 2015).

Os processos termoquímicos para conversão energética da madeira de choupo encontram-se em avaliação e é expectável que desempenhem no futuro um importante papel na utilização da biomassa como fonte de energia renovável.

Outra forma de utilização da madeira de choupo que se encontra em estudo é o seu processamento em produtos químicos de valor acrescentado, substituindo alguns produtos com origem em combustíveis fósseis.

Os processos termoquímicos já referidos permitem a obtenção de compostos-base, especialmente para fins energéticos, mas também é possível a utilização dos produtos obtidos, em particular os da liquefacção, para outras aplicações. Por exemplo, o produto líquido da liquefacção de biomassa lenhocelulósica pode ser usado, após tratamento, na preparação de resinas fenólicas e epóxidas e derivados de poliuretano, devido aos grupos fenólicos e hidroxílicos existentes na sua estrutura (Pan, 2011). Outro exemplo é a produção de carvão activado a partir do produto sólido da pirólise (Ma, et al., 2012).

A produção de outros compostos a partir da biomassa pode ser efectuada após o fraccionamento físico-químico do conteúdo lenhocelulósico, por exemplo por hidrólise. A separação da biomassa em celulose, hemicelulose e lenhina permite uma maior flexibilidade na obtenção de produtos de cada uma das fracções (Wettstein, et al., 2012). A partir dos açúcares de cinco carbonos (hemiceluloses) é possível obter, por exemplo, xilitol e etanol por fermentação e furfural por desidratação. O furfural é um composto de alto valor, produzido exclusivamente de material lenhocelulósico, utilizado para produção de furanos e de álcool furfurílico e empregue, por exemplo, em farmacêutica, plásticos e agroquímica. Da fracção de açúcares de seis carbonos (celulose) obtém-se, por exemplo, sorbitol, ácido glucónico e hidroximetilfurfural (HMF), que são compostos usados em síntese. A lenhina da madeira possui potencial para produção de compostos aromáticos e fenólicos como a vanilina, mas a sua complexidade é um obstáculo (Ma, et al., 2012).

Outra aplicação em estudo é a produção de um biopolímero, o polihidroxibutirato (PHB), a partir de folhas de choupo geneticamente modificadas. Este polímero é produzido por microorganismos como reserva de energia, é não-tóxico e biodegradável, e o seu mecanismo de síntese poder-se-á expressar no genótipo das folhas de choupo (Hohenschuh, et al., 2014).

A produção de múltiplos e variados compostos a partir da biomassa produzida pelas árvores de choupo (incluindo não só a madeira mas também outras partes, como as folhas) vai de encontro ao conceito de biorrefinaria, em que diversos produtos de várias áreas são obtidos, maximizando o aproveitamento da matéria-prima e reduzindo o impacto no ambiente.

Em conclusão, as plantações energéticas (e para outros fins) em regime de SRC têm grande potencial económico e de melhoramento ambiental, e o choupo é um dos principais candidatos para a implementação deste regime de cultivo (DiFazio, et al., 2011).

Sinopse

Neste Capítulo foi descrita a espécie florestal do choupo, através da exposição das suas características como árvore, desde as suas partes macroscópicas até aos componentes microscópicos. Foram apresentadas as características e propriedades que motivam interesse nesta espécie, como o conteúdo energético da madeira e as proporções dos componentes lenhocelulósicos (hemicelulose, celulose e lenhina), a densidade, a composição elementar e os teores de humidade, de material volátil, de carbono fixo e de cinzas. A caracterização foi aliada a uma comparação com outras espécies florestais, espécies herbáceas e combustíveis fósseis. Foram por fim apresentadas as utilizações da madeira do choupo, bem como os modos de plantação. Para além da produção de derivados da madeira e outras aplicações, foi dada ênfase à aplicação da madeira de choupo para produção de energia. O cultivo de choupo e outras espécies para fins energéticos tem sido feito através de plantações intensivas, com períodos de crescimento curtos. A madeira produzida é cortada em estilha e pode ser aplicada em processos de conversão termoquímica como a combustão ou a pirólise, um processo emergente. Há também um interesse crescente na sua utilização para a produção de produtos químicos para síntese ou aplicação energética.

3. Fundamentos das técnicas aplicadas

Neste Capítulo são caracterizadas as técnicas usadas para avaliação da estilha de choupo, termogravimetria e pirólise, após uma introdução sobre o seu desenvolvimento. É também feita uma breve descrição da técnica de análise de espectroscopia IV (FTIR) utilizada para avaliar qualitativamente o produto líquido da pirólise.

A descrição da técnica inclui os instrumentos tipicamente associados e os modos de operação, as variáveis envolvidas e limitações inerentes, e as bases matemáticas dos métodos de cálculo para obtenção dos resultados de interesse para este trabalho.

3.1. Termogravimetria

O estudo do comportamento térmico das substâncias sempre foi de grande interesse, desde a produção de cerâmica, passando pelo manuseamento de metais, até ao fabrico do vidro e outros materiais. A partir do início do século XIX, com o desenvolvimento de instrumentos de pesagem como a balança analítica e de instrumentos de medição de temperatura como o termopar, foi possível uma grande evolução na área da análise térmica.

É em 1915 que surge, neste contexto, o termo ‘termobalança’, num artigo publicado pelo engenheiro japonês Kôtarô Honda, que descreve um tal aparelho (Honda, 1915).

Em 1965 foi criada a International Confederation of Thermal Analysis², que definiu a análise térmica como “um grupo de técnicas em que uma propriedade de uma amostra é monitorizada em relação ao tempo e/ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra é programada, numa atmosfera controlada” (Brown, 2004).

Na análise térmica, a monitorização pode ser feita a uma propriedade em termos absolutos, à diferença entre o valor da propriedade da amostra e o valor da propriedade de um material de referência, ou à taxa de variação do valor da propriedade da amostra.

A amostra a utilizar encontra-se na maioria das vezes no estado sólido, mas a termogravimetria pode também englobar o estado líquido (Brown, 2004), facto que leva a que a análise térmica seja aplicável a uma grande variedade de áreas.

Quando uma substância é sujeita a tratamento térmico, sofre transformações físico-químicas que podem envolver variação de peso, variação de entalpia, transições cristalinas, alterações em propriedades mecânicas, magnéticas, ópticas, etc. A análise térmica permite seguir tais transformações, em função do tempo e da temperatura. A informação que é possível retirar através das técnicas de análise térmica inclui estabilidade térmica, identificação e caracterização de compostos, cinética e mecanismo de reacções, alterações reológicas, formas e causas de degradação de materiais, etc.

Entre as técnicas de análise térmica é possível enumerar: a termogravimetria (associada à termogravimetria derivativa ou *derivative thermogravimetry* em inglês, DTG), a análise térmica

² ICTA, que em 1992 foi renomeada para ICTAC, para separar o ramo da Calorimetria.

diferencial (*differential thermal analysis*, DTA), a calorimetria de varrimento diferencial (*differential scanning calorimetry*, DSC), a análise de gases evoluídos (*evolved gas analysis*, EGA), a análise termomecânica, a dilatometria, entre outras.

Devido à dificuldade em retirar conclusões directas dos resultados e à dependência de muitas variáveis, as técnicas de análise térmica podem e devem ser utilizadas em conjunto com outros tipos de técnicas, como por exemplo a cromatografia gasosa, a difracção de raios-X, a análise de infravermelho e a microscopia de varrimento electrónico.

3.1.1. Instrumentação e operação

A técnica de termogravimetria (TG) propriamente dita, mede a alteração de massa de um material, consoante um de dois modos: em função do tempo a uma temperatura fixa (modo isotérmico); ou a temperatura variável (modo não-isotérmico), podendo neste caso ser em função do tempo e/ou da temperatura (Ramachandran, et al., 2002). Em modo não-isotérmico (Brown, 2004), a alteração de temperatura inclui, entre outras, a aplicação de um “degrau” (*step*) de uma temperatura constante para outra e aplicação de uma “rampa”, segundo variação linear. Podem ser feitas combinações destas e de outras formas e a direcção da alteração pode ser aquecimento ou arrefecimento. Também pode ser aplicado um programa de temperatura que permita manter uma velocidade de decomposição constante.

A variação de massa da amostra em TG é devida à libertação ou absorção de compostos gasosos, resultantes de interacção com a atmosfera aplicada ou devido à temperatura. A TG é, por isso, aplicada a materiais sólidos em ocorram processos térmicos que apresentem variação de massa, por exemplo, secagem, oxidação de metais, degradação de polímeros, entre outros (Brown, 2004).

O equipamento de TG consiste basicamente numa termobalança, que é uma combinação de uma microbalança e de um forno, com temperatura e atmosfera controláveis e sistema de registo dos dados provenientes dos sensores (Brown, 2004).

A microbalança deve registar a massa da amostra de forma precisa e reprodutível, sob diferentes atmosferas e temperaturas. Existem vários mecanismos de balança disponíveis, e a sensibilidade é geralmente na ordem do micrograma (Hatakeyama, et al., 1999).

A amostra é colocada num cadinho, que por sua vez é colocado (ou suspenso) no mecanismo de pesagem da microbalança. O cadinho deve ser de um material inerte, pelo menos nas gamas de temperatura usualmente aplicadas durante as análises de TG. A transmissão de calor para a amostra não deve ser afectada pelo cadinho, devendo este apresentar valores apropriados de conductividade térmica e de outras propriedades. Existem cadinhos de tamanhos, formas e materiais variados, sendo habitualmente de alumínio, quartzo ou alumina (cerâmica) (Hatakeyama, et al., 1999).

Sendo a medição e controlo da temperatura factores essenciais, têm que ser usados sensores e instrumentos de controlo adequados. Um controlador PID é usualmente utilizado (Brown, 2004). A medição de temperatura é geralmente efectuada com termopar, embora possa também ser feita com termistor (Speyer, 1994).

Diversos gases, inertes ou não, podem ser utilizados como atmosfera na câmara de TG, de acordo com o objectivo da análise. Também diferentes pressões podem ser aplicadas, desde vácuo até atmosferas pressurizadas até 300 MPa (Hatakeyama, et al., 1999). Estes factores influenciam as características e o material constituinte do forno e do cadinho, que têm que suportar as variadas condições e garantir segurança.

O gás na câmara de análise pode-se encontrar estático ou em fluxo, sendo esta segunda forma a mais comum, por ter as vantagens de diminuir a condensação de produtos e a ocorrência de reacções secundárias, bem como de remover produtos corrosivos, mas é necessário tomar precauções para não ocorrer perturbação do mecanismo de pesagem (Brown, 2004).

Os resultados da TG podem ser apresentados na forma gráfica, com a alteração de massa em função do tempo ou da temperatura, como se pode visualizar na Figura 3.1.

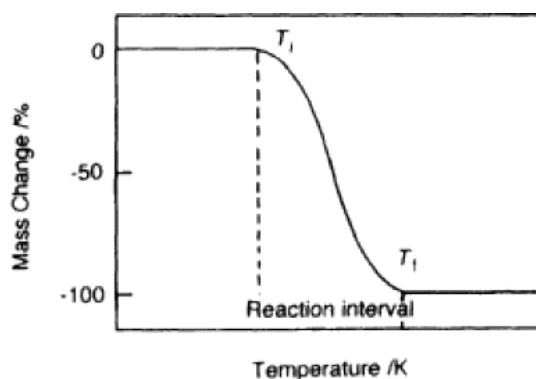


Figura 3.1: Exemplo de um gráfico resultante de uma análise TG.
Adaptado (Hatakeyama, et al., 1999).

Na Figura 3.1 encontra-se representado um processo de decomposição num só passo, caracterizado pelas temperaturas inicial, T_i , e final, T_f . Estas não devem ser interpretadas como as temperaturas a que o processo se inicia e termina, mas sim como as temperaturas mínimas às quais o início e o fim do processo apresentam perda de massa detectável pelo equipamento (Hatakeyama, et al., 1999). As temperaturas e a sua diferença dependem das condições experimentais.

As curvas resultantes dos pontos experimentais da TG podem ser classificadas de acordo com a sua forma (Duval, 1963), como ilustrado na Figura 3.2. No tipo A não ocorre variação de massa, sendo possível concluir que a temperatura de decomposição do material é superior à temperatura máxima atingida pela análise. Uma ausência de perda de massa não exclui, no entanto, a ocorrência de outros processos que podem não envolver perda de massa como, por exemplo, transições de fase sólida, fusão e polimerização. Curvas do tipo B correspondem a processos de secagem ou de libertação de voláteis, em que ocorre inicialmente uma perda de massa acentuada, seguida de um patamar constante. Uma curva de tipo C resulta de um processo de decomposição num só passo, enquanto decomposições em mais do que um passo resultam em curvas de tipo D e E, com a diferença de que no tipo E os passos não possuem tanta resolução como no tipo D ou as espécies formadas são apenas intermediários muito instáveis. Um aumento de massa como ilustrado

pela curva de tipo F, caracteriza, por exemplo, processos de oxidação. A curva de tipo G não é usual e pode resultar de oxidação seguida de decomposição.

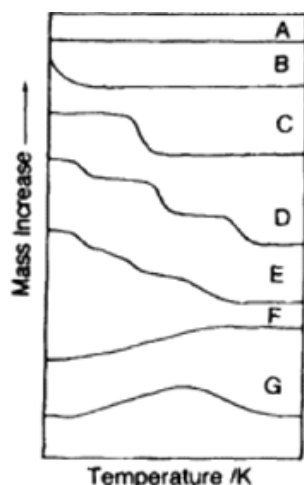


Figura 3.2: Classificação das curvas de análise TG.
Adaptado (Brown, 2004).

Ao relatar os resultados de uma análise termogravimétrica, para uma melhor compreensão e análise de resultados, deve ser incluída informação relativamente à amostra utilizada (identificação, pré-condicionamento, forma e dimensões, por exemplo), às características do cadinho e restante instrumentação, às condições experimentais (atmosfera e taxa de aquecimento, por exemplo), entre outras (Hatakeyama, et al., 1999).

Os dados registados são influenciados pelos parâmetros experimentais: a geometria, volume e massa da amostra, a taxa de aquecimento, a forma e natureza do cadinho, a natureza e composição da atmosfera presente na vizinhança da amostra e o historial mecânico da amostra (Hatakeyama, et al., 1999). A influência destes factores é sentida maioritariamente na temperatura.

Em termos da massa utilizada para as análises, é preferível que seja na ordem das dezenas de mg, não maior, de modo a minimizar gradientes de temperatura e de composição da atmosfera gasosa nos interstícios e vizinhança da amostra durante a análise (Speyer, 1994). A amostra deve estar preferencialmente numa forma pulverizada, com tamanhos de partícula mínimos. Esta forma de amostra contribui para um adequado empacotamento da mesma dentro do cadinho, o que minimiza os efeitos indesejáveis já referidos e a possibilidade de ejeção de material para fora do cadinho durante a progressão da análise (Brown, 2004).

A utilização de diferentes gases na câmara de TG pode afectar as medições de temperatura devido à variação de propriedades do gás como a condutividade e a densidade com a temperatura e pressão (Hatakeyama, et al., 1999). Um efeito que pode ocorrer, afectando a medição da massa da amostra, é o efeito de flutuação (*buoyancy* em inglês). Este é causado pela atmosfera que rodeia o cadinho, que exerce uma força de reacção ao peso do cadinho com a amostra. A força exercida altera-se com a alteração de massa da amostra e com a variação de propriedades da atmosfera aplicada. Este efeito é geralmente minimizado através de *design* e disposição apropriados dos constituintes do equipamento ou através de calibração prévia (Speyer, 1994).

A utilização de diferentes taxas de aquecimento afecta as temperaturas de início e fim dos processos, bem como a gama formada por estas. As transformações são “deslocadas” para temperaturas mais elevadas e ocorrem em gamas de temperatura mais largas, mas em períodos de tempo mais curtos, podendo fazer com que duas transformações distintas a taxas de aquecimento mais baixas se tornem indistinguíveis a taxas mais elevadas (Speyer, 1994). Estes efeitos são causados pelo gradiente de temperatura criado na amostra, que é superior quando são aplicadas taxas de aquecimento mais elevadas (Hatakeyama, et al., 1999).

Na TG pretende-se que a medição de temperatura seja o mais precisa possível, mas o termopar não deve estar em contacto com a amostra, para evitar perturbações no sistema de medição de massa. Este facto leva a que a temperatura registada não corresponda à temperatura da amostra, sendo a diferença mais pronunciada em operação a vácuo, a pressões elevadas e a taxas de aquecimento mais altas (Brown, 2004). Calibração de temperatura pode ser efectuada através da monitorização do comportamento térmico de materiais específicos ao mesmo tempo que a análise à amostra é feita. Os materiais aplicados devem ser de elevada pureza e possuir certas características que não variem muito com a temperatura, por exemplo, o ponto de Curie em materiais ferromagnéticos (Speyer, 1994).

Quando nos resultados de TG surgem processos sobrepostos, de difícil resolução, é possível recorrer a alterações de condições experimentais para tentar atingir resultados mais bem definidos. Pode não ser desejável, no entanto, alterar as condições experimentais, pelo que se deve recorrer à DTG, a derivada em relação ao tempo dos dados da TG. Num gráfico de DTG, uma inflexão da TG passa a ser um mínimo, e um intervalo de temperatura em que a TG regista valores constantes corresponde a uma DTG nula. O máximo de variação de massa (máximo de declive na TG) é registado como um pico na DTG, sendo mais fácil de identificar. Os dados da DTG não correspondem a nova informação, as temperaturas dos picos e outras são tão representativas como as temperaturas da TG. Na Figura 3.3 é possível visualizar um exemplo de gráfico TG com dois processos de decomposição e o correspondente gráfico DTG. Outra utilidade dos dados de DTG é que a área abaixo da curva é proporcional à perda de massa (Hatakeyama, et al., 1999).

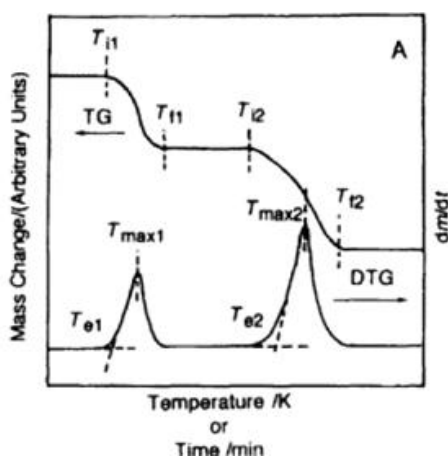


Figura 3.3: Exemplo de gráfico de análise TG e respectivo gráfico de DTG. Adaptado (Hatakeyama, et al., 1999).

A DTG é útil para uma melhor distinção entre processos sobrepostos, e o gráfico obtido permite uma melhor comparação com os dados e gráficos obtidos por outras técnicas como a DTA ou a DSC. Os dados da DTG, por resultarem de derivação, apresentam mais ruído, sendo habitualmente aplicado algum tipo de *smoothing* (Brown, 2004).

3.1.2. Métodos de cálculo

A determinação dos teores dos componentes que constituem uma amostra é feita tradicionalmente recorrendo a métodos químicos. Estes métodos, no caso de amostras complexas com variadas substâncias interligadas, como no caso da estilha da madeira, provocam erros na determinação devido à dificuldade de separação e isolamento dos diversos componentes. Por esta e outras razões, por exemplo, económicas, os métodos de análise térmica como a termogravimetria têm sido estudados como métodos alternativos de determinação de componentes (Ghetti, et al., 1996; Carrier, et al., 2011). O conhecimento prévio da composição e estabilidade térmica de materiais com aplicações energéticas como a estilha de choupo é de grande interesse para o desenvolvimento das operações de obtenção de energia como a pirólise.

Os diferentes eventos térmicos visualizados nos dados da TG e DTG em atmosfera inerte são provocados pela volatilização de diferentes componentes da amostra, conforme a evolução da temperatura no caso de análise não-isotérmica. Os componentes são libertados a temperaturas específicas, sendo possível a identificação das substâncias na amostra por comparação dos dados obtidos da análise TG com as temperaturas de decomposição, se conhecidas, das substâncias isoladas. Estas temperaturas de decomposição podem ser conhecidas por outros métodos ou por análise TG, se as substâncias de interesse estiverem disponíveis isoladamente.

O conhecimento das temperaturas de decomposição, aliado ao facto de que as áreas abaixo das curvas obtidas dos dados DTG são proporcionais à perda de massa (Hatakeyama, et al., 1999), permite obter estimativas dos teores dos componentes que constituem a amostra analisada.

Ao analisar com termogravimetria (em atmosfera inerte) uma amostra de madeira como a estilha, descrita em termos dos seus componentes no Cap. 2, observam-se zonas diferentes de decomposição. Uma primeira zona corresponde maioritariamente à libertação de humidade e uma segunda zona corresponde à libertação dos voláteis originados pela quebra de ligações dos componentes lenhocelulósicos maioritários: hemicelulose, celulose e lenhina (Blasi, 2008). Esta segunda zona é a de maior interesse, devido ao conhecimento já disponível do processo de remoção de humidade (secagem) por outras técnicas. As decomposições em atmosfera inerte por análise TG podem ser usadas como modelos para o estudo dos mecanismos do processo de pirólise (descrito na seguinte Secção 3.2). Na Figura 3.4 encontram-se exemplos de resultados gráficos de análise TG e DTG a diferentes amostras de madeira.

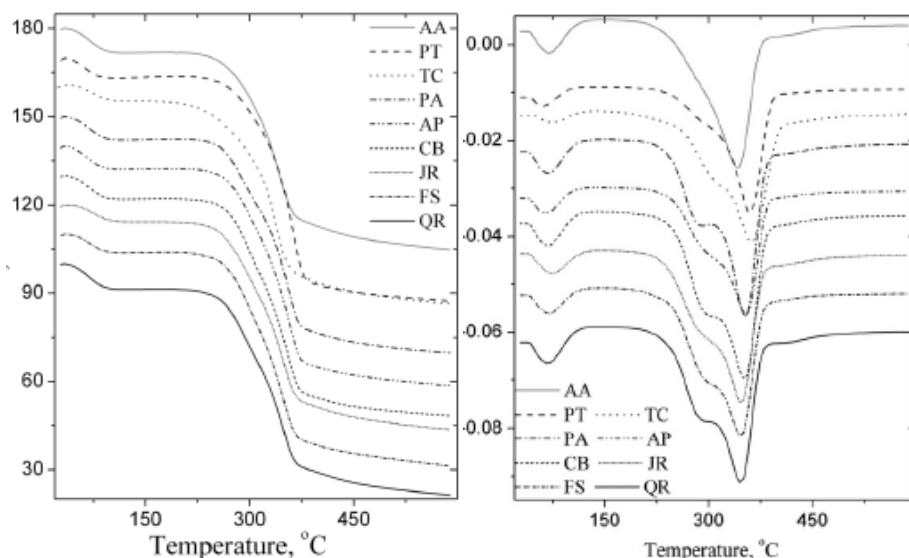


Figura 3.4: Gráficos dos dados de uma análise TG e DTG a amostras de diferentes madeiras. A amostra “PT” corresponde à espécie *Populus tremula*. O eixo das ordenadas encontra-se em unidades arbitrárias. Adaptado (Popescu, et al., 2011).

Observando a Figura 3.4, é possível verificar a primeira perda de massa até cerca de 150 °C (423 K) e a segunda zona de perda de massa, a partir de cerca de 225 °C (498 K). A análise do gráfico DTG permite uma visualização e entendimento mais detalhados dos resultados.

Do gráfico DTG, é distinguível um pico inicial aproximadamente simétrico, o que indica que a decomposição é devida a um só mecanismo de reacção, correspondente à libertação da humidade.

A perda de massa após 225 °C é mais complexa que a libertação de humidade, não ocorrendo apenas um pico, mas sim um pico e uma inflexão, ou mesmo dois picos. Tal é devido à decomposição dos componentes lenhocelulósicos, que se encontram relacionados entre si e que, devido à sua semelhança, possuem temperaturas de decomposição próximas.

Os dados da literatura (Blasi, 2008) sobre a decomposição térmica dos constituintes lenhocelulósicos maioritários na madeira podem ser visualizados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Gama de temperaturas de decomposição térmica dos componentes lenhocelulósicos da madeira.

	Gama de decomposição (°C)	Gama de decomposição (K)
Hemicelulose	225-325	498-598
Celulose	325-375	598-648
Lenhina	250-500	523-773

A decomposição de hemicelulose apresenta perda máxima de massa a cerca de 260 °C (533 K) e a celulose apresenta um pico a cerca de 355 °C (628 K) (Gasparovic, et al., 2010). A decomposição da lenhina é mais complexa: geralmente não apresenta um só pico máximo de decomposição e decorre ao longo de uma maior gama de temperatura, mas com menos perda de massa que a hemicelulose e celulose, o que origina um maior resíduo final (Poletto, et al., 2013).

As gamas apresentadas na Tabela 3.1 são valores aproximados para a madeira em geral, podendo a variabilidade de proporções e propriedades dos componentes em diferentes tipos de madeira conduzir a desvios aos valores apresentados.

A decomposição térmica da madeira do choupo encontra-se analisada por TG em algumas publicações e os resultados encontram-se nas gamas já referidas mas dependem do genótipo utilizado, das características da amostra e da taxa de aquecimento aplicada, entre outros factores. Num dos exemplos (Cozzani, et al., 1997), a análise TG a amostras de madeira da espécie *P. tremula* com taxa de aquecimento de 10 °C/min verificou decomposição de hemicelulose na gama 272-322 °C (545-595 K) e pico de perda máxima de massa (correspondente à decomposição da celulose) a 362 °C (635 K). Um outro exemplo (Popescu, et al., 2011), também à espécie *P. tremula* e com taxa de aquecimento de 10 °C/min, obteve a perda máxima de massa a 359 °C (632 K). Análise TG ao híbrido *P. canadensis* com taxa de aquecimento de 20 °C/min (Mészáros, et al., 2004) obteve perda máxima de massa a cerca de 376 °C (649 K).

Devido à sobreposição das gamas de decomposição, a segunda zona de perda de massa é formada pelas contribuições da complexa decomposição dos componentes lenhocelulósicos. Ocorrem por reacções paralelas que competem entre si (Strezov, et al., 2003), formando gases que são principalmente voláteis não-combustíveis e hidrocarbonetos condensáveis. Estes hidrocarbonetos podem também decompor-se em voláteis ou sofrer reacções secundárias.

Com o conhecimento das gamas de temperatura em que os componentes se decompõem, é possível desenvolver curvas teóricas de decomposição térmica através de combinação linear de curvas correspondentes à decomposição individual de cada componente — decomposição multi-componente (Blasi, 2008). Este método de desconvolução da curva total considera que a decomposição da amostra é composta pela soma de reacções independentes, sem interacção, em que o material lenhocelulósico é aproximado, geralmente, por três componentes: hemicelulose, celulose e lenhina. Esta consideração é denominada como o modelo dos pseudo-componentes, pois os componentes referidos são na realidade um conjunto de várias substâncias interligadas que compõem a biomassa, havendo ainda substâncias que não se encontram englobadas nestes, como já evidenciado no Cap. 2. Vários estudos apontam, porém, que esta aproximação não apresenta desvios consideráveis à realidade da decomposição da biomassa (Blasi, 2008). Existem também análises que consideram mais componentes do que apenas os três já referidos.

A curva teórica dada pela soma das individuais tem o objectivo de reproduzir os dados experimentais da análise TG, por minimização da diferença entre os pontos da curva teórica e os da experimental, por exemplo, com o método dos mínimos quadrados (Cozzani, et al., 1997) ou recorrendo a calibração com as curvas TG e DTG dos três componentes lenhocelulósicos isolados, usados como padrões (Carrier, et al., 2011; Zhou, et al., 2013).

A construção das curvas individuais recorre às temperaturas de decomposição e outros parâmetros, e existem várias formas de expressar as curvas, sendo usual a aplicação de curvas simétricas de perfil gaussiano, mas também existem os perfis de Cauchy, de Fraser-Suzuki (perfil gaussiano assimétrico) e outros. A construção pode ser efectuada manualmente ou com *software* especializado (NETZSCHE, 2015). Os outros parâmetros utilizados para a construção das curvas

individuais são a amplitude, largura a meia altura e outros, se necessários para o método, como a assimetria e *slimness*. Neste trabalho as curvas individuais dos três componentes lenhocelulósicos foram construídas recorrendo a curvas de perfil gaussiano simétrico, que representam cinéticas de decomposição simples de primeira ordem.

Os teores de componentes lenhocelulósicos na madeira de choupo determinados por TG e DTG têm concordância com a literatura mas são referidas limitações. Um exemplo (Cozzani, et al., 1997) indica que a determinação do teor de hemicelulose por decomposição térmica não é possível com precisão suficiente devido à complexidade das estruturas hemicelulósicas. A TG é, no entanto, utilizada com sucesso para a determinação do teor em celulose e lenhina em amostras com as hemiceluloses removidas por hidrólise. A hemicelulose pode ser calculada por diferença. Outro estudo obteve dificuldades com a determinação da lenhina (Carrier, et al., 2011). Um estudo que usou TG para determinação dos componentes lenhocelulósicos em 5 tipos de biomassa, incluindo a madeira de choupo, obteve todos os teores com concordância com a literatura (Zhou, et al., 2013).

A TG é uma técnica de análise térmica em que são monitorizadas transformações de materiais sólidos, podendo os resultados ser utilizados para avaliar a cinética dessas transformações.

A análise em modo não-isotérmico tem sido utilizada para este fim, em detrimento do modo isotérmico, devido a, por exemplo, ser possível observar vários passos de reacção numa só análise e poder ser analisada uma maior gama de temperatura (Hatakeyama, et al., 1999).

A concentração dos reagentes e produtos caracteriza a cinética de reacções homogéneas de estado sólido, mas a decomposição térmica que é avaliada na termogravimetria envolve produtos no estado gasoso (é heterogénea), e, para seguir o progresso da reacção, é necessário o conceito de conversão (Brown, 2004). Na Eq. 3.1 encontra-se a expressão correspondente à conversão (α) normalizada, que pode ser calculada para cada ponto da análise. A massa m_0 é a massa de amostra inicial, a massa m é a correspondente ao ponto de interesse e m_f é a massa final.

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (3.1)$$

A cinética da reacção pode, então, ser caracterizada pela conversão, utilizando uma função de conversão, $f(\alpha)$, correspondente ao mecanismo da reacção. Em modo isotérmico (Brown, 2004), é seguida a conversão em função do tempo ($d\alpha/dt$) e utilizada a expressão da Eq. 3.2.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (3.2)$$

O termo k pode ser definido pela equação de Arrhenius e a Eq. 3.2 transforma-se na Eq. 3.3.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3.3)$$

No modo de análise não-isotérmico (Brown, 2004), no caso de aplicação de uma taxa de aquecimento constante, denominada β , a conversão (ou a sua derivada) é seguida em função da temperatura ($d\alpha/dT$). A taxa de aquecimento β pode ser matematicamente descrita como dT/dt e a cinética da reacção em modo não-isotérmico fica descrita, após rearranjo, pela expressão da Eq. 3.4.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3.4)$$

Após separação de variáveis e integração, a Eq. 3.4 é convertida na Eq. 3.5.

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \int_{T=T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (3.5)$$

O lado esquerdo da Eq. 3.5 depende da função de conversão $f(\alpha)$, que depende do mecanismo de reacção considerado. O mecanismo relaciona-se com a “natureza” da reacção, ou seja, os fenómenos físicos que permitem que a reacção se desenvolva. Estes fenómenos podem ser, no caso de reacções de estado sólido, fenómenos de nucleação e crescimento, de difusão, ou outros (Koga, et al., 1993). As expressões matemáticas para estes mecanismos definem-se geralmente em função da conversão e assumem homogeneidade, existindo vários modelos, como a equação geral de Šesták e Berggren, na Eq. 3.6 (Šesták, et al., 1971).

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n \left[-\ln(1-\alpha)\right]^p \quad (3.6)$$

As variáveis presentes nos expoentes dependem dos fenómenos que regem a reacção, sendo habitualmente feita a aproximação de que $m=p=0$, diminuindo o número de variáveis e simplificando os cálculos (Koga, et al., 1993). Para a análise da cinética da decomposição térmica da biomassa é usualmente aplicada uma cinética de primeira ordem, que pode ser descrita pela Eq. 3.6, considerando $m=p=0$ e $n=1$.

O integral do lado direito da Eq. 3.5 não possui solução analítica e tem que ser aproximado, com valores tabelados, ou por séries ou outra função integrável (Brown, 2004).

Os métodos de resolução da Eq. 3.5 podem ser classificados de acordo com o método de cálculo aplicado. Existem os métodos discriminatórios, em que se tenta primeiro identificar o modelo cinético da reacção (*model-fitting methods* em inglês) e existem os métodos não-discriminatórios (*model-free methods*), em que se tenta obter valores dos parâmetros cinéticos antes de saber qual o modelo da reacção (Brown, 2004). Nos métodos não-discriminatórios o modelo cinético é analisado através do comportamento dos parâmetros calculados em função da conversão, permitindo fazer um “bypass” às dificuldades impostas pelos integrais da Eq. 3.5. Estes métodos são recomendados para os casos em que o mecanismo de reacção é complexo e/ou desconhecido (Vyazovkin, et al., 2011), como é o caso da decomposição de materiais compostos por uma variedade de substâncias, de que a estilha é um exemplo.

Os métodos não-discriminatórios, também chamados isoconversionais, baseiam-se no pressuposto de que a velocidade de reacção, a valores de conversão constantes, só depende da temperatura. Este facto leva a que, linearizando a Eq. 3.5 e utilizando os mesmos valores de conversão a diferentes taxas de aquecimento, seja possível calcular valores de energia de activação para cada conversão, sem ser necessário aplicar a função de conversão $f(\alpha)$ que é anulada por ser constante (Brown, 2004). Para a aplicação dos métodos isoconversionais é necessário fazer análises termogravimétricas a diferentes taxas de aquecimento.

Os valores de energia de activação calculados são valores aparentes, não podendo ser atribuídos a um processo ou reacção específicos, correspondendo a diferentes valores de conversão. Após a obtenção das energias de activação, é feita uma avaliação do comportamento deste parâmetro cinético com a conversão ao longo da termogravimetria. Se houver relativamente pouca variação com a conversão, é provável que o processo de decomposição seja apenas de um passo, enquanto uma variação pronunciada da energia de activação com a conversão indica que a decomposição apresenta múltiplos passos de cinéticas diferentes (Vyazovkin, et al., 2011).

Os métodos isoconversionais podem-se dividir em diferenciais e integrais (Slopiecka, et al., 2012). Um exemplo de método isoconversional diferencial é o de Friedman, que é habitualmente aplicado para modo de análise isotérmico. Para os modos não-isotérmicos, existem vários métodos isoconversionais integrais, entre os quais o de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e o de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), que foram aplicados neste trabalho. O outro método utilizado para obtenção dos parâmetros cinéticos neste trabalho foi o de Kissinger, que não é considerado isoconversional, por calcular apenas um conjunto de parâmetros para cada ensaio.

O método de Kissinger recorre à derivação e linearização da Eq. 3.5 e utiliza o facto de a segunda derivada se anular no valor de perda máxima de massa nos dados da TG (pico nos dados da DTG) para obter os parâmetros cinéticos nesse ponto. A manipulação da Eq. 3.5 de acordo com o método de Kissinger conduz à Eq. 3.7.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_{\max}} + \ln\left(-\frac{AR}{E_a} f'(\alpha_{\max})\right) \quad (3.7)$$

É desta forma possível obter a energia de activação a partir do declive de uma correlação linear entre o membro esquerdo da Eq. 3.7 e o inverso da temperatura registada para a taxa de perda de massa máxima. A ordenada na origem corresponde à segunda parcela do membro direito da Eq. 3.7 e permite o cálculo do factor pré-exponencial após aplicação de uma função de conversão. Se for considerada uma função de conversão correspondente a uma cinética de primeira ordem, a derivada da função de conversão equivale a -1 e a Eq. 3.7 é escrita na forma da Eq. 3.8 (Vyazovkin, et al., 2011). Esta foi a forma do método de Kissinger aplicada neste trabalho.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_{\max}} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (3.8)$$

O método de Kissinger tem a desvantagem de obter apenas um conjunto de parâmetros cinéticos para cada ensaio termogravimétrico, o que não reflecte a realidade da decomposição de materiais complexos como a estilha. Pode providenciar, porém, uma boa estimativa dos parâmetros cinéticos médios do processo térmico (Vyazovkin, et al., 2011).

Os métodos isoconversionais permitem, após rearranjo da Eq. 3.5 por aproximações e linearização como efectuado no método de Kissinger, obter vários conjuntos de parâmetros cinéticos ao longo do processo de decomposição, para vários valores de conversão. A expressão matemática geral correspondente aos métodos isoconversionais encontra-se na Eq. 3.9 (Vyazovkin, et al., 2011).

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^B}\right) = -C\left(\frac{E_{a,\alpha}}{RT_\alpha}\right) + const. \quad (3.9)$$

Os subscritos i e β correspondem, respectivamente às diferentes taxas de aquecimento aplicadas e aos valores de conversão utilizados. Os valores de B e C são dados pelas diferentes aproximações feitas e que originam cada método. O termo constante no membro da direita da Eq. 3.9 corresponde à ordenada na origem, que contém o factor pré-exponencial A e a função de conversão.

O método FWO apresenta valores de B e C , respectivamente, de 0 e 1,052 e, com o termo constante explicitado, fica na forma apresentada na Eq. 3.10 (Vyazovkin, et al., 2011).

$$\ln(\beta_i) = -1,052\left(\frac{E_{a,\alpha}}{RT_\alpha}\right) + \ln\left(\frac{A_\alpha E_{a,\alpha}}{g(\alpha)R}\right) - 5,331 \quad (3.10)$$

Com uma correlação linear entre $\ln(\beta_i)$ e o inverso da temperatura a vários valores de conversão ($1/T_\alpha$), é possível determinar a energia de activação para esses valores de conversão a partir do declive. Da ordenada na origem da correlação obtida é possível obter o factor pré-exponencial, após assumir uma dada função de conversão. A escolha da função de conversão a utilizar deve ser feita após avaliação do comportamento da energia de activação em função da conversão, como já referido. A função de conversão passou a ser representada por $g(\alpha)$, que corresponde ao integral da função de conversão $f(\alpha)$ da Eq. 3.5. Admitindo cinética de primeira ordem, $g(\alpha)$ é dado por $-\ln(1-\alpha)$.

No método KAS são utilizados valores de B e C de, respectivamente, 2 e 1, ficando a Eq. 3.9 na forma apresentada na Eq. 3.11, com o termo constante explicitado (Vyazovkin, et al., 2011).

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_\alpha^2}\right) = -\frac{E_{a,\alpha}}{RT_\alpha} + \ln\left(\frac{A_\alpha R}{g(\alpha)E_{a,\alpha}}\right) \quad (3.11)$$

Para o método KAS a correlação linear a efectuar é entre $\ln(\beta_i/T_\alpha^2)$ e o inverso da temperatura para os vários valores de conversão considerados. Após obtenção da energia de activação e escolha de uma função de conversão, é possível obter o factor pré-exponencial a partir da ordenada na

origem. As aproximações efectuadas no método KAS são consideradas mais próximas da realidade que as do método FWO (Vyazovkin, et al., 2011).

Neste trabalho são aplicados, para cálculo dos parâmetros cinéticos, os métodos de Kissinger, FWO e KAS, dados, respectivamente, pelas Eq. 3.8, Eq. 3.10 e Eq. 3.11.

Estes e outros métodos têm sido aplicados com sucesso para o estudo da cinética da decomposição em atmosfera inerte de materiais orgânicos, incluindo a estilha de plantações SRC. Um estudo aplicou análise TG a amostras pulverizadas de estilha de choupo, com ensaios entre 298 e 973 K, e taxas de aquecimento de 2, 5, 10 e 15 °C/min (Slopiecka, et al., 2012). Foram utilizados os métodos de Kissinger, FWO e KAS, tendo sido obtidos valores de energia de activação (em kJ/mol) de, respectivamente, 153,9 (valor médio do método de Kissinger), 107,9-209,5 (gama de valores pelo método FWO) e 105,0-209,9 (gama de valores pelo método KAS). Os factores pré-exponenciais (em s⁻¹) apresentaram valores médios de $3,5 \times 10^{10}$, $1,3 \times 10^{12}$ e $2,8 \times 10^{11}$, respectivamente, para os métodos de Kissinger, FWO e KAS. A função de conversão aplicada foi de acordo com uma cinética de primeira ordem. É confirmado pelos autores que a decomposição térmica da estilha de choupo é um processo complexo, dado que a energia de activação varia com a conversão ao longo da análise TG. Os métodos aplicados revelaram-se eficazes no cálculo dos parâmetros cinéticos.

Os valores de energia de activação obtidos com os métodos apresentados também podem ser comparados, por exemplo, com os valores da literatura para a energia de activação (em kJ/mol) da decomposição de cada componente lenhocelulósico (Blasi, 2008): 80-116 para a hemicelulose, 195-286 para a celulose e 18-65 para a lenhina.

3.2. Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico de conversão energética, à semelhança da combustão, gasificação e liquefacção. A principal diferença para os outros processos termoquímicos é que a pirólise decorre na ausência de oxigénio, em atmosfera inerte (excepto em casos especiais), aplicando um aumento de temperatura (*pyro*, a palavra grega para fogo) para decompor (*lysis*, a palavra grega para quebra) a matéria-prima em produtos de menor peso molecular.

O processo de pirólise não é uma técnica recente (Basu, 2010), tendo sido aplicado à madeira para produção de carvão vegetal para aquecimento desde há milhares de anos, e para extracção de ferro a partir do minério na era pré-industrial. O queroseno (*kerosene* em inglês) foi obtido em 1846 a partir da pirólise do carvão e utilizado para iluminação. Nos tempos actuais a pirólise é um processo de interesse para a obtenção de produtos energéticos e úteis para síntese.

A pirólise obtém três produtos: uma fase gasosa; um produto líquido, conhecido como óleo pirolítico ou bio-óleo, no caso de ser originado de biomassa; e um produto sólido, denominado carvão (*charcoal* ou *char* em inglês), ou, se obtido de biomassa, carvão vegetal ou bio-carvão (*biochar*).

O produto gasoso é composto por gases não-condensáveis como o CO, CO₂, H₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos leves, da decomposição dos componentes da matéria-prima (Blasi, 2008). O valor do PCI dos gases da pirólise encontra-se geralmente entre 11 e 20 MJ/Nm³ (Basu, 2010).

O produto líquido da pirólise é castanho-escuro, constituído por água, compostos leves (ácido acético, metanol, aldeídos e outros), mono-fenóis e outros derivados da lenhina, furanos, açúcares, e compostos mais pesados resultantes de reacções entre diferentes compostos. Possui pH ácido (2-4) e pode também conter partículas de *char* e ceras (Garcia-Perez, et al., 2012). A água existe em proporções variáveis, sendo 20 % (m/m) um valor médio usual (Basu, 2010). Devido ao maior teor em oxigénio no bio-óleo, na forma de grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo e éster, o seu conteúdo energético mássico (PCS de 16-19 MJ/kg e PCI de 13-18 MJ/kg) é comparável ao da biomassa original, não ocorrendo aumento significativo do seu valor (Garcia-Perez, et al., 2012). A estabilidade térmica é relativamente baixa, devendo o bio-óleo ser armazenado à temperatura ambiente ou inferior (Garcia-Perez, et al., 2012). Alguns compostos presentes no bio-óleo possuem valor acrescentado, podendo ser aplicados em síntese de outros compostos ou outros fins (Van de Velden, et al., 2010).

O produto sólido obtido da pirólise é principalmente formado por carbono (85 % m/m), mas também por oxigénio, hidrogénio e inorgânicos (cinzas) (Basu, 2010). O bio-carvão tem um PCI de cerca de 30 MJ/kg (Van de Velden, et al., 2010), comparável ao de combustíveis sólidos convencionais, verificando-se um aumento desta característica em relação à biomassa inicial, devido principalmente à diminuição do teor em oxigénio e da higroscopicidade (Koppejan, et al., 2012). Apesar do valor relativamente alto do PCI em termos mássicos, em termos de volume o conteúdo energético é diminuído devido à baixa densidade. Comparando com o produto líquido, a densidade do *char* é de cerca de 300 kg/m³, enquanto a do líquido é de cerca de 1200 kg/m³ (Van de Velden, et al., 2010). Utilizando estes valores, o PCI do *char* em volume é de 9 000 MJ/m³, enquanto o PCI do líquido é de 20 400 MJ/m³. O *char* pode ser processado em *pellets* e *briquettes* para aumento da sua densidade (Garcia-Perez, et al., 2012). É útil para combustível sólido mas também pode ser aplicado em remediação de solos e produção de, por exemplo, carvão activado (Blasi, 2008).

O conteúdo em azoto na biomassa pode ser considerável e é libertado no processo de pirólise (Blasi, 2008). A temperaturas mais baixas, verifica-se que o azoto é em parte libertado para o produto gasoso na forma de NH₃, enquanto outra parte do azoto permanece no bio-carvão. A temperaturas mais elevadas, o azoto é maioritariamente libertado para a fase gasosa, formando, para além do NH₃, HCN e outras moléculas. Os elementos inorgânicos da biomassa, como o potássio, cloro e sódio, permanecem maioritariamente no bio-carvão, com parte a ser incluída no produto gasoso (Blasi, 2008).

O processo de pirólise e os rendimentos nos produtos pirolíticos são influenciados pelos componentes da biomassa, que se decompõem de diferentes formas (Basu, 2010).

A degradação da biomassa durante a pirólise produz gases condensáveis e não-condensáveis (primários). Os primeiros ou contribuem para o produto líquido, por exemplo, na forma de aromáticos policíclicos (*polycyclic aromatic hydrocarbons* ou PAH em inglês, também chamados *tar*), ou decompõem-se em gases não-condensáveis (secundários) (Basu, 2010).

Os gases condensáveis são formados maioritariamente pelos produtos da decomposição da celulose, enquanto a hemicelulose, mais instável, é responsável por originar principalmente gases não-condensáveis (Basu, 2010). Devido à decomposição mais lenta da lenhina, esta contribui mais

para a formação do bio-carvão, mas também contribui para o bio-óleo, principalmente com compostos fenólicos (Van de Velden, et al., 2010).

Vários mecanismos foram propostos para descrever a decomposição da biomassa durante a pirólise. No processo de pirólise ocorrem variadas reacções em paralelo com diferentes energias de activação e mecanismos cinéticos (Radlein, et al., 2013). Alguns dos mecanismos propostos consideram a biomassa como um todo, enquanto outros consideram a degradação dos componentes lenhocelulósicos individualmente (Basu, 2010). O modelo de Broido-Shafizadeh (Bradbury, et al., 1979) é dos mais aplicados para explicar a decomposição da celulose e pode ser generalizado para os outros componentes lenhocelulósicos e para a totalidade da biomassa. De acordo com este modelo, a celulose é transformada num composto denominado “celulose activada” (um intermediário muito instável, líquido à temperatura da reacção), que por sua vez sofre diferentes reacções que competem entre si, conforme a taxa de aquecimento do processo e a temperatura. Quando aplicadas taxas de aquecimento e temperaturas de pirólise relativamente baixas, são favorecidas reacções de desidratação, descarboxilação e carbonização, produzindo *char* e gases não-condensáveis. Para temperaturas de pirólise e taxas de aquecimento mais altas, reacções de despolimerização e de fragmentação são dominantes, formando gases condensáveis que podem sofrer reacções secundárias de *cracking* formando *char*, *tar* e gases não-condensáveis. Na Figura 3.5 encontra-se um esquema que representa o modelo de Broido-Shafizadeh.

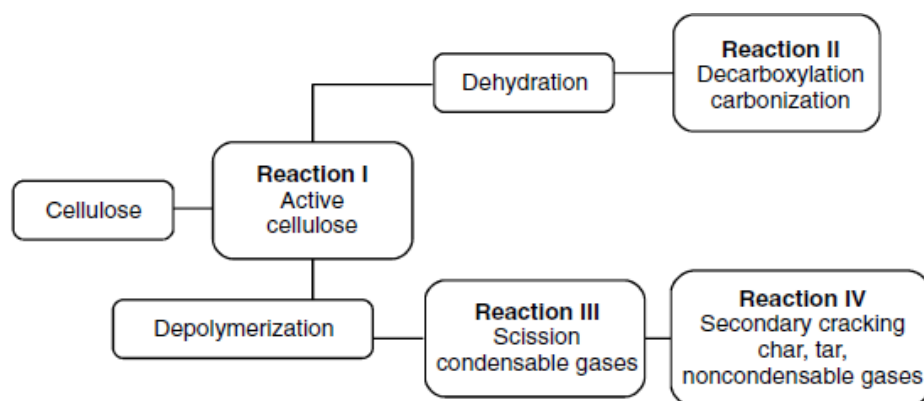


Figura 3.5: Representação esquemática do modelo de Broido-Shafizadeh para a decomposição da celulose no processo de pirólise.

Adaptado (Basu, 2010).

Outras características da biomassa, como o tamanho e a forma das partículas, influenciam as reacções de decomposição e, por consequência, os rendimentos (Basu, 2010). Por exemplo, um menor tamanho de partícula oferece menor resistência ao escape de gases condensáveis de dentro da biomassa, diminuindo a ocorrência de reacções secundárias. As reacções secundárias são favorecidas se os gases se mantiverem em contacto com o sólido, que funciona como catalisador de reacções de *cracking*. Estas reacções promovem a formação de mais *char*, diminuindo o rendimento em produto líquido e gasoso.

Como referido na anterior Secção 3.1, a termogravimetria não-isotérmica pode ser utilizada para simular o processo de pirólise, considerando reacções de decomposição multi-componente

(Blasi, 2008). Estes mecanismos cinéticos aproximam a biomassa a pseudo-componentes, geralmente hemicelulose, celulose e lenhina, que se decompõem em reacções paralelas. A modelação do processo de pirólise recorrendo a análise TG pode ficar aquém da realidade devido, por exemplo, à diferente morfologia das amostras (Grieco, et al., 2011). Na pirólise é usual a utilização de estilha ou *pellets*, enquanto na TG a aplicação de amostras pulverizadas é mais adequada. Os mecanismos de reacção modificam-se para diferentes granulometrias.

A classificação dos processos de pirólise pode ser feita de acordo com o tempo de aquecimento (ou, de forma equivalente, a taxa de aquecimento) e o tempo de residência da fase gasosa. Em termos gerais, se o tempo de residência é elevado e o tempo de aquecimento é superior a este, o processo é de pirólise lenta, caso contrário, é de pirólise rápida (Basu, 2010). Estes parâmetros, juntamente com a temperatura de pirólise, influenciam de forma acentuada os rendimentos nos produtos pirolíticos. Outro tipo de pirólise que não é habitualmente enquadrado nos dois tipos já referidos é a torrefacção.

A torrefacção (Koppejan, et al., 2012) é um processo particular de pirólise aplicado a biomassa em que esta é aquecida até temperaturas de 250-350 °C, mais baixas que nos restantes processos de pirólise. O objectivo principal da torrefacção é a obtenção de bio-carvão, que possui maior valor energético que o material original. A torrefacção foi o primeiro processo de pirólise utilizado, tendo sido aplicado para a produção de bio-carvão, com tempo de residência elevado (de dias). Ultimamente têm sido desenvolvidos e aplicados comercialmente processos de torrefacção com tempos de residência mais baixos. Em alguns casos de torrefacção é introduzido algum oxigénio no processo de modo a ajudar a remover alguns compostos voláteis.

Na pirólise lenta (Basu, 2010), a obtenção de *char* é, à semelhança da torrefacção, o objectivo principal, mas também é usualmente pretendida a produção de gás. A maior diferença para a torrefacção é a temperatura de pirólise aplicada. Os processos de pirólise lenta podem ser divididos em pirólise lenta convencional e carbonização. A convencional atinge temperaturas de cerca de 600 °C, enquanto a carbonização atinge cerca de 400 °C. As temperaturas mais baixas contribuem para maior rendimento em produto sólido. O tempo de residência é na ordem dos minutos (na pirólise lenta convencional) ou maior, no caso da carbonização, que aplica tempos de residência de horas ou até dias, com taxa de aquecimento muito baixa (aquecimento lento). O *char* é formado em alta proporção pois o tempo de residência e de aquecimento elevados (taxa de aquecimento baixa) favorecem reacções secundárias de *cracking* dos voláteis e aumentam o rendimento em produto sólido. Esta ocorrência pode ser evitada retirando os gases condensáveis do processo (tempo de residência curto) de modo a condensar noutra local e formarem o produto líquido.

A pirólise rápida (Basu, 2010) obtém principalmente produto líquido, mas também gás, aplicando tempos de residência usualmente na ordem dos segundos (ou menor) e taxas de aquecimento muito altas (até 10 000 °C/s). Se o produto de interesse é o líquido, a temperatura atingida deve ser inferior a 650 °C, usualmente entre 425 e 600 °C. Se o produto gasoso é o de interesse, são aplicadas temperaturas de até 1000 °C. A pirólise rápida é geralmente dividida em pirólise *flash* e pirólise ultra-rápida. A pirólise *flash* opera a temperaturas até cerca de 600 °C e com tempos de residência entre 30 e 1500 ms. É mais adequada para obtenção de líquido, sendo possível

obter rendimentos mássicos de 75 % ou superiores. Na pirólise ultra-rápida, a biomassa é misturada com um sólido inerte quente para transferência de calor muito eficiente e obtenção de taxas de aquecimento muito elevadas, com tempos de residência inferiores aos da pirólise *flash*.

Os processos de torrefacção e de pirólise lenta e rápida decorrem habitualmente na ausência de um meio de reacção, mas há casos em que um fluido, como a água ou o hidrogénio, é utilizado, e o processo decorre sob pressão (Basu, 2010). O objectivo nestes casos pode ser a obtenção de produtos químicos particulares, como o metano.

As operações de pirólise, embora inicialmente tenham decorrido em modo descontínuo, são hoje em dia maioritariamente em contínuo. Os tipos de *design* de equipamento de pirólise mais comuns são (Basu, 2010): em leito fixo ou móvel, em leito fluidizado, ultra-rápido, de cone rotativo, pirólise ablativa e em vácuo. Na operação em leito fixo, devido ao tempo de residência de vapor usualmente curto, o rendimento em *char* pode ser maior que noutros processos. No *design* em leito fluidizado, a transferência de calor e o controlo de temperatura são mais eficazes devido à melhor mistura entre partículas. Se a corrente gasosa é recirculada, é usual a passagem desta corrente em ciclones, para remover o *char*, de modo a diminuir as reacções secundárias e aumentar a produção de gases e líquido. Na pirólise em cone rotativo, a biomassa é enviada para o fundo de um cone em rotação, juntamente com partículas sólidas inertes para transferência de calor. A transferência de calor é elevada e a rotação faz com que o *char* seja expelido para fora do cone, podendo ser queimado externamente para fornecimento de calor ao equipamento ou aos sólidos. Em pirólise ablativa, pressão é exercida na amostra, que está em contacto com uma superfície quente, conduzindo à libertação de voláteis com transferência de calor elevada e rendimento em produto líquido elevado. A operação a vácuo envolve aquecimento progressivo da biomassa ao longo de uma série de andares, ao longo dos quais o material vai descendo. O aquecimento é feito mais lentamente que em outros processos, mas é possível retirar o gás de forma rápida (tempo de residência baixo).

Na pirólise, os produtos obtidos podem ser utilizados como fonte energética para providenciar calor para o próprio processo. Este procedimento pode tornar a pirólise um processo autotérmico, em que o calor necessário para o processo é produzido por ele mesmo (Basu, 2010). Ao contrário da combustão que é exotérmica, a pirólise é um processo endotérmico, sendo necessária uma fonte de calor para o sistema.

Antes do processo de pirólise, é normalmente aplicada à biomassa uma pré-secagem, até humidades inferiores a 10 % (m/m), de modo a que os produtos tenham menor teor em água, pois esta diminui o seu conteúdo energético (Van de Velden, et al., 2010). Para além disto, se a biomassa possuir relativamente alta humidade, é necessário despende mais energia no processo de pirólise para a sua remoção (Radlein, et al., 2013).

O tipo de pirólise aplicado neste trabalho foi a pirólise rápida (a uma escala laboratorial), em que o objectivo principal é a produção de bio-óleo. O trabalho focou-se neste produto devido ao seu potencial para, por exemplo, aplicações energéticas, mas também para a obtenção de produtos químicos para vários fins.

Como referido anteriormente, o bio-óleo obtido da pirólise possui limitações em relação a outros combustíveis, em termos, por exemplo, da estabilidade térmica, do pH, da possível presença de sólidos ou fracções que podem polimerizar, do conteúdo energético, entre outras.

Devido a estas limitações, torna-se necessário melhorar a qualidade do bio-óleo, através de modificações químicas (*upgrading*). Estas modificações consistem na remoção ou alteração de grupos indesejados no bio-óleo, principalmente os que contêm oxigénio, e na fragmentação dos compostos existentes em compostos de menor peso molecular (Wang, et al., 2014). Os efeitos destas modificações são a redução do rácio O/C e um aumento do rácio H/C, que são usados como indicadores de um maior conteúdo energético do produto. Para tal, são aplicadas reacções catalisadas ao bio-óleo produzido (*upgrading* catalítico), ou o bio-óleo pode ser obtido por pirólise rápida catalítica, ocorrendo a formação e a modificação no mesmo processo (Dickerson, et al., 2013).

Uma vantagem da pirólise catalítica em relação ao *upgrading* após a pirólise é que é evitada a revolatilização do bio-óleo (para separar as fases produzidas e o catalisador), que é um processo que degrada em parte os compostos presentes (Wang, et al., 2014). A introdução de catalisadores no processo de pirólise pode promover reacções que eliminam oxigénio na forma de CO₂ e H₂O, reduzindo o peso molecular dos compostos (Dickerson, et al., 2013). Apesar disto, a pirólise catalítica é muito difícil de controlar devido à existência de inúmeros compostos que sofrem diferentes reacções. A pirólise em si já é um processo catalisado, pelos elementos inorgânicos presentes, que favorecem reacções secundárias de formação de *char* (Wang, et al., 2014). Estas dificuldades implicam que os catalisadores desenvolvidos sejam muito activos e selectivos, que sejam resistentes à desactivação, recicláveis e baratos.

As reacções de *upgrading* do bio-óleo são maioritariamente reacções com hidrogénio (hidrodesoxigenação) ou reacções de *cracking* normalmente catalisadas com zeólitos.

Para a hidrodesoxigenação, em que hidrogénio pressurizado é adicionado, são tipicamente utilizados catalisadores de sulfuretos ou óxidos de metais em suportes de alumina ou sílica ou semelhantes (Dickerson, et al., 2013). A utilização de hidrogénio, apesar de normalmente providenciar bons resultados, tem custos elevados.

Os zeólitos são estruturas tridimensionais complexas com actividade catalítica ácida. Um dos zeólitos mais aplicado é o H-ZSM5, com rácio Si/Al relativamente baixo e acidez elevada. Outros zeólitos, como o H-Y e H-mordenite podem ser utilizados, havendo também interesse no *upgrading* de bio-óleo por aplicação deste no processo de *cracking* catalítico fluidizado (FCC) utilizado para petróleos (Dickerson, et al., 2013). Os zeólitos são muito aplicados na área da petroquímica, nomeadamente para a produção de gasolinas a partir de metanol com o zeólito H-ZSM5, no processo MTG (*methanol to gasoline*) (Czernik, et al., 2010). Uma desvantagem da utilização de *cracking* catalítico é a formação de depósitos de hidrocarbonetos pesados (*coke*) no catalisador, o que desactiva o catalisador, aumentando os custos (Wang, et al., 2014).

Os diferentes processos de *upgrading* podem ser utilizados em série e catalisadores multifuncionais também têm sido avaliados (Dickerson, et al., 2013).

A aplicação do catalisador no processo de pirólise pode ocorrer por pré-mistura com a biomassa, ou após a introdução da biomassa, se for pretendido que o catalisador contacte em maior grau com a fase gasosa (Wang, et al., 2014).

Um exemplo de pirólise catalítica à madeira de choupo (Lu, et al., 2010), com catalisadores na forma de óxidos metálicos, a 600 °C, verificou que o ZnO, MgO e outros não obtiveram efeitos visíveis, que o Fe₂O₃ produziu PAH e que o CaO diminuiu a presença de ácidos e produtos pesados como fenóis e açúcares, e aumentou a presença de ciclopentanonas e compostos mais leves como acetaldeído e metanol.

Um estudo da aplicação de pirólise catalítica com zeólito H-ZSM5 dopado com gálio (Cheng, et al., 2012), obteve bio-óleo com até 40 % de compostos aromáticos, verificando a utilidade deste catalisador na remoção de grupos oxigenados (fenólicos e outros). O H-ZSM5 tem sido demonstrado como sendo especialmente útil para a formação de compostos aromáticos (Wang, et al., 2014).

A melhoria das características do bio-óleo por reacções catalisadas, para além de tornar este produto mais interessante para aplicação energética, pode também aumentar a presença de compostos de valor acrescentado para outras aplicações como a síntese. A possibilidade de obtenção de vários produtos com diferentes aplicações de uma mesma matéria-prima renovável — biomassa na forma de estilha de choupo, por exemplo — indica que a pirólise é um processo de grande utilidade para o desenvolvimento de biorrefinarias.

3.3. Espectroscopia FTIR

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared* ou FTIR, em inglês) é uma das mais aplicadas técnicas de espectroscopia. A sua aplicação é simples e rápida, permitindo a identificação de componentes numa amostra, bem como determinar a sua quantidade relativa (Thermo Nicolet Co., 2001). O seu funcionamento consiste basicamente em fazer incidir numa amostra radiação infravermelha proveniente de uma fonte apropriada e registar num espectro a radiação que atravessa a amostra e atinge um detector. Parte da radiação incidente é absorvida e parte é transmitida, em função dos constituintes da amostra em causa, o que permite a identificação dos compostos, com o conhecimento prévio dos espectros FTIR característicos de compostos que possam estar presentes na amostra.

A espectroscopia FTIR pode ser aplicada para avaliar o bio-óleo obtido da pirólise, existindo vários exemplos desta aplicação. Com esta técnica são identificados grupos funcionais, que se sabem que são existentes em certos compostos, levando à sua identificação.

Um exemplo da aplicação de FTIR para avaliar bio-óleo (Lievens, et al., 2011) focou-se nos grupos carbonilo, devido à sua relevância no produto líquido e conteúdo em oxigénio, que deve ser minimizado por *upgrading*. Este estudo aplicou desconvolução em 9 curvas de tipo gaussiano a uma das bandas do espectro FTIR, correspondente aos grupos carbonilo e a anéis aromáticos (1490-1850 cm⁻¹), permitindo a identificação de variadas estruturas.

Outra aplicação de FTIR ao bio-óleo da pirólise de madeira *Paulownia* (Yorgun, et al., 2015) permitiu verificar que os compostos presentes eram principalmente alifáticos e aromáticos.

Para avaliação do espectro obtido da técnica de FTIR, é necessário ter informação sobre os grupos funcionais que se podem identificar e as correspondentes posições no espectro. Um exemplo (Yorgun, et al., 2015) é dado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Grupos funcionais e classes de componentes identificáveis no espectro FTIR.

Número de onda (cm⁻¹)	Grupos funcionais	Componentes
3500-3200	O-H <i>stretching</i>	Água, poliméricos com O-
3050-2800	C-H <i>stretching</i>	Alcanos
1750-1650	C=O <i>stretching</i>	Aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, quinonas
1645-1500	C=C <i>stretching</i>	Alcenos
1475-1350	C-H <i>bending</i>	Alcanos
1300-1150	C-O <i>stretching</i>	Álcoois
1300-1150	O-H <i>bending</i>	Fenóis, ésteres, éteres
1150-1000	C-H <i>bending</i>	Alcenos
900-675	O-H <i>bending</i>	Aromáticos

Sinopse

Foram apresentadas neste Capítulo as técnicas experimentais de termogravimetria, pirólise e análise por FTIR, aplicadas neste trabalho.

Em relação à termogravimetria, foi descrito o conceito geral, enquadrado na análise térmica, e apresentados os equipamentos e os tipos de operação, bem como algumas aplicações e limitações. Foram também abordados os métodos de cálculo aplicáveis aos resultados da análise termogravimétrica e utilizados neste trabalho, para obtenção dos teores em componentes lenhocelulósicos da estilha de choupo, e também para determinação dos parâmetros cinéticos dos processos reaccionais de decomposição (energia de activação e factor pré-exponencial).

Foi apresentado o processo de conversão termoquímico da pirólise, explicitando as suas características, os tipos de operação e os produtos que se podem obter. Foram abordados os mecanismos de decomposição do material utilizado no processo, fazendo a ligação com a termogravimetria, que representa um modelo a menor escala do processo de pirólise. Foram também apresentadas as possibilidades de melhoria das propriedades do produto líquido obtido da pirólise de biomassa (bio-óleo), através do uso de catalisadores.

A análise por FTIR foi descrita de forma breve e foram apresentados exemplos da sua aplicação para avaliação do bio-óleo resultante da pirólise de biomassa.

4. Parte Experimental

Este Capítulo consiste na apresentação da biomassa utilizada neste trabalho (estilha de choupo), no que respeita à sua identificação e caracterização.

São também apresentados os procedimentos experimentais de termogravimetria e de pirólise, incluindo as respectivas montagens, os passos necessários e as condições experimentais (temperatura, massa utilizada, entre outras) de cada ensaio.

4.1. Biomassa utilizada

O alvo de estudo deste trabalho é a estilha de choupo, originária de dois países: Portugal e Bélgica. Mais concretamente, a estilha analisada corresponde a 9 genótipos diferentes de choupo: 2 provenientes de Portugal e 7 provenientes da Bélgica. Os genótipos portugueses têm a designação de AF2 e AF8, e os belgas possuem as seguintes designações atribuídas pelos produtores: Bakan, Brandaris, Ellert, Grimminge, Hees, Skado e Woltersen. Estas designações (sem significado relevante) são doravante substituídas respectivamente por: Bak, Bra, Ell, Gri, Hee, Ska, Wol.

Os genótipos portugueses AF2 e AF8 provêm de plantações no concelho da Chamusca, distrito de Santarém. As plantações têm o objectivo de estudar a espécie florestal e a influência de vários factores na produção da biomassa desta árvore, bem como a viabilidade técnico-económica da cultura florestal energética aplicada, tendo em conta a sustentabilidade e o balanço energético do sistema. Os genótipos foram adquiridos a uma empresa italiana e a informação acerca da sua parentagem encontra-se na Tabela 4.1. A cultura destes genótipos de choupo decorreu em regime de SRC (*short rotation coppice*, Secção 3 do Cap. 2) com talhadia de três em três anos.

Os genótipos da Bélgica (Broeckx, et al., 2012) são provenientes de uma plantação experimental numa área de cerca de 18 hectares no município de Lochristi, perto da cidade de Ghent. A plantação pertence a um projecto da Universidade de Antuérpia intitulado POPFULL, apoiado pelo European Research Council, para estudar a viabilidade da utilização da biomassa de árvores de choupo e salgueiro em regime de cultura SRC para fins energéticos. O plantio inicial foi feito em Abril de 2010, ao todo com 12 genótipos de choupo disponíveis comercialmente e 3 genótipos de salgueiro (género *Salix*). Os genótipos de choupo belgas são representativos de diferentes espécies e híbridos de choupo, conforme a informação que consta na Tabela 4.1 para os genótipos analisados neste trabalho. O corte das árvores no regime SRC aplicado é feito de dois em dois anos (2012 e 2014), e as amostras recebidas pertencem às árvores do corte de 2014.

Tabela 4.1: Parentagem dos genótipos de choupo (Portugal e Bélgica).

Genótipo	Parentagem
AF2	Híbrido <i>P. canadensis</i>
AF8	Híbrido <i>P. generosa</i>
Bak	Híbrido <i>P. trichocarpa</i> x <i>P. maximowiczii</i> ^a
Bra	Espécie <i>P. nigra</i> ^b
EII	Híbrido <i>P. canadensis</i> ^b
Gri	Híbrido triplo <i>P. deltoides</i> x (<i>P. trichocarpa</i> x <i>P. deltoides</i>) ^a
Hee	Híbrido <i>P. canadensis</i> ^b
Ska	Híbrido <i>P. trichocarpa</i> x <i>P. maximowiczii</i> ^a
Wol	Espécie <i>P. nigra</i> ^b

^a Produzido pelo Institute for Nature and Forestry Research (Bélgica).

^b Produzido pelo Vermeerderingstuinen Nederland (Holanda).

Os responsáveis dos respectivos projectos disponibilizaram dados relativos à madeira dos genótipos utilizados (análises imediata e elementar e conteúdo energético), que são apresentados abaixo. Os dados de ambas as origens são do ano 2014.

Indicam-se primeiramente os dados relativos às análises imediata e elementar à biomassa recebida, respectivamente, nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Na Tabela 4.2, relativamente aos dados da biomassa portuguesa, os dados recebidos foram a percentagem de voláteis em base seca, de humidade e de cinzas, sendo estes dois últimos valores relativos à biomassa tal como recebida. Foi, portanto, necessário calcular o valor da percentagem de carbono fixo, o que foi conseguido por diferença, após obtenção do valor da percentagem de voláteis em base húmida. Os valores para os genótipos portugueses encontram-se arredondados às décimas. Este arredondamento foi efectuado neste tabela e em outras, no sentido de uniformização de dados.

Tabela 4.2: Análise imediata à biomassa como recebida (em % mássica).

Genótipo	Humidade	Voláteis	Carbono fixo	Cinzas
AF2	35,4	48,4	15,2	1,0
AF8	29,1	61,7	8,5	0,7
Bak	40,3	52,7	6,2	0,8
Bra	39,1	50,6	9,1	1,2
EII	41,7	50,6	6,7	1,0
Gri	36,3	48,5	14,4	0,8
Hee	36,8	54,7	7,5	1,0
Ska	37,9	54,3	6,9	0,9
Wol	39,3	51,3	8,3	1,1

Na Tabela 4.2 nota-se uma maior variabilidade entre os valores dos genótipos portugueses do que entre os belgas, por exemplo em termos da matéria volátil, em que a biomassa portuguesa representa o menor (na AF2) e o maior valor (na AF8). Em relação à humidade, também existe maior discrepância entre os valores dos dois genótipos portugueses (diferença de 6,3 %, enquanto que entre os valores dos sete genótipos belgas há uma diferença máxima de 5,4 %). Estas diferenças entre a biomassa de Portugal e da Bélgica estão provavelmente relacionadas com o procedimento das análises às amostras, que certamente não foram segundo o mesmo método. Os valores das análises indicam que estas terão sido efectuadas pouco tempo depois do corte das árvores, sendo prova disso o teor de humidade relativamente elevado (Tabela 2.3 do Cap. 2). O teor de cinzas

encontra-se enquadrado com os teores encontrados na literatura (Tabela 2.4 do Cap. 2), verificando-se que o choupo tem um conteúdo baixo em cinzas comparativamente com outras biomassas e combustíveis fósseis. Outros comentários relevantes aos valores apresentados não se afiguram oportunos, devido aos diferentes procedimentos nas análises efectuadas.

Na análise elementar aos genótipos, cujos valores se encontram na Tabela 4.3, o valor da percentagem de oxigénio foi obtido por diferença e, relativamente aos dados dos genótipos belgas, a análise foi feita sem cinzas. Os valores dos genótipos portugueses estão apresentados com arredondamento às décimas e foi excluído o teor em enxofre, devido à sua baixa percentagem, e por não haver informação sobre este elemento para os genótipos da Bélgica (análise sem cinzas). Os teores de enxofre são, respectivamente, para os genótipos AF2 e AF8: 0,05 e 0,07 %.

Tabela 4.3: Análise elementar à biomassa em base seca (em % mássica).

Genótipo	C	H	O	N
AF2	46,5	5,4	47,0	1,1
AF8	50,6	5,9	42,4	1,1
Bak	48,9	6,1	44,5	0,5
Bra	48,6	6,1	44,9	0,4
Eil	49,2	6,2	44,3	0,3
Gri	49,7	6,2	43,8	0,3
Hee	49,2	6,2	44,1	0,5
Ska	48,4	6,1	45,3	0,2
Wol	48,3	6,1	45,2	0,4

Analisando a Tabela 4.3 verifica-se a variabilidade que foi referida sobre os valores da análise imediata (Tabela 4.2), por exemplo, nos conteúdos em carbono e oxigénio, em que a biomassa portuguesa representa tanto os menores como os maiores valores. Este facto sugere que foram utilizados métodos diferentes entre as análises aos genótipos portugueses e aos genótipos belgas. Há, no entanto, concordância geral com os valores da literatura (Tabela 2.5 do Cap. 2), tanto para os valores da biomassa portuguesa como para os da biomassa da Bélgica, excepto para o teor em azoto nos genótipos portugueses, que é superior, em comparação com os valores da Bélgica e também em comparação com os valores da literatura.

Os dados relativos ao conteúdo energético da estilha dos 9 genótipos de choupo encontram-se na Tabela 4.4. Os valores relativos aos genótipos portugueses estão arredondados às décimas e resultaram de uma análise feita em base seca e a volume constante, não existindo indicação para a análise aos genótipos belgas. Relativamente aos valores da Tabela 4.4 verifica-se novamente a variabilidade já referida: os genótipos portugueses apresentam tanto o menor como o maior de todos os valores de PCS e PCI. Os valores de conteúdo energético são concordantes com os recolhidos da literatura (Tabela 2.6 do Cap. 2) e verificam a potencialidade da utilização da estilha de choupo para fins energéticos.

Tabela 4.4: Análise ao conteúdo energético da biomassa.

Genótipo	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
AF2	16,1	15,0
AF8	19,7	18,5
Bak	17,8	16,5
Bra	18,4	17,1
EII	18,7	17,4
Gri	17,7	16,4
Hee	19,0	17,7
Ska	17,8	16,5
Wol	19,1	17,8

4.2. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi aplicada às amostras de estilha numa termobalança *NETZSCH STA 409 PC*. O aparelho dispõe de um cadinho cilíndrico de alumina (cerâmica), no qual são colocadas as amostras a analisar. A massa do cadinho ao longo do período de utilização para as análises variou entre 1480 e 1495 mg.

A termogravimetria decorreu com fluxo de azoto na câmara de análise, de modo a que a operação seja em atmosfera inerte para reproduzir as condições de pirólise. O fluxo de azoto foi ajustado a cerca de 15 L/min com um medidor de fluxo mássico *Brooks 5850TR* e um controlador proporcional *Brose 5878*. O escape de gases foi conduzido para a atmosfera exterior.

Durante a operação de termogravimetria, os valores de tempo, temperatura e massa foram registados com o *software* próprio do equipamento. Foi possível não só o registo mas também a gestão da visualização dos resultados, com o *software NETZSCH Proteus Thermal Analysis*, sendo possível a sua exportação em formato *pdf* e em ficheiro para leitura no *Microsoft Excel*.

Os ensaios de termogravimetria às amostras de estilha dos 9 génotipos de choupo decorreram a diferentes taxas de aquecimento: 10, 20, 30, 40 e 50 °C/min. O programa de temperaturas utilizado em todos os ensaios foi o mesmo, linear, com início a 30 °C e fim a 1100 °C. A pesagem das amostras foi efectuada numa balança analítica *Mettler Toledo AE200* (d = 0,1 mg).

A sequência de passos para a execução de cada ensaio termogravimétrico foi a seguinte:

- 1) Inertização da câmara de análise com gás inerte (azoto).
- 2) Pesagem do cadinho.
- 3) Pesagem da amostra no cadinho após tarar a sua massa.
- 4) Introdução do cadinho com a amostra na câmara de análise.
- 5) Configuração do *software* de acordo com o programa de temperaturas pretendido.
- 6) Início do ensaio.
- 7) Remoção do cadinho após o fim do ensaio e do arrefecimento da câmara de análise.

As amostras de estilha de choupo foram trituradas para introdução mais prática no cadinho e para evitar que parte do material sólido seja expelida durante a análise devido ao aumento de temperatura. A massa de estilha utilizada em cada ensaio é apresentada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Massa (mg) das amostras de estilha em cada ensaio de termogravimetria.

Genótipo	Massa (mg)				
	10 °C/min	20 °C/min	30 °C/min	40 °C/min	50 °C/min
AF2	65,9	44,7	47,2	49,3	58,1
AF8	52,2	54,0	42,7	58,8	45,4
Bak	35,8	37,4	44,5	43,2	43,0
Bra	46,8	47,0	59,5	42,9	44,9
Eil	44,6	50,3	43,8	46,7	45,1
Gri	59,7	46,2	44,9	45,6	53,4
Hee	34,8	49,9	63,4	31,7	41,5
Ska	42,6	41,3	46,9	40,5	40,7
Wol	61,7	63,9	42,2	50,1	49,1

A análise TG foi também aplicada a 7 réplicas de amostras do genótipo belga Ska, de modo a investigar a reprodutibilidade dos resultados providenciados por esta técnica de análise. Os ensaios às réplicas decorreram apenas para a taxa de aquecimento de 30 °C/min e foram utilizadas massas de amostra entre 37,8 e 50,8 mg.

4.3. Pirólise

A técnica de pirólise aplicada às amostras de estilha de choupo decorreu numa montagem laboratorial que consiste num reactor de leito fixo vertical que se instala num forno (*Eurotherm*) cilíndrico com controlo de temperatura, e com circulação de um gás inerte (esquema da montagem na Figura 4.2 inserida mais adiante). O reactor utilizado foi uma coluna com 1,8 cm de diâmetro e 53,6 cm de altura. No reactor são colocadas duas pequenas camadas de lã de vidro, entre as quais é inserido um enchimento de material sólido inerte que consistiu em carboneto de silício (*carborundum*, SiC). A amostra de estilha é colocada por cima da camada superior. Na Figura 4.1 encontra-se representado um esquema do reactor.

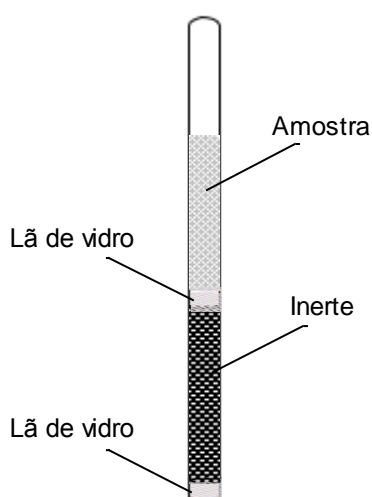


Figura 4.1: Representação do reactor (coluna vertical) utilizado na pirólise.
Elaboração própria.

O gás inerte usado nos ensaios foi azoto proveniente de uma botija (*Air Liquide*, classe 2-1A), cujo fluxo para a coluna foi ajustado com um medidor de fluxo mássico *Brooks 5850TR* e um controlador proporcional *Brose 5878*. O controlador debita entre 0 e 2 L/min e o termo proporcional foi mantido em cada ensaio a cerca de 75 % do valor máximo.

A operação de pirólise decorreu durante 15 minutos em cada ensaio e o escape de gases foi direccionado para o exterior das instalações. Os gases consistem no azoto que atravessou a coluna e nos produtos gasosos da pirólise. Na Figura 4.2 encontra-se uma representação da montagem utilizada para a pirólise.

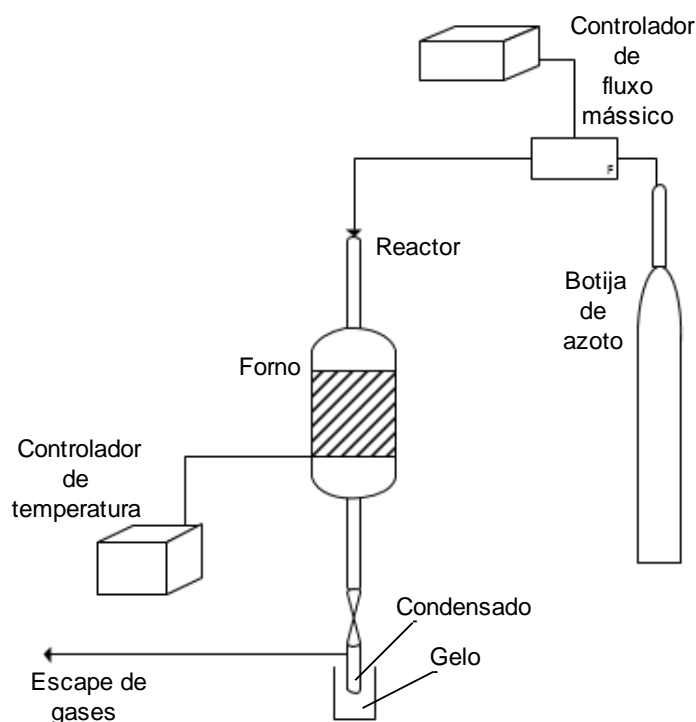


Figura 4.2: Representação da instrumentação utilizada nos ensaios de pirólise.
Elaboração própria.

A maioria do produto líquido da pirólise, o bio-óleo, condensa no material inerte presente na coluna, de onde é recuperado com solventes apropriados. Uma pequena quantidade atravessa o inerte, e chega ao recipiente de condensado no fundo da coluna, de onde também pode ser recuperada. O produto sólido da pirólise (bio-carvão), que é o resíduo da amostra, permanece na coluna, sendo facilmente retirável pelo topo para proceder à sua pesagem.

Com o fluxo de gás inerte a atravessar a coluna, os gases das reacções de decomposição dos componentes da estilha são removidos de forma rápida do reactor (tempo de residência baixo). Este procedimento favorece a obtenção de rendimento em bio-óleo relativamente alto, que é um dos objectivos do trabalho. Por esta razão, o processo aplicado é considerado de pirólise rápida (em escala laboratorial).

A sequência de procedimentos para cada ensaio de pirólise foi a seguinte:

- 1) Programação da temperatura do forno (alteração de *set-point* do controlador) até um valor próximo da temperatura pretendida para o ensaio, para pré-aquecimento do forno.
- 2) Preparação da coluna para introdução da amostra: colocação da primeira camada de lã de vidro no fundo, de uma certa altura de carboneto de silício e de uma camada de lã de vidro no topo.
- 3) Colocação da amostra na coluna.
- 4) Inertização da coluna com o azoto durante uns minutos.
- 5) Colocação da coluna dentro do forno cilíndrico e estabelecimento das conexões necessárias, com o forno e o fluxo de azoto desligados.
- 6) Programação da temperatura do forno para o valor pretendido para o ensaio; ligação do fluxo de azoto.
- 7) Início do ensaio quando a temperatura do forno atingir o *set point*
- 8) Após o tempo de ensaio (15 minutos), desligamento do fluxo de azoto e do forno.
- 9) Remoção da coluna após arrefecimento.
- 10) Remoção e pesagem do bio-carvão de dentro da coluna.
- 11) Remoção da camada superior de lã de vidro.
- 12) Extração com acetona e etanol do bio-óleo presente na matéria inerte da coluna e no recipiente de condensado.
- 13) Remoção do inerte e da camada inferior de lã de vidro.
- 14) Secagem do bio-óleo em evaporador rotativo para separação dos solventes.

A operação de pirólise foi inicialmente aplicada a cada um dos 9 genótipos de choupo, a uma temperatura de 475 °C. Utilizou-se a estilha de choupo na forma de pó, tendo para tal sido feito um fracionamento granulométrico das amostras previamente trituradas, recorrendo a um peneiro *C/ISA* em aço *inox* com diâmetro de malha 710 µm. Na Tabela 4.6 encontra-se a massa utilizada de cada genótipo de choupo nos ensaios de pirólise. As pesagens para a pirólise foram feitas num cadinho de cerâmica, com uma balança analítica *Mettler Toledo AB204* (d = 0,1 mg).

Tabela 4.6: Massa das amostras de estilha utilizadas nos ensaios de pirólise a 475 °C.

Genótipo	Massa (g)
AF2	5,0058
AF8	5,0077
Bak	5,0012
Bra	5,0016
EII	5,0036
Gri	5,0065
Hee	5,0017
Ska	5,0035
Wol	5,0072

Após os ensaios de pirólise a cada genótipo de choupo, foram feitos ensaios a diferentes temperaturas a uma mistura de todos os genótipos em proporções semelhantes. Alguns destes ensaios de pirólise decorreram com a presença de diferentes catalisadores. Para os ensaios

catalisados, escolheu-se utilizar uma massa de catalisador 10 vezes menor que a massa de estilha (proporção 1:10). Dados sobre a massa, a temperatura e o catalisador utilizado (ou não) em cada um dos ensaios à mistura dos genótipos de choupo encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Dados (amostra utilizada, massa e temperatura) dos ensaios efectuados à mistura da estilha dos genótipos de choupo.

Amostra	Massa (g)	Temperatura (°C)
Mistura	5,0054	425
Mistura	5,0056	475
Mistura	5,0053	475 (repetição)
Mistura	5,0005	500
Mistura + cat. Na ₂ CO ₃ ^(a)	5,0069 + 0,5027	500
Mistura + cat. MgCO ₃ ^(b)	5,0061 + 0,5029	500
Mistura + cat. FCC ^(c)	5,0060 + 0,5003	500
Mistura + cat. H-ZSM5 ^(d)	5,0055 + 0,5028	500

Nota: A partir do ensaio com a mistura de estilha a 425 °C, por motivos de logística, foi utilizada uma balança analítica diferente (*Bosch SAE 200*, $d = 0,1 \text{ mg}$).

^(a) Carbonato de sódio anidro da *Riedel-de Haën* (reagente analítico, p. a.).

^(b) Carbonato de magnésio da *Mallinckrodt Chemical Works* (reagente analítico, p. a.).

^(c) Zeólito para *Fluid Catalytic Cracking*.

^(d) Zeólito “CBV 3020E”, com rácio SiO₂/Al₂O₃ de 30, da *Zeolyst Inc.*

Para efeitos de comparação foi também efectuado um ensaio não catalisado a uma amostra de casca de pinheiro. A amostra (5,0096 g) estava triturada e peneirada e o ensaio decorreu a uma temperatura de 475 °C.

Sinopse

Neste Capítulo foi feita a caracterização do material analisado neste trabalho, a estilha de 9 diferentes genótipos de choupo. Foram apresentadas as análises imediata e elementar da estilha, bem como o conteúdo energético.

Foram também descritas as técnicas utilizadas para analisar a estilha de choupo: termogravimetria e pirólise rápida em escala laboratorial. São apresentados os equipamentos e as montagens utilizadas, bem como os passos dos procedimentos e as condições experimentais, incluindo as massas de amostra utilizadas em cada ensaio.

5. Resultados

Neste Capítulo são apresentados e analisados os resultados das experiências laboratoriais efectuadas às amostras de estilha de choupo.

A técnica de termogravimetria permitiu a determinação do conteúdo lenhocelulósico e dos parâmetros cinéticos associados ao processo de conversão térmica em condições de pirólise. Para a determinação do conteúdo em celulose, hemicelulose e lenhina, foram usados os dados experimentais da DTG. Foi elaborada uma curva para reproduzir os dados experimentais, que consistiu na soma das curvas individuais de decomposição dos componentes da amostra (método de desconvolução). A determinação dos parâmetros cinéticos (energia de activação e factor pré-exponencial de Arrhenius) foi feita recorrendo aos dados experimentais da TG, aplicando os três métodos (Kissinger, FWO e KAS) apresentados no Capítulo 3.

Com a pirólise em escala laboratorial foi possível obter os rendimentos em bio-carvão, bio-óleo e gases, produtos resultantes do processo de conversão termoquímica das amostras de estilha. Foram efectuados ensaios de pirólise aos 9 genótipos de choupo a 475 °C e para uma mistura da estilha de todos os genótipos a várias temperaturas (425, 475 e 500 °C). Para comparação com os resultados dos ensaios à estilha de choupo foi feito um ensaio a 475 °C a uma amostra de casca de pinheiro. Quatro dos ensaios à mistura da estilha de choupo decorreram com catalisador, a uma temperatura de 500 °C. O bio-óleo resultante dos ensaios aos 9 genótipos e dos ensaios catalisados foi analisado com FTIR para avaliação dos seus componentes.

5.1. Termogravimetria

Os dados da análise termogravimétrica — massa perdida e a sua derivada temporal, em função da temperatura — foram tratados e analisados de modo a atingir os objectivos enunciados. No Anexo A, nas Figuras A.1 a A.9, encontra-se uma compilação gráfica dos dados obtidos (resultados da TG e DTG) para os 9 genótipos de choupo analisados.

A reprodutibilidade dos resultados obtidos foi avaliada com os resultados obtidos de TG e DTG das análises a 7 réplicas de amostras do clone belga Ska, com taxa de aquecimento de 30 °C/min. Os parâmetros avaliados para avaliar a reprodutibilidade foram a massa restante no fim da análise (massa residual) e a temperatura correspondente ao máximo de perda de massa. Os resultados obtidos destes parâmetros para as 7 réplicas encontram-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Massas residuais e temperaturas registadas na perda máxima de massa para as análises TG a 7 réplicas de amostras do clone Ska.

Réplica	Massa residual (%)	Temperatura na perda máxima de massa (°C)
R1	9,9	357,8
R2	19,8	372,8
R3	18,5	375,3
R4	18,4	372,8
R5	9,4	364,0
R6	20,2	367,8
R7	19,6	366,5
Média	16,5	368,1
Desvio-padrão	4,8	6,1
Desvio-padrão/Média (%)	28,8	1,7

Verifica-se que a massa residual possui maior variabilidade (desvio à média) que a temperatura da taxa máxima de perda de massa (pico da DTG). Este facto pode ser explicado tendo em conta a variação dos teores dos componentes lenhocelulósicos na madeira, que ocorre até entre árvores da mesma espécie, híbrido ou genótipo. O componente que geralmente possui menos variação é a celulose, que é o componente responsável pelo pico registado nos resultados de DTG. A menor variação do teor de celulose na madeira pode ser a razão para a baixa variabilidade da temperatura do pico máximo. A variabilidade relativamente alta da massa residual pode ser devida à variação do teor de lenhina na madeira, que é maior que a variação do teor de celulose. A lenhina é a principal responsável pelo resíduo da decomposição térmica, degradando-se em menor proporção, enquanto a hemicelulose e a celulose se degradam em maior grau deixando menor resíduo. Estes resultados indicam que os desvios do pico máximo registado na análise DTG não serão muito pronunciados (para uma mesma taxa de aquecimento), mas que a massa residual poderá registar valores relativamente díspares. Para os objectivos deste trabalho, a variabilidade da massa residual poderia representar dificuldades para a determinação dos teores dos componentes nas amostras mas devido ao método utilizado (explicitado abaixo) não esta variabilidade não é problemática. A variabilidade relativamente baixa da temperatura do pico máximo da DTG é vantajosa para os cálculos porque desta forma a temperatura de decomposição da celulose enquadra-se melhor com os valores da literatura.

5.1.1. Determinação do conteúdo lenhocelulósico

Para a determinação dos teores dos componentes das amostras de cada genótipo de choupo foram utilizados os dados da derivada temporal da perda de massa em função da temperatura, apenas para uma das taxas de aquecimento, a de 30 °C/min, tomada como representativa. Na Figura 5.1 é possível visualizar graficamente estes resultados para os nove genótipos de choupo analisados.

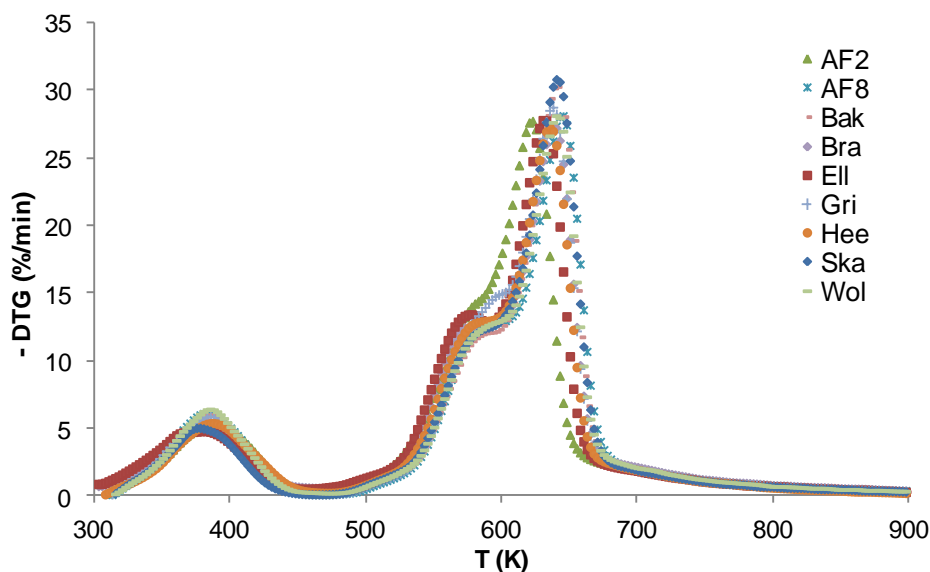


Figura 5.1: Representação gráfica do simétrico da derivada temporal da perda de massa em função da temperatura para todos os genótipos de choupo e a uma taxa de aquecimento de 30 °C/min.

É possível observar, em comum a todos os genótipos, diferentes zonas de perda de massa, correspondentes à libertação de diferentes compostos da amostra devido à temperatura. A primeira zona, entre cerca de 300 e 450 K, corresponde à libertação de vapor de água e alguns extractivos de alta volatilidade. A segunda zona, até 900 K, corresponde maioritariamente à volatilização dos componentes lenhocelulósicos: celulose, hemicelulose e lenhina. Esta zona (450-900 K) pode ser dividida em regiões: considera-se que a primeira região, caracterizada por um “ombro” entre 550 e 600 K (inflexão da derivada), é devida à volatilização da hemicelulose e que a região seguinte, que contém o pico mais elevado, é em grande parte devida à celulose da amostra. A lenhina tem contribuição para as duas regiões e é a responsável pelo prolongamento da segunda região até temperaturas superiores a 700 K.

Para a determinação da composição das amostras através da DTG utiliza-se um modelo multi-componente em que se admite que existem, tipicamente, quatro grupos de componentes: água e extractivos, hemicelulose, celulose e lenhina. Cada um destes grupos contribui para a curva experimental obtida³, sendo possível reproduzi-la numa curva “teórica” através do somatório de quatro curvas correspondentes à volatilização a diferentes temperaturas dos quatro grupos. Este tipo de tratamento é intitulado de desconvolução e os teores dos vários componentes são determinados através do cálculo das áreas abaixo de cada curva individual, por métodos analíticos (integração propriamente dita) ou métodos numéricos (por exemplo, regra dos trapézios).

Recorrendo a curvas de tipo gaussiano simétricas, desenvolveu-se a curva “teórica” que se aproxima da curva experimental utilizando a ferramenta *Solver* do *Microsoft Excel*. As curvas foram construídas com a expressão matemática da Eq. 5.1, que tem três parâmetros: amplitude (representada pela letra a , em %/min), posição (b , em K) e largura a meia altura (c , em K). Inserindo valores iniciais para os três parâmetros das quatro curvas, recorrendo aos dados da TG e da DTG

³ Na realidade, através da termogravimetria não se obtém uma curva experimental, mas sim vários pontos experimentais que podem definir uma curva experimental.

(para a amplitude e para a largura a meia altura) e a valores da literatura (para a posição e para a largura a meia altura, Tabela 3.1 do Cap. 3), foi criada a curva “teórica” para cada híbrido de choupo, em função da temperatura (T). Não foi necessária a aplicação de restrições no *Solver*.

$$a \exp \left[- \left(\frac{T-b}{c} \right)^2 \right] \quad (5.1)$$

Com o *Solver* foi possível minimizar a diferença entre a curva experimental e a “teórica”, através da alteração dos parâmetros de cada curva por sucessivas iterações. O erro utilizado para minimização da diferença entre as curvas foi primeiramente a raiz do erro quadrático médio, RMSE (em inglês *root mean squared error*), com a expressão matemática da Eq. 5.2. Na expressão indicada, N corresponde ao número de pontos da curva experimental da DTG, \hat{Y} a cada valor da curva “teórica” e Y a cada valor da curva experimental. A aplicação deste critério no *Solver* permite obter o mínimo de diferença entre as curvas experimental e “teórica”. As curvas individuais dos componentes lenhocelulósicos não ficam de acordo com o esperado da literatura. Quanto à curva da água e extractivos, por não haver interacção com mais nenhum grupo de componentes, há uma boa adaptação à curva experimental após a aplicação do RMSE.

Para obter eventuais melhorias em termos de concordância com a literatura, após a minimização do RMSE, o critério utilizado no *Solver* para minimização da diferença entre as curvas experimental e “teórica” foi alterado, passando a ser o erro máximo, E , da Eq. 5.3. A utilização deste permitiu, após as iterações, uma melhor aproximação aos valores esperados.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - Y_i)^2} \quad (5.2)$$

$$E = \max_i |\hat{Y}_i - Y_i| \quad (5.3)$$

Na Figura 5.2 encontra-se um exemplo da representação gráfica da desconvolução em quatro curvas individuais aplicada aos dados DTG de um dos genótipos de choupo (Gri) obtida com o *Solver*.

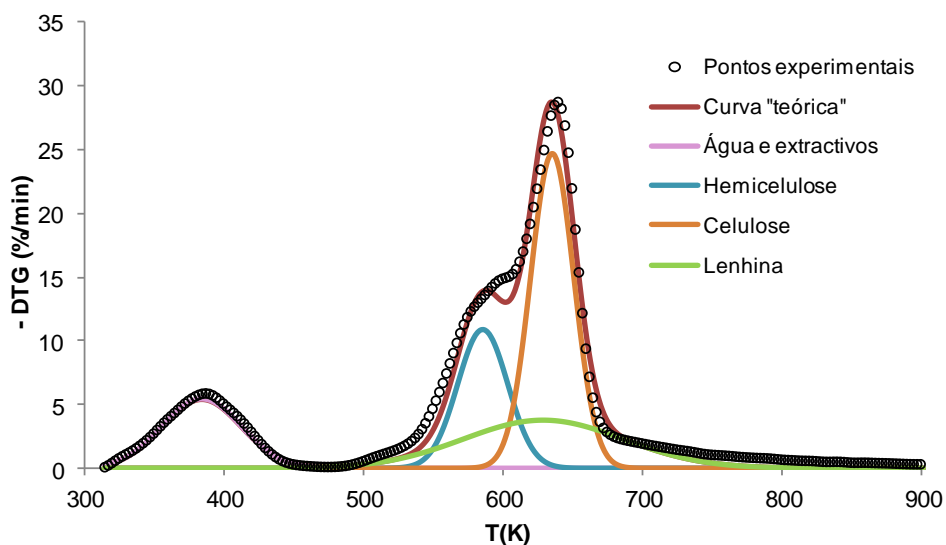


Figura 5.2: Representação gráfica da desconvolução em 4 curvas dos dados de DTG do genótipo belga Gri a uma taxa de aquecimento de 30 °C/min.

Os parâmetros determinados com o *Solver* para as quatro curvas individuais no caso apresentado do genótipo belga Gri encontram-se na Tabela 5.2. No Anexo A encontram-se os parâmetros das curvas individuais para os restantes genótipos, nas Tabelas A.1 a A.8.

Tabela 5.2: Parâmetros determinados com o *Solver* para cada curva DTG individual da desconvolução efectuada ao genótipo belga Gri.

	Amplitude, a (%/min)	Posição, b (K)	Largura a meia altura, c (K)
Curva 1 (água e extractivos)	5,4	383,2	39,9
Curva 2 (hemicelulose)	10,9	584,8	25,4
Curva 3 (celulose)	24,7	634,6	22,0
Curva 4 (lenhina)	3,8	628,1	80,9

Os três parâmetros para cada curva individual foram obtidos com a optimização do *Solver*, após terem sido inseridos valores iniciais de acordo com a literatura e os dados obtidos da DTG. Os valores para a curva da água e extractivos não necessitam de comparação com a literatura, sendo obtidos pelas iterações do *Solver*, por não haver interacção com outros grupos de componentes. Para os componentes lenhocelulósicos, os resultados da optimização devem encontrar-se de acordo com a literatura, especialmente a posição e a largura (com os dados da Tabela 3.1 do Cap. 3). Foi necessário gerir esta situação, garantindo que as curvas individuais concordassem com os dados da DTG e da literatura, tentando ao mesmo tempo obter o mínimo de erro entre as curvas totais.

Após a optimização com o referido critério, apresenta-se na Tabela 5.3 o erro máximo registado para cada genótipo de choupo analisado. Um parâmetro que foi acompanhado para avaliação da optimização efectuada com o *Solver* foi o erro relativo entre as áreas totais abaixo das curvas “teórica” e experimental. A área abaixo da curva experimental foi determinada numericamente pela regra dos trapézios e a área correspondente à curva construída com as curvas dos quatro grupos foi calculada analiticamente com o integral da Eq. 5.4. Os valores do erro relativo (em %) entre as áreas encontram-se também na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Erro máximo (%/min) entre as curvas DTG “teórica” e experimental e erro entre as áreas após optimização com o *Solver* para cada genótipo de choupo.

Genótipo	Erro máximo (%/min)	Erro relativo entre áreas (%)
AF2	1,9	11,8
AF8	2,7	8,2
Bak	2,9	8,4
Bra	2,5	11,2
EII	2,4	10,5
Gri	2,1	10,4
Hee	2,7	9,3
Ska	2,8	6,2
Wol	2,4	8,2

Os erros máximos apresentados na Tabela 5.3 apresentam valores aceitáveis, tendo em conta que a DTG regista um máximo de cerca de 30 %/min. Também os erros relativos entre as

áreas se consideram aceitáveis, tendo em conta o método utilizado, que considerou apenas três grupos para a desconvolução da complexa zona entre 450 e 900 K.

Foi calculada numericamente a área abaixo dos dados experimentais da DTG, com a regra dos trapézios, o que permitiu obter a massa perdida nas duas zonas referidas anteriormente. Este cálculo permitiu obter directamente a partir dos dados experimentais a percentagem correspondente à volatilização do primeiro dos quatro grupos de componentes da amostra (água e extractivos), isto é, na zona entre 300 e 450 K. Na Tabela 5.4 encontram-se estes resultados, juntamente com a massa final, restante após a análise.

Tabela 5.4: Massa perdida na termogravimetria (em %) em cada zona dos dados experimentais da DTG e massa restante (em %).

Genótipo	Massa perdida (%)		Massa restante (%)
	Zona 300-450 K	Zona 450-900 K	
AF2	12,8	65,2	22,0
AF8	13,2	67,9	18,9
Bak	12,7	67,4	19,9
Bra	14,2	72,3	13,5
EII	13,2	69,9	16,9
Gri	13,1	68,5	18,4
Hee	12,2	63,3	24,5
Ska	10,5	69,9	19,6
Wol	13,3	66,8	19,9

Com a percentagem de água e extractivos já determinada com os dados experimentais (massa perdida na zona 300-450 K), a percentagem dos restantes grupos encontra-se dividida na massa volatilizada na zona 450-900 K e na massa restante no final da termogravimetria, que consiste maioritariamente em carbono fixo (devido à atmosfera inerte) e cinzas. É então necessário obter as percentagens dos componentes lenhocelulósicos volatilizados na zona 450-900 K e dos mesmos componentes mas não volatilizados, na massa restante.

As percentagens relativas aos três grupos lenhocelulósicos volatilizados (zona 450-900 K) foram calculadas com a curva “teórica” obtida. Foi determinada a área abaixo de cada curva individual através de integração analítica da Eq. 5.1, com o integral, I , da Eq. 5.4.

$$I = a c \left[\operatorname{erf} \left(\frac{b}{c} \right) \right] \sqrt{\pi} \quad (5.4)$$

Calcularam-se as percentagens volatilizadas dos grupos individuais nas amostras utilizando a área total abaixo da curva “teórica”. Os resultados encontram-se na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Teores calculados (% mássica) dos componentes lenhocelulósicos na amostra volatilizada por análise termogravimétrica

Genótipo	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lenhina (%)
AF2	17,1	32,8	15,3
AF8	16,0	32,8	19,1
Bak	12,6	35,6	19,2
Bra	16,9	34,1	21,3
EII	17,2	34,0	18,7
Gri	16,9	33,1	18,6
Hee	14,4	32,2	16,7
Ska	14,1	34,7	21,2
Wol	16,2	32,3	18,3

Para cada genótipo, as percentagens presentes na Tabela 5.5 somadas com as percentagens do grupo da água e extractivos (zona 300-450 K) da Tabela 5.4 equivalem à percentagem total volatilizada por termogravimetria. Os teores da Tabela 5.5 não são os teores na amostra total, mas sim os teores na parte da amostra que foi volatilizada. Para obter os teores na amostra, como já referido, é necessário obter os teores dos componentes lenhocelulósicos na parte da amostra que não volatilizou. Para a obtenção das percentagens dos componentes lenhocelulósicos não volatilizados, foi admitido que a proporção entre os compostos volatilizados encontrada com o *Solver* é a mesma que os não volatilizados na massa restante. Estas proporções foram obtidas através de uma normalização dos valores dos componentes volatilizados, de forma a somarem 100 %, e os resultados encontram-se na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Proporção mássica entre os componentes lenhocelulósicos volatilizados por análise termogravimétrica.

Genótipo	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lenhina (%)
AF2	26,3	50,2	23,5
AF8	23,5	48,3	28,2
Bak	18,6	52,9	28,5
Bra	23,3	47,2	29,5
EII	24,6	48,7	26,7
Gri	24,6	48,3	27,1
Hee	22,8	50,8	26,4
Ska	20,1	49,6	30,3
Wol	24,3	48,4	27,3

As proporções entre os compostos lenhocelulósicos volatilizados da Tabela 5.6 foram transpostas para a percentagem restante de compostos não volatilizados. Foram, assim, determinadas as percentagens de hemicelulose, celulose e lenhina na massa restante de cada amostra. Os resultados para cada genótipo de choupo analisado encontram-se na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Teores (% mássica) dos componentes lenhocelulósicos na massa restante após a análise termogravimétrica.

Genótipo	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lenhina (%)
AF2	5,5	10,6	4,9
AF8	4,3	8,8	5,2
Bak	3,6	10,1	5,4
Bra	2,9	5,8	3,6
EII	3,9	7,7	4,2
Gri	4,3	8,5	4,8
Hee	5,4	12,0	6,2
Ska	3,7	9,3	5,7
Wol	4,6	9,1	5,1

Para a determinação das percentagens totais de hemicelulose, celulose e lenhina nas amostras, somaram-se as percentagens da Tabela 5.7 com as percentagens da Tabela 5.5. Os teores lenhocelulósicos para cada amostra de genótipo encontram-se na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Teores calculados (% mássica) dos componentes lenhocelulósicos em cada amostra.

Genótipo	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lenhina (%)
AF2	22,7	43,3	20,3
AF8	20,3	41,6	24,3
Bak	16,1	45,8	24,6
Bra	19,8	39,9	25,0
EII	21,1	41,7	22,9
Gri	21,2	41,5	23,4
Hee	19,8	44,1	22,9
Ska	17,8	43,9	26,8
Wol	20,8	41,4	23,4

Os teores da Tabela 5.8, somados com os teores de água e extractivos já determinados e com a percentagem de cinzas (Tabela 4.2 do Cap. 4), somam 100 %. Para melhor comparação com os teores dos componentes lenhocelulósicos da literatura (Tabela 2.2 do Cap. 2), na Tabela 5.9 encontram-se os mesmos resultados experimentais da Tabela 5.8 mas, neste caso, em base seca. Estes teores, adicionados às percentagens de cinzas de cada genótipo, somam 100 %.

Tabela 5.9: Teores calculados (% mássica e base seca) dos componentes lenhocelulósicos em cada amostra.

Genótipo	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lenhina (%)
AF2	26,0	49,7	23,3
AF8	23,3	47,9	28,0
Bak	18,5	52,4	28,2
Bra	23,0	46,5	29,1
EII	24,4	48,1	26,4
Gri	24,4	47,8	26,9
Hee	22,6	50,2	26,1
Ska	19,9	49,1	30,0
Wol	23,9	47,8	27,0
Média	22,9	48,9	27,2

Para melhor visualização dos resultados dos teores de hemicelulose, celulose e lenhina nas amostras, foi elaborada uma representação gráfica, presente na Figura 5.3.

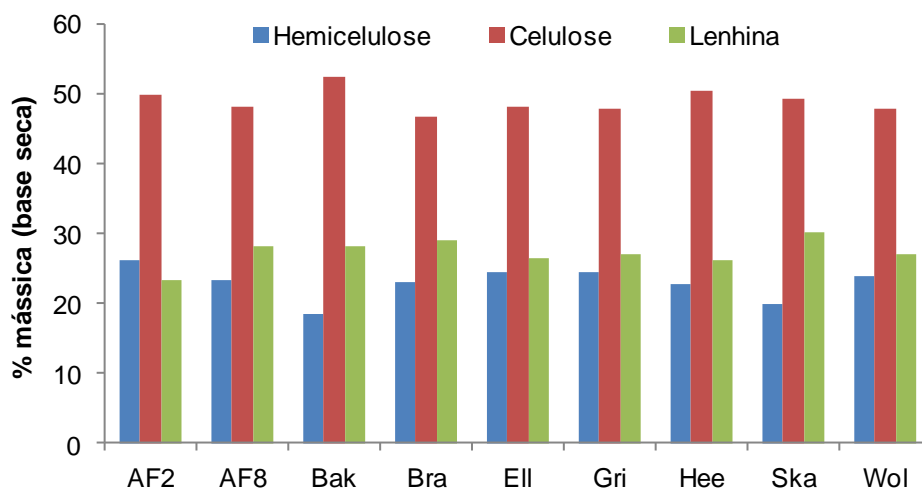


Figura 5.3: Gráfico representativo dos teores (em % mássica e base seca) dos componentes lenhocelulósicos em cada genótipo de choupo, calculados após análise termogravimétrica

Comparando os valores obtidos entre os genótipos analisados, verifica-se alguma variabilidade, especialmente na hemicelulose e lenhina, que é considerada normal. No caso do genótipo português AF2, o teor obtido de hemicelulose é superior ao da lenhina, o que não acontece em mais nenhum genótipo, mas a diferença encontra-se dentro do erro inerente aos cálculos efectuados e é considerado um resultado normal.

Os teores obtidos são concordantes com os valores recolhidos da literatura (Tabela 2.2 do Cap. 2) para a madeira de choupo. É necessário ter em conta que a literatura apresenta valores determinados quase exclusivamente por métodos químicos e, portanto, a concordância com os valores experimentais indica que a análise termogravimétrica é um método adequado para a determinação da composição da estilha de choupo. Teria sido útil determinar os teores lenhocelulósicos das amostras disponíveis com métodos químicos, o que permitiria fazer uma comparação directa, já que os valores da literatura não correspondem à estilha utilizada neste trabalho e existe muita variabilidade, mesmo se a madeira for da mesma espécie ou genótipo.

Devido à natureza do método utilizado, os teores encontram-se provavelmente em excesso, por se ter considerado que todo o material (em base seca) das amostras é lenhocelulósico, excepto as cinzas (obtidas por análise externa, previamente à termogravimetria). Poderia ter sido feita combustão do material restante da análise termogravimétrica, trocando o fluxo de azoto por fluxo de ar ou oxigénio. Após esta conversão, seria provável que restasse material sólido em maior quantidade do que a percentagem de cinzas referida, levando a uma diminuição nos teores calculados. Este procedimento permitiria obter o teor de cinzas nas amostras sem ser necessária determinação prévia e conduzir a resultados mais adequados: se a análise às cinzas decorreu previamente à termogravimetria, as condições, de, por exemplo, humidade são diferentes, o que não aconteceria se a determinação das cinzas fosse simultânea com a determinação dos componentes lenhocelulósicos (e da humidade). Outro factor que pode contribuir para obtenção de teores em excesso é a possibilidade de ocorrer libertação de extractivos na zona de volatilização dos componentes lenhocelulósicos, e não só na zona de libertação da água. Uma limitação do método

aplicado foi admitir proporções iguais entre os componentes lenhocelulósicos no material volatilizado e no material não volatilizado (massa residual). Em princípio, pelo conhecimento da natureza e do comportamento térmico dos componentes lenhocelulósicos isolados, a lenhina degrada-se em menor quantidade que a hemicelulose e a celulose, o que conduz a maior proporção de lenhina na massa residual. Poderia ter sido utilizada outra estimativa de proporções ou ter sido feita análise posterior, com a desvantagem de maior dispêndio de tempo e recursos. Outra limitação, mas que permitiu que o mesmo fosse mais simples e expedito, foi a aplicação de curvas de tipo gaussiano simétricas, que não reproduzem bem a realidade do ritmo de volatilização dos componentes. Também a utilização de mais do que uma curva para cada grupo de componentes, em particular da lenhina, poderia ter conduzido a resultados mais próximo da realidade. Apesar disto, a aproximação de uma curva teórica aos complexos mecanismos de volatilização que acontecem na amostra apresenta sempre desvios, sendo possível afirmar que o método utilizado, embora tenha limitações, é simples e adequado para a determinação dos componentes das amostras de estilha de choupo.

Outros factores que podem adulterar os teores obtidos são as condições experimentais, por exemplo, em relação às características das amostras. Por exemplo, as amostras analisadas na termogravimetria foram trituradas, mas não peneiradas, o que leva à presença, na amostra analisada, de diferentes tamanhos de partículas. A granulometria influencia a difusão de material, seja de azoto através da amostra, seja de material libertado para fora da amostra, o que pode interferir na determinação.

5.1.2. Determinação de parâmetros cinéticos

Os parâmetros da cinética da reacção de pirólise, cujas condições foram simuladas recorrendo à técnica de termogravimetria, foram determinados com os dados resultantes desta técnica. Para o efeito foram utilizados os métodos de Kissinger, de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), apresentados no Cap. 3.

a) Método de Kissinger

Para a aplicação do método de Kissinger é necessária a temperatura à qual foi registada a maior taxa de perda de massa em cada ensaio. O método permite a determinação de uma energia de activação e de um factor pré-exponencial para cada ensaio de termogravimetria, ou seja, para cada genótipo e taxa de aquecimento.

Dados sobre o pico máximo verificado no gráfico resultante dos dados da DTG, para todos os genótipos e taxas de aquecimento, encontram-se na Tabela 5.10. Esta informação foi providenciada directamente pelo *software* de gestão de resultados do equipamento de termogravimetria. De notar que a DTG (em %/min) apresenta resultados negativos por representar perda de massa, tendo sido utilizado o valor simétrico para melhor visualização de resultados.

Tabela 5.10: Taxa máxima de perda de massa (em valor simétrico) e temperatura correspondente registadas na análise termogravimétrica para cada genótipo de choupo e para cada taxa de aquecimento.

Genótipo	10 °C/min		20 °C/min		30 °C/min	
	Taxa máxima (%/min)	T (K)	Taxa máxima (%/min)	T (K)	Taxa máxima (%/min)	T (K)
AF2	9,8	624,9	18,3	617,4	27,8	622,4
AF8	9,3	628,8	19,7	641,8	28,2	644,2
Bak	9,9	623,9	20,1	633,7	30,4	640,0
Bra	9,7	626,2	20,2	639,3	27,5	639,0
EII	9,5	623,0	20,5	633,0	27,8	630,5
Gri	8,5	623,3	18,5	637,2	28,8	637,8
Hee	8,6	619,7	18,3	633,3	27,3	636,0
Ska	10,7	625,3	22,6	635,3	30,9	641,7
Wol	9,4	626,1	18,3	638,4	28,2	641,5

Tabela 5.10 (continuação): Taxa máxima de perda de massa (em valor simétrico) e temperatura correspondente registadas na análise termogravimétrica para cada genótipo de choupo e para cada taxa de aquecimento.

Genótipo	40 °C/min		50 °C/min	
	Taxa máxima (%/min)	T (K)	Taxa máxima (%/min)	T (K)
AF2	39,8	624,9	46,9	639,9
AF8	34,6	650,5	47,7	655,3
Bak	41,9	644,2	52,8	644,6
Bra	38,1	643,2	48,4	647,2
EII	38,9	645,5	49,9	640,5
Gri	36,8	649,2	49,1	651,4
Hee	37,5	643,7	49,3	646,2
Ska	41,4	640,3	50,1	640,3
Wol	37,3	651,8	49,6	653,4

É possível verificar que há em geral uma deslocação do pico máximo para a direita (temperaturas mais elevadas) com o aumento da taxa de aquecimento, um efeito que foi abordado no Cap. 3. Verifica-se também que o valor da taxa máxima de perda de massa sofre um aumento com o uso de taxas de aquecimento mais elevadas.

A temperatura correspondente à taxa máxima de perda de massa apresenta variabilidade relativamente baixa, como tinha sido sugerido pela análise TG às réplicas. As temperaturas registadas encontram-se dentro da gama encontrada na literatura para a decomposição da celulose na madeira (Tabela 3.1 do Cap. 3), sendo a celulose o componente maioritariamente responsável pela taxa máxima de perda de massa.

Com as temperaturas máximas para cada taxa de aquecimento, foi feita a correlação linear do método de Kissinger (Eq. 3.8 do Cap. 3) e obtidos os parâmetros cinéticos a partir do declive e da ordenada na origem. O gráfico da aplicação da correlação linear do método de Kissinger encontra-se na Figura 5.4 para o genótipo português AF8 (como exemplo ilustrativo) e os resultados dos parâmetros cinéticos para todos os genótipos de choupo analisados encontram-se na Tabela 5.11.

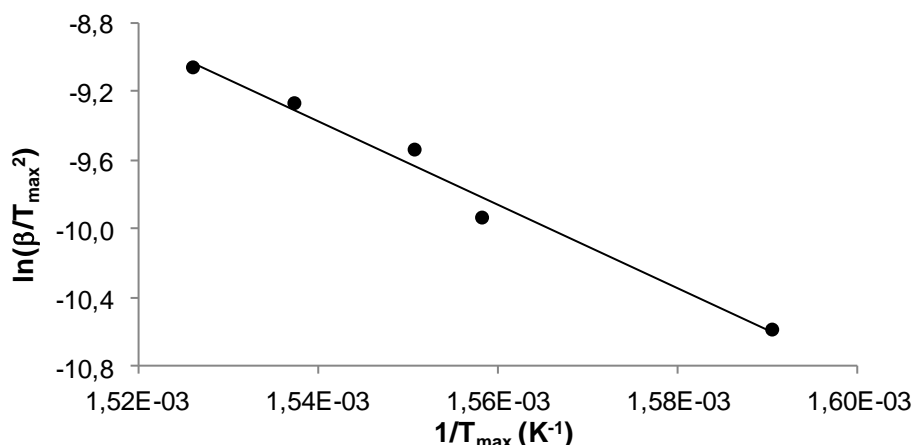


Figura 5.4: Representação gráfica do método de Kissinger para o genótipo AF8.

Tabela 5.11: Parâmetros cinéticos e coeficiente da correlação obtidos com o método de Kissinger para cada genótipo de choupo.

Genótipo	E_a (kJ/kg)	A (s^{-1})	R^2
AF2	108,2	$1,2 \times 10^9$	0,775
AF8	203,4	$4,8 \times 10^{16}$	0,983
Bak	232,8	$2,2 \times 10^{19}$	0,983
Bra	250,4	$5,7 \times 10^{20}$	0,922
EII	204,4	$1,1 \times 10^{17}$	0,825
Gri	175,2	$2,8 \times 10^{14}$	0,941
Hee	189,9	$6,0 \times 10^{15}$	0,978
Ska	319,9	$5,4 \times 10^{26}$	0,869
Wol	181,7	$8,3 \times 10^{14}$	0,967
Média	207,3	$6,0 \times 10^{25}$	-

Os valores dos parâmetros cinéticos determinados com o método de Kissinger apresentam alguma disparidade, especialmente nos genótipos AF2 e Ska. Para estes genótipos em particular, obtiveram-se correlações lineares com coeficiente relativamente baixo, o que contribui para a obtenção de valores menos fiáveis. Para os restantes genótipos, em geral foram obtidos coeficientes de correlação linear aceitáveis.

Comparando com um exemplo de aplicação do método de Kissinger apresentado na Secção 3.1 do Cap. 3, os resultados obtidos da energia de activação e do factor pré-exponencial encontram-se acima dos valores médios do exemplo ($153,9$ kJ/mol e $3,5 \times 10^{10} s^{-1}$, respectivamente). As taxas de aquecimento aplicadas no exemplo referenciado são menores ($2, 5, 10$ e 15 °C/min) que as aplicadas neste trabalho, o que contribui para variação de resultados. Outras condições experimentais foram provavelmente diferentes, como a granulometria das amostras.

É possível, no entanto, verificar que os valores de energia de activação determinados com o método de Kissinger (excepto para os genótipos AF2 e Ska) enquadram-se na gama de energia de activação do processo de degradação da celulose (195 - 286 kJ/mol), como seria de esperar, pois o método de Kissinger baseia-se nas temperaturas do pico máximo registado na DTG, pelo qual a celulose é a maior responsável.

Não é possível verificar diferenças apreciáveis entre os resultados dos genótipos portugueses e os da Bélgica.

Os resultados indicam que a aplicação do método de Kissinger com cinética de reacção de primeira ordem se adapta de forma aceitável aos mecanismos de degradação térmica da estilha de choupou em atmosfera inerte.

b) Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O método isoconversional FWO aplica a correlação linear presente na Eq. 3.10 do Cap. 3. Foi necessário obter, para cada ensaio, as temperaturas correspondentes a vários valores de conversão (perda de massa) durante a análise termogravimétrica. Os valores de conversão escolhidos foram entre 0,1 e 0,8, com intervalos de 0,1. Para alguns dos ensaios a conversão de 0,8 não chegou a ser atingida e, portanto, o último valor de conversão aplicado foi de 0,7. Para algumas conversões (principalmente 0,7 e 0,8), tiveram que ser rejeitados alguns pontos para obter uma melhor correlação. Em alguns casos, mesmo com a rejeição de pontos, a aplicação do método para certos valores de conversão não obteve coeficientes de correlação aceitáveis e estes casos foram rejeitados. A representação gráfica da aplicação do método FWO para um dos genótipos (Ska) encontra-se na Figura 5.5, como exemplo ilustrativo do método.

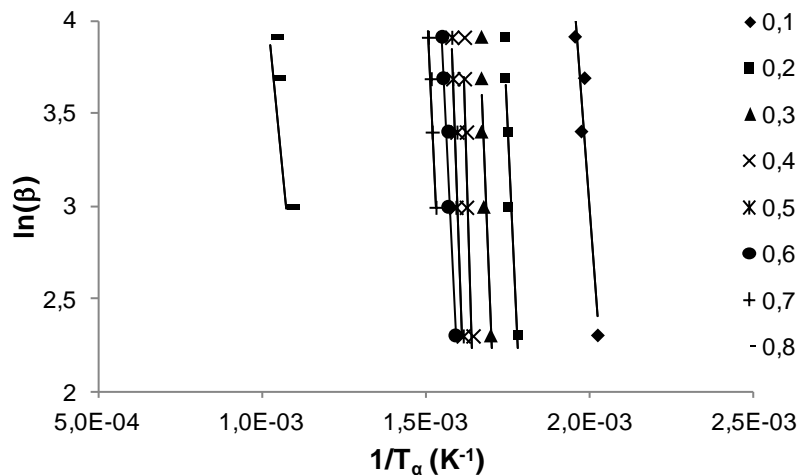


Figura 5.5: Representação gráfica da aplicação do método FWO para o genótipo Ska.

Pela visualização da Figura 5.5 verifica-se que para o genótipo belga Ska se obtiveram correlações lineares aceitáveis para os valores de conversão utilizados para a aplicação do método FWO. Para outros genótipos não foi possível chegar a correlações lineares aceitáveis para alguns valores de conversão (mesmo desprezando pontos), como se pode verificar pela Tabela 5.12. Em particular, para os valores de conversão de 0,1, 0,7 e 0,8 foi necessário, para praticamente todos os genótipos, desprezar pontos. No máximo foram desprezados 2 pontos, para existirem pelo menos 3 pontos para elaboração da correlação linear.

Os parâmetros cinéticos aparentes para cada conversão e cada genótipo de choupou foram determinados a partir do declive e da ordenada na origem obtidos das correlações lineares (Eq. 3.10 do Cap. 3). Os resultados para cada genótipo encontram-se na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Parâmetros cinéticos e coeficiente da correlação obtidos com o método FWO para cada genótipo.

α	AF2			AF8			Bak		
	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2
0,1	19,5	$1,0 \times 10^2$	0,786	143,1	$2,0 \times 10^{13}$	0,998	113,8	$4,5 \times 10^{10}$	0,984
0,2	74,5	$3,0 \times 10^6$	0,904	164,5	$2,5 \times 10^{14}$	0,832	240,8	$4,4 \times 10^{21}$	0,837
0,3	102,8	$7,5 \times 10^8$	0,920	195,7	$5,0 \times 10^{16}$	0,868	245,6	$1,7 \times 10^{21}$	0,913
0,4	177,0	$1,8 \times 10^{15}$	0,856	229,3	$1,3 \times 10^{19}$	0,905	264,3	$2,2 \times 10^{22}$	0,944
0,5	190,2	$1,4 \times 10^{16}$	0,981	238,8	$4,8 \times 10^{19}$	0,865	241,1	$1,1 \times 10^{20}$	0,964
0,6	162,6	$4,3 \times 10^{13}$	0,934	220,2	$7,9 \times 10^{17}$	0,852	227,0	$4,3 \times 10^{18}$	0,945
0,7	-	-	-	66,9	$7,7 \times 10^2$	0,947	250,6	$3,8 \times 10^{19}$	0,999
0,8	-	-	-	-	-	-	24,0	$3,4 \times 10^1$	0,697

Tabela 5.12 (continuação): Parâmetros cinéticos e coeficiente da correlação obtidos com o método FWO para cada genótipo.

α	Bra			EII			Gri		
	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2
0,1	23,0	$9,3 \times 10^1$	0,915	18,4	$2,7 \times 10^1$	0,891	58,4	$1,2 \times 10^5$	0,952
0,2	197,3	$5,1 \times 10^{17}$	0,899	164,5	$3,6 \times 10^{14}$	0,988	132,6	$3,0 \times 10^{11}$	0,824
0,3	219,5	$1,2 \times 10^{19}$	0,841	188,9	$1,8 \times 10^{16}$	0,977	166,1	$1,2 \times 10^{14}$	0,998
0,4	242,9	$3,4 \times 10^{20}$	0,910	220,3	$3,9 \times 10^{18}$	0,998	210,9	$4,6 \times 10^{17}$	0,821
0,5	232,4	$2,0 \times 10^{19}$	0,928	243,5	$2,4 \times 10^{20}$	0,811	199,3	$2,9 \times 10^{16}$	0,802
0,6	213,9	$3,6 \times 10^{17}$	0,817	254,8	$1,2 \times 10^{21}$	0,875	209,1	$1,2 \times 10^{17}$	0,822
0,7	144,7	$2,3 \times 10^{11}$	0,999	-	-	-	-	-	-
0,8	49,2	$4,6 \times 10^2$	0,695	-	-	-	-	-	-

Tabela 5.12 (continuação): Parâmetros cinéticos e coeficiente da correlação obtidos com o método FWO para cada genótipo.

α	Hee			Ska			Wol		
	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2
0,1	13,7	$1,6 \times 10^1$	0,999	182,1	$2,0 \times 10^{18}$	0,888	-	-	-
0,2	39,5	$2,3 \times 10^3$	0,821	290,3	$3,2 \times 10^{26}$	0,866	188,3	$3,7 \times 10^{16}$	0,967
0,3	75,9	$2,0 \times 10^6$	0,839	380,2	$4,5 \times 10^{33}$	0,863	221,4	$9,8 \times 10^{18}$	0,846
0,4	102,3	$2,8 \times 10^8$	0,875	435,6	$3,8 \times 10^{37}$	0,894	225,0	$6,2 \times 10^{18}$	0,880
0,5	129,2	$4,5 \times 10^{10}$	0,803	347,3	$2,0 \times 10^{29}$	0,904	237,1	$3,7 \times 10^{19}$	0,859
0,6	137,5	$1,7 \times 10^{11}$	0,801	306,7	$3,3 \times 10^{25}$	0,944	245,5	$1,0 \times 10^{20}$	0,871
0,7	65,5	$1,5 \times 10^5$	0,925	323,1	$1,8 \times 10^{26}$	0,967	-	-	-
0,8	-	-	-	143,0	$1,1 \times 10^8$	0,988	-	-	-

Pela análise dos valores dos parâmetros cinéticos determinados com o método FWO, é possível verificar a sua variação ao longo do processo de decomposição térmica dada pelos valores de conversão. Verificam-se valores relativamente mais baixos para conversões baixas e conversões altas. Nas conversões de 0,1 e 0,2, o processo de decomposição térmica consiste principalmente na libertação da humidade, o que contribui para um valor relativamente baixo de energia de activação. A partir deste valor de conversão, verifica-se uma subida da energia de activação, devido à decomposição da hemicelulose e da celulose, havendo concordância com os valores de energia de activação da degradação destes componentes (80-116 e 195-286 kJ/mol, respectivamente), excepto no caso do genótipo belga Ska, que obteve valores relativamente elevados de energia de activação ao longo de todo o processo. Os valores de energia de activação mais baixos para conversões mais elevadas (0,7 e 0,8), que não se verificam em todos os genótipos, são concordantes com o valor da energia de activação da decomposição da lenhina (18-65 kJ/mol), o que seria de esperar, pois a lenhina decompõe-se até temperaturas (e, portanto, valores de conversão) mais elevadas.

Foi representada graficamente a energia de activação aparente em função da conversão, de modo a visualizar melhor a evolução deste parâmetro cinético durante a termogravimetria. A representação gráfica para todos os génotipos de choupo encontra-se na Figura 5.6.

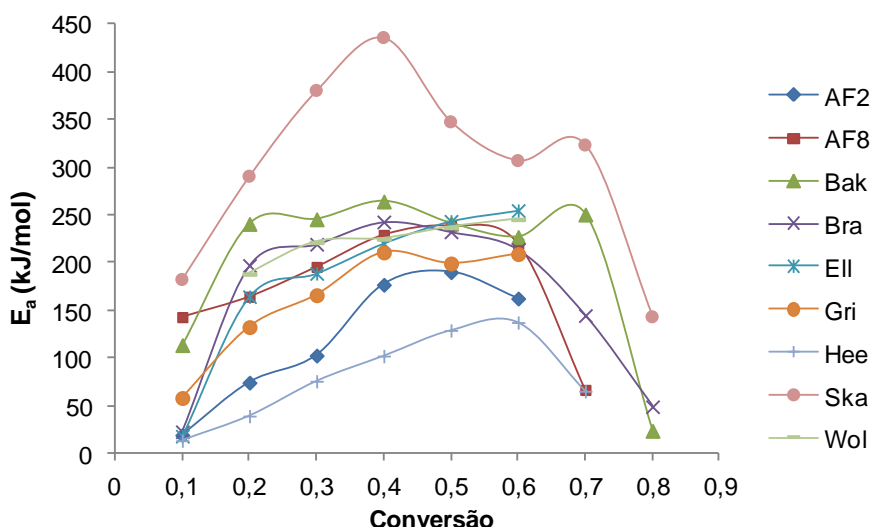


Figura 5.6: Representação gráfica da energia de activação aparente calculada com o método FWO em função da conversão para todos os génotipos de choupo.

A análise da evolução da energia de activação com a conversão verifica que o processo de decomposição é complexo, indicando que a consideração de reacções independentes (e de primeira ordem) não é correcta, e que a determinação dos parâmetros cinéticos desta forma pode conduzir a resultados afastados da realidade.

Não foram verificadas diferenças apreciáveis entre os resultados dos génotipos portugueses e os da Bélgica pelo método FWO.

A aplicação do método FWO verificou, através da variação registada dos parâmetros cinéticos com a conversão, que o processo de decomposição térmica da estilha é complexo, composto por várias reacções que competem entre si e que não são independentes. Por esta razão, algumas aproximações efectuadas no método não reproduzem exactamente a realidade, mas é possível obter valores aceitáveis para os parâmetros cinéticos.

c) Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

O método isoconversional KAS necessita das mesmas temperaturas utilizadas no método FWO, sendo diferente a correlação aplicada (Eq. 3.11 do Cap. 3). Uma representação gráfica ilustrativa da aplicação do método KAS para um dos génotipos (Ska) encontra-se na Figura 5.7.

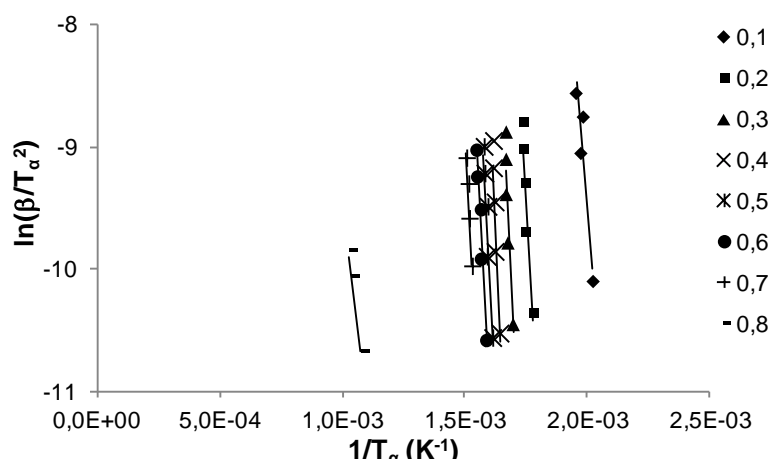


Figura 5.7: Representação gráfica da aplicação do método KAS para o genótipo Ska.

À semelhança do método FWO, foi necessário desprezar alguns pontos, particularmente nos valores de conversão de 0,1, 0,7 e 0,8. As correlações lineares (após desprezar alguns pontos, se necessário) obtiveram coeficientes aceitáveis como se pode observar na Tabela 5.13.

Os parâmetros cinéticos aparentes para cada conversão e cada genótipo de choupo foram determinados a partir do declive e da ordenada na origem obtidos (Eq. 3.11 do Cap. 3). Os resultados para cada genótipo encontram-se na Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Parâmetros cinéticos e coeficiente da correlação obtidos com o método KAS para cada genótipo.

α	AF2			AF8			Bak		
	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2
0,1	-	-	-	141,8	$1,4 \times 10^{13}$	0,998	111,2	$2,1 \times 10^{10}$	0,981
0,2	69,1	$4,8 \times 10^5$	0,880	163,4	$1,9 \times 10^{14}$	0,815	243,8	$7,5 \times 10^{21}$	0,826
0,3	98,5	$2,1 \times 10^8$	0,906	195,9	$5,1 \times 10^{16}$	0,857	248,5	$2,7 \times 10^{21}$	0,906
0,4	176,2	$1,5 \times 10^{15}$	0,842	230,8	$1,7 \times 10^{19}$	0,897	267,8	$3,9 \times 10^{22}$	0,940
0,5	189,7	$1,3 \times 10^{16}$	0,979	240,6	$6,4 \times 10^{19}$	0,855	243,1	$1,5 \times 10^{20}$	0,961
0,6	160,6	$2,7 \times 10^{13}$	0,926	220,9	$8,6 \times 10^{17}$	0,840	228,1	$5,1 \times 10^{18}$	0,940
0,7	-	-	-	50,1	$1,6 \times 10^1$	0,906	252,4	$5,0 \times 10^{19}$	0,999
0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 5.13 (continuação): Parâmetros cinéticos e coeficiente da correlação obtidos com o método KAS para cada genótipo.

α	Bra			EII			Gri		
	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2
0,1	16,5	$1,6 \times 10^0$	0,834	16,8	$1,9 \times 10^0$	0,767	53,0	$1,3 \times 10^4$	0,937
0,2	198,1	$5,8 \times 10^{17}$	0,890	163,6	$2,8 \times 10^{14}$	0,986	130,0	$1,5 \times 10^{11}$	0,802
0,3	221,1	$1,5 \times 10^{19}$	0,829	188,9	$1,8 \times 10^{16}$	0,975	164,7	$8,3 \times 10^{13}$	0,998
0,4	245,3	$5,1 \times 10^{20}$	0,903	221,6	$4,8 \times 10^{18}$	0,998	178,3	$6,7 \times 10^{14}$	0,807
0,5	234,1	$2,7 \times 10^{19}$	0,922	245,8	$3,4 \times 10^{20}$	0,798	211,5	$2,8 \times 10^{17}$	0,873
0,6	214,3	$3,9 \times 10^{17}$	0,802	257,5	$1,8 \times 10^{21}$	0,866	209,3	$1,2 \times 10^{17}$	0,807
0,7	141,2	$9,9 \times 10^{10}$	0,999	-	-	-	-	-	-
0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 5.13 (continuação): Parâmetros cinéticos e coeficiente da correlação obtidos com o método KAS para cada genótipo.

α	Hee			Ska			Wol		
	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol)	A_α (s ⁻¹)	R^2
0,1	-	-	-	183,3	$2,5 \times 10^{18}$	0,879	-	-	-
0,2	37,1	$3,3 \times 10^2$	0,823	295,9	$8,0 \times 10^{26}$	0,858	188,5	$3,7 \times 10^{16}$	0,964
0,3	70,1	$3,0 \times 10^5$	0,802	390,1	$1,8 \times 10^{34}$	0,857	428,0	$2,1 \times 10^{37}$	0,872
0,4	97,5	$7,1 \times 10^7$	0,852	448,1	$1,9 \times 10^{38}$	0,890	395,8	$2,8 \times 10^{33}$	0,969
0,5	132,5	$7,8 \times 10^{10}$	0,912	355,0	$6,0 \times 10^{29}$	0,899	238,8	$4,9 \times 10^{19}$	0,848
0,6	142,5	$4,3 \times 10^{11}$	0,920	312,0	$7,3 \times 10^{25}$	0,940	247,5	$1,4 \times 10^{20}$	0,861
0,7	57,7	$1,2 \times 10^4$	0,897	328,9	$4,2 \times 10^{26}$	0,965	-	-	-
0,8	-	-	-	134,7	$2,2 \times 10^7$	0,985	-	-	-

Os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos com o método KAS são semelhantes aos do método FWO, com variações semelhantes com a conversão: o início do processo (conversão de 0,1 e 0,2) regista valores relativamente baixos dos parâmetros cinéticos, até chegar a valores máximos correspondentes ao pico da DTG (conversão entre 0,4 e 0,6) e o fim do processo (conversão de 0,7 e 0,8) regista novamente valores baixos. A explicação para este comportamento é a mesma que para o método FWO. Com o método FWO tinha-se verificado concordância com as gamas de energia de activação da decomposição dos componentes lenhocelulósicos, menos para o genótipo Ska, o que acontece também no método KAS. Para além do genótipo Ska, também o genótipo Wol registou valores considerados anómalos (demasiado elevados) em alguns valores de conversão, o que pode ter sido devido a terem sido desprezados pontos diferentes de um método para outro (por resultarem em coeficientes de correlação mais aceitáveis).

Tal como efectuado para o método FWO, foi elaborada a representação gráfica das energias de activação aparentes em função da conversão, para cada genótipo, de modo a visualizar melhor a evolução deste parâmetro cinético. A representação gráfica para todos os genótipos encontra-se na Figura 5.8.

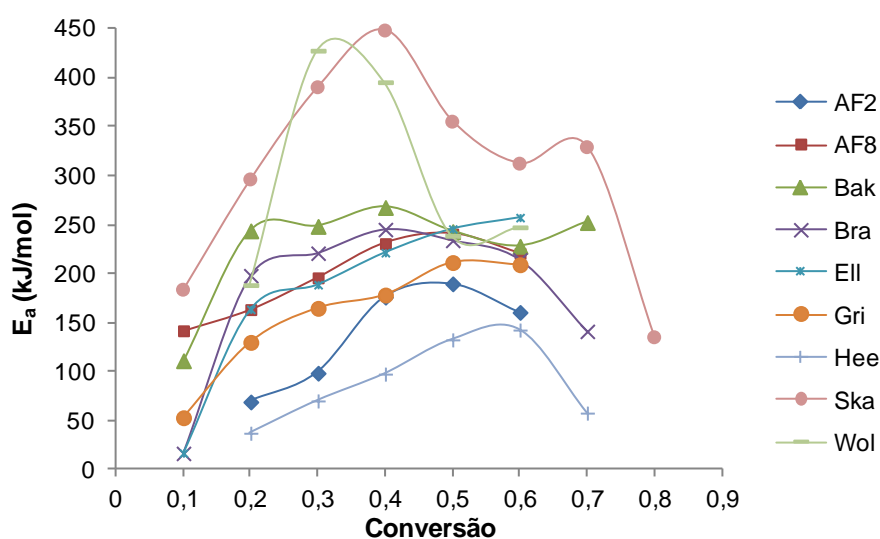


Figura 5.8: Representação gráfica da energia de activação aparente calculada com o método KAS em função da conversão para todos os genótipos de choupo.

As discrepâncias gráficas entre as evoluções da energia de activação com o método FWO e o método KAS são devidas aos diferentes pontos desprezados. Como no método FWO, também não foram verificadas diferenças apreciáveis entre os resultados dos genótipos portugueses e os da Bélgica com o método KAS. A aplicação do método isoconversional KAS verificou, à semelhança do método FWO, a complexidade do processo de decomposição térmica da estilha. O método KAS pode não reproduzir exactamente a realidade da decomposição térmica da biomassa, mas pode obter valores aceitáveis para os parâmetros cinéticos.

5.2. Pirólise

Os ensaios de pirólise às amostras de estilha tiveram como objectivo a quantificação do rendimento nos três produtos desta operação: bio-óleo, gases e bio-carvão. A quantidade de produto líquido foi determinada por pesagem da massa restante após evaporação em rotavapor dos solventes usados para extrair o bio-óleo do reactor. O bio-carvão foi pesado após cada ensaio e a quantidade de gases foi determinada por diferença para o total. A massa obtida de bio-óleo e bio-carvão em cada ensaio de pirólise encontra-se na Tabela B.1 do Anexo B.

O bio-óleo foi posteriormente sujeito a análise com espectroscopia de infravermelho (FTIR) para avaliação dos compostos químicos existentes.

5.2.1. Rendimento em produtos pirolíticos

Após pesagem do bio-carvão, da determinação da massa de bio-óleo após evaporação de solventes e da determinação da massa de gases por diferença, calculou-se o rendimento em cada um destes produtos a partir da massa de amostra usada em cada ensaio. Os resultados para os ensaios a 475 °C para os nove genótipos de choupo encontram-se na Tabela 5.14. Para melhor visualização dos rendimentos obtidos para a pirólise à estilha dos genótipos de choupo foi elaborada uma representação gráfica dos mesmos, presente na Figura 5.9.

Tabela 5.14: Rendimentos (% mássica) dos produtos da pirólise a 475 °C às amostras dos genótipos de choupo.

Genótipo	Bio-carvão (%)	Bio-óleo (%)	Gás (%)
AF2	21,47	50,66	27,87
AF8	20,11	47,35	32,54
Bak	20,04	43,03	36,93
Bra	21,40	51,90	26,70
EII	25,92	47,37	26,71
Gri	20,36	51,91	27,73
Hee	20,78	44,01	35,21
Ska	21,98	51,82	26,20
Wol	21,42	50,69	27,89
Média dos genótipos	21,50	48,75	29,75

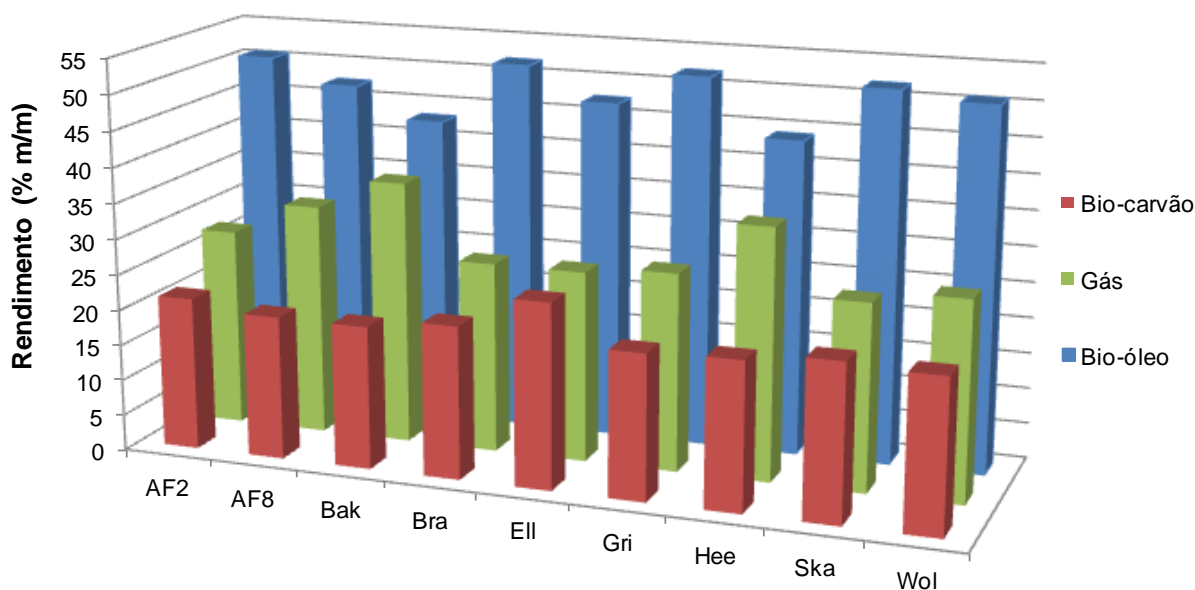


Figura 5.9: Representação em gráficos de barras dos rendimentos nos produtos pirólíticos dos ensaios à estilha dos 9 genótipos de choupo.

É possível observar que os rendimentos obtidos na pirólise aos 9 genótipos de choupo possuem variabilidade relativamente baixa, o que é normal devido à também baixa variabilidade nos resultados obtidos dos teores de componentes lenhocelulósicos (Tabela 5.9). O bio-carvão foi o produto pirólítico que obteve menos variação em termos do rendimento mássico (resultados na gama de 20,04-25,92 %), comparado com o bio-óleo (43,03-51,91 %) e o produto gasoso (26,20-36,93 %).

O maior rendimento foi em bio-óleo, o que seria de esperar pois a montagem experimental aplicada é baseada em pirólise rápida, que tem o objectivo de produzir o produto líquido em maior quantidade. Os resultados obtidos verificam que a operação decorreu em condições de pirólise rápida pois, para além de bio-óleo em quantidades maioritárias, o bio-carvão foi o produto com menor rendimento mássico, o que indica que as reacções secundárias que podem contribuir para o produto sólido foram parcialmente minimizadas, através da remoção dos gases do reactor.

Não foram verificadas diferenças relevantes entre os resultados dos genótipos portugueses e os dos genótipos belgas, à semelhança do que sucedeu os resultados dos teores lenhocelulósicos e dos parâmetros cinéticos.

Os rendimentos mássicos a várias temperaturas (425, 475 e 500 °C) dos produtos de pirólise efectuados à mistura de estilha de choupo encontram-se na Tabela 5.15. Para comparação com a estilha foram também incluídos na Tabela 5.15 os resultados do ensaio a 475 °C à casca de pinheiro.

Tabela 5.15: Rendimentos (% mássica) dos produtos dos ensaios de pirólise a várias temperaturas à mistura de estilha e à casca de pinheiro.

T (°C)	Bio-carvão (%)	Bio-óleo (%)	Gás (%)
425	22,50	30,09	47,41
475	21,24	25,07	53,69
475 (repetição)	21,58	35,82	42,60
500	20,46	52,95	26,59
475 (casca de pinheiro)	41,75	36,75	21,50
Média dos genótipos	21,50	48,75	29,75

O ensaio a 475 °C à estilha de choupo foi repetido devido ao baixo rendimento em bio-óleo, que foi considerado anómalo, possivelmente devido a variações em condições experimentais como, por exemplo, empacotamento deficiente da amostra no reactor ou fugas de gás através das juntas de ligação da montagem experimental. Apesar do rendimento anómalo em bio-óleo, o rendimento em bio-carvão encontra-se dentro do valor esperado (média dos genótipos). Resultados semelhantes foram obtidos na repetição do ensaio a 475 °C, que gerou novamente valores de rendimento em bio-óleo fora da gama esperada, bem como no ensaio a 425 °C. Os menores rendimentos em bio-óleo nos casos referidos indicam que a pirólise não decorreu nas mesmas condições que os ensaios aos genótipos. Admitindo que as condições das amostras eram semelhantes e constantes entre os ensaios, as condições experimentais que influenciam o rendimento em bio-óleo são principalmente o tempo de residência dos gases, a taxa de aquecimento e a temperatura de pirólise (Secção 3.2 do Cap. 3). A temperatura de pirólise aplicada afecta os rendimentos pirolíticos: em geral, uma temperatura mais elevada origina mais gases, enquanto temperaturas mais baixas favorecem a formação de produto sólido. Como os rendimentos em bio-carvão obtidos estão dentro da gama dos rendimentos nos ensaios aos genótipos (20,04-25,92 %), e a temperatura aplicada não foi muito elevada (425-475 °C nos casos em questão), em princípio a temperatura de pirólise não foi a causa dos resultados “anómalos”. A taxa de aquecimento pode ter sido afectada pela ocorrência de falhas no controlo de temperatura do forno, que podem originar picos de temperatura ou subida de temperatura não linear. O tempo de residência, por sua vez, encontra-se relacionado com a remoção da fase gasosa de dentro do reactor, o que é conseguido pelo fluxo de gás inerte que atravessa o reactor. Variações no controlo do fluxo de gás inerte ou fugas através de juntas de ligação podem ter contribuído para alterações no tempo de residência e consequentemente nos rendimentos pirolíticos.

Em relação ao ensaio a 500 °C à estilha, foi obtido rendimento mássico em bio-óleo um pouco superior à gama obtida para os genótipos individualmente (43,03-51,91 %), e rendimento em bio-carvão perto do limite mínimo da gama obtida para os genótipos (20,04-25,92 %). A gama de temperaturas recomendada para a obtenção de maior rendimento em bio-óleo é 425-600 °C, e a formação de produto sólido é favorecida a temperaturas inferiores (Secção 3.2, Cap. 3). Esta pode ser a explicação para os rendimentos obtidos: à temperatura de 500 °C, superior à dos ensaios aos genótipos, a formação de bio-carvão foi diminuída e o rendimento mássico em bio-óleo subiu.

O ensaio de pirólise à casca de pinheiro obteve como principal produto o bio-carvão, o que é explicado pela natureza da biomassa utilizada. A casca possui geralmente maior teor em lenhina que a madeira “normal” (Secção 2.2, Cap. 2) e a lenhina é componente lenhocelulósico que mais contribui para a formação do produto sólido da pirolise. (Secção 3.2, Cap. 3). O rendimento em bio-carvão do

ensaio à casca de pinheiro foi cerca do dobro do rendimento em bio-carvão dos ensaios à estilha de choupo, devido a teores mais baixos de lenhina na estilha comparando com a casca.

Os rendimentos dos produtos de pirólise catalítica a 500 °C à mistura de estilha encontram-se na Tabela 5.16. Para a determinação da massa de bio-carvão nos ensaios catalisados (valores presentes na Tabela B.1 do Anexo B), foi necessário subtrair a massa utilizada de catalisador, já que esta quantidade não é significativamente diminuída no processo. Na Tabela 5.16 foram incluídos os rendimentos pirolíticos do ensaio a 500 °C não catalisado para comparação de resultados.

Tabela 5.16: Rendimentos em produtos pirolíticos dos ensaios catalisados a 500 °C à mistura de estilha.

Catalisador	Bio-carvão (%)	Bio-óleo (%)	Gás (%)
Na ₂ CO ₃	20,90	43,40	35,70
MgCO ₃	17,10	35,10	47,80
FCC	18,47	48,76	32,77
H-ZSM5	20,18	39,54	40,28
Não cat.	20,46	52,95	26,59

Para melhor visualização dos resultados, foi criado um gráfico representativo dos mesmos, por ordem decrescente de rendimento mássico em bio-óleo, na Figura 5.10.

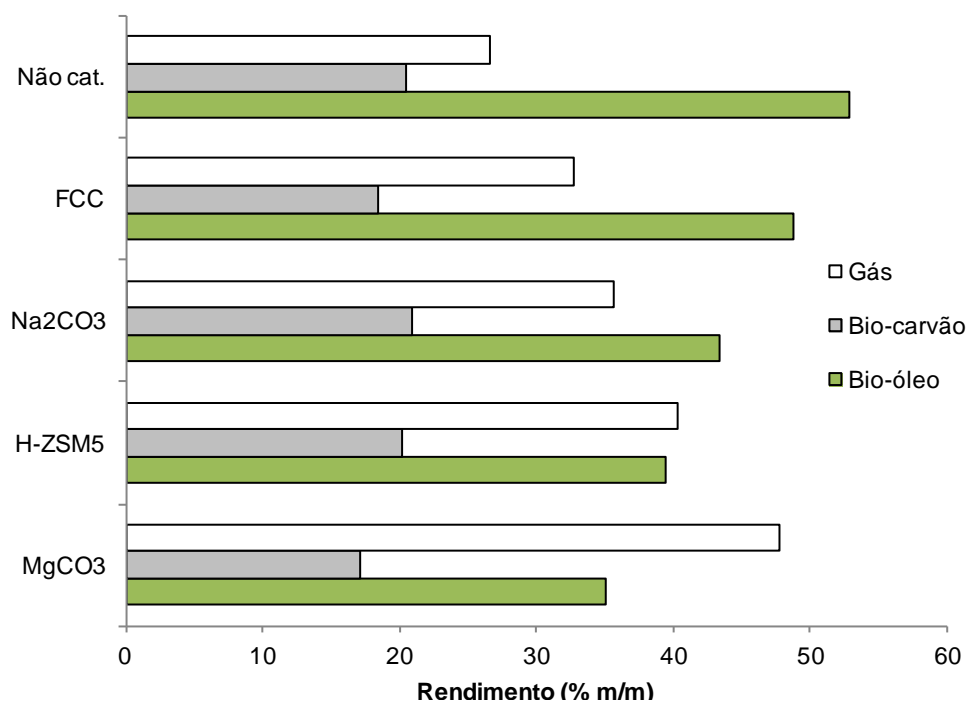


Figura 5.10: Representação gráfica dos rendimentos em produtos pirolíticos dos ensaios catalisados a 500 °C à mistura de estilha de choupo.

Analisando os valores obtidos e comparando com o ensaio não catalisado, verifica-se que a aplicação dos catalisadores gerou claramente menores rendimentos em bio-óleo e maiores rendimentos em produtos gasosos. O rendimento em bio-carvão também registou diferenças para o

ensaio não catalisado (é em geral menor), mas as diferenças são menos pronunciadas do que nos rendimentos em produto líquido e gasoso.

Os catalisadores são aplicados em pirólise para melhoria das qualidades do bio-óleo (*upgrading*), através do favorecimento de reacções de fragmentação (*cracking*) dos compostos presentes em moléculas de menor peso molecular e de reacções de libertação de oxigénio na forma de, por exemplo, CO₂ e H₂O (Secção 3.2 do Cap. 3). Como consequência destas reacções, a proporção mássica do bio-óleo pode, portanto, ser diminuída, devido à formação de compostos leves que contribuem para o produto gasoso. Os rendimentos obtidos são, por isso, indicadores de que as reacções referidas foram favorecidas e que a qualidade do bio-óleo foi melhorada.

Em particular, os ensaios de pirólise catalisada com os catalisadores H-ZSM5 e MgCO₃ foram os que obtiveram rendimento em bio-óleo mais afastado (menor) do ensaio não catalisado. Estes resultados são indicadores de que o bio-óleo obtido da pirólise catalítica com o zeólito H-ZSM5 e o catalisador MgCO₃ foram os que obtiveram melhor *performance* em termos do *upgrading* do produto líquido. Na literatura (Cheng, et al., 2012; Wang, et al., 2014) é sugerido que o zeólito H-ZSM5 é um catalisador eficiente para melhoria das qualidades do bio-óleo. Esta indicação poderá ser confirmada com os resultados da análise com espectroscopia FTIR aos bio-óleos produzidos.

5.2.2. Análise ao produto líquido

O bio-óleo produzido na pirólise da estilha de choupo foi analisado com a técnica de FTIR de modo a produzir uma avaliação qualitativa do mesmo. Os resultados gráficos da análise FTIR ao bio-óleo obtido dos ensaios de pirólise a 475 °C aos vários genótipos encontram-se na Figura 5.11. O gráfico apresentado foi produzido pelo *software* do equipamento de FTIR.

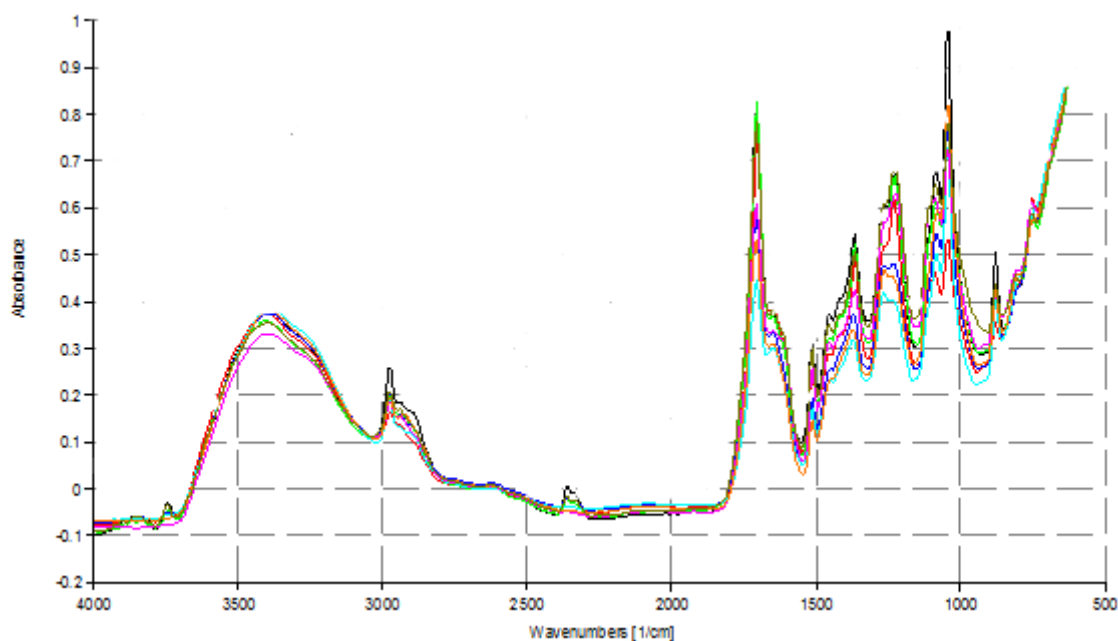


Figura 5.11: Espectro de absorvância obtido por FTIR ao bio-óleo da pirólise a 475 °C aos genótipos de choupo.

Pela análise ao espectro FTIR dos bio-óleos obtidos da pirólise não catalisada aos 9 genótipos de choupo, verifica-se uma relativa homogeneidade, um resultado considerado normal devido à variabilidade relativamente baixa verificada nos teores de componentes lenhocelulósicos, que são os contributores para as espécies presentes no bio-óleo.

Utilizando os dados presentes na Tabela 3.2 do Cap. 3 foi possível a identificação dos grupos funcionais e das classes de compostos presentes no bio-óleo.

Apesar da relativa pouca variabilidade em geral, verifica-se, em particular, que o pico na gama de números de onda $1150-1000\text{ cm}^{-1}$ (alcenos) é mais acentuado num dos genótipos, e que a gama $1500-1000\text{ cm}^{-1}$ é a que apresenta maiores variações entre os genótipos. O genótipo que registou o pico mais elevado na gama $1150-1000\text{ cm}^{-1}$ também apresenta um maior pico que os outros genótipos na gama $3050-2800\text{ cm}^{-1}$, indicando a presença de maior quantidade de alcanos.

Em geral para o bio-óleo obtido da pirólise dos genótipos de choupo, verifica-se a presença de alcanos e compostos alifáticos e aromáticos devido à manifestação de absorvância nos números de onda nas gamas $3050-2800\text{ cm}^{-1}$ e $1475-1350\text{ cm}^{-1}$, correspondentes a ligações C-H. Há presença de alcenos no bio-óleo, devido à absorvância na gama $1645-1500\text{ cm}^{-1}$ e pela presença de um pico na gama $1150-1000\text{ cm}^{-1}$, correspondentes respectivamente, a ligações C=C e C-H (*bending*).

Relativamente a compostos oxigenados, a sua presença é indicada em quantidade relativamente alta, devido à banda manifestada na gama $3500-3200\text{ cm}^{-1}$, ao pico elevado na gama $1750-1650\text{ cm}^{-1}$ e a picos nas gamas $1300-1150\text{ cm}^{-1}$ e $900-675\text{ cm}^{-1}$. Estes grupos funcionais, de ligações O-H, O=H e C-O, indicam a presença, no bio-óleo, de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, compostos fenólicos, ésteres, éteres, álcoois e água.

Em relação aos ensaios da pirólise catalítica a 500 °C , para melhor avaliação dos resultados, os dados de FTIR do bio-óleo foram manipulados para uma melhor distinção entre cada um, recorrendo a unidades arbitrárias. Os resultados na forma gráfica encontram-se na Figura 5.12, juntamente com o espectro FTIR do bio-óleo do ensaio não catalisado a 500 °C à mistura de estilha, para efeitos de comparação.

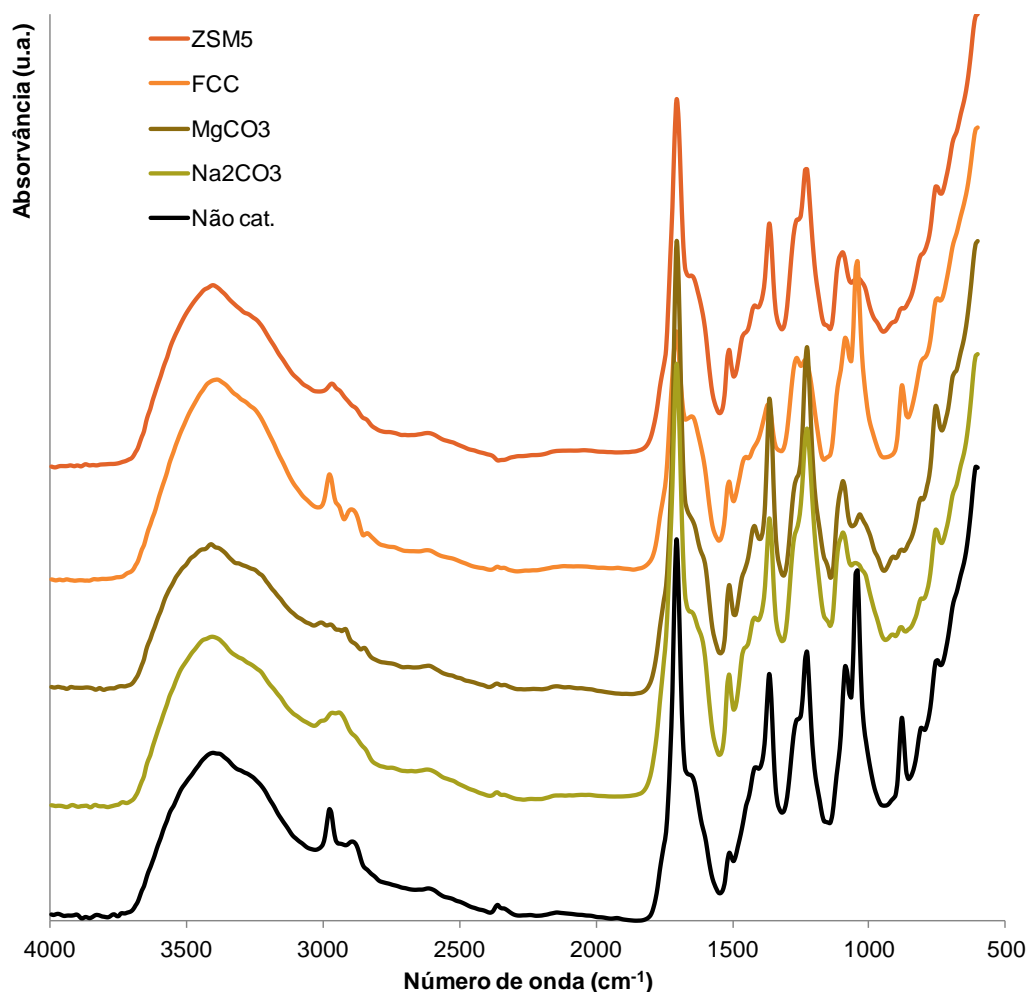


Figura 5.12: Espectros de absorvância obtidos por análise FTIR ao bio-óleo da pirólise catalisada a 500 °C à mistura de estilha de choupo.

O espectro apresentado para o bio-óleo do ensaio não catalisado à mistura de estilha é representativo dos espectros dos bio-óleos de cada genótipo, verificando-se absorvância nos mesmos números de onda apresentados anteriormente. Deste modo é possível a verificação do efeito dos catalisadores, que foram aplicados em pirólise à mistura de estilha. Foi possível verificar diferenças entre os espectros apresentados na Figura 5.12.

Em relação aos compostos alifáticos, alcanos e alcenos, verificam-se algumas diferenças: na gama 3050-2800 cm^{-1} ocorre em geral menor absorvância, especialmente com os catalisadores MgCO_3 e o H-ZSM5; na gama 1475-1350 cm^{-1} ocorre diminuição de absorvância no caso do catalisador FCC; e na gama 1150-1000 cm^{-1} também é registada em geral menos absorvância, com os catalisadores MgCO_3 , Na_2CO_3 e H-ZSM5 em particular. Uma diminuição da absorvância nestas gamas indica que os catalisadores foram responsáveis pelo favorecimento de reacções de *cracking*, formando hidrocarbonetos de menor peso molecular e melhorando a qualidade do bio-óleo.

Para os grupos funcionais de compostos oxigenados, também foram verificadas diferenças. Em relação à banda na gama 3500-3200 cm^{-1} , não é registada diferença significativa, excepto para o caso da aplicação do catalisador MgCO_3 , em que a banda regista absorvância mais baixa. Para o pico na gama 1750-1650 cm^{-1} , correspondente a ligações C=O, registou-se diferença apenas com o

catalisador FCC, em que o pico não atinge valores de absorvância tão altos como nos outros casos. Na gama $1300-1150\text{ cm}^{-1}$ os catalisadores FCC e H-ZSM5 geraram um bio-óleo com menor absorvância, correspondente a ligações C-O e O=H. Relativamente à gama de $900-675\text{ cm}^{-1}$ ocorreu em geral uma diminuição de absorvância, em particular com catalisadores H-ZSM5, MgCO_3 e Na_2CO_3 .

Os resultados obtidos indicam que a aplicação de catalisadores na pirólise rápida gera efeitos positivos no bio-óleo, nomeadamente em termos de redução de compostos pesados e oxigenados, o que torna o bio-óleo mais semelhante a combustíveis convencionais em termos de estrutura, e consequentemente, mais útil para aplicação energética.

Sinopse

Neste Capítulo foram apresentados, tratados (quando necessário) e analisados os resultados das análises experimentais efectuadas à estilha de choupo.

A técnica de termogravimetria permitiu, a partir dos dados de perda de massa com a temperatura e recorrendo a desconvolução em curvas de tipo gaussiano, o cálculo dos teores em compostos lenhocelulósicos. Os teores obtidos apresentaram concordância com os valores recolhidos da literatura. Foi possível determinar também parâmetros cinéticos utilizando métodos conhecidos previamente. Os resultados obtidos indicam que a aplicação destes métodos é adequada.

A aplicação em escala laboratorial de pirólise rápida à estilha de choupo permitiu obter bio-óleo como produto maioritário. O bio-óleo foi analisado com espectroscopia de FTIR de modo a proceder à identificação de compostos e avaliar a sua qualidade. Foi também aplicada pirólise rápida catalítica com 4 catalisadores diferentes, com o objectivo de melhorar a qualidade do produto líquido. Pela análise dos espectros de FTIR verifica-se uma melhoria de qualidade, em termos da redução de compostos pesados e compostos oxigenados, o que indica que os catalisadores utilizados são úteis para o objectivo.

6. Conclusões e perspectivas futuras

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram a caracterização da estilha de choupo, em termos da sua composição, degradação térmica em atmosfera inerte, rendimentos da aplicação em pirólise catalisada e não catalisada e qualidade do bio-óleo obtido.

A determinação da composição foi feita recorrendo a termogravimetria, um método não-convencional, já que o usual é a aplicação de métodos químicos. A termogravimetria é um método simples e rápido de avaliação da estabilidade térmica de diversos materiais sólidos. Os resultados obtidos enquadram-se com os recolhidos da literatura, indicando que o método aplicado é útil para a determinação dos teores lenhocelulósicos da estilha. A termogravimetria permitiu também a obtenção de parâmetros cinéticos (energias de activação e factores pré-exponenciais) da degradação térmica, utilizando métodos isoconversionais usualmente aplicados, tendo sido confirmada a sua aplicabilidade para o objectivo. Os resultados indicam que o processo de degradação térmica da estilha é complexo, com reacções interdependentes.

O conhecimento da composição e comportamento térmico de materiais com aplicações energéticas como a estilha de choupo é de grande interesse para o desenvolvimento das operações de obtenção de energia como a pirólise.

A pirólise aplicada à estilha de choupo permitiu obter maioritariamente bio-óleo, um produto útil para aplicação energética e síntese. Este produto possui características particulares e a sua qualidade deve ser melhorada por *upgrading* catalítico. Foi, por esta razão, aplicada pirólise com 4 diferentes catalisadores, com o objectivo de melhorar a qualidade do produto líquido. Esta melhoria foi confirmada com espectroscopia FTIR ao bio-óleo, que indicou que compostos pesados foram transformados em compostos de menor peso molecular e que o conteúdo em oxigénio foi diminuído, aumentando o valor energético do bio-óleo, entre outras melhorias.

Este trabalho, juntamente com outros que têm vindo a ser efectuados, contribui para o crescente conhecimento das características de uma biomassa de interesse, a estilha de choupo. Trabalhos futuros devem-se focar em processos emergentes como a pirólise da estilha, explorando, por exemplo, a influência da temperatura e da granulometria e aplicação de catalisador. Comparação com outras biomassas, na forma de estilha ou não, também é de interesse. Outros processos como a liquefacção e a gasificação também devem ser investigados, bem como o *upgrading* dos produtos obtidos dos processos de conversão termoquímicos, incluindo a pirólise, de modo a ser possível a obtenção de variados produtos a partir da mesma biomassa. A exploração desta possibilidade contribui para o desenvolvimento de biorrefinarias, que contribuem para a substituição de produtos obtidos a partir de combustíveis fósseis e para a redução do impacto ambiental humano.

Bibliografia

- Alberts, Bruce, et al. 2002.** *Molecular Biology of the Cell*. New York : Garland Science, 2002.
- Arena, Umberto. 2012.** Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Management*. 2012, Vol. 32, 625-639.
- Balatinecz, J. and D., Kretschmann. 2001.** Chapter 9: Properties and utilization of poplar wood. [book auth.] Dickmann D., et al. *Poplar culture in North America*. Ottawa, Canada : NRC Research Press, 2001.
- Basu, Prabir. 2010.** *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Oxford, UK : Elsevier Inc., 2010.
- Benning, Jost. 2015.** Poplar leaves. *Tree Guide*. [Online] 2015. [Cited: Setembro 8, 2015.] <http://www.tree-guide.com/poplar-leaves>.
- Blanco, H., et al. 2010.** *Manual de cultivo de Populus spp. para la producción de biomasa com fines energéticos*. Madrid : Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria, 2010.
- Blasi, Colomba Di. 2008.** Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008, Vol. 34, 47-90.
- BP. 2013.** *Energy Outlook 2030*. s.l. : BP, 2013.
- Braatne, Jeffrey H., Rood, Stewart B. and Heilman, Paul E. 1996.** Chapter 3: Life history, ecology, and conservation of riparian cottonwoods in North America. [book auth.] R. F. Stettler, et al. *Biology of Populus and its Implications for Management and Conservation*. Ottawa : NRC Research Press, 1996.
- Bradbury, A., Sakai, Y. and Shafizadeh, F. 1979.** A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*. 1979, Vol. 23, 3271-3280.
- Bradshaw Jr., H. D., et al. 2000.** *Emerging model systems in plant biology: Poplar (Populus) as a model forest tree*. Washington : s.n., 2000.
- Broeckx, L., Verlinden, M. and Ceulemans, R. 2012.** Establishment and two-year growth of a bio-energy plantation with fast-growing Populus trees in Flanders (Belgium): Effects of genotype and former land use. *Biomass and Bioenergy*. 2012, Vol. 42, 151-163.
- Brown, Michael E. 2004.** *Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications*. 2ª. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2004. 1-4020-0472-9.
- Carrier, Marion, et al. 2011.** Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass & Bioenergy*. 2011, Vol. 35, 298-307.
- Cheng, Yu-Ting, et al. 2012.** Production of Renewable Aromatic Compounds by Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass with Bifunctional Ga/ZSM-5 Catalysts. *Angewandte Chemie*. 2012, Vol. 124(6), 1416-1419.
- Corbella, L. and Cocchi, M. 2009.** Florença, Itália : ETA-Florence Energie Rinnovabili, 2009.
- Cozzani, Valerio, et al. 1997.** A new method to determine the composition of biomass by thermogravimetric analysis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1997, Vol. 75.
- Craig, J. Donahue and Elizabeth, L. Rais. 2009.** Proximate analysis of coal. *Journal of Chemical Education*. 2009, Vol. 86, No.2 February.
- Czernik, S. and French, R. 2010.** Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing Technology*. 2010, Vol. 91, 25-32.

- Dep. de Ambiente e Espaços Verdes da CML. 2010.** Guia Ilustrado de Vinte e Cinco Árvores de Lisboa. Lisboa : Câmara Municipal de Lisboa, 2010.
- Di Matteo, Giovanni, Sperandio, Giulio and Verani, Stefano. 2012.** Field performance of poplar for bioenergy in southern Europe after two coppicing rotations: effects of clone and planting density. *iForest – Biogeosciences and Forestry*. 2012, Vol. 5, 224-229.
- Dickerson, T. and Soria, J. 2013.** Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. *Energies*. 2013, Vol. 6, 514-538.
- Dickmann, Donald and Kuzovkina, Julia. 2014.** Chapter 2: Poplars and Willows of the World, with emphasis on silviculturally important species. [book auth.] J. Isebrands and J. Richardson. *Poplars and Willows: Trees for Society and the Environment*. Roma : FAO, 2014.
- DiFazio, Stephen P., Slavov, Gancho T. and Joshi, Chandrashekhar P. 2011.** Chapter 1: Populus: A Premier Pioneer System for Plant Genomics. [book auth.] C. P. Joshi, Stephen P. DiFazio and Chittaranjan Kole. *Genetics, Genomics and Breeding of Poplar*. EUA : CRC Press, 2011.
- Dimitriou, Ioannis, et al. 2011.** *IEA Bioenergy Task 43: Quantifying environmental effects of SRC on biodiversity, soil and water*. Paris : International Energy Agency, 2011.
- Duval, Clément. 1963.** *Inorganic thermogravimetric analysis*. Amsterdam : Elsevier, 1963.
- Eckenwalder, J. E. 1996.** Chapter 1: Systematics and evolution of Populus. [book auth.] R. F. Stettler, et al. *Biology of Populus and its implications for management and conservation*. Ottawa, Canada : NRC Research Press, 1996.
- Ecos de pedra. 2009.** Fotos de "Ecos de pedra". *Flickr*. [Online] Dezembro 8, 2009. [Cited: Setembro 7, 2015.] <https://www.flickr.com/photos/ecosdepedra/>.
- Encyclopædia Britannica. 2015.** Poplar. *Encyclopædia Britannica Online*. [Online] 2015. [Cited: Junho 30, 2015.] <http://www.britannica.com/plant/poplar>.
- Environment Directorate of OECD. 2000.** *Consensus Document on the Biology of Populus L. (Poplars)*. Paris : OECD, 2000.
- ESG. 2008.** *Feasibility Study on Wood Waste Utilization in Serbia*. Belgrado, Sérvia : Energy Saving Group, 2008.
- Foelkel, Celso and Foelkel, Ester. 2012.** Pinus Letter. *Celso-Foelkel*. [Online] Dezembro 2012. [Cited: Junho 29, 2015.] http://www.celso-foelkel.com.br/pinus_39.html.
- Francescato, Valter, Antonini, Eliseo and Bergomi, Luca. 2008.** *Wood Fuels Handbook*. Padova, Itália : Italian Agriforestry Energy Association, 2008.
- Fus, Edward, Bral, Jane and Ramaswami, Anu. 2002.** *Phytoremediation Using Poplar Trees as a Corrective Action at a UST Release Located in Maybell, CO – A Project Overview*. Denver : Dept of Labor & Employment, Division of Oil & Public Safety, 2002.
- Galvagno, S., et al. 2009.** Steam gasification of tyre waste, poplar, and refuse-derived fuel: A comparative analysis. *Waste Management*. 2009, Vol. 29, 678-689.
- Garcia-Perez, M., et al. 2012.** *Methods for Producing Biochar and Advanced Bio-fuels in Washington State*. WA, EUA : Washington State University, 2012.
- Gasparovic, L., Korenova, Z. and Jelemensky, L. 2010.** Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. *Chemical Papers*. 2010, Vol. 64(2), 174-181.

- Ghetti, Paolo, Ricca, Leandro and Angelini, Luciana. 1996.** Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel*. 1996, Vols. 75, No. 5, 565-573.
- Gonçalves, M. 2007.** *Aproveitamento da Biomassa Florestal para Fins Energéticos*. Feira Nacional de Agricultura, Santarém : Grupo Portucel Soporcel, 2007.
- Govett, R., Mace, T. and Bowe, S. 2010.** *A practical guide for the determination of moisture content of woody biomass*. WI, EUA : University of Wisconsin e Wisconsin Department of Natural Resources, 2010.
- Grieco, E. and Baldi, G. 2011.** Analysis and modelling of wood pyrolysis. *Chemical Engineering Science*. 2011, Vol. 66, 650-660.
- Hatakeyama, T. and Quinn, F. X. 1999.** *Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science*. West Sussex, England : John Wiley & Sons Ltd., 1999.
- Higman, Christopher and van der Burgt, Maarten. 2011.** *Gasification*. 2ª Ed. TX, EUA : Gulf Professional Publishing, 2011.
- Hohenschuh, William, Kumar, Deepak and Murthy, Ganti. 2014.** Economic and cradle-to-gate life cycle assessment of poly-3-hydroxybutyrate production from plastic producing, genetically modified hybrid poplar leaves. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2014, Vol. 6.
- Honda, Kôtarô. 1915.** On a thermobalance. *Sci. Rep. Tôhoku University*. 1915, Vol. 4, 97-103.
- ICNF. 2010.** *Culturas Energéticas Florestais - Primeira Abordagem do Levantamento da Situação Actual*. Lisboa : Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas, I. P., 2010.
- . 2013.** *Espécies Arbóreas Indígenas Em Portugal Continental*. Lisboa : Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas, I. P., 2013.
- IPC. 2008.** *Poplars, Willows and People's Wellbeing - Synthesis of Country Progress Reports*. Roma : FAO, 2008.
- ITIS. 2011.** *Populus L. Integrated Taxonomic Information System on-line database*. [Online] 2011. [Cited: Agosto 5, 2015.] <http://www.itis.gov>.
- Jenkins, B. M., et al. 1998.** Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*. 1998, Vol. 54, 17-46.
- Jiang, Xiangning, et al. 2003.** *Protection and use of Populus Euphratica forests in Xinjiang, China for combating desertification*. Quebec : XII World Forestry Congress, 2003.
- JIO & MTT Agrifood Research Finland. 2009.** *Energy from field energy crops: a handbook for energy producers*. Jyväskylä, Finlândia : Jyväskylä Innovation Oy, 2009.
- Kacik, F., Durkovic, J. and Kaciková, D. 2012.** Chemical Profiles of Wood Components of Poplar Clones for Their Energy Utilization. *Energies*. 2012, Vol. 5, 5243-5256.
- Kauter, Dirk, Lewandowski, Iris and Claupein, Wilhelm. 2003.** Quantity and quality of harvestable biomass from Populus short rotation coppice for solid fuel use — a review of the physiological basis and management influences. *Biomass & Bioenergy*. 2003, Vol. 24, 411-427.
- Klasanja, Bojana, Kopitovic, Spiro and Orlovic, Sasa. 2002.** Wood and bark of some poplar and willow clones as fuelwood. *Biomass & Bioenergy*. 2002, Vol. 23, 427-432.
- Koga, Nobuyoshi, et al. 1993.** Data treatment in non-isothermal kinetics and diagnostic limits of phenological models. *Netsu Sokutei*. 1993, Vol. 20(4), 210-223.

Kollert, Walter, Carle, Jim and Rosengren, Linda. 2014. Chapter 12: Poplars and Willows for rural livelihoods and sustainable development. [book auth.] J. Isenbrands and J. Richardson. *Poplars and Willows: Trees for Society and the Environment*. Roma : FAO, 2014.

Koppejan, J., et al. 2012. *IEA Bioenergy Task 32 Report: Status overview of torrefaction technologies*. Paris : International Energy Agency, 2012.

Laureysens, I., et al. 2004. Biomass production of 17 poplar clones in a short-rotation coppice culture on a waste disposal site and its relation to soil characteristics. *Forest Ecology and Management*. 2004, Vol. 187, 295-309.

LECO Corporation. 2015. *Moisture, Volatile Matter, Ash, and Fixed Carbon Determination in Coal*. MI, EUA : LECO Corporation, 2015.

Lievens, C., et al. 2011. An FT-IR spectroscopic study of carbonyl functionalities in bio-oils. *Fuel*. 2011, Vol. 90, 3417-3423.

Lu, Q., et al. 2010. Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors with Nano Metal Oxides: An Analytical Py-GC/MS Study. *Energies*. 2010, Vol. 3(11), 1805-1820.

Ma, Longlong, et al. 2012. A review of thermal–chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. *Biotechnology Advances*. 2012, Vol. 30, 859-873.

McKendry, Peter. 2001. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*. 2001, Vol. 82, 37-46.

Mészáros, E., Várhegyi, G. and Jakab, E. 2004. Thermogravimetric and Reaction Kinetic Analysis of Biomass Samples from an Energy Plantation. *Energy & Fuels*. 2004, Vol. 18, 497-507.

Mitton, J. and Grant, M. 1996. Genetic Variation and the Natural History of Quaking Aspen. *Bioscience*. 1996, Vols. 46, No. 1, pp. 25-31.

NACD. 2008. *Electricity Production: Comparing Wood And Fossil Fuel Feedstocks*. Washington, D.C. : National Association of Conservation Districts, 2008.

NETZSCHE. 2015. Peak Separation. *NETZSCHE*. [Online] 2015. [Cited: Abril 28, 2015.] <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/products-solutions/software/netzsch-advanced-software/peak-separation/>.

Pan, Hui. 2011. Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011, Vol. 15, 3454-3463.

Parham, Russell A. and Gray, Richard L. 1984. Chapter 1: Formation and Structure of Wood. [book auth.] R. Rowell. *The Chemistry Of Solid Wood*. Washington D.C. : American Chemical Society, 1984.

Pettersen, Roger C. 1984. Chapter 2: The Chemical Composition of Wood. [book auth.] R. Rowell. *The Chemistry Of Solid Wood*. Washington D.C. : American Chemical Society, 1984.

Plane, Jack. 2012. The Poplar, Aspen and Abele. *Pegs and 'Tails*. [Online] Maio 15, 2012. [Cited: Setembro 8, 2015.] <https://pegsandtails.wordpress.com/2012/05/15/the-poplar-aspen-and-abele/>.

Poletto, M. and Zattera, A. 2013. Materials produced from plant biomass. Part III: Degradation kinetics and Hydrogen bonding in lignin. *Materials Research*. 2013, Vol. 16(5), 1065-1070.

Popescu, Carmen-Mihaela, et al. 2011. Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. *Journal of Molecular Structure*. 2011, Vol. 988, 65-72.

- PrestEnergia. 2015.** Produtos. *PrestEnergia*. [Online] 2015. [Cited: Novembro 12, 2015.] <http://www.prestenergia.com/conteudos.php?id=2>.
- Radlein, D. and Quignard, A. 2013.** A Short Historical Review of Fast Pyrolysis of Biomass. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*. 2013, Vol. 68, 765-783.
- Ramachandran, V. S., et al. 2002.** *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. Norwich, NY : Noyes Publications, 2002. 0-8155-1487-5.
- Reusch, William. 2013.** Carbohydrates. *MSU Chemistry Education*. [Online] Março 5, 2013. [Cited: Setembro 15, 2015.] <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/carbhyd.htm>.
- Rowell, R., et al. 2005.** Chapter 3: Cell Wall Chemistry. [book auth.] R. Rowell. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Madison, WI : CRC Press, 2005.
- Saldarriaga, Juan, et al. 2015.** Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). *Fuel*. 2015, Vol. 140, 744-751.
- Sannigrahi, Poulomi, Ragauskas, Arthur J. and Tuskan, Gerald A. 2010.** Poplar as a feedstock for biofuels: A review of compositional characteristics. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2010, Vol. 4, 209-226.
- Šesták, J. and Berggren, G. 1971.** Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperature. *Thermochimica Acta*. 1971, Vol. 3, 1-12.
- Simpson, James, et al. 2009.** *IEA Bioenergy Task 30 Technical Review No. 3: Environmental benefits associated with short-rotation woody crops*. Paris : International Energy Agency, 2009.
- Sims, Ralph, et al. 2006.** Energy crops: current status and future prospects. *Global Change Biology*. 2006, Vol. 12, 2054-2076.
- Slopiecka, Katarzyna, Bartocci, Pietro and Fantozzi, Francesco. 2012.** Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy*. 2012, Vol. 97, 491-497.
- Speyer, Robert F. 1994.** *Thermal Analysis of Materials*. New York, NY : Marcel Dekker Inc., 1994. 0-8247-8963-6.
- Stanton, B. J. and Villar, M. 1996.** Chapter 5: Controlled Reproduction of Populus. [book auth.] R. F. Stettler, et al. *Biology of Populus and its Implications for Management and Conservation*. Ottawa : NRC Research Press, 1996.
- Strezov, V., Moghtaderi, B. and Lucas, J. 2003.** Thermal study of decomposition of selected biomass samples. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2003, Vol. 72, 1041-1048.
- Telmo, C. and Lousada, J. 2011.** Heating values of wood pellets from different species. *Biomass and Bioenergy*. 2011, Vol. 35, 2634-2639.
- Tenkanen, Maija. 2011.** *Engineering structure and properties of poplar hemicelluloses (HemiPop) from the WoodWisdom-Net Research Programme 2006-11 Final Report*. Helsinki, Finland : WoodWisdom-Net, 2011.
- Thermo Nicolet Co. 2001.** *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. [Documento] WI, EUA : Thermo Nicolet Co., 2001.
- Tubby, Ian and Armstrong, Alan. 2002.** *Establishment and Management of Short Rotation Coppice*. Edinburgh : Forestry Commission, 2002.

- Tuskan, G. A., et al. 2006.** *The genome of black cottonwood, Populus trichocarpa (Torr. & Gray)*. Berkeley : eScholarship, University of California, 2006.
- Van de Velden, M., et al. 2010.** Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy*. 2010, Vol. 35, 232-242.
- Vyazovkin, S., et al. 2011.** *Thermochimica Acta. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data*. 2011, Vol. 520, 1-19.
- Wang, Y., et al. 2014.** Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem. Soc. Rev.* 2014, Vol. 43, 7594.
- Wettstein, S., et al. 2012.** A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2012, Vol. 1, 218-224.
- Wiedenhoef, Alex. 2010.** Chapter 3: Structure and Function of Wood. [book auth.] Richard Bergman, et al. *Wood Handbook: Wood as an Engineering Material*. Madison, WI : US Department of Agriculture, 2010.
- WWF. 2011.** *A Energia da Floresta Ibérica*. Suíça : WWF, 2011.
- Yilgin, M. and Pehlivan, D. 2004.** Poplar wood–water slurry liquefaction in the presence of formic acid catalyst. *Energy Conversion and Management*. 2004, Vol. 45, 2687-2696.
- Yin, Chungen, Rosendahl, Lasse and Kær, Søren. 2008.** Grate-firing of biomass for heat and power production. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008, Vol. 34, 725-754.
- Yorgun, S. and Yildiz, D. 2015.** Slow pyrolysis of paulownia wood: Effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015, Vol. 114, 68-78.
- Zalesny Jr., Ronald S., et al. 2013.** Specific Gravity of Hybrid Poplars in the North-Central Region, USA: Within-Tree Variability and Site x Genotype Effects. *Forests*. 2013, Vol. 4, 251-269.
- Zhou, Hui, et al. 2013.** The pyrolysis simulation of five biomass species by hemi-cellulose, cellulose and lignin based on thermogravimetric curves. *Thermochimica Acta*. 2013, Vol. 566, 36-43.
- Zong, Zhi-Min, et al. 2015.** Poplar Liquefaction in Water/Methanol Cosolvents. *Energy & Fuels*. 2015, Vol. 29, 3104-3110.

Anexos

Anexo A - Termogravimetria

Nas Figuras A.1 a A.9 estão representados na forma gráfica os resultados da análise termogravimétrica realizada a amostras dos nove genótipos de choupo. Cada figura corresponde a um dos genótipos e é apresentado simultaneamente um gráfico com a perda de massa (em %) em função da temperatura (em K) e um outro com a derivada temporal da perda de massa (em %/min) também em função da temperatura (em K). Estes dois gráficos correspondem, respectivamente, à TG (colocado à esquerda) e à DTG (colocado à direita). Em cada gráfico constam as cinco taxas de aquecimento utilizadas.

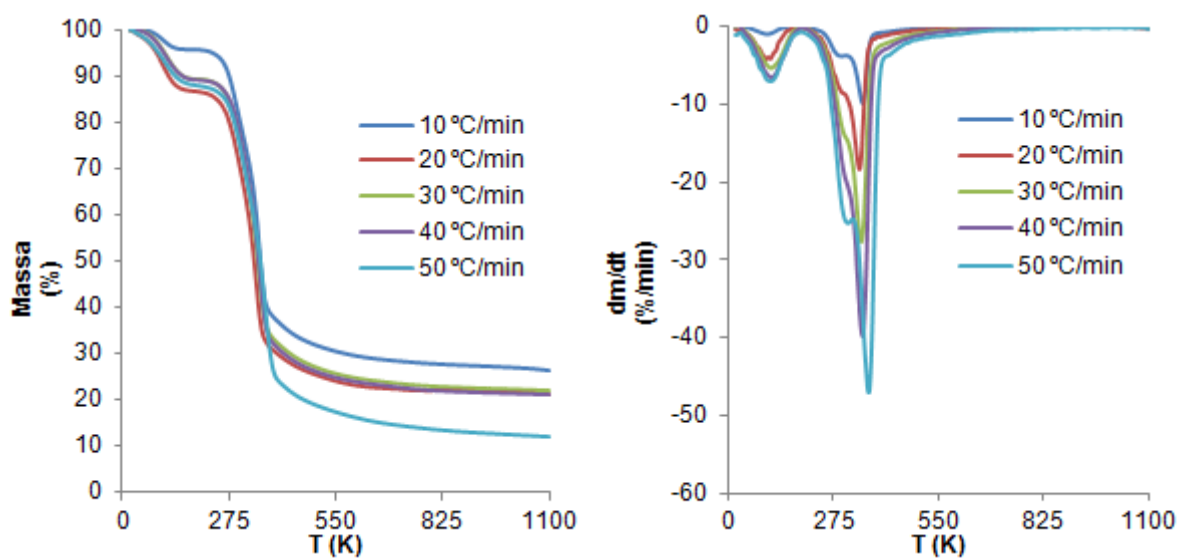


Figura A.1: Resultados gráficos da termogravimetria para o genótipo português AF2.

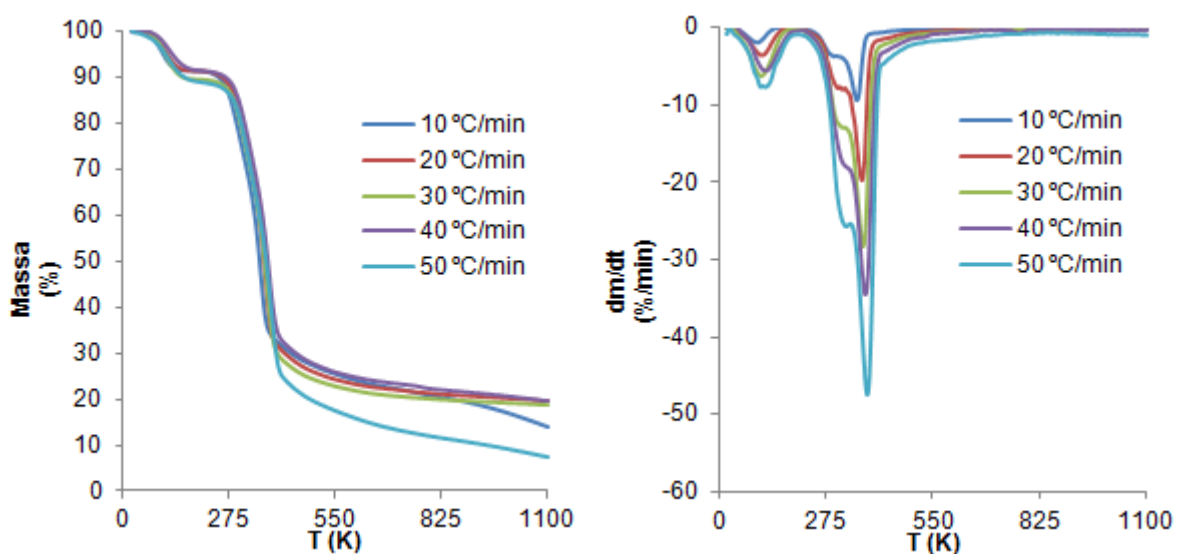


Figura A.2: Resultados gráficos da termogravimetria para o genótipo português AF8.

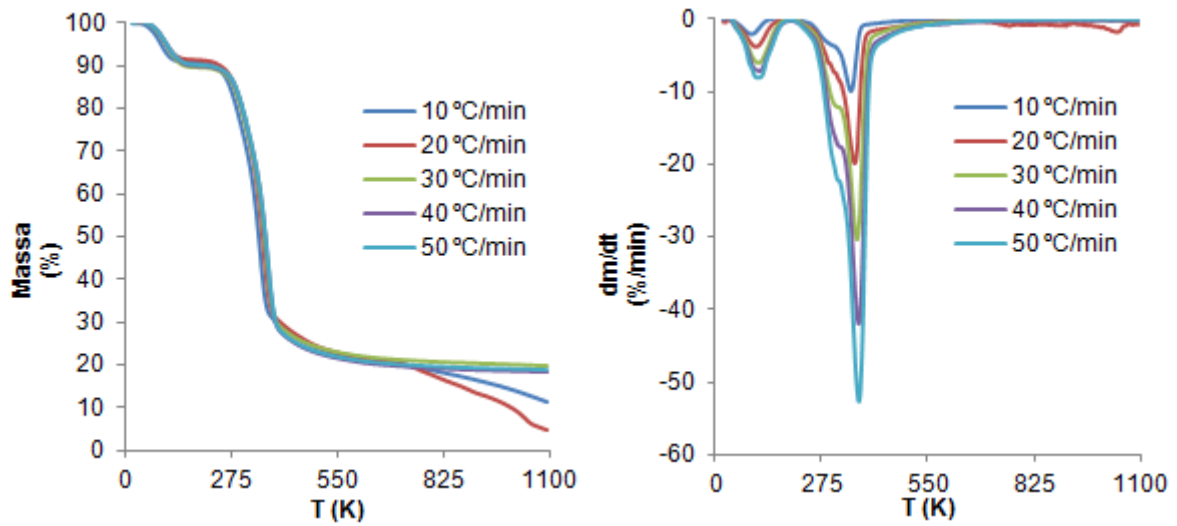


Figura A.3: Resultados gráficos da termogravimetria para o genótipo belga Bak.

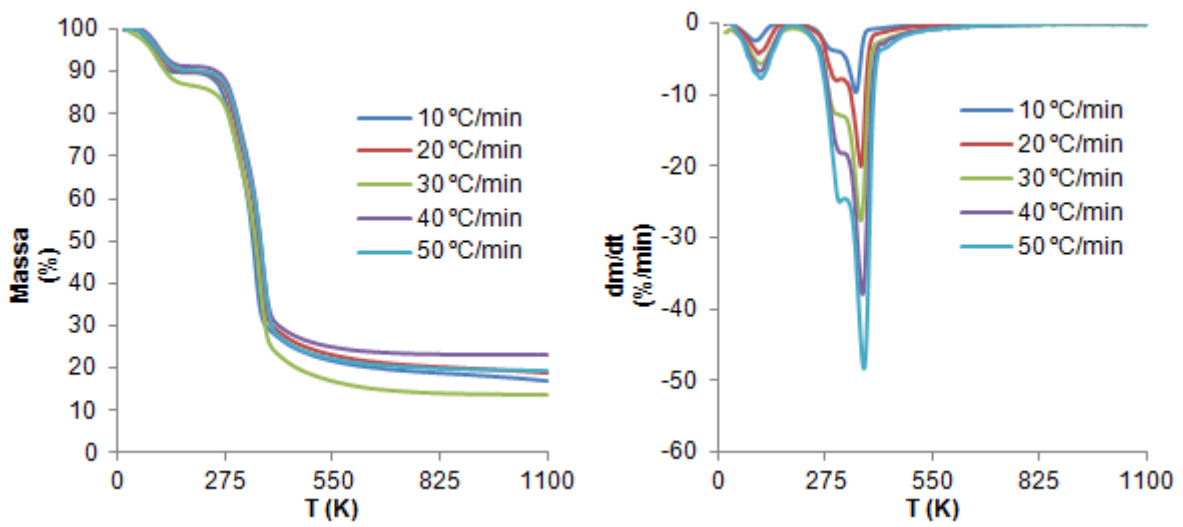


Figura A.4: Resultados gráficos da termogravimetria para o genótipo belga Bra.

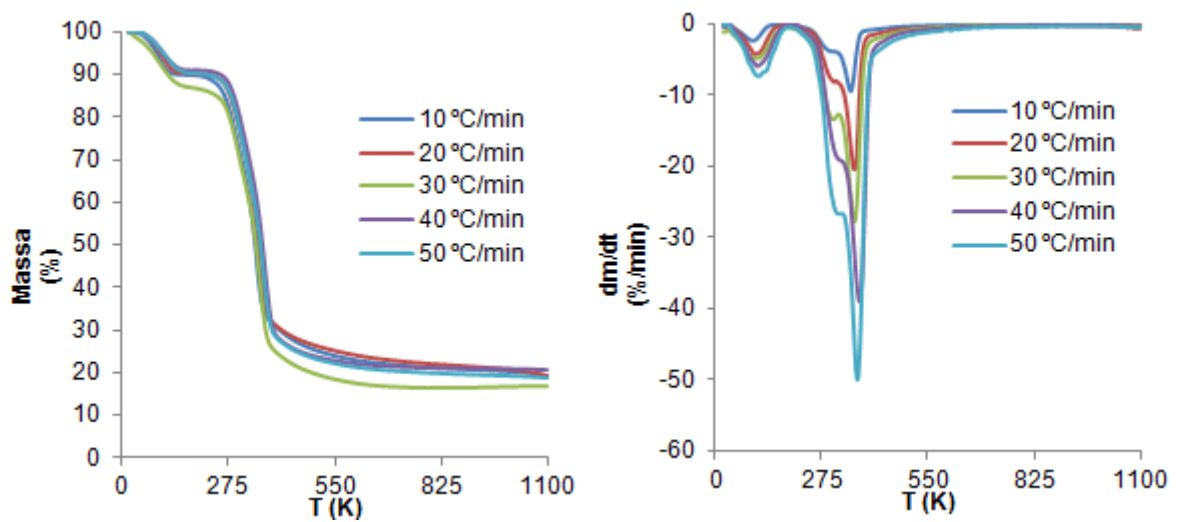


Figura A.5: Resultados gráficos da termogravimetria para o genótipo belga EII.

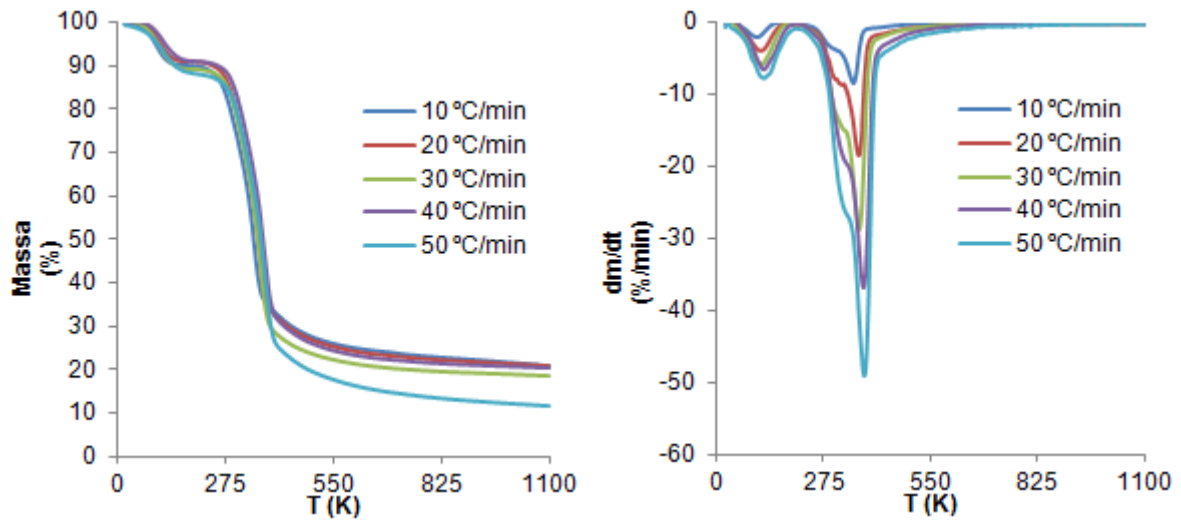


Figura A.6: Resultados gráficos da termogravimetria para o genótipo belga Gri.

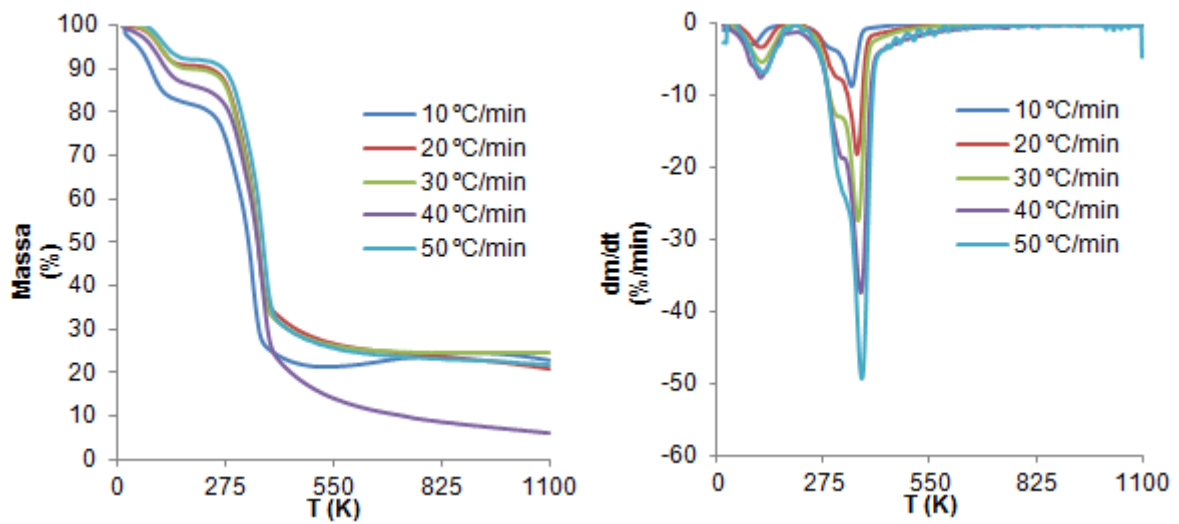


Figura A.7: Resultados gráficos da termogravimetria para o genótipo belga Hee.

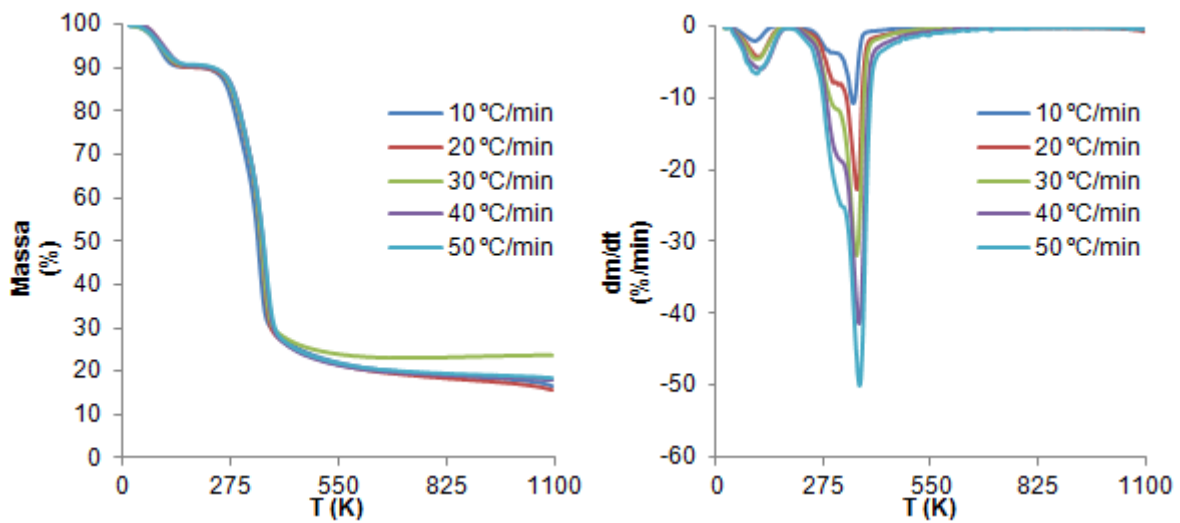


Figura A.8: Resultados gráficos da termogravimetria para o genótipo belga Ska.

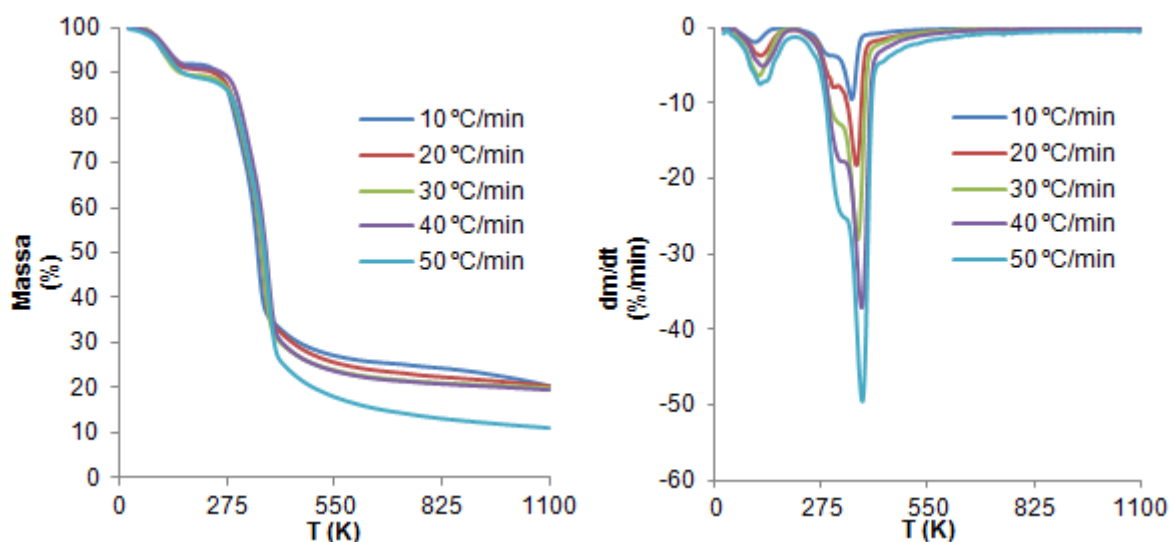


Figura A.9: Resultados gráficos da termogravimetria para o genótipo belga Wol.

Nas Tabelas A.1 a A.8 são apresentados os parâmetros correspondentes à desconvolução da curva de DTG teórica com o *Solver* para a determinação do teor em componentes lenhocelulósicos em cada genótipo de choupo analisado. Os parâmetros da desconvolução dos dados DTG do genótipo belga Gri não são aqui incluídos por terem sido apresentados no Cap. 5.

Tabela A.1: Parâmetros determinados com o *Solver* para cada curva DTG individual da desconvolução efectuada ao genótipo português AF2.

	Amplitude, <i>a</i> (%/min)	Posição, <i>b</i> (K)	Largura a meia altura, <i>c</i> (K)
Curva 1 (água e extractivos)	4,9	384,3	42,6
Curva 2 (hemicelulose)	10,6	571,5	26,6
Curva 3 (celulose)	24,2	618,5	22,2
Curva 4 (lenhina)	3,0	628,6	83,1

Tabela A.2: Parâmetros determinados com o *Solver* para cada curva DTG individual da desconvolução efectuada ao genótipo português AF8.

	Amplitude, <i>a</i> (%/min)	Posição, <i>b</i> (K)	Largura a meia altura, <i>c</i> (K)
Curva 1 (água e extractivos)	5,8	383,0	38,4
Curva 2 (hemicelulose)	9,8	580,7	27,4
Curva 3 (celulose)	23,4	640,6	23,5
Curva 4 (lenhina)	4,0	630,0	79,8

Tabela A.3: Parâmetros determinados com o *Solver* para cada curva DTG individual da desconvolução efectuada ao genótipo belga Bak.

	Amplitude, <i>a</i> (%/min)	Posição, <i>b</i> (K)	Largura a meia altura, <i>c</i> (K)
Curva 1 (água e extractivos)	5,6	381,6	38,3
Curva 2 (hemicelulose)	9,2	578,1	23,1
Curva 3 (celulose)	26,1	635,4	23,1
Curva 4 (lenhina)	4,1	629,6	79,8

Tabela A.4: Parâmetros determinados com o *Solver* para cada curva DTG individual da desconvolução efectuada ao genótipo belga Bra.

	Amplitude, a (%/min)	Posição, b (K)	Largura a meia altura, c (K)
Curva 1 (água e extractivos)	5,1	378,6	44,2
Curva 2 (hemicelulose)	10,0	576,1	26,7
Curva 3 (celulose)	23,2	634,5	23,2
Curva 4 (lenhina)	4,0	624,9	85,1

Tabela A.5: Parâmetros determinados com o *Solver* para cada curva DTG individual da desconvolução efectuada ao genótipo belga Eil.

	Amplitude, a (%/min)	Posição, b (K)	Largura a meia altura, c (K)
Curva 1 (água e extractivos)	4,4	373,9	48,5
Curva 2 (hemicelulose)	10,8	570,6	25,7
Curva 3 (celulose)	24,1	627,5	22,8
Curva 4 (lenhina)	3,5	629,9	85,1

Tabela A.6: Parâmetros determinados com o *Solver* para cada curva DTG individual da desconvolução efectuada ao genótipo belga Hee.

	Amplitude, a (%/min)	Posição, b (K)	Largura a meia altura, c (K)
Curva 1 (água e extractivos)	5,0	386,0	42,1
Curva 2 (hemicelulose)	10,0	575,1	24,8
Curva 3 (celulose)	23,1	631,2	23,9
Curva 4 (lenhina)	3,6	634,2	80,1

Tabela A.7: Parâmetros determinados com o *Solver* para cada curva DTG individual da desconvolução efectuada ao genótipo belga Ska.

	Amplitude, a (%/min)	Posição, b (K)	Largura a meia altura, c (K)
Curva 1 (água e extractivos)	4,7	378,9	38,2
Curva 2 (hemicelulose)	9,2	578,7	26,1
Curva 3 (celulose)	25,9	637,5	22,9
Curva 4 (lenhina)	4,5	629,8	80,0

Tabela A.8: Parâmetros determinados com o *Solver* para cada curva DTG individual da desconvolução efectuada ao genótipo belga Wol.

	Amplitude, a (%/min)	Posição, b (K)	Largura a meia altura, c (K)
Curva 1 (água e extractivos)	5,9	384,0	37,8
Curva 2 (hemicelulose)	9,8	581,5	27,9
Curva 3 (celulose)	24,3	637,4	22,4
Curva 4 (lenhina)	3,6	634,9	85,1

Anexo B – Pirólise

Na Tabela B.1 pode-se verificar a massa do produto líquido (bio-óleo) e do produto sólido (bio-carvão) de cada ensaio de pirólise.

Tabela B.1: Massa (em g) de bio-óleo e bio-carvão após cada ensaio de pirólise.

Amostra	T (°C)	Bio-carvão (g)	Bio-óleo (g)
AF2	475	1,0745	2,536
AF8	475	1,0071	2,371
Bak	475	1,0022	2,152
Bra	475	1,0700	2,595
EII	475	1,2971	2,370
Gri	475	1,0194	2,599
Hee	475	1,0394	2,201
Ska	475	1,0995	2,593
Wol	475	1,0727	2,538
Mistura	425	1,1283	1,506
Mistura	475	1,0633	1,255
Mistura	475 (repetição)	1,0801	1,793
Mistura	500	1,0229	2,648
Casca de pinheiro	475	2,0914	1,841
Mistura + cat. Na ₂ CO ₃	500	1,0454	2,174
Mistura + cat. MgCO ₃	500	0,8557	1,757
Mistura + cat. FCC	500	0,9245	2,441
Mistura + cat. H-ZSM5	500	1,0102	1,979