



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**UMA CONTRIBUIÇÃO À PIRÓLISE DE BIOMASSA:
AVALIAÇÃO DE ALGUNS RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA COMO
FONTE DE ENERGIA ALTERNATIVA**

Lygia Maestri Kimura

Uberlândia

2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**UMA CONTRIBUIÇÃO À PIRÓLISE DE BIOMASSA:
AVALIAÇÃO DE ALGUNS RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA COMO
FONTE DE ENERGIA ALTERNATIVA**

Lygia Maestri Kimura

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG

2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

- K49c Kimura, Lygia Maestri, 1983-
Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa / Lygia Maestri Kimura. - 2009.
87 f. : il.
- Orientador: Humberto Molinar Henrique.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.
1. Pirólise - Teses. 2. Energia da biomassa - Teses. I. Henrique, Humberto Molinar. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.091.5

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 31/03/2009.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Humberto Molinar Henrique
Orientador (PPG-EQ/UFU)

Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
(PPG-EQ/UFU)

Prof. Dr. Martin Aznar
(FEQ/UNICAMP)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concedido força e persistência para superar obstáculos e por ter me proporcionado momentos de valor inestimável durante o percurso de realização deste trabalho.

Aos meus pais, pelo amor incondicional, apoio, carinho e compreensão dirigidos a mim em todos os momentos de minha vida.

Ao meu irmão, Cezar, que à sua maneira está sempre ao meu lado e me dá força para seguir meu caminho.

Agradeço ao Igor pelo carinho, compreensão e incentivo dado durante a realização deste trabalho e em todos os momentos.

Ao meu orientador, Humberto Molinar Henrique, pela confiança, incentivo e dedicação em todos os momentos de minha formação.

Ao Grupo Óxidos do Brasil, pela credibilidade e pelo apoio financeiro sem os quais não teria sido possível a execução deste trabalho.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela atenção e auxílio.

Agradeço à Larissa, à Júlia e à Paula pelo auxílio e colaboração prestados para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os meus amigos, pela amizade, pelo companheirismo, pelo apoio e pelo incentivo.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iv
Lista de Símbolos	v
Resumo	vi
<i>Abstract</i>	vii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 – A Biomassa.....	5
2.2 – Processos de Conversão da Biomassa	6
2.3 – A Pirólise de Biomassa.....	8
2.3.1 – Os Produtos da Pirólise de Biomassa	10
2.3.2 – Métodos Experimentais para a Realização da Pirólise de Biomassa.....	14
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 – Materiais	29
3.1.1 – Matérias-primas e Produtos Estudados	29
3.1.2 – Reagentes.....	29
3.1.3 – Equipamentos	30
3.1.4 – Vidrarias e Artefatos de Laboratório	31
3.1.5 – Softwares	31
3.2 – Métodos	32
3.2.1 – Pirólise da Biomassa.....	32
3.2.1.1 – Unidade Experimental	32
3.2.1.2 – Execução dos ensaios	35
a) Pirólise da Casca de Castanha de Caju.....	35
b) Pirólise da Palha de Cana-de-Açúcar	38
c) Pirólise da Cama de Frango.....	39
d) Pirólise da Serragem	41
3.2.2 – Caracterização das Amostras.....	42
3.2.2.1 – Umidade Total e Umidade de Higroscopia	42
3.2.2.2 – Determinação do Teor de Cinzas.....	43
3.2.2.3 – Determinação do Teor de Matérias Voláteis	43
3.2.2.4 – Determinação do Carbono Fixo.....	43
3.2.2.5 – Densidade	44
3.2.2.6 – Determinação da Viscosidade	44
3.2.2.7 – Composição Química	47
3.2.2.8 – Determinação do Teor de Enxofre.....	47
3.2.2.9 – Determinação do Poder Calorífico Superior	48
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1 – Rendimento dos Produtos da Pirólise.....	49
4.1.1 – Rendimento de Carvão Pirolítico	50
4.1.2 – Rendimento de Líquido Pirolítico	53
4.1.3 – Rendimento de Gás Pirolítico.....	59

4.2 – Caracterização das Amostras de Biomassa “In Natura”.....	62
4.2.1 – Umidade Total	62
4.2.2 – Teor de Cinzas	62
4.2.3 – Poder Calorífico.....	63
4.3 – Caracterização das Amostras de Carvão Pirolítico	63
4.3.1 – Umidade Total e Umidade de Higroscopia	63
4.3.2 – Teor de Cinzas	67
4.3.3 – Teor de Matéria Volátil	68
4.3.4 – Carbono Fixo	70
4.3.5 – Perda ao Fogo	72
4.3.6 – Determinação de Impurezas	72
4.3.7 – Determinação do Poder Calorífico Superior	75
4.4 – Caracterização das Amostras de Óleo	77
4.4.1 – Determinação do Teor de Cinzas.....	77
4.4.2 – Densidade	78
4.4.3 – Viscosidade.....	78
4.4.4 – Determinação de Impurezas	82
4.4.5 – Determinação do Poder Calorífico Superior	82
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	85
5.1 – Conclusões.....	85
5.2 – Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	887

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Concentração de CO ₂ , CO e H ₂ em função da temperatura no gás liberado durante a pirólise de resíduo de óleo de oliva.	13
Figura 2.2 – Concentração de CH ₄ , C ₂ H ₄ e C ₂ H ₆ em função da temperatura no gás liberado durante a pirólise de resíduo de óleo de oliva.	13
Figura 2.3 – Rendimentos dos produtos da pirólise de bolo de soja sob taxa de aquecimento de 5 °C/min e tamanho médio de partícula em função da temperatura. (PÜTÜN et al., 2002)	15
Figura 2.4 – Efeito da velocidade de vapor sobre os rendimentos dos produtos da pirólise de bolo de soja. (PÜTÜN et al., 2002)	15
Figura 2.5 – Rendimento dos produtos da pirólise de bolo de soja em função do tamanho da partícula. (PÜTÜN et al., 2002)	16
Figura 2.6 – Efeito do gás de arraste sobre os rendimentos dos produtos da pirólise de bolo de soja. (PÜTÜN et al., 2002)	16
Figura 2.7 – Instalação de pirólise a vácuo em escala laboratorial. (GARCÍA-PÉREZ et al., 2002).....	17
Figura 2.8 – Rendimento dos produtos da pirólise de palha de arroz em função da temperatura. (PÜTÜN et al., 2004)	22
Figura 2.9 – Rendimento dos produtos da pirólise de palha de arroz em função do fluxo de nitrogênio. (PÜTÜN et al., 2004)	22
Figura 2.10 – Rendimento dos produtos da pirólise de palha de arroz a diferentes velocidades de vapor. (PÜTÜN et al., 2004)	23
Figura 2.11 – Rendimento dos produtos da pirólise de palha de arroz em função da granulometria da amostra. (PÜTÜN et al., 2004)	23
Figura 2.12 – Rendimento dos produtos da pirólise de bolo de canola em função do fluxo de nitrogênio. (ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU, 2004)	24
Figura 2.13 – Rendimento dos produtos da pirólise de cascas de pistache em função da temperatura. (APAYDIN-VAROL et al., 2007)	26
Figura 2.14 – Análises imediatas dos carvões de cascas de pistache obtidos a diferentes temperaturas. (APAYDIN-VAROL et al., 2007)	27
Figura 3.1 – Forno elétrico. (FEQUI/UFU)	32
Figura 3.2 – Foto do reator de pirólise. (FEQUI/UFU)	33
Figura 3.3 – Foto do manômetro de pressão. (FEQUI/UFU)	33
Figura 3.4 – Foto da bomba de vácuo PRISMATEC. (FEQUI/UFU)	33
Figura 3.5 – Foto da unidade experimental utilizada para a execução dos ensaios de pirólise. (FEQUI/UFU)	34
Figura 3.6 – Foto do controlador de temperatura NOVUS N1100. (FEQUI/UFU)	34
Figura 3.7 – Esquema da unidade experimental utilizada para a execução dos ensaios de pirólise. (FEQUI/UFU)	35
Figura 3.8 – Foto da amostra de casca de castanha de caju. (FEQUI/UFU)	35
Figura 3.9 – Foto do carvão obtido a partir da pirólise de casca de castanha de caju. (FEQUI/UFU)	37
Figura 3.10 – Foto do produto líquido obtido a partir da pirólise de casca de castanha de caju. À esquerda: fase óleo; À direita: fase aquosa. (FEQUI/UFU)	37
Figura 3.11 – Foto da saída de gases durante a reação de pirólise de casca de castanha de caju. (FEQUI/UFU)	37
Figura 3.12 – Foto do local de recolhimento da palha de cana-de-açúcar, Fazenda Bela Vista, Igarapava – SP.	38
Figura 3.13 – Foto da amostra de casca de palha de cana-de-açúcar. (FEQUI/UFU)	38

Figura 3.14 – Foto do produto líquido obtido a partir da pirólise de palha de cana-de-açúcar, fase aquosa. (FEQUI/UFU)	39
Figura 3.15 – Foto do carvão obtido a partir da pirólise de palha de cana-de-açúcar. (FEQUI/UFU)	39
Figura 3.16 – Foto da amostra de cama de frango. (FEQUI/UFU)	40
Figura 3.17 – Foto do produto líquido obtido a partir da pirólise de cama de frango. À esquerda: fase óleo; À direita: fase aquosa. (FEQUI/UFU)	40
Figura 3.18 – Foto do carvão obtido a partir da pirólise de cama de frango. (FEQUI/UFU)	40
Figura 3.19 – Foto da amostra de serragem. (FEQUI/UFU)	41
Figura 3.20 – Foto do produto líquido obtido a partir da pirólise de serragem. À esquerda: fase óleo; À direita: fase aquosa. (FEQUI/UFU)	41
Figura 3.21 – Foto do carvão obtido a partir da pirólise de serragem. (FEQUI/UFU)	42
Figura 3.22 – Foto da estufa. (FEQUI/UFU)	42
Figura 3.23 – Foto do Forno Mufla. (www.fornitec.com.br)	44
Figura 3.24 – Esquema do viscosímetro capilar.	46
Figura 3.25 – Foto do banho termostatizado ao lado do Viscosímetro Capilar SCHOTT ViscoSystem® AVS 350. (FEQUI/UFU)	46
Figura 3.26 – Foto do Espectrômetro Sequencial de Fluorescência de Raios X. (www.panalytical.com)	47
Figura 3.27 – Bomba calorimétrica. (www.ugr.es)	48
Figura 3.28 – Vaso calorimétrico, agitador e termômetro utilizados nos testes de determinação do poder calorífico superior.	48
Figura 4.1 – Rendimento de carvão pirolítico de casca de castanha de caju em função da temperatura.	51
Figura 4.2 – Superfície de resposta de rendimento de carvão pirolítico de casca de castanha de caju (%) em função da temperatura e da pressão.	52
Figura 4.3 – Rendimentos de carvão pirolítico de PCA, CF e Serragem em função da temperatura.	53
Figura 4.4 – Rendimento de líquido proveniente da pirólise de casca de castanha de caju em função da temperatura.	54
Figura 4.5 - Superfície de resposta de rendimento de líquido proveniente da pirólise de casca de castanha de caju (%) em função da temperatura e da pressão.	55
Figura 4.6 – Rendimento de óleo proveniente da pirólise de casca de castanha de caju em função da temperatura.	56
Figura 4.7 - Superfície de resposta de rendimento de óleo proveniente da pirólise de casca de castanha de caju (%) em função da temperatura e da pressão.	57
Figura 4.8 – Rendimentos de líquido pirolítico de PCA, CF e Serragem em função da temperatura.	58
Figura 4.9 – Rendimentos de bio-óleo de CF e Serragem em função da temperatura de pirólise.	58
Figura 4.10 – Rendimento de gás proveniente da pirólise de casca de castanha de caju em função da temperatura.	59
Figura 4.11 – Superfície de resposta de rendimento de gás proveniente da pirólise de casca de castanha de caju (%) em função da temperatura e da pressão.	61
Figura 4.12 – Rendimentos de gás pirolítico de PCA, CF e Serragem em função da temperatura de pirólise	61
Figura 4.13 – Umidade total do carvão pirolítico de CCC em função da temperatura a diferentes pressões.	64
Figura 4.14 – Umidade total dos carvões pirolíticos de PCA, CF e Serragem em função da temperatura de reação.	65

Figura 4.15 - Umidade de higroscopia do carvão pirolítico de CCC em função da temperatura a diferentes pressões.	66
Figura 4.16 – Umidades de higroscopia dos carvões pirolíticos de PCA, CF e Serragem em função da temperatura.	66
Figura 4.17 – Teor de cinzas do carvão pirolítico de CCC em função da temperatura.	67
Figura 4.18 – Teores de cinzas dos carvões pirolíticos de PCA, CF e Serragem em função da temperatura.	68
Figura 4.19 – Teor de matéria volátil do carvão pirolítico de CCC em função da temperatura.	69
Figura 4.20 – Teores de matéria volátil dos carvões pirolíticos de PCA, CF e Serragem em função da temperatura.	70
Figura 4.21 – Carbono fixo do carvão pirolítico de CCC em função da temperatura.	71
Figura 4.22 – Carbono fixo dos carvões pirolíticos de PCA, CF e Serragem em função da temperatura.	72
Figura 4.23 – Poder Calorífico do carvão pirolítico de CCC a diferentes pressões, em função da temperatura.	76
Figura 4.24 – Poder calorífico dos carvões de PCA, CF e Serragem em função da temperatura.	77
Figura 4.25 – Viscosidade do óleo de CCC obtido a 400 °C e diferentes pressões, em função da temperatura.	79
Figura 4.26 – Viscosidade do óleo de CCC obtido a 500 °C e diferentes pressões, em função da temperatura.	80
Figura 4.27 – Viscosidade do óleo de CCC obtido a 600 °C e diferentes pressões, em função da temperatura.	80
Figura 4.28 – Viscosidade do óleo de CF em função da temperatura.	81
Figura 4.29 – Viscosidade do óleo de Serragem em função da temperatura.	81
Figura 4.30 – Poder Calorífico do óleo pirolítico de CCC a diferentes pressões, em função da temperatura.	83
Figura 4.31 – Poder Calorífico do óleos pirolíticos de CF e Serragem em função da temperatura.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades de algumas biomassas.	5
Tabela 2.2 – Principais processos básicos de pirólise.	9
Tabela 2.3 – Propriedades típicas do bio-óleo da pirólise de madeira e de óleo combustível pesado. (OASMAA, 1999 apud ZHANG et al., 2007).	11
Tabela 2.4 – Conteúdo relativo dos principais compostos na composição orgânica do bio-óleo produzido de <i>P. indicus</i>	12
Tabela 2.5 – Rendimento dos produtos da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar em diferentes escalas (% massa, base anidra de bagaço). (GARCÍA-PÉREZ et al., 2002)	17
Tabela 2.6 – Faixa de composição do gás produzido durante a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar. (GARCÍA-PÉREZ et al., 2002)	18
Tabela 2.7 – Propriedades físico-químicas do bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar. (GARCÍA-PÉREZ et al., 2002)	19
Tabela 2.8 – Conteúdo de metal do carvão, do bio-óleo e da fase aquosa do bagaço de cana-de-açúcar. (GARCÍA-PÉREZ et al., 2002)	20
Tabela 2.9 – Análises imediatas e elementares do carvão de bagaço de cana-de-açúcar. (GARCÍA-PÉREZ et al., 2002)	20
Tabela 2.10 – Rendimento dos produtos da pirólise de bolo de canola. (ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU, 2004)	24
Tabela 2.11 – Propriedades do bio-óleo de bolo de canola. (ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU, 2004)	25
Tabela 2.12 – Propriedades do carvão vegetal de bolo de canola. (ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU, 2004)	26
Tabela 3.1 – Níveis das variáveis temperatura e pressão estudados durante a pirólise da casca de castanha de caju.	36
Tabela 3.2 – Dados técnicos do Viscosímetro Capilar SCHOTT ViscoSystem® AVS 350.	45
Tabela 4.1 – Resultados de rendimento de carvão, líquido e gás provenientes da pirólise de casca de castanha de caju.	49
Tabela 4.2 – Resultados de rendimento de carvão, líquido e gás provenientes da pirólise de palha de cana-de-açúcar.	50
Tabela 4.3 – Resultados de rendimento de carvão, líquido e gás provenientes da pirólise de cama de frango.	50
Tabela 4.4 – Resultados de rendimento de carvão, líquido e gás provenientes da pirólise de serragem.	50
Tabela 4.5 – Umidade total das matérias-primas CCC, PCA, CF e Serragem.	62
Tabela 4.6 – Teor de cinzas das matérias-primas CCC, PCA, CF e Serragem.	62
Tabela 4.7 – Poder calorífico superior das matérias-primas CCC, PCA, CF e Serragem.	63
Tabela 4.8 – Resultados de umidade total dos carvões pirolíticos de CCC, PCA, CF e Serragem.	64
Tabela 4.9 – Resultados de umidade de higroscopia dos carvões pirolíticos de CCC, PCA, CF e Serragem.	65
Tabela 4.10 – Resultados de teor de cinzas dos carvões pirolíticos de CCC, PCA, CF e Serragem.	67
Tabela 4.11 – Resultados de teor de matéria volátil dos carvões pirolíticos de CCC, PCA, CF e Serragem.	69
Tabela 4.12 – Resultados de carbono fixo dos carvões pirolíticos de CCC, PCA, CF e Serragem.	70

Tabela 4.13 – Resultados de perda ao fogo a 1050 °C dos carvões pirolíticos obtidos a 500 °C e pressão atmosférica.	72
Tabela 4.14 – Resultados da análise seqüencial de fluorescência de raios X dos carvões pirolíticos.	73
Tabela 4.15 – Teores de óxidos presentes nos carvões pirolíticos.	74
Tabela 4.16 – Resultados de teor de enxofre dos carvões pirolíticos a 500 °C e pressão atmosférica.	75
Tabela 4.17 – Resultados de poder calorífico superior dos carvões pirolíticos de CCC, PCA, CF e Serragem.	75
Tabela 4.18 – Resultados de teor de cinzas dos óleos pirolíticos de CCC, CF e Serragem. ...	77
Tabela 4.19 – Resultados de densidade do óleo pirolítico de casca de castanha de caju.	78
Tabela 4.20 – Resultados de viscosidade do óleo pirolítico de casca de castanha de caju.	78
Tabela 4.21 – Resultados de viscosidade do óleo pirolítico de cama de frango.	79
Tabela 4.22 – Resultados de viscosidade do óleo pirolítico de serragem.	79
Tabela 4.23 – Resultados da análise seqüencial de fluorescência de raios X dos óleos pirolíticos.	82
Tabela 4.24 – Resultados de teor de enxofre dos óleos pirolíticos.	82
Tabela 4.25 – Resultados de poder calorífico superior dos óleos pirolíticos de CCC, CF e Serragem.	83

LISTA DE SÍMBOLOS

CCC	Casca de castanha de caju
CF	Cama de frango
D_p	Diâmetro da partícula
k	Número de variáveis estudadas no planejamento fatorial
K	Constante do capilar fornecida pelo fabricante do viscosímetro
m_i	Massa da amostra i
P	Pressão
PCA	Palha de cana-de-açúcar
$R_{carvão}$	Rendimento de carvão
$R_{gás}$	Rendimento de gás pirolítico
$R_{líq}$	Rendimento de líquido pirolítico
$R_{óleo}$	Rendimento de óleo pirolítico
T	Temperatura
V_b	Volume do balão volumétrico
δ	Constante de correção do tempo
Δt_i	Intervalo de tempo de escoamento do fluido i
μ_i	Viscosidade do fluido i
ν_i	Viscosidade cinemática do fluido i
Φ	Diâmetro do capilar
ρ_i	Densidade da amostra i

RESUMO

Fatores como a mudança climática global, a poluição ambiental e a redução da disponibilidade de recursos de energia fóssil fazem com que a energia renovável seja um tema de crescente importância, e neste contexto a biomassa tem sido considerada a fonte de energia limpa atual de maior destaque. Dentre as tecnologias de aproveitamento energético da biomassa, a pirólise é uma ferramenta promissora pois gera produtos com alto poder energético nas fases sólida (carvão vegetal), líquida (bio-óleo) e gasosa. Estes produtos possuem aplicabilidade diversa: produção de energia, insumo em refinaria ou no preparo de carvão ativado (produto sólido). No contexto apresentado, o presente trabalho investiga a reação de pirólise de alguns resíduos da agroindústria brasileira (casca de castanha de caju, palha de cana-de-açúcar, cama de frango e serragem) como forma de se obter produtos de maior valor energético. Para tanto, as amostras foram pirolisadas em um reator de aço inoxidável aquecido externamente. Investigou-se o efeito das variáveis temperatura e pressão no rendimento e na qualidade dos produtos obtidos da pirólise de casca de castanha de caju. Para as demais biomassas, a reação foi realizada a diferentes temperaturas: 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C à pressão atmosférica. Os produtos obtidos foram carvão vegetal, bio-óleo, fase aquosa e gás pirolítico. Os resultados experimentais mostraram que o aumento da temperatura de pirólise gerou diminuição do rendimento do produto sólido obtido. Os rendimentos de carvão variaram entre (19,83 – 27,61) % para a casca de castanha de caju, (27,65 – 47,35) % para a palha de cana, (37,13 – 53,38) % para a cama de frango e (26,86 – 45,29) % para a serragem. O maior rendimento de óleo foi obtido a 500 °C para a cama de frango (9,50% massa) e para a serragem (10,00% massa). O rendimento de bio-óleo de casca de castanha de caju alcançou seu valor máximo a 600 °C (37,83% massa). A palha de cana-de-açúcar não produziu quantidade de óleo mensurável nas condições de reação estudadas.

Palavras-chave: Pirólise, biomassa, casca de castanha de caju, palha de cana-de-açúcar, cama de frango, serragem.

ABSTRACT

Factors such as global climate change, environmental pollution and reduction of the availability of fossil energy resources make renewable energy a topic of growing importance, and in this context biomass has been considered the major current source of clean energy. Among the technologies of energy conversion from biomass, pyrolysis is a promising tool as it generates products with high energy content in solid (charcoal), liquid (bio-oil) and gas phases. These products have diverse application: energy production, refinery input and in the preparation or activated charcoal (solid product). In the context presented, this work investigates the reaction of pyrolysis of some residues of Brazilian agribusiness (cashew nut shells, sugarcane straw, chicken litter and sawdust) as a way to obtain products of higher energy level. For that, the samples were pyrolyzed in a stainless steel reactor externally heated. The effect of varying temperature and pressure on yield and quality of the products obtained from cashew nut shells was investigated. For the other biomass, the reaction was performed at different temperatures: 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C and 700 °C at atmospheric pressure. The products obtained were charcoal, bio-oil, aqueous phase and pyrolytic gas. The experimental results showed that the increase in pyrolysis temperature resulted in decreasing yield of solid product obtained. The yield of charcoal ranged between (19.83 - 27.61) % for cashew nut shells, (27.65 - 47.35) % for sugarcane straw, (37.13 - 53.38) % for chicken litter and (26.86 - 45.29) % for sawdust. The highest oil yield was obtained at 500 °C for chicken litter (9.50 wt.%) and sawdust (10.00 wt.%). The yield of bio-oil from cashew nut shells reached its peak at 600 °C (37.83 wt.%). Sugarcane straw produced no measurable amount of oil in the reaction conditions studied.

Keywords: Pyrolysis, biomass, cashew nut shells, sugarcane straw, chicken litter, sawdust.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A mudança climática global, a poluição ambiental e a redução da disponibilidade de recursos de energia fóssil fazem com que a energia renovável seja um tema de crescente importância. Dentre as fontes de energia limpa atual, a biomassa tem sido considerada a de maior destaque mundial para suplementar os recursos de combustíveis fósseis em declínio. Como principais vantagens que a biomassa possui em relação a esses combustíveis na produção de energia, podem-se listar:

- É uma fonte de energia limpa e renovável, que pode ser sustentavelmente desenvolvida no futuro;
- Os resíduos emitidos pela sua queima não interferem no efeito estufa (o CO₂ emitido é absorvido pelas plantas na fotossíntese durante seu crescimento);
- Redução do lixo industrial. Os resíduos de produção agrícola podem ser utilizados como fonte de biomassa, para geração de energia;
- Ter baixo custo de implantação e manutenção.
- Potencial econômico significativo, tendo em vista o aumento futuro dos preços dos combustíveis fósseis.

O termo biomassa descreve os materiais naturais que podem ser utilizados como combustíveis. No seu conceito mais amplo, inclui toda matéria orgânica existente em determinado momento na terra (madeira e resíduos agrícolas, florestais e industriais; resíduos humanos ou animais). Da biomassa vem a fonte de energia renovável mais antiga e mais fundamental dos seres humanos. Até a mundialização do uso combustíveis fósseis, a biomassa em forma de madeira era a principal fonte de energia da maioria dos países do mundo (GOODMAN; LOVE, 1981).

A energia química armazenada nas plantas e animais ou em seus resíduos é chamada bioenergia. Nos seres de origem vegetal, essa energia é adquirida por meio da fotossíntese, processo em que as plantas e alguns outros organismos convertem a energia luminosa em energia química consumindo o CO₂ da atmosfera, H₂O e minerais e convertendo-os em compostos orgânicos usados em seu crescimento. A bioenergia pode ser convertida a várias

formas de energia através de inúmeros processos de conversão biológica e termoquímica, em função do tipo de energia desejado. Levando-se em conta que o conteúdo energético da biomassa não é dos mais elevados, faz-se necessário que os processos de utilização apresentem elevados rendimentos.

Considerando-se a utilização da biomassa para fins energéticos, a classificação desses recursos pode ser feita da seguinte forma (CARIOCA; ARORA, 1984):

- Recursos florestais, representados pelas florestas naturais e plantadas;
- Culturas energéticas envolvendo espécies sacarídeas, amiláceas e oleaginosas;
- Fitomassa aquática;
- Resíduos agropastoris;
- Resíduos orgânicos industriais;
- Resíduos urbanos sólidos e líquidos;
- Outros tipos de biomassa.

No contexto sul-americano, o Brasil apresenta o maior potencial de produção de biomassa, pelo fato de possuir ambientes ecológicos diversificados que propiciaram o surgimento de florestas naturais de vários tipos, com inúmeras espécies vegetais, formando um potencial a ser aproveitado para os mais diversos fins. Além disso, o Brasil possui grandes áreas ainda não cultivadas, que poderão ser aproveitadas para a produção de culturas com fins energéticos (CARIOCA; ARORA, 1984).

Na realidade, o Brasil apresenta-se em posição privilegiada no mundo com relação à produção de energia de origem fotossintética, pelo fato de possuir:

- Solos de alta produtividade;
- Grandes áreas potencialmente cultiváveis;
- Baixa densidade demográfica;
- Alto índice de radiação solar o ano inteiro;
- Razoável quantidade de precipitação média anual;
- Extensas áreas com cobertura florestal.

Dentre os processos termoquímicos de conversão da bioenergia, a pirólise é uma ferramenta promissora para a obtenção de bio-óleo, que pode ser utilizado como combustível ou suprimento químico. A pirólise pode ser definida como a degradação térmica de qualquer material orgânico sólido na ausência total de um agente oxidante, ou em uma quantidade tal

que a gaseificação não ocorra totalmente. As temperaturas de reação variam de 400 a 800° C e os subprodutos obtidos são carvão vegetal, gases combustíveis e bio-óleo.

O carvão vegetal pode ser usado como combustível tanto diretamente na forma de briquetes ou como carvão-óleo ou lamas de carvão-água por possuir alto valor calorífico, ou pode ser usado como insumo para o preparo de carvão ativado. O produto gasoso pode igualmente ser utilizado como combustível, pois também possui alto valor calorífico.

O produto líquido, ou óleo pirolítico, tem composição química próxima à da biomassa, e é composto por uma complexa mistura de hidrocarbonetos. Ele é útil como combustível, pode ser adicionado ao insumo de refinarias de petróleo ou melhorado por catalisadores a fim de produzir combustíveis refinados de grau superior, ou ainda pode ser potencialmente usado como produto químico. Os bio-óleos são geralmente preferidos como produtos por seu alto valor calorífico, sua facilidade de transporte e armazenagem, seu baixo conteúdo de nitrogênio e enxofre e pela alternativa de serem convertidos em produto químico (APAYDIN-VAROL *et al.*, 2007).

Os rendimentos dos produtos (gases, líquidos e sólidos) dependem de fatores como a temperatura final do processo, pressão de operação do reator, o tempo de residência das fases sólidas, líquidas e gasosas dentro do reator, o tempo de aquecimento e a taxa de aquecimento das partículas de biomassa, o ambiente gasoso e as propriedades iniciais da biomassa. O principal objetivo no processo de pirólise é a obtenção de produtos com densidade energética mais alta e melhores propriedades energéticas do que aquelas da biomassa inicial.

Em outubro de 2004 estabeleceu-se um acordo tecnológico entre a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia e o Grupo Óxidos do Brasil, com o objetivo de se estudar as melhores condições de processo e reduzir custos de produção, focando em competitividade e qualidade de produtos e cuidado com o meio ambiente. A Óxidos do Brasil Industrial é composta pelos seguintes acionistas: Cal Ferreira, Tecnocal e Cal Cruzeiro, que juntos constituem o maior grupo produtor de cal dolomítica do Brasil e da América do Sul, e o segundo maior produtor de cales dolomítica e calcítica.

Em uma das empresas do Grupo Óxidos do Brasil, a moinha de carvão e o coque chegam à indústria e são levados diretamente para silos. Em seguida, passam por secadores e são misturados em um moinho numa proporção de 80% de moinha de carvão vegetal e 20% de coque. Através de transporte pneumático são levados até o forno rotativo, onde a chama entra em contato direto com a cal.

Visando a utilização de um novo combustível com menor custo, um projeto de pirólise de pneumáticos inservíveis foi desenvolvido na Unidade de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Durante este projeto uma unidade de pirólise foi construída para a realização do estudo da reação de pirólise de pneus descartados, que são um passivo ambiental. O carvão e o óleo obtidos a partir deste processo apresentaram boas características para serem utilizados como combustíveis e a pirólise mostrou-se uma boa solução para os pneus dispostos inadequadamente no meio ambiente, além de ser um processo que gera produtos de excelente qualidade (PARTATA, 2007).

Dando continuidade à linha de pesquisa introduzida na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela pirólise de pneus, este trabalho tem por objetivo estudar a reação de pirólise de alguns resíduos da agroindústria e caracterizar as propriedades físico-químicas dos produtos sólido e líquido obtidos, de modo a verificar sua possível utilização como combustível ou demais finalidades.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – A Biomassa

A biomassa pode ser geralmente definida como qualquer material orgânico que consiste principalmente em carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre encontra-se presente em menores proporções. Alguns tipos de biomassa possuem também proporções significantes de espécies inorgânicas. A concentração de cinzas gerada por estes inorgânicos varia de menos de 1% em madeira a cerca de 15% em biomassas herbáceas e resíduos agropastoris (YAMAN, 2004).

Caracterizam-se biomassa vários materiais naturais e derivados, como madeiras e espécies herbáceas, resíduos de madeira, bagaço, resíduos agrícolas e industriais, papel usado, resíduo sólido urbano, serragem, biosólidos, grama, resíduos de processamento, resíduos animais, plantas aquáticas, algas, etc.

A Tabela 2.1 apresenta as propriedades de algumas biomassas, estudadas por TSAI *et al.* (2006).

Tabela 2.1 – Propriedades de algumas biomassas.

Características	Palha de Arroz	Bagaço de Cana-de-Açúcar	Casca de Coco
Análises Imediatas (wt.%)			
Umidade	13,61	16,07	11,26
Matéria Combustível	76,85	79,59	85,36
Cinzas	9,54	4,34	3,38
Análises Fundamentais (wt.%)			
Carbono	50,93	58,14	63,45
Hidrogênio	6,04	6,05	6,73
Nitrogênio	0,83	0,69	0,43
Enxofre	0,23	0,19	0,17
Cloro	0,36	0,36	0,95
Oxigênio	41,61	34,57	28,27
Poder Calorífico (MJ/kg)	16,35	18,61	22,83

A biomassa é composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. A celulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (glicose),

classificado como polissacarídeo ou carboidrato. É um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas, é insolúvel em água e não digerível pelo homem.

As hemiceluloses são polissacarídeos complexos, também presentes na formação das paredes celulares de células vegetais. Diferentemente da celulose, as hemiceluloses são solúveis em álcali diluído e referem-se a uma mistura de polímeros de hexoses, pentoses e ácidos urônicos, que podem ser lineares ou ramificados, variando consideravelmente entre espécies lenhosas e herbáceas diferentes. Muitas possuem fórmula geral $(C_5H_8O_4)_n$.

A lignina é um polímero tridimensional amorfo encontrado nas plantas terrestres, associado à celulose na parede celular formando um complexo lignocelulósico, cuja função é de conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais. A quantidade de lignina em base seca em madeiras varia geralmente de 20 a 40% em peso, e em espécies herbáceas como bagaço, sabugo de milho, cascas de amendoim, palha e cascas de arroz, varia de 10 a 40% em peso (KLASS, 1998 *apud* YAMAN, 2004).

Além de celulose, hemicelulose e lignina, encontra-se presente também na biomassa, geralmente em pequena quantidade, uma parte inorgânica composta por metais alcalinos (Na, K), metais alcalino-terrosos (Mg, Ca) e outros componentes como S, Cl, N, P, Si, Al e metais pesados (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg). A fração inorgânica varia de 0,1 a 12% (VIGOUROUX, 2001).

2.2 – Processos de Conversão da Biomassa

Os processos de conversão de biomassa geralmente envolvem uma redução do conteúdo de água do material, resultando no acréscimo simultâneo de seu poder térmico e de seu potencial de preservação e melhorando as características de manuseio da biomassa, tornando-a por exemplo um fluido, que pode ser tanto gás quanto líquido. A remoção do oxigênio da biomassa na forma de dióxido de carbono e monóxido de carbono resulta em produtos com maior relação H/C.

Madeira e outras biomassas podem ser tratadas de várias formas diferentes para produzir combustíveis. Geralmente estes métodos são divididos em biológicos e térmicos. Os principais processos biológicos de conversão são a fermentação e a digestão anaeróbica. Dentre os processos térmicos de conversão destacam-se a combustão, a gaseificação, a liquefação e a pirólise.

O processo de digestão anaeróbica da biomassa consiste na decomposição do material pela ação de bactérias na ausência de ar. Trata-se um processo simples, que ocorre naturalmente com quase todos os compostos orgânicos. A fermentação é um processo biológico anaeróbico em que os açúcares de plantas como a beterraba, a batata, o milho e, principalmente, a cana-de-açúcar são convertidos em álcool por meio da ação de microorganismos (usualmente leveduras). O produto final é composto por etanol e metano, em menor proporção, e pode ser utilizado como combustível, puro ou adicionado à gasolina, em motores de combustão interna.

Dentre os processos térmicos de conversão de biomassa, a combustão consiste essencialmente na reação química entre o hidrogênio e o carbono presentes na biomassa com o oxigênio, que geralmente é proveniente do ar. Este processo é, sem dúvida, a maneira mais antiga de utilização da biomassa para fins energéticos. Industrialmente, a conversão da biomassa em energia acontece em fornalhas, queimadores ou combustores. Em geral, os produtos da combustão são uma mistura dos gases dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor d'água, nitrogênio e oxigênio (quando em excesso). A combustão fornece calor para produção de vapor, e assim geração de energia. Tendo em conta que geralmente utiliza-se excesso de ar para favorecimento da combustão completa, em termos práticos, a eficiência global da combustão situa-se entre 60 e 75%, dependendo do teor de umidade da biomassa, controle do ar e das características da câmara de combustão. (CARIOCA; ARORA, 1984)

A gaseificação é o processo térmico que converte matérias-primas carbonáceas como carvão mineral, carvão vegetal, biomassa e outros materiais em uma mistura de gases por meio de reações termoquímicas envolvendo vapor quente, hidrogênio, ar, ou oxigênio em quantidades inferiores à estequiométrica para a combustão. O gás resultante é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio, metano, dióxido de carbono e nitrogênio, cujas proporções variam de acordo com as condições do processo. Este processo tem sido largamente utilizado para biomassa desde o século XIX, especialmente para a madeira, visando à geração de calor industrial ou a produção de gases combustíveis para utilização em motores através do uso de gasogênios. O gás produzido pode também ser processado para a obtenção de metanol ou de hidrocarbonetos líquidos através da síntese de Fisher-Tropsch. O interesse pela gaseificação é devido à facilidade com que o gás pode substituir os derivados do petróleo em um grande número de aplicações industriais, e em termos energéticos, o processo de gaseificação é tão eficiente quanto a combustão. (CARIOCA; ARORA, 1984)

Liquefação é o termo designado aos processos térmicos utilizados para converter materiais carbonáceos em produtos líquidos. Estes processos podem ser realizados tanto de forma direta, com o auxílio de catalisadores, quanto de forma indireta, onde o material é inicialmente convertido em produtos gasosos para então serem sintetizados os produtos líquidos. (CARIOCA; ARORA, 1984)

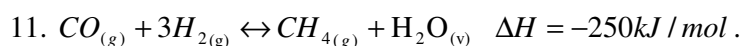
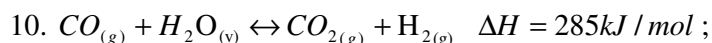
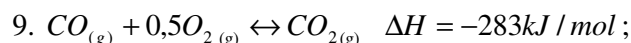
O termo pirólise é utilizado para caracterizar a decomposição térmica de materiais contendo carbono, na ausência de oxigênio, ou em uma quantidade tal que a gaseificação não ocorra totalmente, dando origem a três fases: uma sólida, o carvão vegetal; outra gasosa, não condensável; e por fim uma fase líquida composta por duas frações, uma aquosa e outra oleosa, comumente designada de fração pirolenhosa. A proporção relativa destas fases varia em função da temperatura, do processo e do tipo de reator empregado. Geralmente a temperatura situa-se na faixa de 400 a 1000 °C.

2.3 – A Pirólise de Biomassa

A Pirólise de biomassa pode ser definida como a decomposição da matriz orgânica na ausência total de agente oxidante, ou em uma quantidade tal que a gaseificação não ocorra totalmente, de modo a obter sólido, líquido e gás como subprodutos.

Um modelo simplificado de reações para a pirólise de biomassa em atmosfera deficiente de oxigênio (O₂) pode ser representado pelas seguintes reações (MCNTYRE, 1974 *apud* Gómez *et al.*, 2000):

1. Biomassa úmida + Calor \leftrightarrow Biomassa seca + H₂O_(v) ;
2. Biomassa seca + Calor \leftrightarrow Carvão + gases combust.incondensáveis + licor pirolítico ;
3. $C_{(s)} + 0,5O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} \quad \Delta H = -111kJ / mol$;
4. $C_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H = -391kJ / mol$;
5. $C_{(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow 2CO_{(g)} \quad \Delta H = 172kJ / mol$;
6. $C_{(s)} + H_2O_{(v)} \leftrightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)} \quad \Delta H = 175kJ / mol$;
7. $C_{(s)} + 2H_2O_{(v)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + 2H_{2(g)} \quad \Delta H = 178kJ / mol$;
8. $C_{(s)} + 2H_{2(g)} \leftrightarrow CH_{4(g)} \quad \Delta H = -74,8kJ / mol$;



Observam-se basicamente 4 fenômenos quando a temperatura da biomassa aumenta. O primeiro aparece a temperaturas de até 200° C, quando ocorre a secagem do material. O segundo fenômeno aparece em temperaturas de 200 a 300° C, onde os produtos anteriores se envolvem em quantidades maiores e a biomassa é convertida em carvão vegetal.

Em temperaturas na faixa de 300 a 500° C, o terceiro fenômeno identificado corresponde à degradação térmica da celulose. Nesta etapa é possível observar reações altamente exotérmicas, e produções elevadas de CO, H₂ e CH₄, etanol, ácido acético, ácido fórmico, formaldeídos e alcatrão (voláteis e licor pirolítico). O quarto fenômeno ocorre em temperaturas superiores a 500° C, em que é possível identificar reações dos produtos gasosos já formados com o resíduo sólido, produzindo-se produtos altamente combustíveis.

As reações 3 e 4 são de combustão em atmosfera deficiente de oxigênio. Estas reações fornecem a entalpia necessária para o processo de pirólise. As reações 6 e 7 correspondem à gaseificação do carbono com o vapor de água, e a reação 8 corresponde à hidrogaseificação ou formação do metano. A reação 10 é a do gás-de-água e a 11 é a de formação do metano a partir do CO e H₂.

Os processos de pirólise são classificados principalmente em carbonização (muito lenta), pirólise convencional (lenta), rápida e flash dependendo das condições de operação que são utilizadas (MASCHIO *et al.*, 1992 *apud* DEMIRBAS, 2007). A Tabela 2.2 apresenta os principais processos conhecidos para se realizar a pirólise de materiais lignocelulósicos.

Tabela 2.2 – Principais processos básicos de pirólise.

Tecnologia	Tempo de Residência	Taxa de Aquecimento	Temperatura (° C)	Produtos Obtidos
Carbonização	Dias	Muito baixa	400 a 450	Carvão vegetal
Lenta	5 a 30 min	Baixa	Até 600	Bio-óleo, carvão e gás
(convencional)				
Rápida	0,5 a 5 s	Muito alta	550 a 650	Bio-óleo
Flash-líquido	Menos de 1 s	Alta	Inferior a 650	Bio-óleo
Flash-gás	Menos de 1 s	Alta	Superior a 650	Produtos químicos e gás combustível

A pirólise lenta se caracteriza por realizar-se a baixas taxas de aquecimento ($^{\circ}\text{C/s}$) e elevados tempos de residência. Este processo visa maximizar o rendimento de carvão vegetal, minimizando assim as quantidades de bio-óleo e gás. A pirólise rápida é realizada a elevadas taxas de aquecimento e pequenos tempos de residência das fases gasosas e sólidas no reator. Ao contrário da pirólise lenta, é um processo que visa à conversão da biomassa em líquido, que pode ser facilmente armazenado, transportado e manuseado para a produção de calor, energia e produtos químicos.

2.3.1 – Os Produtos da Pirólise de Biomassa

O produto sólido da pirólise é o carvão vegetal. As condições de realização da pirólise determinam a composição química deste produto, que geralmente é priorizado por temperaturas inferiores de pirólise. Sua utilização apresenta grandes vantagens em comparação ao uso do carvão mineral, por não conter chumbo, enxofre e mercúrio, assim como seu baixo teor de cinzas. O carvão pode ser utilizado no processamento do minério de ferro, no refino de açúcar, como absorvente, como adubo, como matéria-prima para gaseificar e produzir gases de síntese com baixo conteúdo de alcatrão (PELAEZ-SAMANIEGO *et al.*, 2006 *apud* PELAEZ-SAMANIEGO, 2007) e no preparo de carvão ativado quando sua estrutura porosa e área superficial são apropriadas (YAMAN, 2004).

O líquido pirolítico, também conhecido como bio-óleo, não é um produto de equilíbrio termodinâmico durante a pirólise, sendo produzido em pequenos tempos de residência no reator e rápido resfriamento ou queda da temperatura de pirólise. A composição química do bio-óleo tende a variar de modo a atingir o equilíbrio termodinâmico durante a estocagem. Por ser uma mistura multicomponente de moléculas de diferentes tamanhos derivadas da despolimerização e da fragmentação da celulose, da hemicelulose e da lignina, sua composição elementar é diferente daquela dos combustíveis derivados de petróleo (QI *et al.*, 2007). A Tabela 2.3 apresenta algumas propriedades típicas do bio-óleo proveniente da pirólise da madeira e de óleo combustível pesado.

O bio-óleo possui cerca de 15 a 30% em massa de água, derivada da umidade da biomassa e do produto da desidratação que ocorre durante a reação de pirólise e no processo de armazenamento. A presença de água diminui o poder calorífico e a temperatura de chama, porém diminui a viscosidade e melhora a fluidez, o que é bom para a atomização e combustão do bio-óleo em motor (QI *et al.*, 2007).

Tabela 2.3 – Propriedades típicas do bio-óleo da pirólise de madeira e de óleo combustível pesado. (OASMAA, 1999 *apud* QI *et al.*, 2007).

Propriedade	Bio-Óleo	Óleo Combustível Pesado
Umidade (% massa)	15 a 30	0,1
pH	2,5	-
Densidade específica	1,2	0,94
Composição Elementar (% massa)		
C	54 a 58	85
H	5,5 a 7,0	11
O	35 a 40	1,0
N	0 a 0,2	0,3
Cinzas	0 a 0,2	0,1
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	16 a 19	40
Viscosidade (a 50 °C) (cP)	40 a 100	180
Sólidos (% massa)	0,2 a 1,0	1
Resíduo de Destilação (% massa)	até 50	1

O conteúdo de oxigênio em bio-óleos é geralmente de 35 a 40%, distribuído em mais de 300 compostos dependendo da fonte de biomassa e das condições do processo de pirólise, como temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento. A presença elevada de oxigênio faz com que a densidade energética de bio-óleos seja cerca de 50% menor do que a do combustível convencional, e também ocasiona sua imiscibilidade em combustíveis de hidrocarbonetos (QI *et al.*, 2007).

Os bio-óleos possuem quantidades significativas de ácidos carboxílicos, como ácido acético e ácido fórmico, o que ocasiona baixos valores de pH de cerca de 2 a 3. A acidez torna o bio-óleo extremamente corrosivo e severo a temperatura elevada, o que impõe mais exigências aos materiais de construção de vasos de armazenamento e transporte, e também faz com que seja necessário um processo de “upgrading” do bio-óleo antes deste ser utilizado em combustíveis para transportes (QI *et al.*, 2007).

As propriedades dos bio-óleos dependem de fatores como a fonte de biomassa, o processo de produção, as condições de reação e a eficiência de coleta. Usualmente, bio-óleos de plantas possuem maior poder calorífico do que bio-óleos de palha, madeira ou resíduos agrícolas (QI *et al.*, 2007). ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU (2004) produziram bio-óleo com poder calorífico de 36,4 MJ/kg em leito fixo a partir do bolo de canola, obtido do processo de produção do óleo da canola. O poder calorífico do bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar produzido por pirólise a vácuo por GARCIA-PÉREZ *et al.* (2002) foi de 22,4 MJ/kg.

A presença de cinzas no bio-óleo pode causar erosão, corrosão, problemas de “kicking” e até deterioração em motores e válvulas quando o conteúdo de cinzas é maior do que 0,1% em massa. Os metais alcalinos são componentes problemáticos das cinzas, mais

especificamente o sódio, o potássio e o vanádio são responsáveis pela corrosão e deposição em alta temperatura, enquanto o cálcio é responsável pelos depósitos duros (QI *et al.*, 2007). O bio-óleo obtido por GARCÍA-PÉREZ *et al.* (2002) apresentou 5,3 mg/kg de K, 21,5 mg/kg de Na, 0,02 mg/kg de V e 33,8 mg/kg de Ca.

O bio-óleo é composto por uma mistura complexa que contém carbono, hidrogênio e oxigênio, composta por ácidos, alcoóis, aldeídos, ésteres, cetonas, açúcares, fenóis, guaiacóis, furanos, fenóis derivados da lignina e terpeno extraível com grupos multifuncionais (GUO *et al.*, 2001 *apud* QI *et al.*, 2007). Segundo LUO *et al.* (2004), o bio-óleo proveniente de amostra de madeira tipo *Pterocarpus indicus* é composto principalmente por levoglucosan, furfural, fenóis (com grupos metil, metoxi e propenil), aldeídos (incluindo benzaldeído com metil e/ou hidroxil) e vanilina, de acordo com análise de GC-MS (cromatografia gasosa – espectroscopia de massa). A Tabela 2.4 apresenta a distribuição dos principais compostos detectados na fase orgânica do bio-óleo de *P. indicus*.

Tabela 2.4 – Conteúdo relativo dos principais compostos na composição orgânica do bio-óleo produzido de *P. indicus*.

Composto	Conteúdo Relativo (%)
Furfural	9,06
1-Hidroxiacetoxiacetona	1,21
5-Metilfurfural	1,82
Fenol	2,55
1,3-Metil-2-ciclopentano	1,58
2-Hidroxibenzaldeído	2,70
2-Metilfenol	5,04
4-Metilfenol	0,51
2-Metoxifenol	0,27
2,4-Dimetilfenol	9,62
4-Etilfenol	2,18
2-Metoxi-5-metilfenol	4,15
2-Metoxi-4-metilfenol	0,55
1,2,4-Trimetoxibenzeno	3,80
2,6-Dimetil-4-(1-propenil)-fenol	4,25
Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico, diisooctil éster	1,80
2-Furanona	5,70
Levoglucosan	6,75
2,6-Dimetoxi-4-propenilfenol	3,14
5-Metilfuranona	0,49
1-(4-Hidroxi-3-metoxi)-acetofenona	2,94
Vanilina	6,35
3,5-Dimetil-4-hidroxibenzaldeído	4,54
3,5-Dimetioxi-4-hidroxialdeído cinâmico	2,19

O gás pirolítico contém principalmente CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , pequenas quantidades de gases orgânicos superiores e vapor d'água (KLASS, 1988 *apud* YAMAN, 2004). UZUN *et al.* (2007) identificaram CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 na composição dos gases liberados durante a pirólise de resíduo de óleo de oliva, sendo CO_2 , CO e H_2 os gases majoritários. Segundo os autores, a composição dos gases é função da temperatura da pirólise, conforme mostrado nas Figuras 2.1 e 2.2.

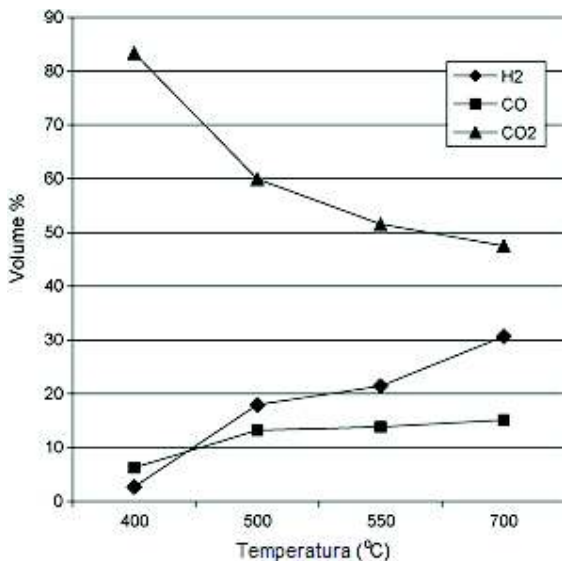


Figura 2.1 – Concentração de CO_2 , CO e H_2 em função da temperatura no gás liberado durante a pirólise de resíduo de óleo de oliva.

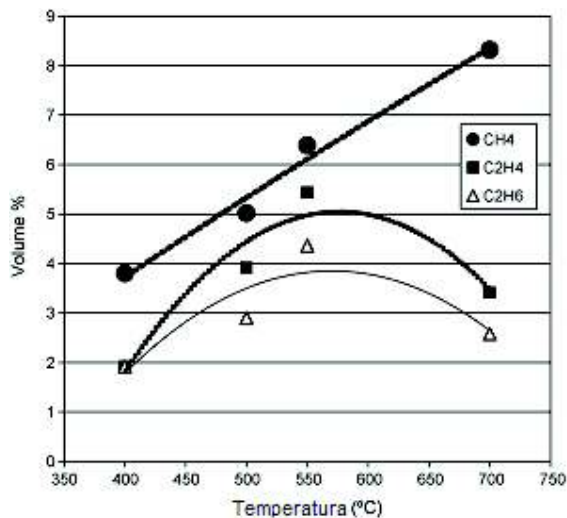


Figura 2.2 – Concentração de CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 em função da temperatura no gás liberado durante a pirólise de resíduo de óleo de oliva.

Esses gases podem ser usados para secagem de biomassa, aquecimento ou geração de energia mediante turbinas de gás (BRIDGWATER, 2001 *apud* PELAEZ-SAMANIEGO, 2007). Sua utilização, em misturas com ar, tem muito potencial para fluidizar o leito dentro do próprio reator de pirólise e como fluido quente para o aquecimento da biomassa.

2.3.2 – Métodos Experimentais para a Realização da Pirólise de Biomassa

PÜTÜN *et al.* (2002) realizaram a pirólise de bolo de soja em um reator de leito fixo de 350 cm³ de volume, aquecido externamente por um forno elétrico com temperatura controlada com o auxílio de um termopar inserido no leito. Os experimentos foram realizados em três diferentes tipos de atmosfera: estática, nitrogênio e vapor. O primeiro grupo teve o intuito de determinar o efeito da temperatura da pirólise nos rendimentos dos produtos da pirólise de bolo de soja. Para tanto, 10 g de bolo de soja com tamanho de partícula médio de $0,4250 < D_p < 1,250$ foram introduzidos no reator e a temperatura foi elevada a uma taxa de 5 °C/min até temperaturas finais de 400, 500, 550 ou 700 °C, e mantidas nestas temperaturas por 30 min ou até que nenhuma quantidade significativa de gás liberado fosse observada. O fluxo de gás liberado foi medido utilizando um filme de sabão durante os experimentos. A fase líquida foi coletada em “cold traps” mantidas a cerca de 0 °C utilizando água fria. A fase líquida consistia em uma fase aquosa e uma fase oleosa, que foram separadas e pesadas. Após a realização da pirólise, o carvão foi removido e pesado, e o rendimento de gás foi calculado pela diferença. Para estabelecer o efeito do tamanho da partícula nos rendimentos da pirólise, os experimentos foram conduzidos utilizando cinco diferentes intervalos de granulometria: $0,225 < D_p < 0,425$, $0,425 < D_p < 0,850$, $0,850 < D_p < 1,250$, $1,250 < D_p < 1800$ e $D_p > 1,800$ mm sob taxa de aquecimento de 5 °C/min e temperatura final de 550 °C para todos os experimentos.

O segundo grupo de experimentos foi realizado para determinar o efeito da velocidade do gás de arraste sob atmosfera de nitrogênio. Os experimentos foram conduzidos sob fluxo de gás de arraste de 50, 100, 200 ou 400 cm³/min. Para todos os experimentos, a taxa de aquecimento, a temperatura final da pirólise e o tamanho da partícula foram de 5 °C/min, 550 °C e $0,850 < D_p < 1,250$ mm respectivamente, baseados nos resultados obtidos do primeiro grupo de experimentos.

Para o último grupo de experimentos, utilizando os resultados do primeiro grupo, o efeito da velocidade do vapor nos rendimentos da pirólise foi investigado. Os experimentos foram realizados com velocidade de vapor de 0,6, 1,3 ou 2,7 cm/s.

A Figura 2.3 apresenta os resultados de rendimento da pirólise do bolo de soja com granulometria de $0,425 < D_p < 1,250$ mm obtidos por PÜTÜN *et al.* (2002) em função da temperatura final da pirólise sob taxa de aquecimento de 5 °C/min.

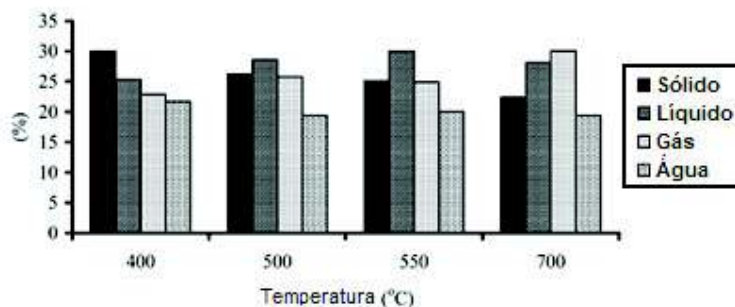


Figura 2.3 – Rendimentos dos produtos da pirólise de bolo de soja sob taxa de aquecimento de 5 °C/min e tamanho médio de partícula em função da temperatura. (PÜTÜN *et al.*, 2002)

Os autores observaram que o rendimento de óleo, que foi de 25,35% à temperatura de pirólise de 400 °C, passou por um máximo de 30,00% à temperatura final de 550 °C, e à temperatura final de 700 °C voltou a cair para 28,24%. O óleo atingiu rendimento máximo de 33,78% sob fluxo de nitrogênio de 200 cm³/min, e atingiu rendimento máximo de 42,79% com velocidade de vapor de 1,3 cm/s, indicando o efeito do vapor sobre a pirólise de biomassa.

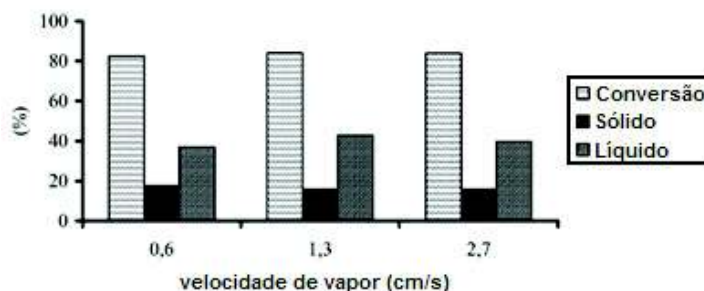


Figura 2.4 – Efeito da velocidade de vapor sobre os rendimentos dos produtos da pirólise de bolo de soja. (PÜTÜN *et al.*, 2002)

O vapor atua como um fator físico, influencia na transferência de calor e favorece a rápida dessorção dos produtos de baixo peso molecular (MINKOVA *et al.*, 2001 *apud* PÜTÜN *et al.*, 2002). O rendimento de óleo do bolo de soja demonstrou ser altamente independente do tamanho da partícula e da velocidade do gás de arraste.

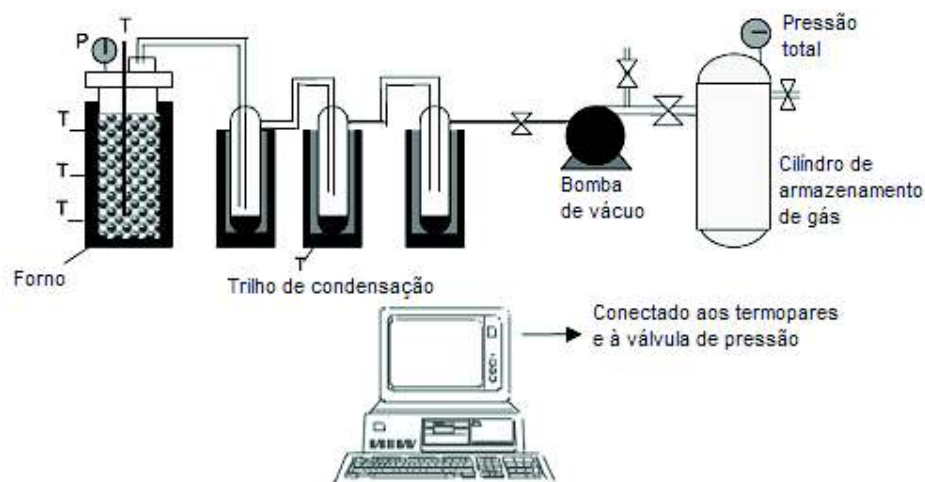


Figura 2.7 – Instalação de pirólise a vácuo em escala laboratorial. (GARCÌA-PÈREZ *et al.*, 2002).

Os líquidos condensados coletados foram misturados e então evaporados a 45 °C durante meia hora em um evaporador rotativo para remover os compostos mais leves e uma porção da água. O resíduo da evaporação foi referido como bio-óleo pelos autores, e o destilado formado pela fração orgânica leve e água foi denominado fase aquosa. Para coletar óleo suficiente para os testes de caracterização, GARCÌA-PÈREZ *et al.* (2002) realizaram a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em uma planta piloto, que permitiu a transformação de 20 kg de amostra. Os resultados de rendimento dos produtos da pirólise de bagaço de cana obtidos pelos autores são mostrados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Rendimento dos produtos da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar em diferentes escalas (% massa, base anidra de bagaço). (GARCÌA-PÈREZ *et al.*, 2002)

Produto	Escala Laboratorial	Escala Piloto
Compostos orgânicos líquidos	43,2 ± 2,9	31,0
Água pirolítica	18,8 ± 2,5	20,3
Gás	17,6 ± 2,2	22,0
Carvão	19,4 ± 1,2	25,6
Perdas	1,0 ± 0,5	1,1
Total	100	100

Os gases produzidos durante as reações em escala laboratorial e piloto foram posteriormente analisados. Os resultados de composição obtidos por cromatografia gasosa, poder calorífico e peso molecular médio obtidos pelos autores são apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Faixa de composição do gás produzido durante a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar. (GARCÍA-PÈREZ *et al.*, 2002)

Gás	Faixa (% volume)
H ₂	1,1 – 2,4
CH ₄	2,2 – 6,7
CO	28,6 – 31,8
CO ₂	48,2 – 56,0
C ₂ H ₄	0,3 – 0,6
C ₂ H ₆	0,6 – 0,9
C ₃ H ₆	1,1 – 1,6
C ₃ H ₈	0,5 – 0,8
CH ₃ OH	0,8 – 1,3
C ₄ H ₁₀	0,4 – 0,9
C ₅ H ₁₂	0,1 – 0,6
Outros	4,2 – 8,0
Peso molecular médio (g/mol)	38,1 – 38,5
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	6,4 – 9,8

O gás produzido por GARCÍA-PÈREZ *et al.* (2002) durante a pirólise de bagaço de cana apresentou baixo poder calorífico. Em sua composição encontram-se principalmente CO₂, CO, CH₄, H₂ e C₃H₆. A elevada presença de CO₂ é devida ao alto teor de oxigênio presente na matéria-prima utilizada (43,9% massa).

O bio-óleo de bagaço de cana produzido pelos autores apresentou teor de umidade de 13,8% massa e viscosidade de 4,1 cSt a 90 °C. Para aplicações em turbinas a gás, a viscosidade deve estar em torno de 3 a 4 cSt a 90 °C (BOUCHER *et al.*, 2002 *apud* GARCÍA-PÈREZ *et al.*, 2002). O poder calorífico superior encontrado para este bio-óleo foi de 22,4 MJ/kg, valor inferior ao de combustíveis de petróleo utilizados tipicamente em turbinas a gás (aproximadamente 40 MJ/kg). O teor de cinzas foi de aproximadamente 0,05% massa, valor inferior ao limite máximo permitido para uso em turbinas a gás (0,1% massa). As demais propriedades físico-químicas do bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar analisadas por GARCÍA-PÈREZ *et al.* (2002) são apresentadas na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Propriedades físico-químicas do bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar.
(GARCÌA-PÈREZ *et al.*, 2002)

Propriedades	Unidades	Bio-Óleo
Umidade	% massa	13,8
Densidade	kg/m ³	
a 20 °C		1211
a 40 °C		1195
a 60 °C		1180
a 80 °C		1160
Viscosidade Cinemática	cSt	
a 20 °C		116,5
a 40 °C		26,7
a 50 °C		16,4
a 60 °C		11,2
a 70 °C		8,2
a 80 °C		5,4
a 90 °C		4,1
Ponto de Flash	°C	> 90
Poder Calorífico Superior	MJ/kg	22,4
Composição Elementar	% massa (base anidra)	
C		54,6
H		6,45
N		0,73
S		< 0,10
O (pela diferença)		38,07
Cinzas		0,05
Conteúdo Sólido (material insolúvel em metanol)	% massa	0,38
Resíduo de Carbono Conradson	% massa	18,6
Acidez	(g NaOH/100 g óleo)	8,2
pH		2,7

Os conteúdos de metal do carvão, do bio-óleo e da água pirolítica obtidos por GARCÌA-PÈREZ *et al.* (2002) são apresentados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Conteúdo de metal do carvão, do bio-óleo e da fase aquosa do bagaço de cana-de-açúcar. (GARCÌA-PÈREZ *et al.*, 2002)

Metais	Carvão (mg/kg)	Bio-Óleo (mg/kg)	Fase Aquosa (mg/kg)
Na	448,8	21,5	1,2
Ni	2,6	1,1	< 0,01
P	1324,3	3,3	0,2
Pb	2,1	4,9	0,03
Sb	10,8	7,7	< 0,05
Se	6,5	0,2	0,9
Ti	12,5	0,2	< 0,005
U	12,9	0,08	0,03
V	0,4	0,02	< 0,002
Zn	27,6	43,7	0,04
Al	281,4	10,1	0,2
Ca	5384,4	33,8	1,7
Co	1,5	0,08	< 0,003
Cr	2,4	0,6	< 0,003
Cu	15,3	2,3	<0,01
Fe	950,1	105,8	0,2
K	5536,7	5,3	0,07
Mg	2257,1	2,2	0,09
Mn	73,5	1,1	0,009

O conteúdo de vanádio de 0,5 ppm encontrado no bio-óleo derivado de bagaço de cana foi inferior ao máximo permitido para turbinas a gás (0,02 ppm). Por outro lado, os conteúdos de metais alcalinos e de cálcio foram de 21,5 ppm de Na, 5,3 ppm de K, 8 ppm de Ca, valores superiores aos limites (0,5 a 1 ppm de Na + K e 0,5 ppm de Ca).

Os resultados das análises realizadas para o carvão do bagaço de cana de GARCÌA-PÈREZ *et al.* (2002) são apresentadas na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 – Análises imediatas e elementares do carvão de bagaço de cana-de-açúcar. (GARCÌA-PÈREZ *et al.*, 2002)

	Escala Laboratorial	Escala Piloto
<i>Análises Imediatas</i>		
Matéria Volátil	18,9	15,4
Cinzas	6,7	5,5
Carbono Fixo	74,4	79,1
<i>Análises Elementares</i>		
C	85,6	81,5
H	2,9	3,1
N	1,3	0,8
S	< 0,1	< 0,1
O + cinzas (pela diferença)	10,2	14,6

O teor médio de matéria volátil de 17,2% massa do carvão de bagaço de cana indica que uma boa conversão de bagaço foi atingida. Os metais identificados no carvão encontram-se também presentes no bio-óleo, porém o conteúdo de metal do bio-óleo é consideravelmente menor. O carvão obtido em escala laboratorial apresentou poder calorífico de 36 MJ/kg e área superficial de 529 m²/g de natureza microporosa. Este combustível sólido pode ser utilizado em queimadores e também como matéria-prima para a produção de carvão ativado (GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2002).

Em 2004, amostras de palha de arroz foram pirolisadas por PÜTÜN *et al.*, utilizando o mesmo reator de leito fixo de seu estudo com bolo de soja (PÜTÜN *et al.*, 2002). Dez gramas de amostra foram introduzidas no reator e os experimentos foram conduzidos sob taxa de aquecimento de 5 °C/min. O produto sólido foi removido e pesado após o fim do experimento, a fase líquida foi coletada em “cold traps” mantidos a 0 °C utilizando gelo salgado. A fase líquida, que consistia de uma fase aquosa e outra oleosa, foi separada e pesada. O fluxo de gás liberado foi medido utilizando um filme de sabão durante os experimentos. O rendimento de gás foi calculado por diferença.

Os autores realizaram quatro grupos de experimentos. No primeiro, as amostras de palha de arroz foram pirolisadas a temperaturas finais de 400, 500, 550 e 700 °C. No segundo grupo, cinco diferentes granulometrias da amostra foram utilizadas: $D_p < 0,224$, $0,224 < D_p < 0,425$, $0,425 < D_p < 0,850$, $0,850 < D_p < 1,250$, $1,250 < D_p < 1,800$ e $D_p > 1,800$ mm. Os experimentos seguintes foram realizados sob fluxo de nitrogênio de 50, 100, 200 e 400 cm³/min, utilizados como atmosfera inerte. Para o último de experimentos, vapor com velocidades de 0,6, 1,3, e 2,7 cm/s foi utilizado para verificar sua influência no rendimento dos produtos da pirólise.

Os autores observaram novamente que a temperatura tem um papel importante na distribuição dos produtos da pirólise. A cinética das reações de pirólise mostra que as reações primárias acontecem em uma faixa de temperatura de 200 a 400 °C e resultam na formação do carvão. A temperaturas acima de 400 °C, o resíduo sólido sofre lentamente transformações físicas e químicas que conduzem à formação dos produtos líquido e gasoso. Temperaturas de pirólise de até 600 °C maximizam a produção de bio-óleo e temperaturas acima de 700 °C maximizam o produto gasoso enquanto que minimizam a produção de carvão (BRIDGWATER; GRASSI, 1991 *apud* PÜTÜN *et al.*, 2004).

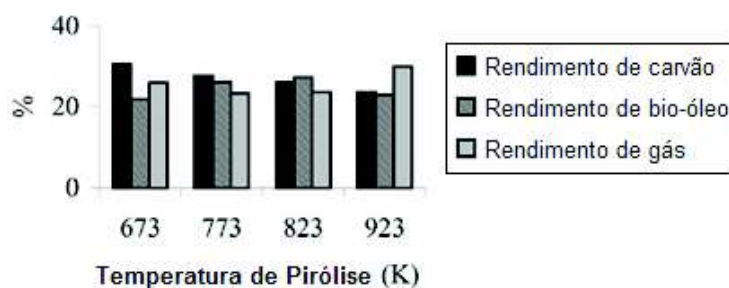


Figura 2.8 – Rendimento dos produtos da pirólise de palha de arroz em função da temperatura. (PÜTÜN *et al.*, 2004)

A atmosfera da pirólise também influencia no rendimento dos produtos. O fluxo de gás inerte nos experimentos de PÜTÜN *et al.* (2004) aumentou significativamente os rendimentos de óleo, enquanto que os rendimentos de gás e carvão diminuíram. Segundo os autores, o fluxo de nitrogênio afeta o tempo de residência do gás produzido durante as reações de pirólise, fato que minimiza reações secundárias como recondensação, repolimerização e formação de carvão. O rendimento de óleo atingiu um máximo de 30,23% com fluxo de nitrogênio de 200 cm³/min. Quando o vapor foi utilizado, o rendimento de bio-óleo aumentou 29,13% em relação à atmosfera normal, mantendo as condições ótimas de reação, e atingiu um valor máximo de 35,86% com velocidade de vapor de 2,7cm/s. As Figuras 2.9 e 2.10 apresentam os resultados obtidos PÜTÜN *et al.* (2004) para verificar o efeito do gás inerte e da velocidade de vapor sobre o rendimento dos produtos da pirólise de palha de arroz.

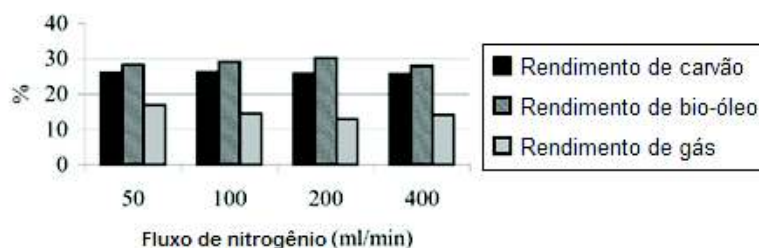


Figura 2.9 – Rendimento dos produtos da pirólise de palha de arroz em função do fluxo de nitrogênio. (PÜTÜN *et al.*, 2004)

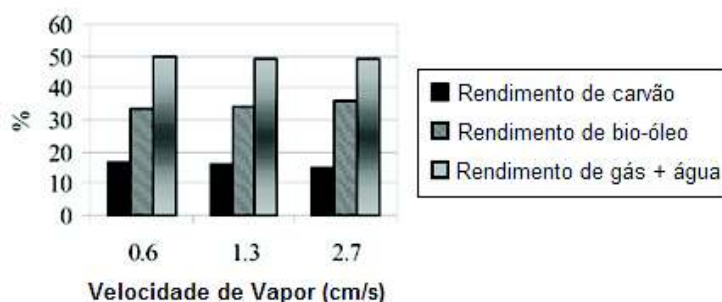


Figura 2.10 – Rendimento dos produtos da pirólise de palha de arroz a diferentes velocidades de vapor. (PÜTÜN *et al.*, 2004)

Os experimentos de PÜTÜN *et al.* (2004) com seis granulometrias diferentes mostraram que a pirólise de palha de arroz sob condições específicas de taxa de aquecimento de 5 °C/min, temperatura final de 550 °C e atmosfera normal é independente do tamanho de partícula. A Figura 2.11 apresenta os resultados de rendimento dos produtos da pirólise de palha de arroz obtidos pelos autores em função da granulometria.

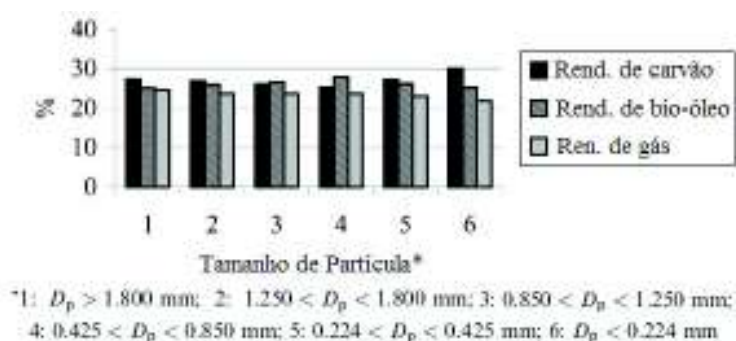


Figura 2.11 – Rendimento dos produtos da pirólise de palha de arroz em função da granulometria da amostra. (PÜTÜN *et al.*, 2004)

Também em 2004, ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU realizaram a pirólise de bolo de canola, obtido através de sementes finamente trituradas pelo método de extração mecânica em prensa fria. Os experimentos de pirólise foram realizados sob condições atmosféricas estáticas e com nitrogênio em um reator de leito fixo “Heinze retort 316” de aço inox com 104 mm de comprimento e diâmetro interno de 70 mm. O reator foi aquecido externamente por um forno elétrico e a temperatura foi medida por um termopar erguido dentro do leito. A taxa de aquecimento utilizada foi de 7 °C/min e a temperatura de pirólise foi de 500 °C.

Os autores verificaram que, nas condições de pirólise estudadas, a utilização de gás de arraste não teve efeito sobre o rendimento dos produtos da pirólise. Tal conclusão foi

obtida também por PÜTÜN *et al.* (2002) para a pirólise de bolo de soja. Os resultados de rendimento obtidos por ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU (2004) em função do fluxo de nitrogênio são apresentados na Figura 2.12.

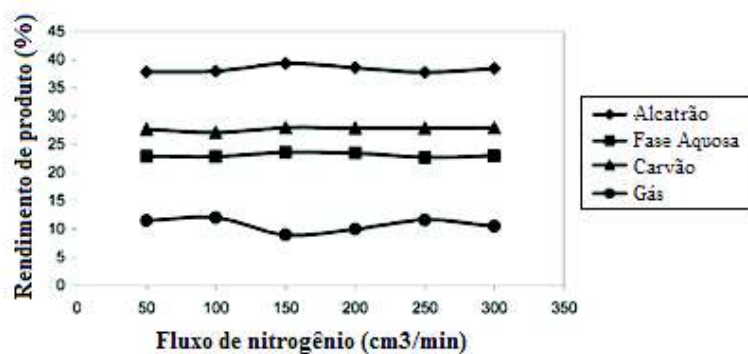


Figura 2.12 – Rendimento dos produtos da pirólise de bolo de canola em função do fluxo de nitrogênio. (ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU, 2004)

Devido a estes resultados, a caracterização do bio-óleo e do carvão vegetal produzidos foi feita para os produtos obtidos a partir da pirólise do bolo de canola em atmosfera estática. As condições utilizadas foram: taxa de aquecimento de 7 °C/min e temperatura de pirólise de 500 °C. Os resultados de rendimento obtidos são apresentados na Tabela 2.10.

Tabela 2.10 – Rendimento dos produtos da pirólise de bolo de canola. (ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU, 2004)

Produto	Rendimento (% massa)
Carvão	27,4
Bio-Óleo	59,7
Gás	12,8

As propriedades do bio-óleo de bolo de canola produzido por ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU (2004) são apresentadas na Tabela 2.11.

Tabela 2.11 – Propriedades do bio-óleo de bolo de canola.
(ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU, 2004)

Propriedades	Bio-Óleo
Densidade, a 15 °C, kg/m ³	993
Conteúdo de água, % volume	0,001
Composição elementar, % massa	
C	73,74
H	10,69
O	10,51
S	0,11
N	4,65
Cinzas	0,30
Viscosidade	
37,8 °C, cSt	62
50,0 °C, cSt	38
Resíduo de Carbono Conradson, % massa	5,2
Valor Total Ácido, mg KOH/g	75
Ponto de Flash, °C	62
Poder Calorífico, MJ/kg	36,4

Observa-se da Tabela 2.11 que o bio-óleo obtido por ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU (2004) é um combustível oxigenado rico em carbono, que contém nitrogênio em baixas proporções e traços de enxofre e cinzas. O baixo teor de enxofre do bio-óleo o torna interessante como substituto para o óleo combustível do ponto de vista da poluição ambiental. O poder calorífico encontrado foi de 36,4 MJ/kg, superior ao do bio-óleo de bagaço de cana produzido por GARCÍA-PÉREZ *et al.* (2002), que apresentou poder calorífico de 22,4 MJ/kg.

O carvão de bolo de canola produzido por ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU (2004) apresentou 17,60% de cinzas, 18,70% de matéria volátil, 63,70% de carbono fixo e baixas porcentagens de enxofre e nitrogênio. O poder calorífico obtido foi de 25,3 MJ/kg. Segundo os autores, quando comparado à matéria-prima, o carvão produzido pela pirólise de bolo de canola apresentou maiores quantidades de carbono fixo e teor de cinzas, porém menores valores de matéria volátil, o que indica que a canola pode ser utilizada como fonte para a produção de carvão vegetal. As propriedades do carvão vegetal originado do bolo de canola são apresentadas na Tabela 2.12.

Tabela 2.12 – Propriedades do carvão vegetal de bolo de canola.
(ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU, 2004)

Propriedades	Carvão Vegetal
Densidade bulk, a 15 °C, kg/m ³	467
Análises imediatas, % massa	
Matéria Volátil	18,70
Carbono Fixo	63,70
Cinzas	17,60
Composição elementar, % massa	
C	54,90
H	2,14
O	20,04
S	0,35
N	4,97
Cinzas	17,60
Poder Calorífico, MJ/kg	25,3

APAYDIN-VAROL *et al.* (2007) realizaram a pirólise de cascas de pistache no mesmo reator de leito fixo utilizado por PÜTÜN *et al.* (2002) para realizar a pirólise de bolo de soja. Para cada experimento realizado, 20 g de amostra de cascas de pistache de tamanho médio de partícula de 1,82 mm secas ao ar foram introduzidos no reator e os experimentos foram executados com taxa de aquecimento de 7 °C/min até as temperaturas finais de 300, 400, 550 e 700 °C. O objetivo dos autores foi investigar o efeito da temperatura de pirólise no rendimento dos produtos e na qualidade dos produtos sólido e líquido.

A Figura 2.13 apresenta os resultados de rendimento dos produtos da pirólise de cascas de pistache obtidos por APAYDIN-VAROL *et al.* (2007).

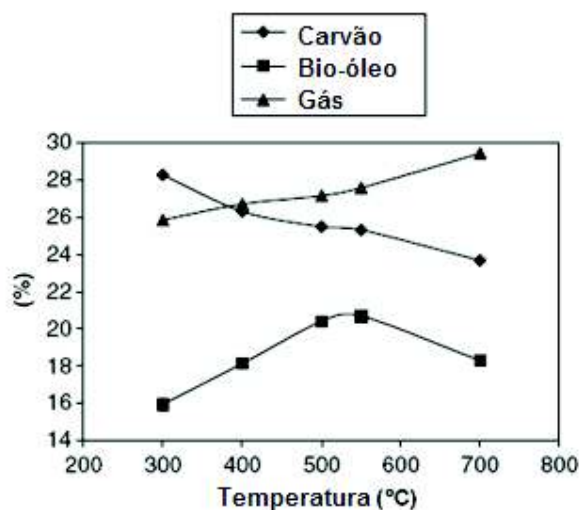


Figura 2.13 – Rendimento dos produtos da pirólise de cascas de pistache em função da temperatura. (APAYDIN-VAROL *et al.*, 2007)

Observa-se novamente que a temperatura tem papel importante na distribuição dos produtos da pirólise. O rendimento máximo de 28% de carvão obtido por APAYDIN-VAROL *et al.* (2007) foi atingido no valor mínimo de temperatura estudado (300 °C) e decresceu conforme o aumento de temperatura, atingindo mínimo de aproximadamente 23%. Segundo os autores, conforme a temperatura aumenta, as reações de desvolatilização são favorecidas e assim o rendimento do produto gasoso aumenta. Como mostrado na Figura 2.13, à temperatura final de 300 °C, 25% da biomassa alimentada ao reator se transformou em gases, mas este rendimento aumentou com a elevação da temperatura, atingindo 30% a 700 °C. O rendimento de óleo foi de 15,5% a 300 °C, atingiu valor máximo de 20,5% em temperatura final entre 500 e 550 °C, e voltou a decrescer a um valor de 19% a 700 °C. PÜTÜN *et al.* (2002 e 2004) obtiveram a mesma tendência de rendimento de líquido em função da temperatura, atingindo também rendimentos máximos a cerca de 550 °C para a pirólise de bolo de soja e de palha de arroz.

O bio-óleo produzido por APAYDIN-VAROL *et al.* (2007) apresentou poder calorífico de cerca de 30 MJ/kg, maior do que a matéria-prima de origem e com conteúdo energético próximo ao do petróleo. Os resultados das análises imediatas realizadas com os carvões vegetais obtidos a diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 2.14.

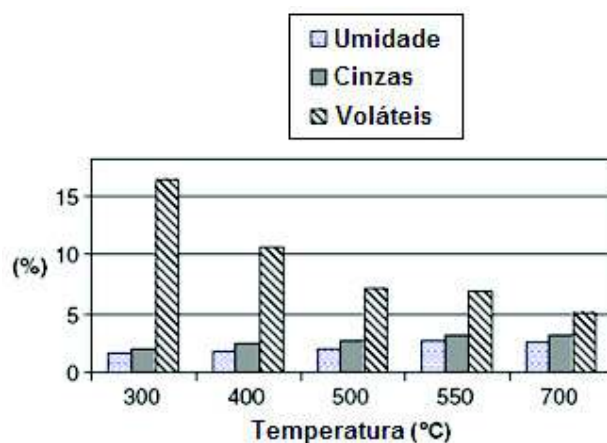


Figura 2.14 – Análises imediatas dos carvões de cascas de pistache obtidos a diferentes temperaturas. (APAYDIN-VAROL *et al.*, 2007)

Observa-se na Figura 2.14 um ligeiro aumento do teor de cinzas do carvão de cascas de pistache com o aumento de temperatura de pirólise. O contrário é observado com o teor de

matéria volátil, que decresceu com a elevação da temperatura devido às reações de gaseificação que ocorrem em temperaturas mais elevadas. De acordo com os conteúdos de cinzas e de voláteis, é possível verificar que o teor de carbono fixo cresce consideravelmente a temperaturas superiores e é também maior do que o da matéria-prima (APAYDIN-VAROL *et al.*, 2007).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentados os materiais e as metodologias utilizados para a realização deste trabalho.

3.1 – Materiais

Os seguintes reagentes e materiais foram utilizados na execução do presente trabalho.

3.1.1 – Matérias-primas e Produtos Estudados

- Cascas de castanha de caju fornecidas pela Tecnocal Indústria de Calcinação de Arcos – MG, provenientes da região nordeste do país;
- Palha de cana-de-açúcar tipo RB925345, 5º corte, originária da Fazenda Bela Vista de Igarapava – SP, cedida pela Usina Junqueira;
- Cama de frango proveniente da Chácara São José de Uberaba – MG, participante do sistema gestão integrada de fornecedores da Sadia S.A.;
- Serragem proveniente da madeira “cedrinho”, utilizada comumente para madeiramento de telhados na indústria de construção civil, cedida pela Madeireira Rei de Paus de Uberlândia – MG;
- Carvões pirolíticos de castanha de caju, de palha de cana-de-açúcar, de cama de frango e de serragem;
- Óleos pirolíticos de castanha de caju, de cama de frango e de serragem;

3.1.2 – Reagentes

- Solução de Carbonato de Sódio 0,1 N;
- Solução de Hidróxido de Sódio 0,1 N;
- Solução de Hidróxido de Bário 0,1 N;

- Solução de Ácido Clorídrico 0,1 N;
- Solução de Fenolftaleína 10 g/L em Etanol a 95%;
- Solução de Heliantina 1,0 g/L;
- Ácido benzóico seco;
- Oxigênio sob alta pressão e livre de matérias combustíveis;
- Água destilada.

3.1.3 – Equipamentos

- Moinho de facas;
- Pirolisador com capacidade para 1 kg, de aço inox;
- Forno com capacidade de aquecimento de até 1000 °C e com controlador N1100 (JUNG);
- Termopar tipo K com suporte para até 1050 °C e precisão de 1°C (EXACTA);
- Indicador e Transmissor de Temperatura (WATLOW – Modelo SD31);
- Manômetro de mercúrio com precisão de 1 mmHg;
- Bomba de vácuo de 0 a -680 mmHg (PRISMATEC – Modelo 131);
- Placa de aquisição de dados (NATIONAL INSTRUMENTS);
- Computador para aquisição de dados;
- Forno mufla, com temperatura controlável até 1200 °C (FORNITEC);
- Estufa com temperatura controlável até 300 °C (BIOMATIC);
- Balança analítica com precisão de 0,0001 g e capacidade de 250 g (SCIENTECH – Modelo AS 210);
- Balança com sensibilidade de 0,01 g e capacidade de 3 kg (BALMAK);
- Viscosímetro capilar (SCHOTT – Modelo ViscoSystem® AVS 350);
- Peneira de 50 mesh;
- Bomba calorimétrica feita em metal com suporte para até 300 psi;
- Vaso calorimétrico feito em metal e de tamanho a manter a bomba completamente imersa em banho;
- Camisa isolante capaz de envolver todo o vaso calorimétrico contendo circuito de ignição (ZAPKON);
- Agitador mecânico (FISATOM – Modelo 713);

- Chapa elétrica de aquecimento (QUIMIS);
- Cronômetro (CRONOBIO);
- Termômetros de precisão 0,1 °C para temperaturas entre 0 e 50 °C;
- Válvula redutora de oxigênio (UMF);
- Adaptador para ligar a válvula redutora à bomba calorimétrica;
- Equipamento de Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimentos de onda (PANalytical – Modelo AXIOS Advanced).

3.1.4 – Vidrarias e Artefatos de Laboratório

- Haste de agitação;
- Suporte para agitador mecânico;
- Fio de ignição;
- Dessecador;
- Bico de Bunsen;
- Condensadores de vidro;
- Kitassatos;
- Mangueiras de silicone;
- Fósforos;
- Luvas de amianto;
- Pinças metálicas de cabo longo;
- Garras e suportes;
- Ferramentas;
- Vidrarias e porcelanas laboratoriais em geral.

3.1.5 – Softwares

Os seguintes softwares foram utilizados durante a execução deste trabalho.

- Software STATISTICA versão 7.1;
- Software LABVIEW versão 6.1.

3.2 – Métodos

As metodologias utilizadas neste trabalho são descritas a seguir.

3.2.1 – Pirólise da Biomassa

A seguir são descritos os procedimentos e equipamentos utilizados para a realização da reação de pirólise das biomassas estudadas.

3.2.1.1 – Unidade Experimental

As reações de pirólise das biomassas foram realizadas em um reator vertical cilíndrico de aço inoxidável de 26,6 cm de altura e diâmetro interno de 9,8 cm, aquecido externamente por um forno elétrico da Fornos Jung Ltda.



Figura 3.1 – Forno elétrico. (FEQUI/UFU)

A tampa do reator apresentava três saídas alinhadas de 0,25'' cada, sendo a do meio utilizada para conectar o termopar tipo K da marca EXACTA e as laterais para saída de gases e para conectar o reator ao manômetro de mercúrio que media a pressão (Figura 3.3). A exaustão dos gases era feita com o auxílio de uma bomba de vácuo da marca PRISMATEC (Figura 3.4).



Figura 3.2 – Foto do reator de pirólise. (FEQUI/UFU)



Figura 3.3 – Foto do manômetro de pressão. (FEQUI/UFU)



Figura 3.4 – Foto da bomba de vácuo PRISMATEC. (FEQUI/UFU)

Ao saírem do reator, os gases passavam por dois condensadores de vidro consecutivos, cada um deles conectado a um kitassato que coletava o condensado. Ao segundo kitassato foi conectada a bomba de vácuo, e à saída desta havia uma mangueira de silicone que conduzia os gases para serem queimados em um bico de Bunsen.



Figura 3.5 – Foto da unidade experimental utilizada para a execução dos ensaios de pirólise. (FEQUI/UFU)

O forno possuía um controlador de temperatura da marca NOVUS, modelo N1100. Este controlador permitiu manipular o tempo de aquecimento e a temperatura final de reação, bem como o tempo de permanência do forno nesta temperatura.



Figura 3.6 – Foto do controlador de temperatura NOVUS N1100. (FEQUI/UFU)

3.2.1.2 – Execução dos ensaios

A Figura 3.7 apresenta o esquema da unidade experimental utilizada para a execução da reação de pirólise de todas as amostras estudadas neste trabalho.

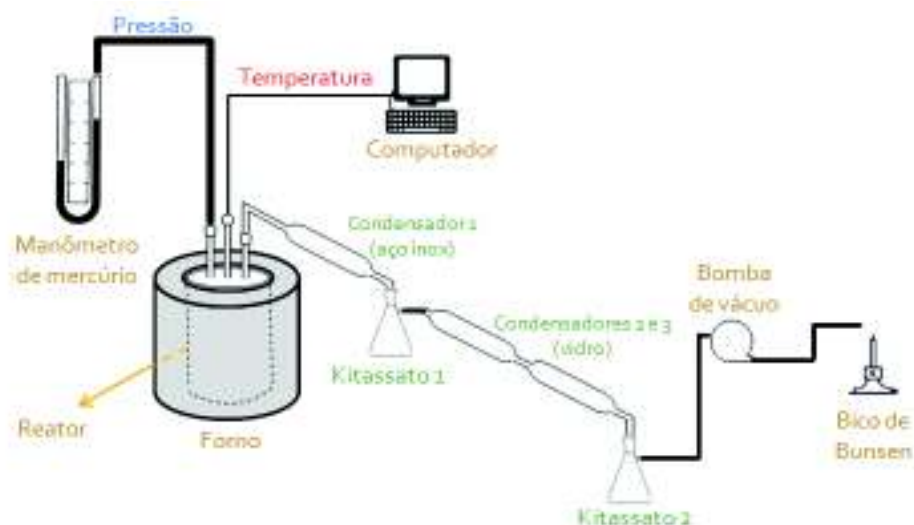


Figura 3.7 – Esquema da unidade experimental utilizada para a execução dos ensaios de pirólise. (FEQUI/UFU)

a) Pirólise da Casca de Castanha de Caju

Para cada reação, cerca de 670 g da amostra eram pesados e inseridos no reator, e este era então introduzido ao forno. A temperatura final de reação, bem como a taxa de aquecimento, foram ajustadas no controlador Novus N1100. A pressão do reator foi controlada com o auxílio da bomba de vácuo Primatec.



Figura 3.8 – Foto da amostra de casca de castanha de caju. (FEQUI/UFU)

Os experimentos foram conduzidos com uma taxa de aquecimento de 12,5 °C/min até as temperaturas finais de 400, 500, e 600 °C, mantidas por pelo menos 180 min ou até que não fosse observada mais liberação de gás. Os valores de temperatura das reações eram captados pelo termopar inserido no reator e obtidos instantaneamente com o auxílio da placa de aquisição de dados e do programa Labview, que permitiu a gravação dos dados de temperatura em função do tempo para cada reação.

Os experimentos foram realizados utilizando-se um Planejamento Fatorial em Três Níveis, combinação de três níveis de pressão e três níveis de temperatura, de modo a possibilitar um tratamento estatístico dos dados e verificar a influência destas variáveis na reação.

As variáveis e seus níveis estudados estão apresentados na Tabela 3.1. A combinação de duas variáveis em três níveis distintos resulta em 9 experimentos, conforme a Equação 3.1.

$$3^k + 2 = 3^2 = 9 \tag{3.1}$$

Sendo:

k – número de variáveis estudadas

Tabela 3.1 – Níveis das variáveis temperatura e pressão estudados durante a pirólise da casca de castanha de caju.

Ensaio	Temperatura (°C)	Nível de Temperatura	Pressão (mmHg)	Nível de Pressão
1	400	-1	-500	-1
2	500	0	-500	-1
3	600	1	-500	-1
4	400	-1	-250	0
7	500	0	-250	0
8	600	1	-250	0
9	400	-1	0	1
10	500	0	0	1
11	600	1	0	1

Ao final da reação, após resfriamento do reator, o produto sólido era removido e pesado. A fase líquida era coletada nos kitassatos conectados aos condensadores. Esta fase consistia nas fases aquosa e oleosa, que foram separadas e pesadas. A massa de gás foi calculada pela diferença.



Figura 3.9 – Foto do carvão obtido a partir da pirólise de casca de castanha de caju.
(FEQUI/UFU)



Figura 3.10 – Foto do produto líquido obtido a partir da pirólise de casca de castanha de caju.
À esquerda: fase óleo; À direita: fase aquosa. (FEQUI/UFU)



Figura 3.11 – Foto da saída de gases durante a reação de pirólise de casca de castanha de caju.
(FEQUI/UFU)

b) Pirólise da Palha de Cana-de-Açúcar

A palha utilizada neste trabalho é proveniente da cana-de-açúcar tipo RB925345, 5º corte. A amostra foi cedida pela Usina Junqueira e recolhida do campo de plantação da Fazenda Bela Vista, em Igarapava – SP.



Figura 3.12 – Foto do local de recolhimento da palha de cana-de-açúcar, Fazenda Bela Vista, Igarapava – SP.

Para a realização dos experimentos de pirólise, a palha foi previamente triturada em moinho de facas para facilitar sua inserção no reator, fazendo assim com que mais amostra pudesse ser introduzida no mesmo. Mesmo triturada, não foi possível inserir grande quantidade de amostra, assim não houve produção visível de óleo pirolítico que pudesse ser contabilizada.



Figura 3.13 – Foto da amostra de casca de palha de cana-de-açúcar. (FEQUI/UFU)

O procedimento utilizado para a execução dos ensaios de pirólise da palha de cana-de-açúcar foi o mesmo executado na pirólise da casca de castanha de caju (item 3.2.1.2.a). A massa de amostra introduzida no reator em cada experimento foi de 85 g, e as temperaturas estudadas foram de 300, 400, 500, 600 e 700 °C.

A pressão não foi estudada na pirólise da palha de cana-de-açúcar, pois se verificou a partir dos resultados das reações com a casca de castanha de caju que ela não é um parâmetro importante na determinação do rendimento de óleo. Assim, nestes ensaios a pressão utilizada foi somente a atmosférica.



Figura 3.14 – Foto do produto líquido obtido a partir da pirólise de palha de cana-de-açúcar, fase aquosa. (FEQUI/UFU)



Figura 3.15 – Foto do carvão obtido a partir da pirólise de palha de cana-de-açúcar. (FEQUI/UFU)

c) Pirólise da Cama de Frango

O procedimento utilizado para a execução dos ensaios de pirólise da cama de frango foi o mesmo executado na pirólise da casca de castanha de caju (item 3.2.1.2.a). A massa de amostra introduzida no reator em cada experimento foi de 400 g, e as temperaturas estudadas foram de 300, 400, 500, 600 e 700 °C.



Figura 3.16 – Foto da amostra de cama de frango. (FEQUI/UFU)

A pressão não foi estudada na pirólise da cama de frango, pois se verificou a partir dos resultados das reações com a casca de castanha de caju que ela não é um parâmetro importante na determinação do rendimento de óleo. Assim, nestes ensaios a pressão utilizada foi somente a atmosférica.

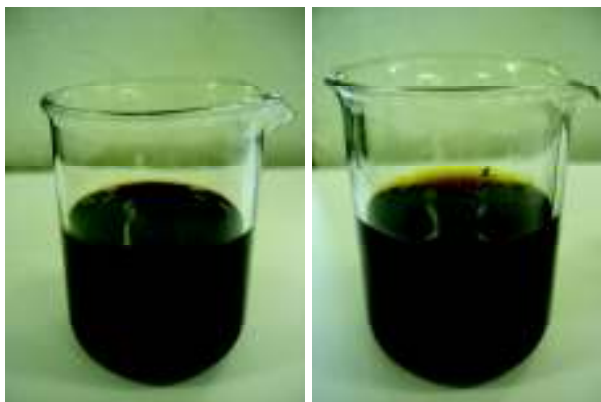


Figura 3.17 – Foto do produto líquido obtido a partir da pirólise de cama de frango. À esquerda: fase óleo; À direita: fase aquosa. (FEQUI/UFU)



Figura 3.18 – Foto do carvão obtido a partir da pirólise de cama de frango. (FEQUI/UFU)

d) Pirólise da Serragem

O procedimento utilizado para a execução dos ensaios de pirólise da serragem foi o mesmo executado na pirólise da casca de castanha de caju (item 3.2.1.2.a). A massa de amostra introduzida no reator em cada experimento foi de 350 g, e as temperaturas estudadas foram de 300, 400, 500, 600 e 700 °C.



Figura 3.19 – Foto da amostra de serragem. (FEQUI/UFU)

A pressão não foi estudada na pirólise da serragem, pois se verificou a partir dos resultados das reações com a casca de castanha de caju que ela não é um parâmetro importante na determinação do rendimento de óleo. Assim, nestes ensaios a pressão utilizada foi somente a atmosférica.



Figura 3.20 – Foto do produto líquido obtido a partir da pirólise de serragem. À esquerda: fase óleo; À direita: fase aquosa. (FEQUI/UFU)



Figura 3.21 – Foto do carvão obtido a partir da pirólise de serragem. (FEQUI/UFU)

3.2.2 – Caracterização das Amostras

As amostras de biomassa, carvão e óleo pirolíticos foram caracterizadas utilizando-se as técnicas apresentadas a seguir.

3.2.2.1 – Umidade Total e Umidade de Higroscopia

Os testes de umidade total e de umidade de higroscopia das amostras de casca de castanha de caju, palha de cana-de-açúcar, cama de frango, serragem e de seus respectivos carvões pirolíticos foram realizados na Unidade de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, de acordo com a Norma ABNT NBR 8293 Carvão Mineral – Determinação da Umidade, de dezembro de 1983.

A Figura 3.11 apresenta a foto da estufa utilizada para a realização dos testes.



Figura 3.22 – Foto da estufa. (FEQUI/UFU)

3.2.2.2 – Determinação do Teor de Cinzas

Os testes de determinação do teor de cinzas das amostras de carvão pirolítico de casca de castanha de caju, palha de cana-de-açúcar, cama de frango e serragem foram realizados no Laboratório de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, de acordo com a Norma ABNT NBR 8289 Carvão Mineral – Determinação do Teor de Cinzas, de dezembro de 1983.

Para as amostras de óleo pirolítico de casca de castanha de caju, cama de frango e serragem, utilizou-se a Norma ABNT NBR 9842 Produtos de Petróleo – Determinação do Teor de Cinzas, de abril de 2006.

3.2.2.3 – Determinação do Teor de Matérias Voláteis

Os testes de determinação do teor de matérias voláteis das amostras de carvão pirolítico de casca de castanha de caju, palha de cana-de-açúcar, cama de frango e serragem foram realizados no Laboratório de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, de acordo com a Norma ABNT NBR 8290 Carvão Mineral – Determinação do Teor de Matérias Voláteis, de dezembro de 1983.

3.2.2.4 – Determinação do Carbono Fixo

Os testes de determinação do carbono fixo das amostras de carvão pirolítico de casca de castanha de caju, palha de cana-de-açúcar, cama de frango e serragem foram realizados no Laboratório de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, de acordo com a Norma ABNT NBR 8299 Carvão Mineral – Determinação do Carbono Fixo, de dezembro de 1983.

A Figura 3.23 apresenta a foto do forno mufla utilizado para a realização das análises de teor de cinzas, teor de matérias voláteis e carbono fixo.

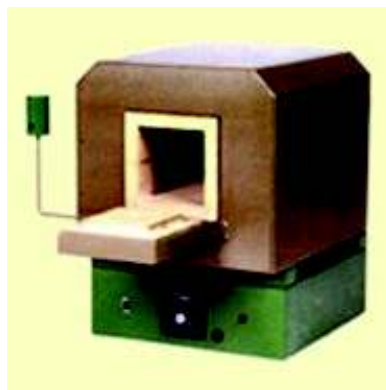


Figura 3.23 – Foto do Forno Mufla. (www.fornitec.com.br)

3.2.2.5 – Densidade

As densidades das amostras dos óleos pirolíticos de casca de castanha de caju, cama de frango e serragem foram determinadas por pesagem. Em um balão volumétrico previamente tarado, adicionou-se o óleo até a marcação de volume do balão, em seguida foi feita a pesagem. Utilizando-se o volume conhecido do balão volumétrico e a massa de óleo medida, foi calculado o valor da densidade segundo a Equação 3.2.

$$\rho_i = \frac{m_i}{V_b} \quad (3.2)$$

Sendo:

ρ_i - densidade da amostra i .

m_i - massa da amostra i .

V_b - volume do balão volumétrico.

3.2.2.6 – Determinação da Viscosidade

As medidas de viscosidade das amostras de óleo pirolítico provenientes da pirólise de casca de castanha de caju, cama de frango e serragem foram realizadas na Unidade de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Para tanto, utilizou-se um viscosímetro capilar SCHOTT modelo ViscoSystem® AVS 350. Os

capilares utilizados para a realização dos testes foram os de número 100, 150 e 300. Seus dados técnicos são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Dados técnicos do Viscosímetro Capilar SCHOTT ViscoSystem® AVS 350.

Capilar nº	Φ (mm)	K	μ (mm ² /s – cSt)
100	0,63	0,015	3 a 15
150	0,77	0,035	7 a 35
300	1,26	0,250	50 a 200

Para a realização das medidas, o viscosímetro foi instalado no suporte de fotocélulas e as amostras de óleo pirolítico foram inseridas até preencherem cerca de metade do volume de seu reservatório de fluido, em seguida os dois terminais do viscosímetro foram acoplados à bomba de sucção. Após acionamento do sistema de sucção, o fluido foi deslocado do reservatório para o capilar, até preencher o reservatório R1 e parte do reservatório R2. Quando o fluido atingiu o limite máximo de preenchimento (LM), o sistema de sucção foi suspenso e o fluido escoou em sentido inverso. Quando a superfície livre do fluido passou pelo terminal superior da fotocélula, a contagem do tempo de escoamento foi iniciada, encerrando-se com a passagem da mesma pelo terminal inferior. O intervalo de tempo obtido (Δt) foi utilizado na determinação da viscosidade cinemática do óleo pirolítico, segundo a Equação 3.3. Para cada amostra, três medidas de tempo foram realizadas e o valor considerado foi o da média entre as três.

$$v_i = K(\Delta t_i - \delta) \quad (3.3)$$

Sendo:

v_i - viscosidade cinemática do fluido i ;

K - constante fornecida pelo fabricante do viscosímetro;

Δt_i - intervalo de tempo de escoamento do fluido i ;

δ - constante de correção do tempo.

Um esquema do viscosímetro capilar é apresentado na Figura 3.24.

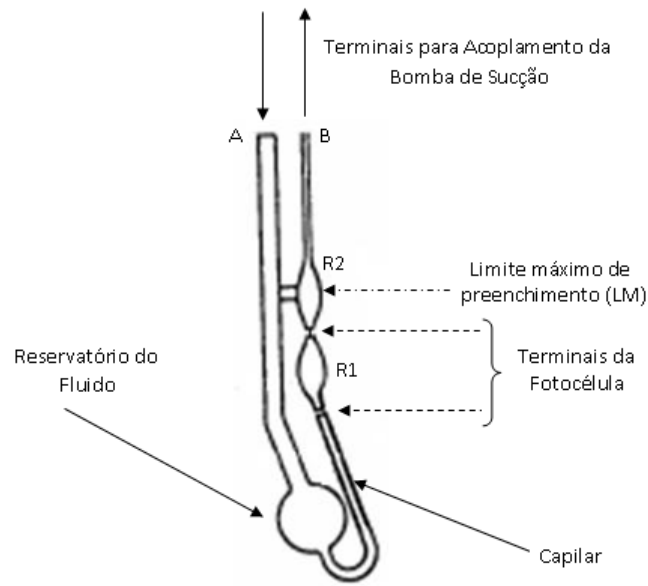


Figura 3.24 – Esquema do viscosímetro capilar.

Utilizando-se os valores da viscosidade cinemática calculada (ν_i) e da densidade da amostra analisada (ρ_i), calculou-se o valor da viscosidade aparente (μ_i) através da Equação 3.4.

$$\mu_i = \nu_i \cdot \rho_i \quad (3.4)$$

As medidas de viscosidade foram feitas em três temperaturas diferentes para cada amostra, sendo elas: temperatura ambiente, 60 °C e 90 °C. Assim, utilizou-se um banho termostaticado para manter as amostras nas temperaturas desejadas.

O viscosímetro utilizado juntamente com o banho termostaticado são apresentados na Figura 3.25.



Figura 3.25 – Foto do banho termostaticado ao lado do Viscosímetro Capilar SCHOTT ViscoSystem® AVS 350. (FEQUI/UFU)

3.2.2.7 – Composição Química

Realizou-se uma análise composicional semi-quantitativa por Fluorescência de Raios X das amostras de carvão provenientes da pirólise de casca de castanha de caju, palha de cana-de-açúcar, cama de frango e serragem, e das amostras de óleo provenientes da pirólise de casca de castanha de caju, cama de frango e serragem. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, utilizando um Espectrômetro Sequencial de Fluorescência de Raios X modelo Axios Advanced Panalytical. A amostra foi prensada formando uma pastilha e levada ao equipamento.

A Figura 3.26 apresenta a foto do equipamento utilizado para a realização das análises.



Figura 3.26 – Foto do Espectrômetro Sequencial de Fluorescência de Raios X.
(www.panalytical.com)

3.2.2.8 – Determinação do Teor de Enxofre

As análises de determinação do teor de enxofre das amostras de carvão pirolítico de casca de castanha de caju, palha de cana-de-açúcar, cama de frango e serragem, e das amostras de óleo pirolítico de casca de castanha de caju, cama de frango e serragem foram realizadas pelo Setor de Serviços Técnicos Especializados (SSTE) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do Rio de Janeiro, segundo a norma ASTM D1552 *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method)*.

3.2.2.9 – Determinação do Poder Calorífico Superior

Os testes de determinação do poder calorífico superior das amostras de biomassa e de carvão pirolítico de casca de castanha de caju, palha de cana-de-açúcar, cama de frango e serragem, e das amostras de óleo pirolítico de casca de castanha de caju, cama de frango e serragem, foram realizados na Unidade de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, de acordo com a Norma ABNT NBR 8633 Carvão Vegetal – Determinação do Poder Calorífico, de outubro de 1984.

A Figura 3.27 apresenta a foto da bomba calorimétrica utilizada na realização das medidas de poder calorífico superior, e a Figura 3.28 mostra a foto do conjunto utilizado na execução dos testes.



Figura 3.27 – Bomba calorimétrica. (www.ugr.es)



Figura 3.28 – Vaso calorimétrico, agitador e termômetro utilizados nos testes de determinação do poder calorífico superior.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Rendimento dos Produtos da Pirólise

No processo de pirólise de CCC (casca de castanha de caju) foram estudadas pressões que variaram entre -500 mmHg e 0, e temperaturas que variaram entre 400 °C e 600 °C. Para cada reação, cerca de 665 g de amostra foram introduzidos no reator. Cada combinação de temperatura e pressão resultou em valores diferentes de rendimento de carvão pirolítico, líquido e gás (calculado pela diferença). O líquido pirolítico é composto por uma fase aquosa e uma outra fase oleosa, aqui referida como óleo pirolítico, ou bio-óleo. Os resultados de rendimento dos produtos da pirólise de CCC são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados de rendimento de carvão, líquido e gás provenientes da pirólise de casca de castanha de caju.

Pressão (mmHg)	Temperatura (°C)	Carvão Vegetal (%)	Fase Aquosa (%)	Bio-Óleo (%)	Gás (calculado) (%)
0	400	24,67	23,01	33,37	18,95
	500	22,00	21,27	37,29	19,44
	600	20,27	20,58	37,83	21,32
-250	400	27,27	23,66	30,59	18,47
	500	21,93	23,67	36,61	17,78
	600	19,83	24,10	36,38	19,68
-500	400	27,61	22,55	32,45	17,39
	500	21,95	23,72	36,75	17,58
	600	22,99	21,98	37,24	18,69

No processo de pirólise da PCA (palha de cana-de-açúcar), CF (cama de frango) e Serragem foram empregadas temperaturas que variaram entre 300 °C e 700 °C à pressão atmosférica. O reator comportou apenas cerca de 85 g de PCA por batelada, assim não foi possível obter rendimento perceptível de óleo pirolítico que pudesse ser contabilizado e analisado. Os rendimentos dos produtos da pirólise de PCA para cada temperatura estudada são apresentados na Tabela 4.2. O líquido pirolítico obtido desta biomassa foi quantificado apenas como fase aquosa.

Tabela 4.2 – Resultados de rendimento de carvão, líquido e gás provenientes da pirólise de palha de cana-de-açúcar.

PCA	Rendimento (%)		
	Carvão	Fase Aquosa	Gás
T = 300 °C	47,35	33,98	18,67
T = 400 °C	35,00	33,95	31,05
T = 500 °C	30,59	35,62	33,79
T = 600 °C	28,82	38,08	33,09
T = 700 °C	27,65	43,24	29,12

Para a realização da pirólise de CF e de serragem, o reator comportou 400 g e 350 g de amostra de biomassa respectivamente. Os rendimentos obtidos para estas biomassas são apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 – Resultados de rendimento de carvão, líquido e gás provenientes da pirólise de cama de frango.

CF	Rendimento (%)			
	Carvão	Fase Aquosa	Bio-Óleo	Gás
T = 300 °C	53,38	29,13	4,13	13,38
T = 400 °C	44,25	29,63	7,50	18,63
T = 500 °C	39,63	31,00	9,50	19,88
T = 600 °C	38,25	33,13	8,50	20,13
T = 700 °C	37,13	33,50	7,75	21,63

Tabela 4.4 – Resultados de rendimento de carvão, líquido e gás provenientes da pirólise de serragem.

Serragem	Rendimento (%)			
	Carvão	Fase Aquosa	Bio-Óleo	Gás
T = 300 °C	45,29	32,86	4,29	17,57
T = 400 °C	35,43	39,29	8,43	16,86
T = 500 °C	30,43	38,00	10,00	21,57
T = 600 °C	28,14	39,71	9,00	23,14
T = 700 °C	26,86	39,71	9,00	24,43

4.1.1 – Rendimento de Carvão Pirolítico

Observa-se pela Figura 4.1 que para todas as pressões, o rendimento de carvão da reação de pirólise de CCC (casca de castanha de caju) decresceu com o aumento da temperatura, tendência igualmente observada por PÜTÜN *et al.* (2002) para a pirólise de bolo de soja, e APAYDIN-VAROL *et al.* (2007) para a pirólise de cascas de pistache. O rendimento máximo de carvão obtido foi de 27,61% a 400 °C e pressão de – 500 mm Hg, e o mínimo foi de 19,83% a 600 °C e – 250 mmHg de pressão. Observa-se que na temperatura de

500 °C a pressão não exerceu influência sobre o rendimento de carvão, que se manteve praticamente igual para todas as pressões estudadas. Para melhor visualização, os pontos obtidos foram ligados por uma linha em todos os gráficos apresentados.

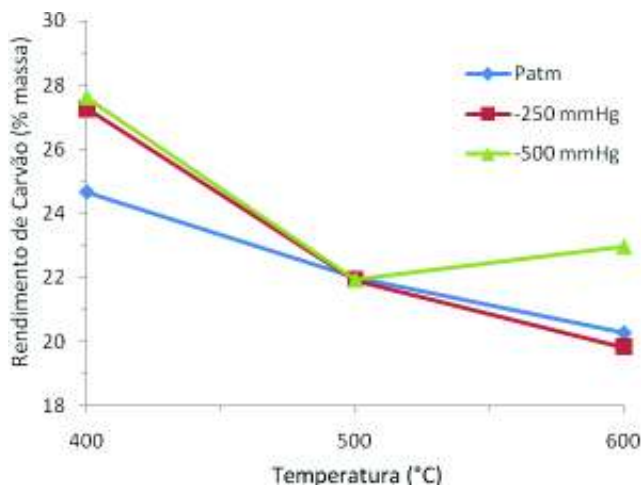


Figura 4.1 – Rendimento de carvão pirolítico de casca de castanha de caju em função da temperatura.

Para verificar a influência dos parâmetros temperatura e pressão sobre o rendimento de carvão da reação de pirólise de CCC, foi realizada uma análise estatística global, que permite quantificar os efeitos de cada variável independente (pressão e temperatura) na resposta estudada (rendimento de carvão). Para a realização desta análise foi efetuada uma regressão múltipla, obtendo-se os parâmetros relacionados às variáveis isoladas, às interações entre variáveis e aos termos quadráticos. A determinação dos parâmetros significativos da regressão foi realizada através de um teste de hipótese, utilizando “t” de Student com nível de significância de 10%. O *software* STATISTICA foi utilizado como ferramenta para a realização desta análise.

A equação empírica obtida por regressão múltipla para representar a variação de rendimento de carvão pirolítico em função das variáveis temperatura e pressão é representada pela Equação 4.1, obtida com coeficiente de correlação igual a 0,91.

$$R_{\text{carvão}} = 23,17 - 0,93P - 2,74T - 0,91T^2 \quad (4.1)$$

Sendo:

$R_{\text{carvão}}$ - Rendimento de carvão pirolítico de CCC;

T – Temperatura de pirólise em °C;

P – Pressão de pirólise em mmHg.

Através da Equação 4.1 é possível verificar que a temperatura exerce maior influência sobre o rendimento de carvão vegetal na pirólise de CCC do que a pressão e que a interação entre as duas variáveis não é significativa. As variáveis significativas são a pressão isolada e a temperatura isolada e quadrática. Para melhor visualização do efeito das variáveis temperatura e pressão sobre o rendimento do carvão vegetal derivado da pirólise de CCC, uma superfície de resposta foi traçada utilizando-se a Equação 4.1. Esta superfície é apresentada na Figura 4.2, onde é possível observar que o rendimento de carvão é otimizado a temperaturas inferiores (400 °C) e valores inferiores de pressão (- 500 mmHg).

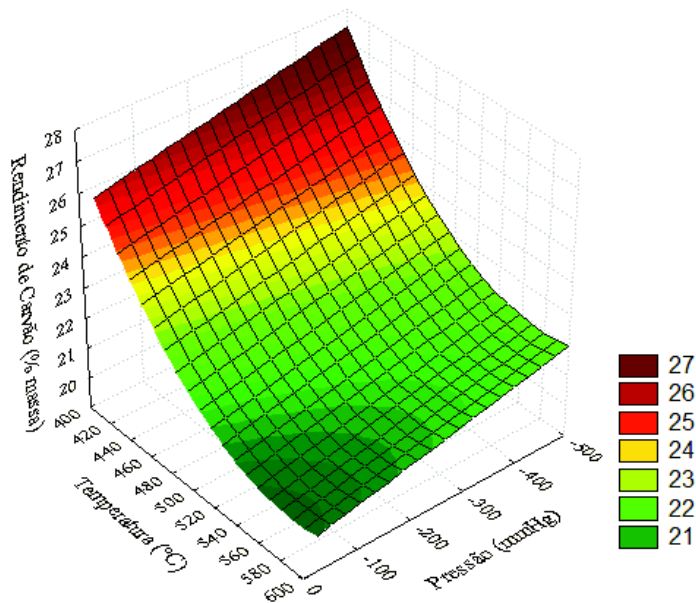


Figura 4.2 – Superfície de resposta de rendimento de carvão pirolítico de casca de castanha de caju (%) em função da temperatura e da pressão.

Os rendimentos de carvão obtidos pelas reações de pirólise de PCA, CF e Serragem são apresentados na Figura 4.3.

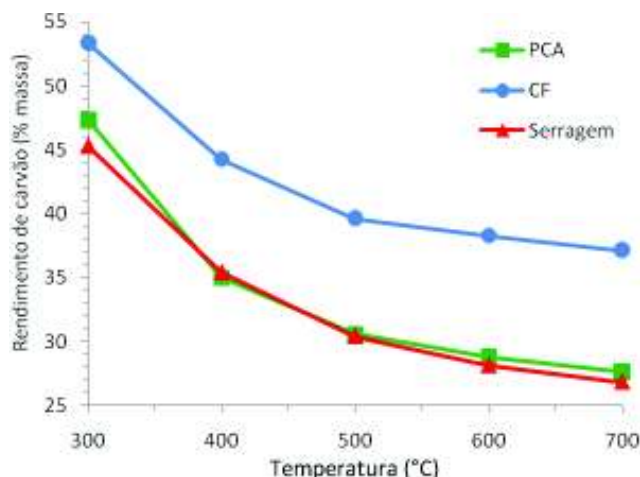


Figura 4.3 – Rendimentos de carvão pirolítico de PCA, CF e Serragem em função da temperatura.

Observa-se que os rendimentos de carvão para estas biomassas (Figura 4.3) apresentaram tendência decrescente com o aumento da temperatura, igualmente observado para o rendimento de carvão de CCC e também verificado por outros autores.

A PCA apresentou rendimento máximo de carvão de 47,35% a 400 °C e rendimento mínimo de 27,65% a 700 °C. A Serragem apresentou rendimentos de carvão muito próximos aos da PCA, com máximo de 45,29% a 400 °C e mínimo de 26,86% a 700 °C. Os rendimentos de carvão vegetal obtidos para a CF foram superiores aos da PCA e da Serragem, com rendimento máximo de 57,13% a 400 °C e mínimo de 53,38% a 700 °C.

4.1.2 – Rendimento de Líquido Pirolítico

A Figura 4.4 apresenta os resultados de rendimento de líquido proveniente da pirólise de CCC em função da temperatura para diferentes pressões. Para todas as pressões estudadas, observa-se que o rendimento mínimo de líquido foi obtido à temperatura de 400 °C, sofrendo aumento a 500 °C e sofrendo pequena variação a 600 °C (de 58,56% a 58,40% em $P = 0$; de 60,28% a 60,48% em $P = -250$ e de 60,47% a 58,32% em $P = -500$).

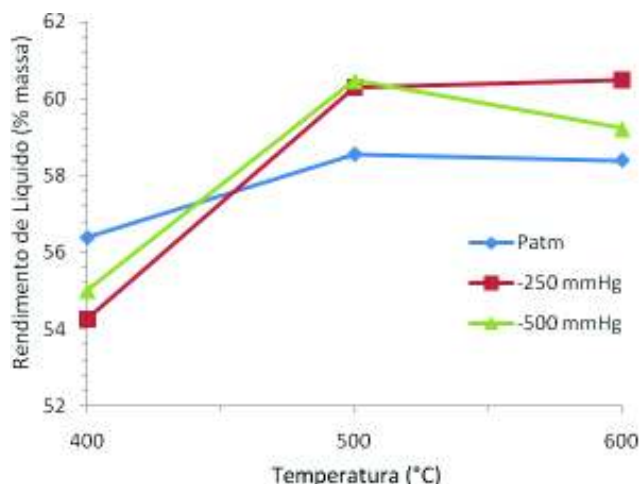


Figura 4.4 – Rendimento de líquido proveniente da pirólise de casca de castanha de caju em função da temperatura.

Análises estatísticas globais foram novamente realizadas para verificar a influência dos parâmetros temperatura e pressão sobre o rendimento de líquido total e sobre o rendimento de bio-óleo da reação de pirólise de CCC. Para a realização destas análises, foram efetuadas regressões múltiplas, obtendo-se os parâmetros relacionados às variáveis isoladas, às interações entre variáveis e aos termos quadráticos. A determinação dos parâmetros significativos das regressões foi realizada através de um teste de hipótese, utilizando “t” de Student com nível de significância de 10%. O *software* STATISTICA foi utilizado como ferramenta para a realização desta análise.

A equação empírica obtida por regressão múltipla para representar a variação de rendimento de líquido pirolítico em função das variáveis temperatura e pressão é representada pela Equação 4.2, obtida com coeficiente de correlação igual a 0,83.

$$R_{liq} = 58,02 + 1,93T + 1,31T^2 \quad (4.2)$$

Sendo:

R_{liq} - Rendimento de líquido pirolítico de CCC;

T – Temperatura de pirólise em °C;

P – Pressão de pirólise em mmHg.

Através da Equação 4.2 é possível verificar que a temperatura é a única variável que exerce influência sobre o rendimento de líquido pirolítico de CCC, aparecendo em suas formas isolada e quadrática. A influência da pressão isolada e quadrática e da interação entre as duas variáveis não são significativas. Para melhor visualização do efeito das variáveis temperatura e pressão sobre o rendimento do líquido derivado da pirólise de CCC, uma superfície de resposta foi traçada utilizando-se a Equação 4.2. Esta superfície é apresentada na Figura 4.5, onde é possível observar que o rendimento de líquido é otimizado a temperaturas intermediárias (560 °C) e é independente da pressão.

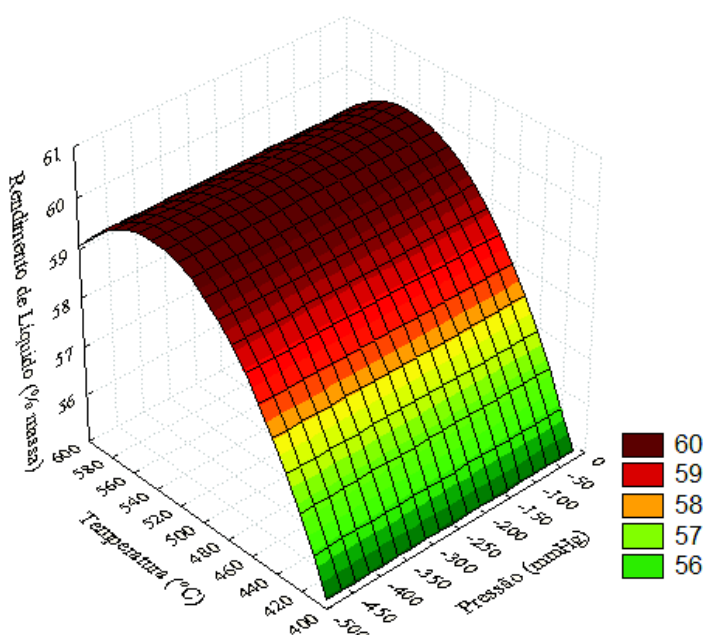


Figura 4.5 – Superfície de resposta de rendimento de líquido proveniente da pirólise de casca de castanha de caju (%) em função da temperatura e da pressão.

Do líquido pirolítico obtido separou-se uma fase aquosa e uma fase oleosa, que representa o bio-óleo. Os resultados de rendimento de óleo obtido pela pirólise de CCC são apresentados graficamente na Figura 4.6 em função da temperatura para diferentes pressões. Observa-se que o rendimento mínimo de óleo foi obtido à temperatura de 400 °C para todas as pressões. A 500 °C, o rendimento sofreu aumento significativo e sofreu pouca variação com o aumento da temperatura para 600 °C (de 37,29% a 37,83% em P = 0; de 36,61% a 36,38% em P = - 250 e de 36,75% a 37,24% em P = - 500).

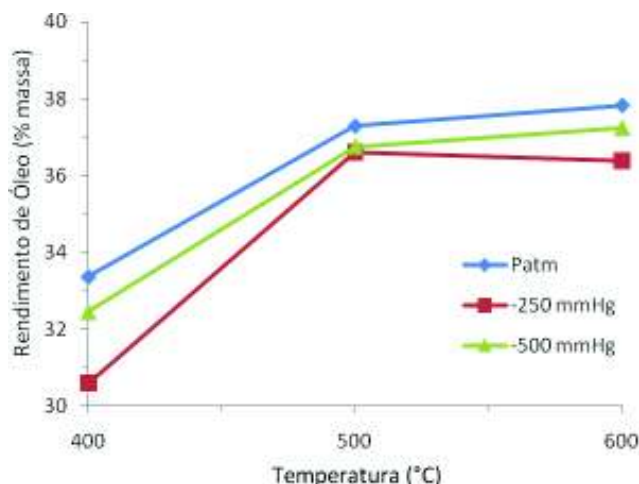


Figura 4.6 – Rendimento de óleo proveniente da pirólise de casca de castanha de caju em função da temperatura.

A equação empírica obtida por regressão múltipla para representar a variação de rendimento de óleo em função das variáveis temperatura e pressão é representada pela Equação 4.3, obtida com coeficiente de correlação igual a 0,96.

$$R_{\text{óleo}} = 35,53 + 2,71T - 0,75P^2 + 1,02T^2 \quad (4.3)$$

Sendo:

$R_{\text{óleo}}$ - Rendimento de óleo pirolítico de CCC;

T – Temperatura de pirólise em °C;

P – Pressão de pirólise em mmHg.

Diferentemente do observado para o líquido pirolítico, o rendimento de óleo na pirólise de CCC é influenciado pela temperatura e pela pressão, esta com menor relevância. A interação entre as duas variáveis não é significativa. Da Equação 4.3 verifica-se que as variáveis significativas são a pressão quadrática e a temperatura isolada e quadrática. Para melhor visualização do efeito das variáveis temperatura e pressão sobre o rendimento do óleo derivado da pirólise de CCC, uma superfície de resposta foi traçada utilizando-se a Equação 4.3. Esta superfície é apresentada na Figura 4.7, onde é possível observar que o rendimento de bio-óleo é otimizado a temperaturas intermediárias (580 °C). A influência da pressão é levemente notada nas temperaturas de 400 a 520 °C, faixa em que é possível perceber

rendimento de óleo ligeiramente superior a pressões inferiores (– 500 mmHg). A partir de 520 °C o rendimento de óleo passa a ser independente da variação de pressão, sendo influenciado apenas pelo aumento de temperatura.

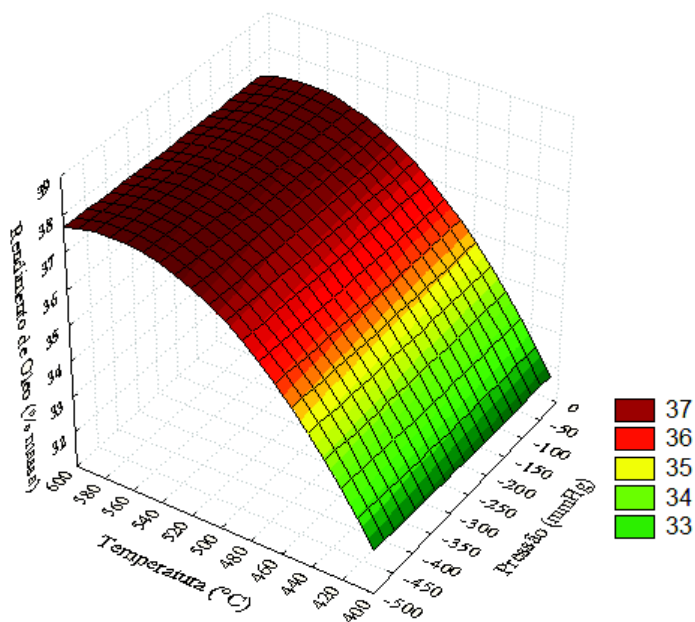


Figura 4.7 - Superfície de resposta de rendimento de óleo proveniente da pirólise de casca de castanha de caju (%) em função da temperatura e da pressão.

Os rendimentos de líquido obtidos pelas reações de pirólise de PCA, CF e Serragem são apresentados na Figura 4.8. A Serragem apresentou grande aumento de rendimento de líquido pirolítico com o aumento de temperatura de 300 °C para 400 °C (de 37,14% para 47,71%). A partir de 400 °C o rendimento permaneceu praticamente constante (48,00% a 500 °C, 48,71% a 600 °C e 48,71% a 700 °C). Para a CF, o rendimento sofreu elevação menos brusca, que se pronunciou de 300 °C a 600 °C (de 33,25% para 41,63%). Com o aumento de temperatura de 600 °C para 700 °C o rendimento de líquido pirolítico de CF sofreu uma pequena queda (de 41,63% para 41,25%). Diferentemente das demais, a PCA apresentou rendimento de líquido crescente dentro da faixa de temperaturas estudadas. Em 300 °C e 400 °C os valores de rendimento obtidos foram mínimos e praticamente iguais (33,98% e 33,95% respectivamente), e o maior valor obtido foi a 700 °C (43,24%).

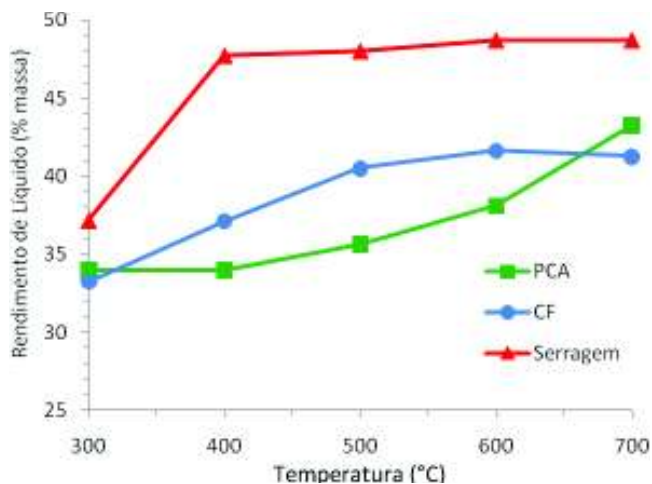


Figura 4.8 – Rendimentos de líquido pirolítico de PCA, CF e Serragem em função da temperatura.

Após separação das fases aquosa e oleosa, os resultados apresentados na Figura 4.9 foram obtidos para rendimento de óleo de CF e Serragem. A quantidade de PCA suportada pelo reator para cada reação de pirólise não foi suficiente para que se produzisse quantidade de óleo mensurável.

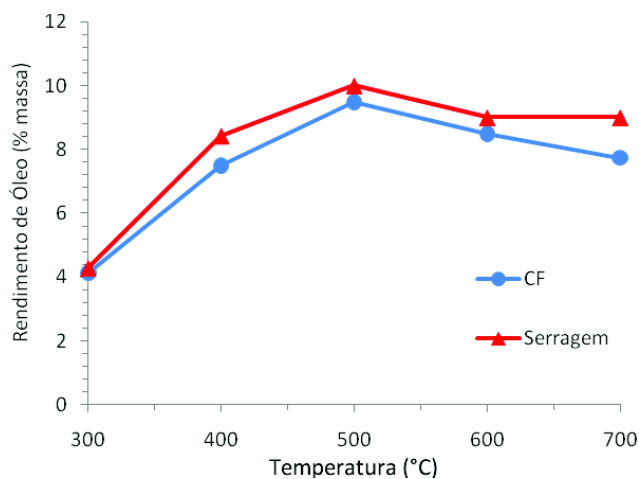


Figura 4.9 – Rendimentos de bio-óleo de CF e Serragem em função da temperatura de pirólise.

A CF apresentou valores de rendimento de bio-óleo que variaram entre 4,13% e 9,50%, e a Serragem apresentou valores entre 4,29% e 10,00%. Observa-se pela Figura 4.9 que, tanto para a CF quanto para a Serragem, a temperatura que resultou em maior

rendimento de bio-óleo foi a de 500 °C e o mínimo foi atingido a 300 °C. Nota-se que a partir de 500 °C as variações de rendimento são mais baixas do que a temperaturas inferiores. A mesma tendência de rendimento de óleo é observada por outros autores (PÜTUN *et al.*, 2002 e 2004; APAYDIN-VAROL *et al.*, 2007), porém os teores de óleo obtidos com a pirólise destas biomassas foram bastante inferiores aos encontrados para as biomassas estudadas pelos autores anteriormente citados (bolo de soja, palha de arroz e cascas de pistache respectivamente). Estes autores obtiveram rendimentos máximos de óleo de 30,00% (bolo de soja a 550 °C), 27,26% (palha de arroz) e 20,50% (cascas de pistache).

4.1.3 – Rendimento de Gás Pirolítico

A Figura 4.10 apresenta os resultados de rendimento de gás pirolítico de CCC. Observa-se que para todas as pressões, o rendimento apresenta tendência crescente com o aumento de temperatura, apresentando pequena queda em $P = -250$ (de 400 °C para 500 °C). O aumento de rendimento de gás em temperaturas superiores foi também verificado por outros autores. APAYDIN-VAROL *et al.* (2007) obtiveram rendimento de gás de 25% para a pirólise de cascas de pistache a 300 °C e o rendimento passou a ser de 30% a 700 °C. Os autores apontam este aumento de rendimento de gás como consequência do favorecimento de reações de desvolatilização a temperaturas elevadas. Para CCC, o rendimento mínimo de gás obtido foi à temperatura de 300 °C e pressão de -500 mmHg (17,39%). O maior rendimento de gás foi encontrado a 600 °C e pressão atmosférica (21,32%).

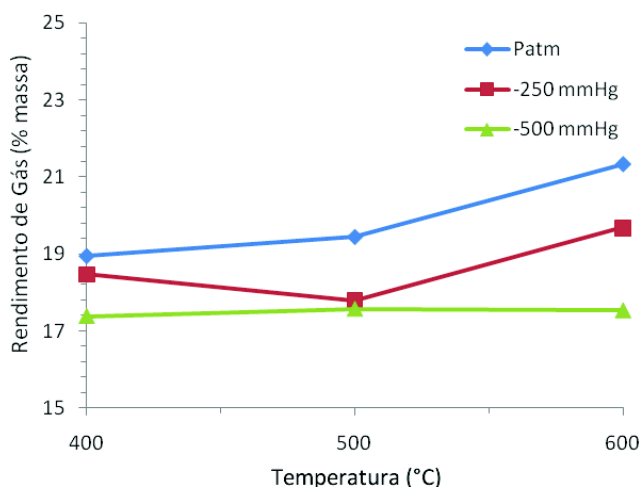


Figura 4.10 – Rendimento de gás proveniente da pirólise de casca de castanha de caju em função da temperatura.

Para verificar a influência dos parâmetros temperatura e pressão sobre o rendimento de gás da reação de pirólise de CCC, foi realizada uma análise estatística global com o auxílio do *software* STATISTICA. Para a realização desta análise, foi efetuada uma regressão múltipla, obtendo-se os parâmetros relacionados às variáveis isoladas, às interações entre variáveis, e aos termos quadráticos. A determinação dos parâmetros significativos da regressão foi realizada através de um teste de hipótese, utilizando “t” de Student com nível de significância de 10%.

A equação empírica obtida por regressão múltipla para representar a variação de rendimento de gás pirolítico em função das variáveis temperatura e pressão é representada pela Equação 4.4, obtida com coeficiente de correlação igual a 0,95.

$$R_{gás} = 18,68 + 1,20P + 0,62T - 0,55PT - 0,31T^2 \quad (4.4)$$

Sendo:

$R_{gás}$ - Rendimento de gás pirolítico de CCC;

T – Temperatura de pirólise em °C;

P – Pressão de pirólise em mmHg.

Verifica-se através da Equação 4.4 que a temperatura, a pressão e a interação entre estes dois parâmetros exercem influência sobre o rendimento de gás na pirólise de CCC. As variáveis significativas são a pressão isolada, a temperatura isolada e quadrática e a interação pressão e temperatura. O efeito destas variáveis sobre o rendimento do gás derivado da pirólise de CCC pode ser visualizado pela superfície de resposta traçada utilizando-se a Equação 4.4. Esta superfície é apresentada na Figura 4.11, onde é possível observar que o rendimento de gás é otimizado a temperaturas superiores (600 °C) e valores superiores de pressão (0 mmHg).

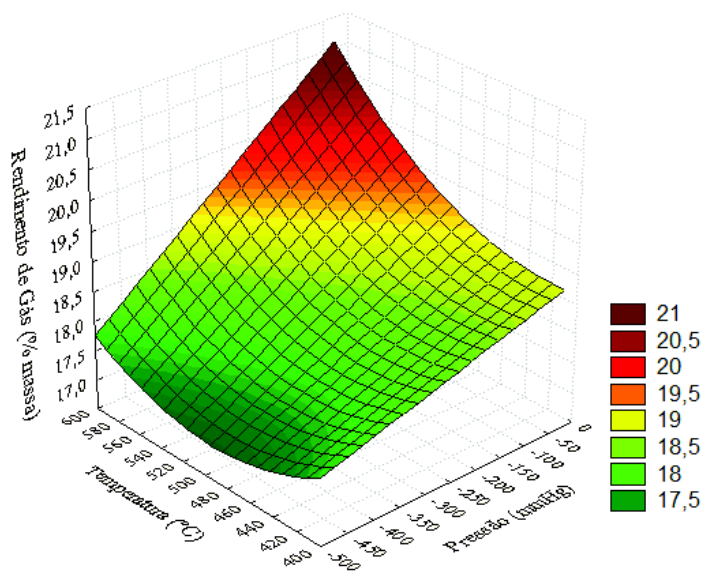


Figura 4.11 – Superfície de resposta de rendimento de gás proveniente da pirólise de casca de castanha de caju (%) em função da temperatura e da pressão.

Os rendimentos de gás obtidos pelas reações de pirólise PCA, CF e Serragem são apresentados na Figura 4.12.

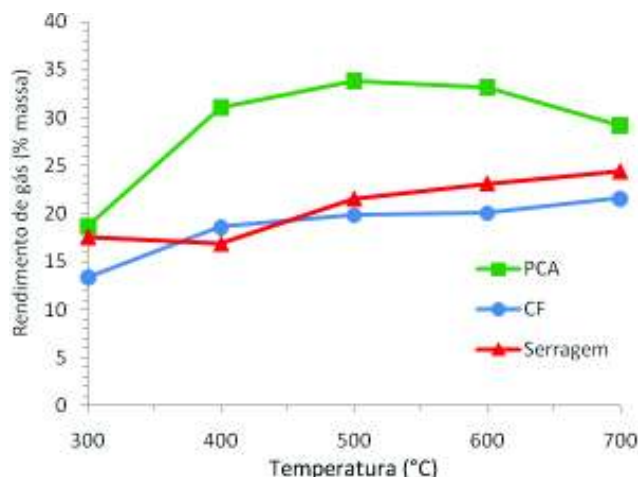


Figura 4.12 – Rendimentos de gás pirolítico de PCA, CF e Serragem em função da temperatura de pirólise.

A PCA apresentou valores de rendimento de gás que variaram de 18,67% (300 °C) a 33,79% (500 °C). Para a pirólise de CF, estes valores variaram de 13,38% (300 °C) a 21,63% (700 °C) e a Serragem apresentou valores entre 16,86% (400 °C) e 24,43% (700 °C). Observa-se pela Figura 4.12 que, tanto para a CF quanto para a Serragem, os maiores valores de

rendimento de gás encontrados foram a temperaturas superiores. Para a PCA, o rendimento mínimo de gás foi obtido a 300 °C, passou por um valor máximo a 500 °C e voltou a cair nas temperaturas seguintes.

4.2 – Caracterização das Amostras de Biomassa “In Natura”

4.2.1 – Umidade Total

Os teores de umidade total das biomassas estudadas são apresentados na Tabela 4.5. Observa-se que a CF é a biomassa com maior umidade (12,14%), seguida por CCC (10,06%), Serragem (8,25%) e PCA (7,55%).

Tabela 4.5 – Umidade total das matérias-primas CCC, PCA, CF e Serragem.

Biomassa	Umidade Total (%)
CCC	10,06 ± 1,12
PCA	7,55 ± 0,26
CF	12,14 ± 0,10
Serragem	8,24 ± 0,78

4.2.2 – Teor de Cinzas

Os teores de cinzas das biomassas estudadas são apresentados na Tabela 4.6. Observa-se que a CF é a biomassa que possui maior quantidade de cinzas, sendo o valor obtido bastante superior ao das demais.

Tabela 4.6 – Teor de cinzas das matérias-primas CCC, PCA, CF e Serragem.

Biomassa	Teor de Cinzas (%)
CCC	3,29 ± 0,10
PCA	4,60 ± 1,10
CF	30,07 ± 1,49
Serragem	1,49 ± 0,98

4.2.3 – Poder Calorífico

Observa-se pela Tabela 4.7 que o maior poder calorífico superior obtido entre as biomassas estudadas foi de 23,29 MJ/kg para CCC, valor muito próximo ao obtido por ÖZÇIMEN e KARAOSMANOGLU (2004) para o bolo de canola (23,4 MJ/kg). A PCA e a Serragem apresentaram valores de poder calorífico superior muito próximos, de 18,82 MJ/kg e 18,32 MJ/kg respectivamente. Em seu estudo com palha de cana, PELAEZ-SAMANIEGO (2007) obteve valor de poder calorífico superior de 17,74 MJ/kg para esta biomassa. A CF apresentou poder calorífico de 13,56 MJ/kg, o menor valor obtido dentre as biomassas deste estudo e comparável aos valores de 13,62 MJ/kg e 12,72 MJ/kg obtidos por PÜTÜN *et al.* (2004) e WANG *et al.* (2007) respectivamente para a palha de arroz. A CF estudada neste trabalho é feita a base de palha de arroz, o que explica a proximidade destes valores.

Tabela 4.7 – Poder calorífico superior das matérias-primas CCC, PCA, CF e Serragem.

Biomassa	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)
CCC	23,29 ± 0,08
PCA	18,82 ± 0,02
CF	13,56 ± 0,49
Serragem	18,32 ± 0,03

4.3 – Caracterização das Amostras de Carvão Pirolítico

4.3.1 – Umidade Total e Umidade de Higroscopia

Os resultados de umidade total dos carvões obtidos da pirólise de CCC, PCA, CF e Serragem são apresentados na Tabela 4.8, em que é possível verificar que o carvão de Serragem possui o menor teor de umidade dentre os carvões estudados.

Tabela 4.8 – Resultados de umidade total dos carvões pirolíticos de CCC, PCA, CF e Serragem.

Carvão Pirolítico	Umidade Total (%)				
	T = 300 °C	T = 400 °C	T = 500 °C	T = 600 °C	T = 700 °C
CCC, P = 0	-	0,39	0,91	1,64	-
P = -250	-	0,41	0,09	1,08	-
P = -500	-	0,26	0,45	0,18	-
PCA	1,98 ± 1,02	1,58 ± 0,45	1,53 ± 0,06	1,75 ± 0,44	1,93 ± 1,23
CF	0,75 ± 0,29	0,65 ± 0,21	0,75 ± 0,23	1,49 ± 0,08	1,22 ± 0,13
Serragem	0,62 ± 0,31	2,02 ± 0,05	0,22 ± 0,05	1,16 ± 0,48	0,70 ± 0,25

O carvão de CCC apresentou umidade total entre 0,09% (em T = 500 °C e P = - 250 mmHg) e 1,64% (em T = 600 °C e P = 0). Pela Figura 4.13, observa-se que, à pressão atmosférica a umidade tende a crescer com o aumento da temperatura. Às pressões de - 250 mmHg e de - 500 mmHg não é possível identificar tendência da umidade em função da temperatura.

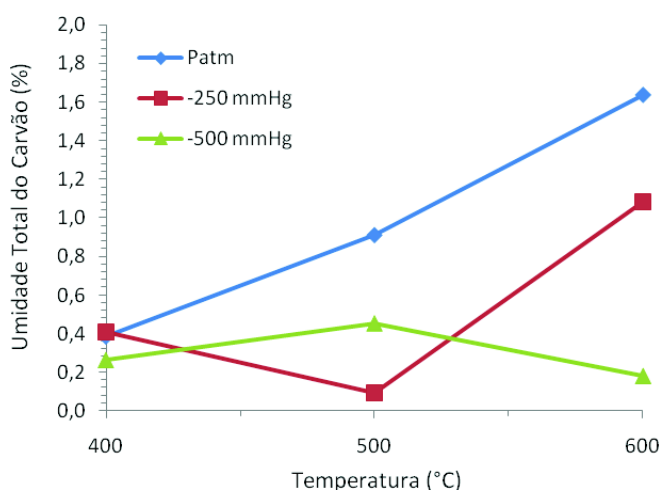


Figura 4.13 – Umidade total do carvão pirolítico de CCC em função da temperatura a diferentes pressões.

Os valores de umidade total do carvão de PCA variaram de 1,53% (a 500 °C) a 1,98% (a 300 °C). Para o carvão de CF os valores obtidos foram entre 0,65% (a 400 °C) e 1,49% (a 600 °C). O carvão de Serragem apresentou valores de umidade total entre 0,22% (a 500 °C) e 2,02% (a 400 °C). Observa-se que este ponto se encontra bastante diferente dos demais, o que pode ter sido causado por possível armazenamento inadequado da amostra de carvão produzido a 400 °C, que resultou em aquisição de umidade pela mesma. A Figura 4.14

apresenta os resultados de umidade total obtidos para os carvões de PCA, CF e Serragem. Observa-se que estas biomassas apresentaram valores inferiores de umidade total a 500 °C.

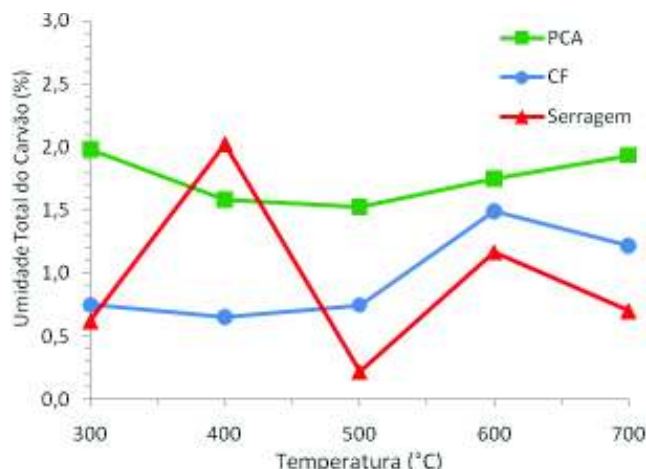


Figura 4.14 – Umidade total dos carvões pirolíticos de PCA, CF e Serragem em função da temperatura de reação.

Os resultados de umidade de higroscopia dos carvões obtidos da pirólise de CCC, PCA, CF e Serragem são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Resultados de umidade de higroscopia dos carvões pirolíticos de CCC, PCA, CF e Serragem.

Carvão Pirolítico	Umidade de Higroscopia (%)				
	T = 300 °C	T = 400 °C	T = 500 °C	T = 600 °C	T = 700 °C
CCC, P = 0	-	0,39	1,74	2,63	-
P = -250	-	0,79	0,22	2,64	-
P = -500	-	0,02	0,09	0,38	-
PCA	4,20 ± 0,04	4,07 ± 0,09	4,17 ± 0,04	4,46 ± 0,18	6,21 ± 0,01
CF	2,58 ± 0,04	1,99 ± 0,04	2,85 ± 0,02	2,30 ± 0,02	2,25 ± 0,03
Serragem	0,79 ± 0,04	3,36 ± 0,03	0,90 ± 0,04	1,58 ± 0,04	1,16 ± 0,03

O carvão de CCC apresentou umidade de higroscopia entre 0,02% (em T = 400 °C e P = - 500 mmHg) e 2,64% (em T = 600 °C e P = - 500 mmHg). Pela Figura 4.15, observa-se tendência crescente umidade de higroscopia com o aumento de temperatura à pressão atmosférica e a - 500 mmHg. Esta última apresentou os menores valores de umidade higroscopia, o que significa que nesta pressão foram produzidos carvões com menor capacidade de agregar água.

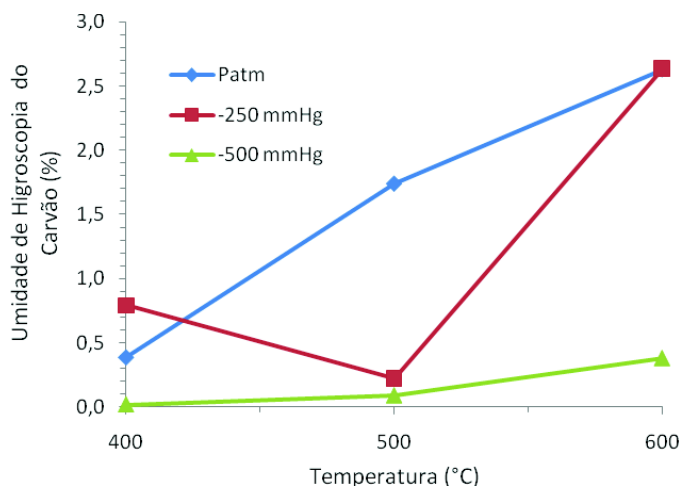


Figura 4.15 – Umidade de higroscopia do carvão pirolítico de CCC em função da temperatura a diferentes pressões.

Os valores de umidade de higroscopia do carvão de PCA variaram de 4,07% (a 400 °C) a 6,21% (a 700 °C). Para o carvão de CF os valores obtidos foram entre 1,99% (a 400 °C) e 2,85% (a 500 °C). O carvão de Serragem apresentou valores de umidade de higroscopia entre 0,79% (a 300 °C) e 3,36% (a 400 °C). Observa-se que este ponto novamente se encontra bastante diferente dos demais, o que pode ter sido causado por possível armazenamento inadequado da amostra de carvão produzido a 400 °C, que resultou em aquisição de umidade pela amostra. A Figura 4.16 apresenta os resultados de umidade total obtidos para os carvões de PCA, CF e Serragem.

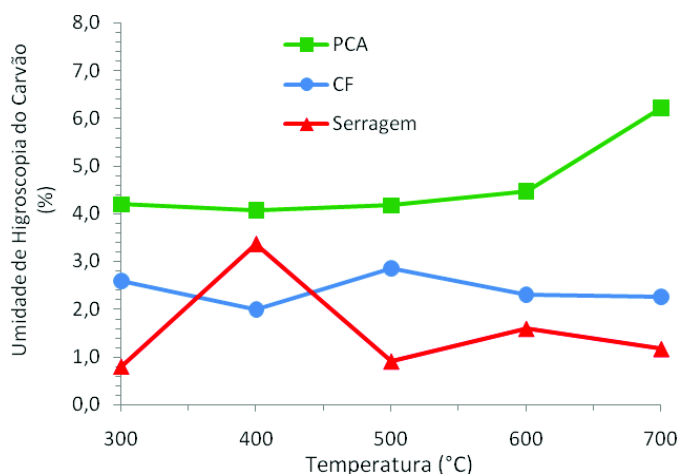


Figura 4.16 – Umidades de higroscopia dos carvões pirolíticos de PCA, CF e Serragem em função da temperatura.

4.3.2 – Teor de Cinzas

Os resultados de teor de cinzas das amostras de carvão pirolítico de CCC, PCA, CF e Serragem são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Resultados de teor de cinzas dos carvões pirolíticos de CCC, PCA, CF e Serragem.

Carvão Pirolítico	Cinzas (% base seca)				
	T = 300 °C	T = 400 °C	T = 500 °C	T = 600 °C	T = 700 °C
CCC, P = 0	-	0,74 ± 0,01	11,49 ± 0,11	14,06 ± 1,39	-
P = -250	-	7,60 ± 0,29	9,30 ± 0,65	7,63 ± 0,38	-
P = -500	-	10,25 ± 0,23	15,97 ± 0,53	21,63 ± 5,32	-
PCA	9,77 ± 0,04	13,26 ± 0,41	14,31 ± 0,11	14,97 ± 0,18	18,38 ± 0,46
CF	35,37 ± 0,39	40,70 ± 0,35	46,40 ± 1,02	48,65 ± 0,75	44,79 ± 0,10
Serragem	2,40 ± 0,01	2,79 ± 0,61	2,76 ± 0,29	4,43 ± 0,76	3,38 ± 0,33

Para CCC, o maior valor de teor de cinzas encontrado foi de 21,63% à temperatura de 600 °C e pressão de - 500 mmHg. O valor mínimo de teor de cinzas foi obtido a 400 °C e pressão atmosférica (0,74%). Para P = 0 e P = - 500, observa-se que o conteúdo de cinzas teve aumento significativo com a elevação de temperatura (de 0,74% para 14,06% em P = 0, e de 10,25% para 21,63% em P = - 500). Estes valores não tiveram alteração significativa com a variação de temperatura em P = - 250. Os resultados de teor de cinzas do carvão de CCC podem ser melhor visualizados na Figura 4.17.

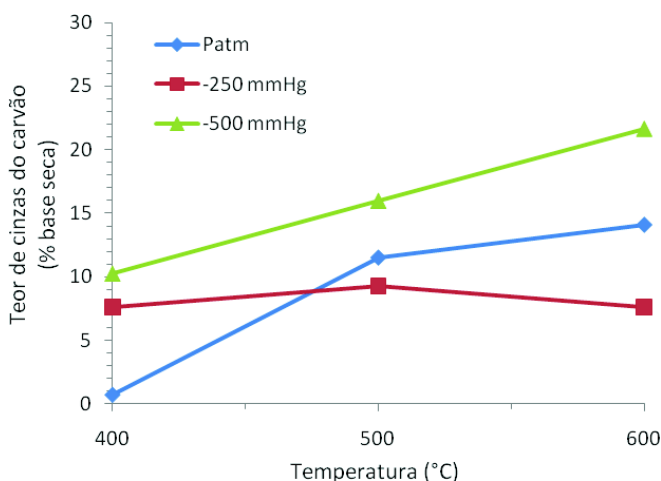


Figura 4.17 – Teor de cinzas do carvão pirolítico de CCC em função da temperatura.

Os resultados de teores de cinzas dos carvões pirolíticos de PCA, CF e Serragem são apresentados na Figura 4.18. Observa-se que o carvão de CF é o que possui maior quantidade de cinzas, bastante superior ao das demais biomassas estudadas, seguido pelo carvão de PCA e o carvão com menor conteúdo de cinzas é o da Serragem. Para a CF, o teor de cinzas aumentou com o aumento de temperatura até 600 °C (de 35,37% para 48,65%) e sofreu decréscimo a 700 °C (de 48,65% para 44,79%). Os valores de teor de cinzas do carvão de PCA apenas cresceram com o aumento de temperatura (de 9,77% para 18,38%) e os do carvão de Serragem tiveram alteração menos expressiva com tendência semelhante à obtida para CF, com aumento de 300 °C a 600 °C (de 2,40% para 4,43%) seguido de queda a 700 °C (para 3,38%).

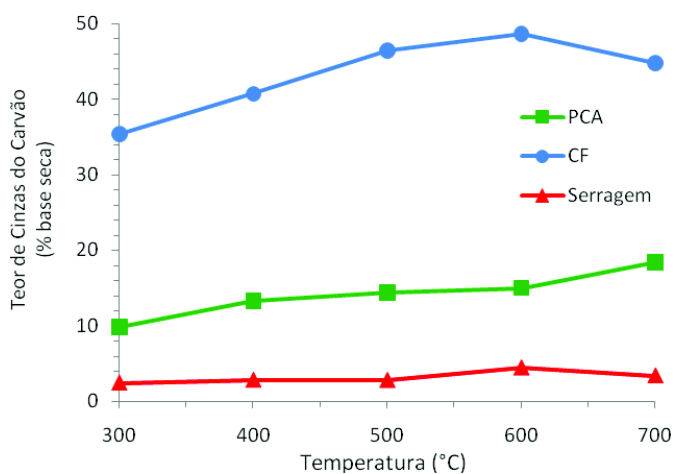


Figura 4.18 – Teores de cinzas dos carvões pirolíticos de PCA, CF e Serragem em função da temperatura.

4.3.3 – Teor de Matéria Volátil

Segundo a Norma ABNT NBR 8290 Carvão Mineral – Determinação do Teor de Matérias Voláteis, os testes devem ser realizados em mufla à temperatura de 950 °C. A introdução das amostras de carvão pirolítico na mufla à temperatura mencionada fez com que as mesmas fossem incendiadas, inviabilizando o teste. Assim, um método alternativo foi proposto, que consistiu em introdução das amostras na mufla em temperatura inferior a 950 °C e então aquecimento gradativo até atingir a temperatura desejada. Este método permitiu que as amostras não queimassem, tornando possível a contabilização de material volátil presente nas mesmas. Os resultados de teor de matéria volátil obtidos para as amostras de carvão de CCC, PCA, CF e Serragem são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Resultados de teor de matéria volátil dos carvões pirolíticos de CCC, PCA, CF e Serragem.

Carvão Pirolítico	Matérias Voláteis (% base seca)				
	T = 300 °C	T = 400 °C	T = 500 °C	T = 600 °C	T = 700 °C
CCC, P = 0	-	30,93 ± 0,19	29,81 ± 1,04	21,92 ± 0,60	-
P = -250	-	35,79 ± 0,78	25,72 ± 0,58	19,82 ± 1,11	-
P = -500	-	33,95 ± 0,69	25,51 ± 0,74	21,65 ± 0,85	-
PCA	54,84 ± 0,78	43,51 ± 0,78	27,41 ± 0,95	22,56 ± 0,78	20,35 ± 0,70
CF	23,58 ± 0,39	27,12 ± 0,42	22,67 ± 0,92	16,79 ± 0,88	21,03 ± 0,80
Serragem	28,36 ± 0,49	33,96 ± 0,11	27,19 ± 0,58	17,67 ± 0,64	19,89 ± 0,79

Observa-se pela Figura 4.19 que o teor de matéria volátil do carvão de CCC sofreu decréscimo com o aumento de temperatura para todas as pressões estudadas. Segundo APAYDIN-VAROL *et al.* (2007), isso ocorre devido às reações de gaseificação que ocorrem em temperaturas mais elevadas. O maior teor de voláteis foi obtido a 400 °C e pressão de – 250 mmHg (35,79%), e o menor teor foi obtido a 600 °C, também a – 250 mmHg (19,82%), condição em que é possível afirmar que houve maior conversão de biomassa, pois restaram menos compostos orgânicos não pirolisados.

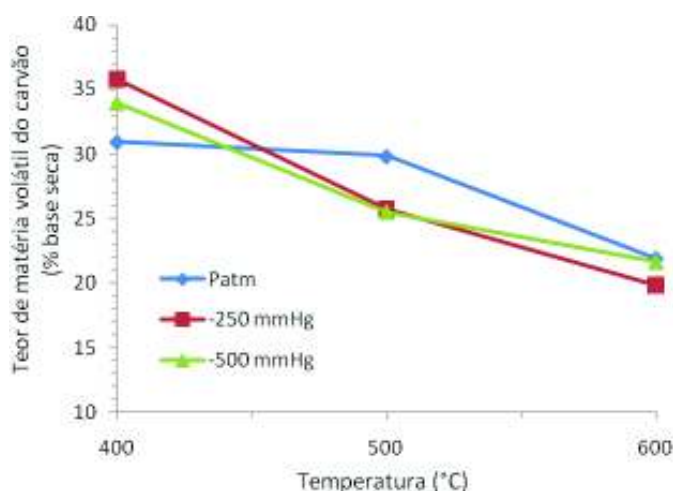


Figura 4.19 – Teor de matéria volátil do carvão pirolítico de CCC em função da temperatura.

Os resultados de teores de matéria volátil dos carvões pirolíticos de PCA, CF e Serragem são apresentados na Figura 4.20. Observa-se que o carvão de PCA apresentou tendência de matéria volátil decrescente com o aumento de temperatura, como o carvão de CCC, sofrendo queda acentuada até 500 °C e a partir de então decrescendo menos acentuadamente. O maior valor de teor de matéria volátil para o carvão desta biomassa foi

obtido a 300 °C (54,84%) e o mínimo foi obtido a 700 °C (20,35%). Com a pirólise a vácuo de bagaço de cana, GARCÍA-PÈREZ *et al.* (2002) obtiveram carvão com 18,9% de voláteis em escala laboratorial. Os carvões de CF e de Serragem apresentaram tendência parecida, com aumento a 400 °C seguido de decréscimo até 600 °C e novo aumento a 700 °C. Os valores de teor de matérias voláteis do carvão de CF variaram de 27,12% (a 400 °C) a 16,79% (a 600 °C) e os valores do carvão de Serragem variaram de 33,96% (a 400 °C) a 17,67% (600 °C).

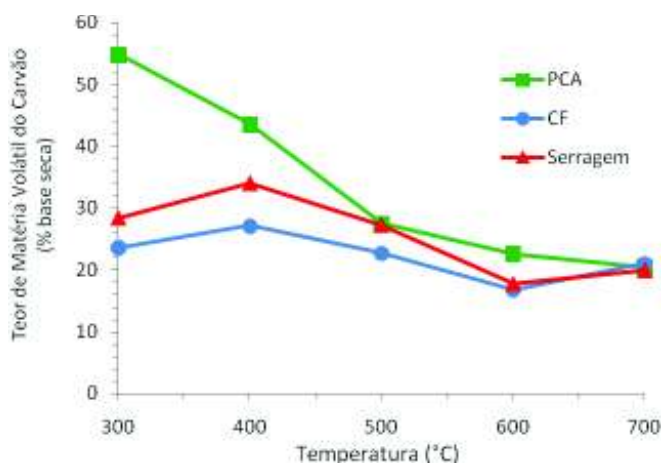


Figura 4.20 – Teores de matéria volátil dos carvões pirolíticos de PCA, CF e Serragem em função da temperatura.

4.3.4 – Carbono Fixo

Os resultados de carbono fixo das amostras de carvão de CCC, PCA, CF e Serragem são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Resultados de carbono fixo dos carvões pirolíticos de CCC, PCA, CF e Serragem.

Carvão Pirolítico	Carbono Fixo (% base seca)				
	T = 300 °C	T = 400 °C	T = 500 °C	T = 600 °C	T = 700 °C
CCC, P = 0	-	68,33 ± 0,18	58,70 ± 1,04	64,02 ± 0,60	-
P = -250	-	56,60 ± 1,08	64,98 ± 1,23	72,55 ± 1,49	-
P = -500	-	55,80 ± 0,92	58,52 ± 0,74	56,72 ± 0,85	-
PCA	35,39 ± 0,82	43,23 ± 0,37	58,28 ± 1,06	62,47 ± 0,60	61,27 ± 1,16
CF	41,05 ± 0,01	32,18 ± 0,07	30,94 ± 1,94	34,56 ± 1,63	34,19 ± 0,70
Serragem	69,60 ± 0,51	63,77 ± 0,72	70,66 ± 0,87	76,91 ± 1,40	76,40 ± 0,47

Pela Figura 4.21, observa-se que o carvão de CCC que apresentou maior valor de carbono fixo foi aquele obtido a 600 °C e - 250 mmHg (72,55%). Nesta pressão, o teor de carbono fixo foi aumentado com a elevação de temperatura. A - 500 mmHg obteve-se carvão com carbono fixo praticamente constante para todas as temperaturas estudadas e à pressão atmosférica não foi possível notar tendência de variação do teor de carbono fixo.

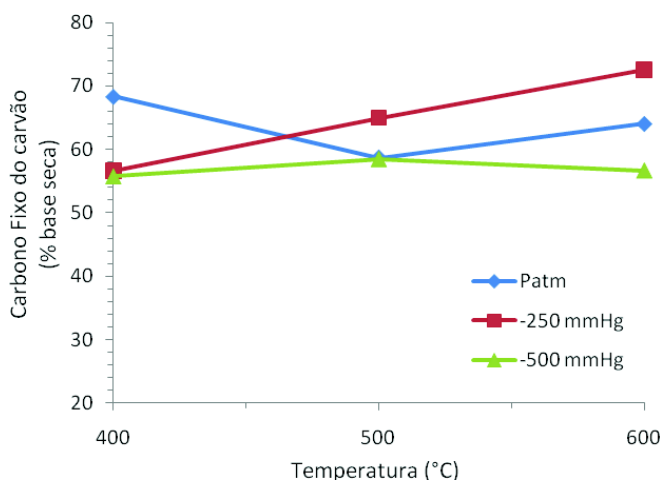


Figura 4.21 – Carbono fixo do carvão pirolítico de CCC em função da temperatura.

Para os carvões de PCA, CF e Serragem, os maiores valores de carbono fixo obtidos foram a 600 °C (62,47%, 34,56% e 76,91% respectivamente), sofrendo variação insignificante 700 °C. Dentre as biomassas estudadas, a Serragem foi a que resultou em carvão com maior quantidade de carbono fixo, seguida por CCC e PCA. A CF apresentou valores bastante baixos quando comparados com os carvões das demais biomassas. Os resultados de carbono fixo dos carvões pirolíticos de PCA, CF e Serragem são apresentados graficamente na Figura 4.22.

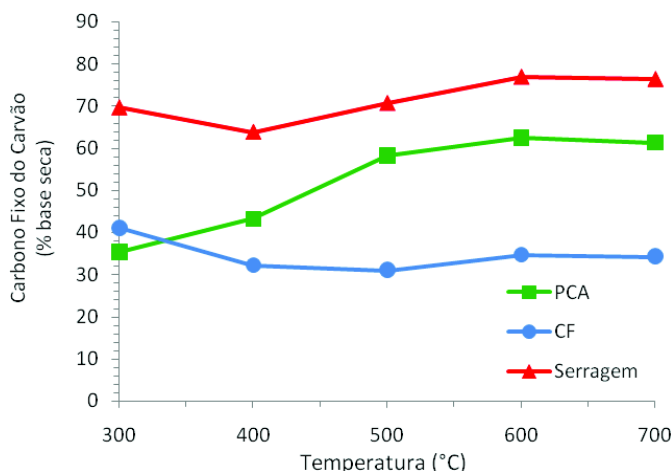


Figura 4.22 – Carbono fixo dos carvões pirolíticos de PCA, CF e Serragem em função da temperatura.

4.3.5 – Perda ao Fogo

Determinou-se o teor de perda ao fogo dos carvões pirolíticos das biomassas estudadas, obtidos a 500 °C e pressão ambiente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.13. Verifica-se que o carvão de Serragem apresentou menor massa residual após a queima, seguido pelos carvões de CCC e de PCA. O carvão de CF apresentou teor de perda ao fogo significativamente inferior aos demais.

Tabela 4.13 – Resultados de perda ao fogo a 1050 °C dos carvões pirolíticos obtidos a 500 °C e pressão atmosférica.

Carvão Pirolítico	Perda ao Fogo (%)
CCC	92,2
PCA	88,1
CF	58,6
Serragem	97,0

4.3.6 – Determinação de Impurezas

Efetuuou-se uma análise seqüencial de fluorescência de raios X das amostras de carvão pirolítico das biomassas estudadas a fim de verificar a possibilidade de emissões de dioxinas e furanos durante a queima destes carvões e também identificar as impurezas

contidas nestas amostras. Analisou-se os carvões obtidos à temperatura de pirólise de 500 °C e à pressão ambiente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.8. As percentagens citadas são baseadas somente nos compostos que a fluorescência consegue identificar. Os resultados são expressos em base de óxidos, sendo o valor de perda ao fogo já descontado.

Tabela 4.14 – Resultados da análise seqüencial de fluorescência de raios X dos carvões pirolíticos.

Componente	Carvão de CCC (%)	Carvão de PCA (%)	Carvão de CF (%)	Carvão de Serragem (%)
Na ₂ O	0,20	0	1,27	0,06
MgO	0,82	0,61	1,49	0,19
Al ₂ O ₃	0,18	0,68	0,13	0,26
SiO ₂	2,01	3,67	20,7	1,18
P ₂ O ₅	0,43	0,32	4,65	0,04
SO ₃	0,16	0,64	1,73	0,05
Cl	0,08	0,69	1,94	0,02
K ₂ O	2,88	2,96	5,59	0,23
CaO	0,48	1,18	3,28	0,40
TiO ₂	0,01	0,23	0,02	0,02
Cr ₂ O ₃	0,03	0,03	0,01	0,06
MnO	0,02	0,02	0,12	0,01
Fe ₂ O ₃	0,46	0,90	0,32	0,52
CuO	< 0,01	0	0,06	0
ZnO	< 0,01	0	0,06	0
RbO ₂	< 0,01	0	< 0,01	0
SrO	< 0,01	0	0,01	0
ZrO ₂	< 0,01	0	0	0

Os resultados acima representam o teor dos componentes presentes nas amostras sendo já desconsiderada a perda ao fogo, que representa o teor de carbono. Com os valores de perda ao fogo das amostras, apresentados na Tabela 4.13, é possível recalcular as quantidades de cada componente de maneira a representar as porcentagens reais presentes nas amostras. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Teores de óxidos presentes nos carvões pirolíticos.

Componente	Carvão de CCC (%)	Carvão de PCA (%)	Carvão de CF (%)	Carvão de Serragem (%)
Na ₂ O	0,02	0,00	0,53	0,00
MgO	0,06	0,07	0,62	0,01
Al ₂ O ₃	0,01	0,08	0,05	0,01
SiO ₂	0,16	0,44	8,57	0,04
P ₂ O ₅	0,03	0,04	1,93	0,00
SO ₃	0,01	0,08	0,72	0,00
Cl	0,01	0,08	0,80	0,00
K ₂ O	0,22	0,35	2,31	0,01
CaO	0,04	0,14	1,36	0,01
TiO ₂	0,00	0,03	0,01	0,00
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,00	0,00	0,05	0,00
Fe ₂ O ₃	0,04	0,11	0,13	0,02
CuO	0,00	0,00	0,02	0,00
ZnO	0,00	0,00	0,02	0,00
RbO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00

Observa-se que os carvões obtidos apresentam algumas impurezas. SiO₂ e K₂O são os compostos que aparecem em maior quantidade nos carvões de CCC, PCA e CF. No carvão de Serragem, observa-se maiores quantidades de SiO₂ e Fe₂O₃. A Serragem possui o carvão com menor quantidade de impurezas, e da CF obteve-se o carvão com maior quantidade de impurezas. Cl está presente em todas as amostras, o que é preocupante pois sua presença pode ocasionar emissão de furanos e dioxinas durante a queima. Verifica-se também a presença de enxofre na forma de SO₃. A emissão de enxofre durante a queima é indesejável por sua ação corrosiva e por ocasionar a formação de gases tóxicos como SO_x, que causam a chuva ácida.

A análise de fluorescência de raios X não quantifica a percentagem exata dos compostos presentes em cada amostra, assim uma análise específica de determinação do teor de enxofre foi realizada. Os carvões analisados foram os obtidos à temperatura de 500 °C e pressão ambiente, que resultaram em bom rendimento de óleo para todas as amostras. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Resultados de teor de enxofre dos carvões pirolíticos a 500 °C e pressão atmosférica.

Carvão Pirolítico	Enxofre (%)
CCC	0,014 ± 0,003
PCA	0,258 ± 0,003
CF	0,900 ± 0,010
Serragem	0,073 ± 0,003

4.3.7 – Determinação do Poder Calorífico Superior

Os resultados de poder calorífico das amostras de carvão obtidas a diferentes temperaturas e pressões são apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Resultados de poder calorífico superior dos carvões pirolíticos de CCC, PCA, CF e Serragem.

Carvão Pirolítico	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)				
	T = 300 °C	T = 400 °C	T = 500 °C	T = 600 °C	T = 700 °C
CCC, P = 0	-	33,89 ± 0,47	28,52 ± 0,48	25,38 ± 0,01	-
P = -250	-	29,59 ± 0,02	26,74 ± 0,02	21,84 ± 0,96	-
P = -500	-	27,47 ± 0,97	26,04 ± 0,98	21,12 ± 0,01	-
PCA	24,11 ± 0,39	21,12 ± 0,69	19,69 ± 0,05	28,13 ± 0,06	25,62 ± 0,29
CF	16,43 ± 0,44	15,72 ± 0,45	14,28 ± 0,47	14,71 ± 0,01	14,30 ± 0,51
Serragem	29,12 ± 0,15	30,24 ± 0,05	33,29 ± 0,09	34,07 ± 0,40	35,56 ± 0,56

Para o carvão de CCC, os valores variaram de 21,12 MJ/kg (T = 600 °C, P = - 500 mmHg) a 33,89 MJ/kg (T = 400 °C, P = 0). A Figura 4.23 apresenta graficamente os resultados de poder calorífico obtidos para o carvão desta biomassa. Observa-se que os maiores valores foram obtidos à pressão atmosférica. Às pressões de - 250 mmHg e - 500 mmHg, o poder calorífico sofreu pequena variação. Para todas as pressões estudadas, observa-se tendência decrescente do poder calorífico com o aumento da temperatura. À temperatura de 600 °C e pressões negativas, a realização da pirólise de CCC para obtenção de carvão para combustível não se mostra boa opção, pois os carvões obtidos nestas condições apresentaram poder calorífico inferiores ao da biomassa de origem (23,29 MJ/kg).

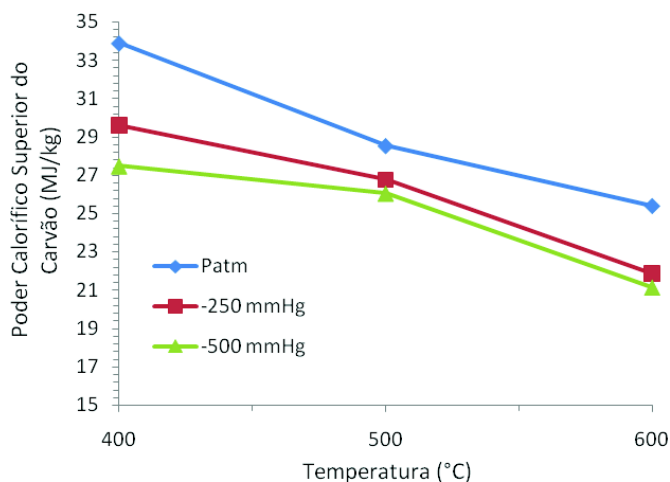


Figura 4.23 – Poder Calorífico do carvão pirolítico de CCC a diferentes pressões, em função da temperatura.

O poder calorífico do carvão de PCA não apresentou tendência visível de variação com a temperatura. Seus valores variaram de 19,69 MJ/kg (a 500 °C) a 28,13MJ/kg (a 600 °C), sendo todos superiores ao poder calorífico da matéria-prima de origem (18,82 MJ/kg). Para o carvão de CF, os valores de poder calorífico sofreram pouca variação com a temperatura de pirólise, estando na faixa de 14,28 MJ/kg (a 500 °C) a 16,43 MJ/kg (a 300 °C). Apenas às temperaturas de 300 °C e 400 °C foram obtidos carvões com poder calorífico superior ao da CF sem tratamento (14,56 MJ/kg). O carvão de serragem apresentou poder calorífico crescente com o aumento da temperatura de pirólise, com valores entre 29,12 MJ/kg (a 300 °C) e 35,56 MJ/kg (a 600 °C). Todos os carvões obtidos apresentaram poder calorífico bastante superior ao da biomassa de origem (18,32 MJ/kg). Os resultados de poder calorífico dos carvões de PCA, CF e Serragem são apresentados na Figura 4.24.

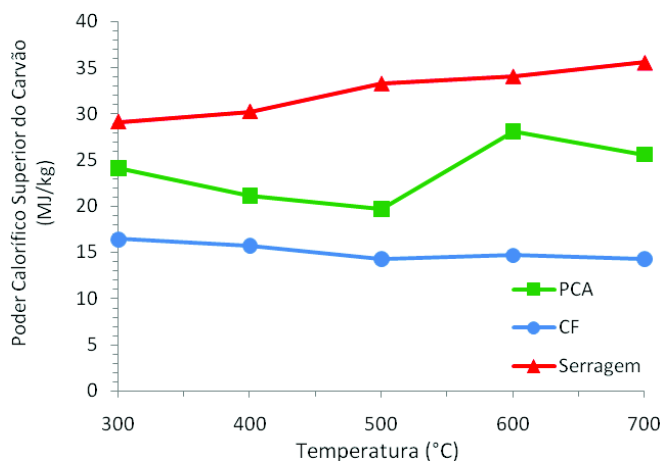


Figura 4.24 – Poder calorífico dos carvões de PCA, CF e Serragem em função da temperatura.

4.4 – Caracterização das Amostras de Óleo

4.4.1 – Determinação do Teor de Cinzas

Os resultados de teor de cinzas das amostras de óleo são apresentados na Tabela 4.18. Para os óleos de CF e de Serragem não foi possível obter quantidade suficiente para a realização do teste em todas as temperaturas estudadas, assim repetiu-se o experimento realizado a 500 °C para estas duas biomassas e analisou-se apenas estes óleos.

Tabela 4.18 – Resultados de teor de cinzas dos óleos pirolíticos de CCC, CF e Serragem.

Óleo Pirolítico	Cinzas (% base seca)		
	T = 400 °C	T = 500 °C	T = 600 °C
CCC, P = 0	0,019 ± 0,003	0,050 ± 0,004	0,050 ± 0,002
P = -250	0,041 ± 0,003	0,003 ± 0,001	0,030 ± 0,003
P = -500	0,088 ± 0,016	0,017 ± 0,001	0,025 ± 0,003
CF	-	0,064 ± 0,011	-
Serragem	-	0,019 ± 0,004	-

Observa-se que os óleos obtidos pela reação de pirólise de CCC, CF e Serragem apresentaram baixas quantidades de cinzas. Para o óleo de CCC não foi possível verificar tendência de teor de cinzas com a variação de temperatura e pressão estudada.

4.4.2 – Densidade

Os valores de densidade dos óleos pirolíticos de CCC, CF e Serragem obtidos são apresentados na Tabela 4.19. Observa-se que a densidade do óleo de CCC não sofreu variação com a temperatura e pressão de reação. O óleo de CF apresentou densidades entre 0,99 g/cm³ e 1,06 g/cm³, sendo o menor valor obtido a 300 °C e o maior a 700 °C. A densidade do óleo de Serragem variou de 1,01 g/cm³ a 1,15 g/cm³, sendo este o mais denso dos óleos estudados.

Tabela 4.19 – Resultados de densidade do óleo pirolítico de casca de castanha de caju.

Óleo Pirolítico	Densidade (g/cm ³); T = 27,0 °C				
	T = 300 °C	T = 400 °C	T = 500 °C	T = 600 °C	T = 700 °C
CCC, P = 0	-	0,95	0,97	0,96	-
P = -250	-	0,95	0,97	0,96	-
P = -500	-	0,96	0,97	0,97	-
CF	0,99	1,03	1,04	1,03	1,06
Serragem	1,01	1,14	1,15	1,12	1,13

4.4.3 – Viscosidade

As Tabelas 4.20, 4.21 e 4.22 apresentam os resultados de viscosidade obtidos para as amostras de óleo pirolítico de CCC, CF e Serragem respectivamente. Para a Serragem, a quantidade de óleo produzida durante a reação de pirólise a 300 °C foi insuficiente para a execução do teste. A viscosidade é a propriedade que determina as condições de armazenamento do óleo combustível.

Tabela 4.20 – Resultados de viscosidade do óleo pirolítico de casca de castanha de caju.

Óleo Pirolítico	Viscosidade (cSt)		
	T = 24,9 °C	T = 60 °C	T = 90 °C
CCC			
T = 400, P = 0	84,36 ± 1,07	15,12 ± 0,08	6,01 ± 0,01
T = 500, P = 0	128,08 ± 1,75	22,63 ± 0,03	8,55 ± 0,02
T = 600, P = 0	123,42 ± 1,75	21,06 ± 0,01	8,08 ± 0,02
T = 400, P = -250	72,36 ± 0,32	15,85 ± 0,02	6,39 ± 0,02
T = 500, P = -250	102,66 ± 0,47	20,24 ± 0,01	7,84 ± 0,00
T = 600, P = -250	116,41 ± 2,39	19,27 ± 0,02	7,98 ± 0,01
T = 400, P = -500	85,92 ± 0,38	17,72 ± 0,01	7,05 ± 0,00
T = 500, P = -500	113,54 ± 1,20	22,40 ± 0,01	8,91 ± 0,01
T = 600, P = -500	113,19 ± 1,70	23,43 ± 0,14	8,82 ± 0,00

Tabela 4.21 – Resultados de viscosidade do óleo pirolítico de cama de frango.

Óleo Pirolítico	Viscosidade (cSt)		
	T = 24,9 °C	T = 60 °C	T = 90 °C
CF			
T = 300 °C	-	-	-
T = 400 °C	178,36 ± 2,52	25,16 ± 0,02	8,45 ± 0,05
T = 500 °C	98,51 ± 2,37	24,94 ± 0,10	12,23 ± 0,13
T = 600 °C	93,86 ± 0,53	25,25 ± 0,16	8,82 ± 0,04
T = 700 °C	95,90 ± 0,25	21,14 ± 0,05	15,51 ± 0,15

Tabela 4.22 – Resultados de viscosidade do óleo pirolítico de serragem.

Óleo Pirolítico	Viscosidade (cSt)		
	T = 24,9 °C	T = 60 °C	T = 90 °C
Serragem			
T = 300 °C	13,65 ± 0,21	4,65 ± 0,01	7,62 ± 0,03
T = 400 °C	21,10 ± 0,24	9,38 ± 0,01	3,34 ± 0,01
T = 500 °C	30,74 ± 0,74	8,40 ± 0,01	7,82 ± 0,07
T = 600 °C	29,92 ± 0,55	9,11 ± 0,02	3,15 ± 0,02
T = 700 °C	36,40 ± 0,48	9,73 ± 0,04	3,67 ± 0,02

Determinou-se a viscosidade em três temperaturas diferentes a fim de se verificar o comportamento do óleo em estudo. As Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 reproduzem o comportamento da viscosidade para as amostras de óleo de CCC obtidas 400 °C, 500 °C e 600 °C respectivamente, e a diferentes pressões em função da temperatura do óleo.

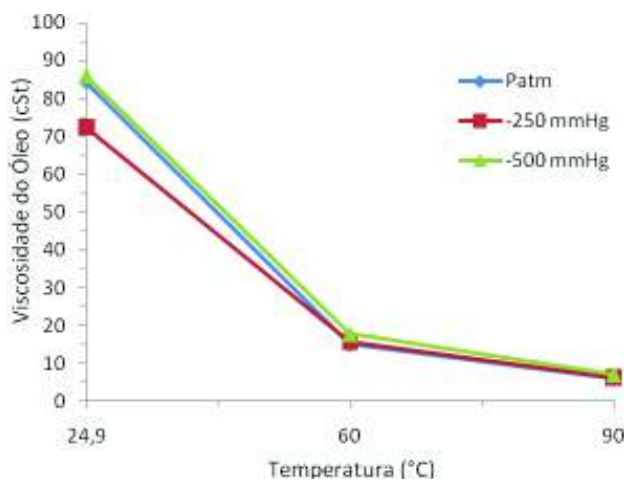


Figura 4.25 – Viscosidade do óleo de CCC obtido a 400 °C e diferentes pressões, em função da temperatura.

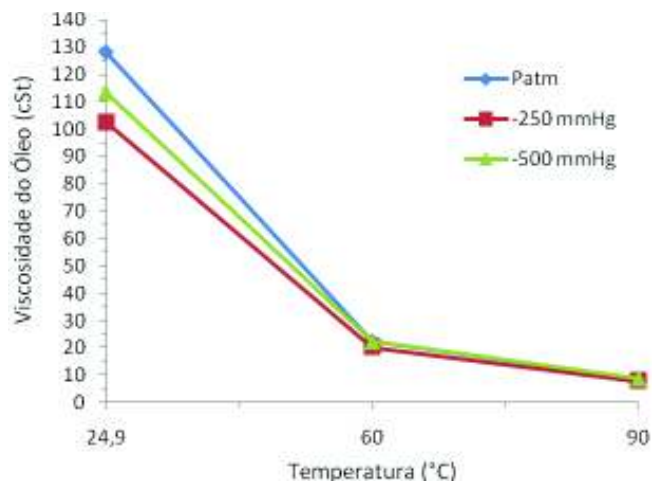


Figura 4.26 – Viscosidade do óleo de CCC obtido a 500 °C e diferentes pressões, em função da temperatura.

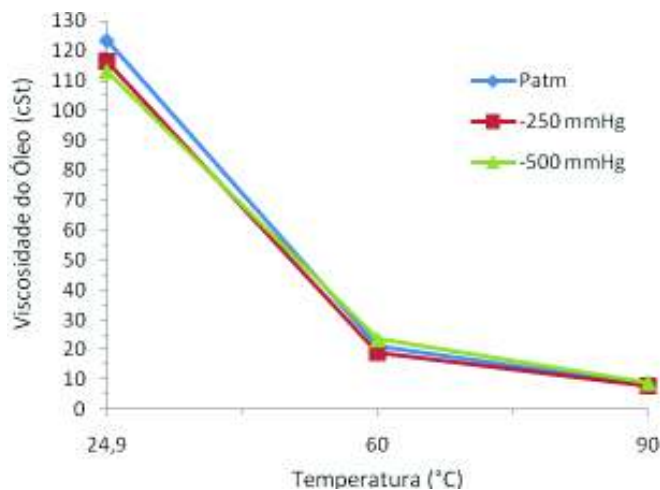


Figura 4.27 – Viscosidade do óleo de CCC obtido a 600 °C e diferentes pressões, em função da temperatura.

As Figuras 4.28 e 4.29 reproduzem os resultados de viscosidade dos óleos de CF e Serragem respectivamente, obtido a diferentes temperaturas, em função da temperatura do óleo.

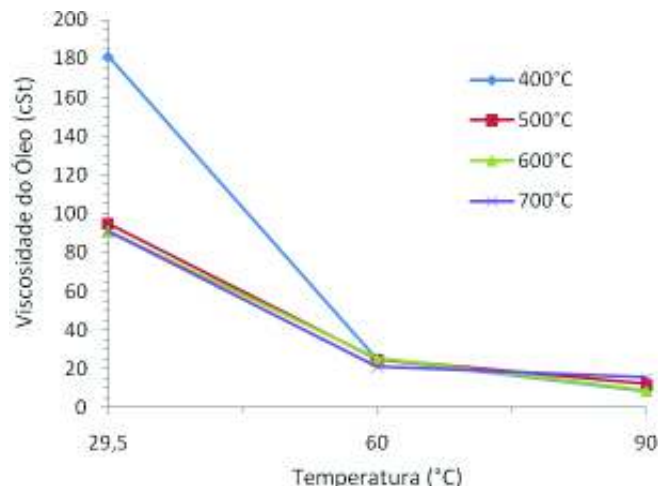


Figura 4.28 – Viscosidade do óleo de CF em função da temperatura.

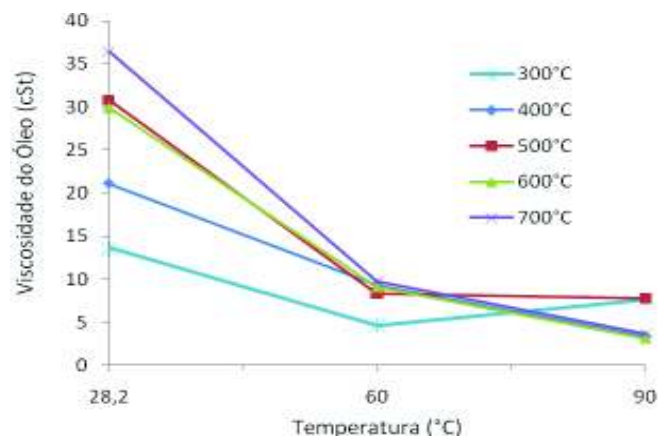


Figura 4.29 – Viscosidade do óleo de Serragem em função da temperatura.

Observa-se que, para todas as amostras de óleo, um comportamento semelhante de redução da viscosidade em função da temperatura foi observado. Tal comportamento é esperado uma vez que o coeficiente de viscosidade aumenta ao diminuir a temperatura. Observa-se ainda que os óleos apresentaram viscosidades baixas, principalmente o óleo de Serragem.

4.4.4 – Determinação de Impurezas

Uma análise composicional por fluorescência de Raios X foi realizada para os óleos pirolíticos, a fim de se verificar impurezas contidas na amostra. Os resultados desta análise são apresentados na Tabela 4.23, em que é possível observar a presença de pequena quantidade de Na na amostra de óleo de Serragem, pequena quantidade de P no óleo de CF, e Br presente na amostra de óleo de CCC. O enxofre (S) encontra-se presente em todas as amostras. A análise não detectou a presença de Cl em nenhuma das amostras, o que nos permite afirmar que não há emissão de furano e dioxinas durante a queima destes óleos pirolíticos.

Tabela 4.23 – Resultados da análise seqüencial de fluorescência de raios X dos óleos pirolíticos.

Componente	Óleo de CCC (%)	Óleo de CF (%)	Óleo de Serragem (%)
Na	0	0	< 0,01
P	0	< 0,01	0
S	0,49	1,23	0,02
Br	0,03	0	0

Para verificar o teor real de enxofre contido nas amostras de óleo, realizou-se uma análise específica de determinação deste componente. Os resultados encontram-se na Tabela 4.24. Observa-se que, dentre as amostras estudadas, o carvão de CF apresentou o maior valor de teor de enxofre.

Tabela 4.24 – Resultados de teor de enxofre dos óleos pirolíticos.

Óleo Pirolítico	Enxofre (%)
CCC	0,205 ± 0,019
CF	0,567 ± 0,032
Serragem	0,015 ± 0,004

4.4.5 – Determinação do Poder Calorífico Superior

A Tabela 4.25 apresenta os resultados de poder calorífico das amostras de óleo de CCC, CF e Serragem.

Tabela 4.25 – Resultados de poder calorífico superior dos óleos pirolíticos de CCC, CF e Serragem.

Óleo Pirolítico	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)				
	T = 300 °C	T = 400 °C	T = 500 °C	T = 600 °C	T = 700 °C
CCC, P = 0	-	38,41 ± 0,51	40,93 ± 0,01	41,15 ± 0,11	-
P = -250	-	39,55 ± 0,08	38,8 ± 0,89	38,73 ± 0,81	-
P = -500	-	39,57 ± 0,09	39,68 ± 0,94	39,49 ± 0,10	-
CF	-	36,97 ± 0,48	37,88 ± 0,36	37,38 ± 0,53	37,54 ± 0,47
Serragem	30,31 ± 0,39	28,18 ± 0,06	29,17 ± 0,46	28,17 ± 0,29	27,68 ± 0,37

Os valores de poder calorífico do óleo de CCC variaram de 38,41 MJ/kg (T = 400 °C, P = 0) a 41,15 MJ/kg (T = 600 °C, P = 0). A Figura 4.30 apresenta graficamente os resultados de poder calorífico obtidos para o óleo desta biomassa. Observa-se que os maiores valores a 500 °C e a 600 °C foram obtidos à pressão atmosférica. Às pressões de - 500 mmHg e - 250 mmHg, o poder calorífico sofreu pequena variação, apresentando-se praticamente constante. Todas as condições de temperatura e pressão estudadas para a realização da pirólise de CCC apresentaram produção de óleo pirolítico com poder calorífico superior ao da biomassa de origem (23,29 MJ/kg).

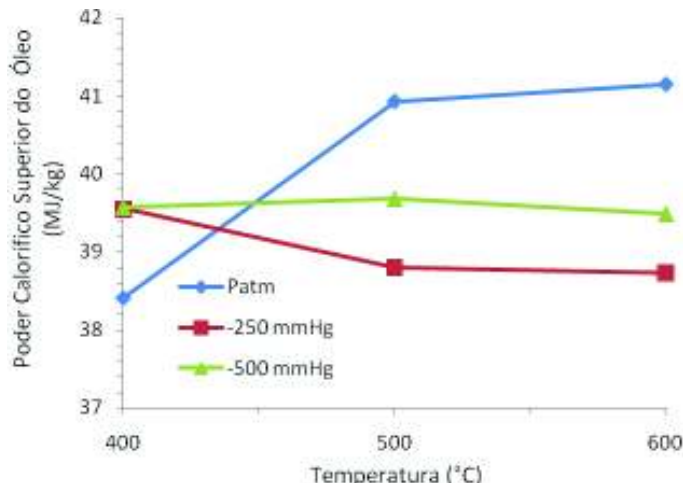


Figura 4.30 – Poder Calorífico do óleo pirolítico de CCC a diferentes pressões, em função da temperatura.

O óleo de CF apresentou valores de poder calorífico de 36,97 MJ/kg (a 400 °C) a 37,88 MJ/kg (a 500 °C), todos superiores ao poder calorífico da CF sem tratamento (14,56 MJ/kg). O óleo de serragem apresentou poder calorífico na faixa de 27,68 MJ/kg (a 700 °C) a 30,31 MJ/kg (a 300 °C), igualmente superiores ao da biomassa de origem (18,32 MJ/kg). Os resultados de poder calorífico dos óleos de CF e de Serragem são apresentados na Figura 4.31.

Observa-se que a temperatura de pirólise não apresentou influência sobre o poder calorífico dos óleos destas biomassas.

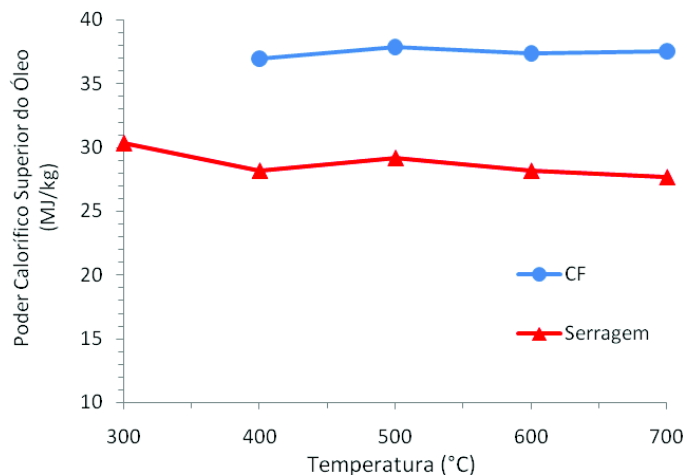


Figura 4.31 – Poder Calorífico do óleos pirolíticos de CF e Serragem em função da temperatura.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – Conclusões

Através dos testes de pirólise de casca de castanha de caju, verificou-se que na faixa de condições estudadas a pressão não influenciou de forma significativa os rendimentos de carvão e de óleo pirolíticos. Já a temperatura desempenhou papel importante na distribuição dos produtos da pirólise. O máximo rendimento de óleo obtido para cascas de castanha de caju foi de 37,83% a 600 °C e pressão atmosférica. Através de análise estatística, verificou-se que a temperatura que fornece maior rendimento de óleo está em torno de 580 °C. O rendimento de carvão mostrou-se decrescente com o aumento da temperatura de pirólise dentro da faixa estudada.

O poder calorífico do carvão de casca de castanha de caju apresentou seus maiores valores com a realização da pirólise à pressão atmosférica. Nas três pressões estudadas obtiveram-se valores de poder calorífico decrescentes com o aumento da temperatura de pirólise. O maior valor obtido foi de 33,89 MJ/kg a 400 °C e pressão atmosférica. A utilização de vácuo à temperatura de 600 °C mostrou-se inviável para a produção de carvão combustível, pois este apresentou valores de poder calorífico inferiores ao da biomassa de origem. Para o óleo novamente foram obtidos valores de poder calorífico superiores à pressão atmosférica. O maior valor foi de 41,15 MJ/kg a 600 °C e pressão atmosférica. Nesta pressão, de 500 °C para 600 °C o poder calorífico não apresentou grande variação. Uma boa opção para realização da reação de pirólise de casca de castanha de caju em termos de rendimento e poder calorífico dos produtos seria a 500 °C sem utilização de vácuo.

A pirólise das biomassas palha de cana-de-açúcar, cama de frango e serragem foi estudada à pressão atmosférica, variando-se a temperatura. Dentro da faixa estudada, os rendimentos máximos de óleo obtidos para cama de frango e serragem foram de 9,50% e 10,00% respectivamente, ambos à temperatura de pirólise de 500 °C. A palha de cana não produziu quantidade de óleo mensurável. Observou-se novamente para estas biomassas diminuição do rendimento de carvão com o aumento da temperatura.

Quanto ao poder calorífico, a palha de cana e a serragem apresentaram carvões com poder calorífico superior ao da biomassa de origem em todas as temperaturas estudadas. Para

a palha de cana o maior valor obtido foi de 28,13 MJ/kg a 600 °C e para a serragem foi de 35,56 MJ/kg a 700 °C. Para a cama de frango, o poder calorífico do carvão obtido apresentou valores bastante próximos ao da biomassa de origem. Apenas às temperaturas de 300 °C e 400 °C obteve-se carvão com maior valor energético do que a biomassa sem tratamento. O maior valor obtido foi de 16,43 MJ/kg a 300 °C. O poder calorífico dos óleos de cama de frango e de serragem não se mostrou variável com a temperatura de pirólise e manteve-se sempre superior ao poder calorífico da biomassa de origem. Em termos de rendimento e poder calorífico dos produtos, a temperatura de 500 °C mostrou-se novamente uma boa opção para a realização da pirólise destas biomassas.

A cama de frango mostrou-se a biomassa menos indicada para a realização da pirólise para obtenção de produtos com alto valor energético e boas propriedades físico-químicas nas condições utilizadas, pois apresentou carvão com alto valor de teor de cinzas (46,40% a 500 °C) e menor teor de carbono fixo (30,94% a 500 °C) em relação às demais biomassas estudadas. Além disso, tanto o carvão quanto o óleo provenientes da cama de frango apresentaram os maiores valores de enxofre presente em suas amostras (0,90% para o carvão e 0,57% para o óleo). A palha de cana-de-açúcar mostrou-se também inadequada, pois não produziu quantidade substancial de bio-óleo.

As biomassas mais indicadas para a realização de pirólise para as finalidades deste estudo foram a casca de castanha de caju e a serragem, pois apresentaram carvões e óleos com boas propriedades físico-químicas e energéticas. Para o grupo Óxidos do Brasil, para o qual este estudo foi realizado, aconselha-se a utilização da serragem como matéria-prima para a realização da reação de pirólise, pois esta biomassa se encontra mais abundantemente presente nas regiões em que as indústrias do grupo estão presentes (região sudeste do Brasil). O caju é cultivado predominantemente no nordeste do Brasil, região que responde por mais de 95% da produção nacional e que concentra quase a totalidade da produção de castanhas, assim a obtenção das cascas da castanha de caju torna-se mais difícil do ponto de vista logístico.

5.2 – Sugestões Para Trabalhos Futuros

- 1) Analisar a composição do bio-óleo.
- 2) Coletar e analisar os gases liberados durante o processo de pirólise.
- 3) Estudar a aplicabilidade do carvão pirolítico para outros fins, como carvão ativado.
- 4) Estudar a cinética da reação de pirólise.
- 5) Estudar a viabilidade econômica do processo de pirólise de biomassa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 8289, 1983, Carvão mineral – determinação do teor de cinzas, 4 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 8290, 1983, Carvão mineral – determinação do teor de matérias voláteis, 3 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 8293, 1983, Carvão mineral – determinação de umidade, 8 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 8299, 1983, Carvão mineral – determinação do carbono fixo, 2 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 8633, 1984, Carvão vegetal – determinação do poder calorífico, 13 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 9842, 2006, Produtos de petróleo – determinação do teor de cinzas, 6 p.

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

ASTM Standard D1552, 2008, Standard test method for sulfur in petroleum products (high-temperature method), ASTM International, West Coshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/D1552-08, www.astm.org.

CARIOCA, J.O.B.; ARORA, H.L., Biomassa: Fundamentos e aplicações tecnológicas, Fortaleza, Banco do Nordeste do Brasil, Universidade Federal do Ceará, p. 65 – 441, 1984.

DEMIRBAS, A., The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis, Fuel Processing Technology, v. 88, p. 591 – 597, 2007.

GARCÍA-PÉREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C., Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse, J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 65, p. 111 – 136, 2002.

GÓMEZ, E.O.; CORTEZ, L.A.B.; PÉREZ, J.M.M.; SEYE, O.; LINERO, F.A.B., Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico, Campinas, Encontro de Energia no Meio Rural, v. 3, 2000.

GOODMAN, L.J.; LOVE, R.N., Biomass energy projects: Planning and management, Pergamon Press, p. 1 – 13, 1981.

JEFFERSON, M., Sustainable energy development: performance and prospects, Renewable Energy, v. 31, p. 571 – 582, 2006.

NAN, L.; BEST, G.; NETO, C.C.C., Integrated energy systems in China – The cold northeastern region experience, Roma, Food And Agriculture Organization of the United States, 1994. Disponível em (<http://www.fao.org/docrep/T4470E/t4470e00.HTM>), acessado em 20-12-2008.

ÖZÇİMEN, D.; KARAOSMANOĞLU, F., Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake, Renewable Energy, v. 29, p. 779 – 787, 2004.

PAIVA, F.F., Perfil das minifábricas de castanha de caju no nordeste do Brasil. Disponível em (http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_1969.pdf), acessado em 16-05-2009.

PARTATA, A.R., Construção e estudo das condições de operação de uma unidade de pirólise para pneumáticos inservíveis, Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, Dissertação de Mestrado, 2007, 80 p.

PELÁEZ-SAMANIEGO, M.R., Uso de biocombustível da pirólise rápida de palha de cana em um motor de ciclo Otto, Campinas, Universidade Estadual de Campinas, Dissertação de Mestrado, 2007, 100 p. Disponível em (<http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000421869>), acessado em 05-01-2009.

PÜTÜN, A.E.; APAYDIN, E.; PÜTÜN, E., Bio oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: products yields and composition, Energy, v. 27, p. 703 – 713, 2002.

PÜTÜN, A.E.; APAYDIN, E.; PÜTÜN, E., Rice straw as bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis, Energy, v. 29, p. 2171 – 2180, 2004.

QI, Z.; JIE, C.; TIEJUN, W.; YING, X., Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, Energy Conversion and Management, v. 48, p. 87 – 92, 2007.

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

UZUN, B.B.; PÜTÜN, A.E.; PÜTÜN, E., Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: effect of pyrolysis temperature, J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 79, p. 147 – 153, 2007.

VIGOUROUX, R.Z., Pyrolysis of biomass: Rapid pyrolysis at high temperature, slow pyrolysis for active carbon preparation, Estocolmo, Royal Institute of Technology, Dissertação de mestrado, 2001, 48 p. Disponível em (http://www.diva-portal.org/diva/getDocument?urn_nbn_se_kth_diva-3180-2_fulltext.pdf), acessado em 18-10-2007.

YAMAN, S., Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemicals feedstocks, Energy Conversion and Management, v. 45, p. 651 – 671, 2004.

YANIK, J.; KORNMAYER, C.; SAGLAM, M.; YÜKSEL, M., Fast pyrolysis of agricultural wastes: characterization of pyrolysis products, Fuel Processing Technology, v. 88, p. 942 – 947, 2007.

OUTRAS REFERÊNCIAS

Óxidos do Brasil Indústria de Calcinação, disponível em (<http://www.oxidodobrasil.com.br>), acessado em 20-03-2009.

Fonte: (<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/index.html&conte=/energia/artigos/pirolise.html>), acessado em 15-12-2008.

Fonte: (<http://www.internationalrenewableenergy.com/index.pho?pag=menu&idmenu=200>), acessado em 15-12-2008.

Fonte: (www.fornitec.com.br), acessado em 07-01-2009.

Fonte: (www.panalytical.com), acessado em 07-01-2009.

Fonte. (<http://www.arara.fr/BBCAJU.html>), acessado em 16-05-2009.