

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto

Autor: Manuel Raúl Peláez Samaniego
Orientador: Prof. Dr. Luis Augusto Barbosa Cortez

37/2007

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA
PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS**

**Uso de biocombustível da pirólise rápida da
palha de cana em um motor de ciclo Otto**

Autor: Manuel Raúl Peláez Samaniego
Orientador: Prof. Dr. Luis Augusto Barbosa Cortez

Curso: Planejamento de Sistemas Energéticos.
Área de Concentração:

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Planejamento de Sistemas Energéticos.

Campinas, 2007
S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

P361u Peláez Samaniego, Manuel Raúl
Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de
cana em um motor de ciclo Otto / Manuel Raúl Peláez
Samaniego. --Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Luis Augusto Barbosa Cortez.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Palha – Utilização. 2. Biomassa vegetal. 3. Cana-
de-açúcar – colheita. 4. Pirólise. 5. Motores a gasolina.
6. Energia da biomassa. I. Cortez, Luis Augusto
Barbosa. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Use of a biofuel obtained from the fast pyrolysis of
sugarcane trash in an Otto engine

Palavras-chave em Inglês: Sugar-cane trash, pyrolysis, Otto engine

Área de concentração:

Titulação: Planejamento de Sistemas Energéticos

Banca examinadora: José Dilcio Rocha e Caio Glauco Sánchez

Data da defesa: 20/06/2007

Programa de Pós-Graduação: Planejamento de Sistemas Energéticos

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

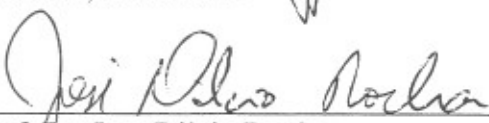
Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto

Autor: Manuel Raúl Peláez Samaniego
Orientador: Prof. Dr. Luis Augusto Barbosa Cortez

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Luis Augusto Barbosa Cortez, Presidente.
FEAGRI, UNICAMP



Prof. Dr. Jose Dilcio Rocha
NIPE, UNICAMP



Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez
FEM, UNICAMP

Campinas, 20 de junho de 2007

200801 f.28

Dedicatória.

À minha família.

Agradecimentos

A execução deste trabalho não teria sido possível sem o apoio de várias pessoas e instituições às quais quero agradecer:

Ao Grupo e8 (www.e8.org), pela bolsa de estudos recebida sob o Programa Education for Sustainable Energy Development –ESED.

À FAPESP, pelo apoio financeiro para a realização dos diferentes ensaios de laboratório (Projeto de Auxílio a Pesquisa).

Ao meu orientador que me incentivou e apoiou na execução do trabalho.

À Bioware (www.bioware.com.br), pela oportunidade de formar parte da sua equipe de trabalho. Meu agradecimento especial ao Dr. Juan Mesa Pérez, pela amizade e pelas sugestões.

À Unicamp e ao Brasil, por me abrir suas portas.

Ao Prof. Caio e ao Flávio pela possibilidade que me deram de trabalhar nos laboratórios.

Resumo

PELAEZ, Manuel Raúl, *Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 118 p. Dissertação (Mestrado).

Em setembro de 2002 foi promulgada no Estado de São Paulo a Lei N° 11.241, que dispõe sobre a abolição gradativa do uso das queimadas como método para eliminar a palha de cana-de-açúcar (folhas e pontas) no processo de colheita. Um dos impactos diretos da execução dessa lei será a disponibilidade no curto prazo de grandes quantidades de palha de cana, cujo potencial energético é muito importante, mas precisa do desenvolvimento e/ou adaptação de tecnologias adequadas para seu uso que incluem operações de colheita e processamento termoquímico. Entre as tecnologias aplicáveis ao aproveitamento energético da palha de cana (e da biomassa em geral), a pirólise rápida oferece a vantagem de produzir altas quantidades de derivados líquidos, e outros produtos como carvão vegetal e gases. O uso destes produtos da pirólise é diverso: produção de energia, ou na indústria química, dentro do conceito de bio-refinaria. No contexto apresentado, o presente trabalho realiza a avaliação técnica do uso dos ésteres dos ácidos carboxílicos derivados do bio-óleo de pirólise da palha de cana misturados com gasolina em um motor Otto. Para isto, a palha de cana foi acondicionada e depois pirolisada na planta de pirólise rápida PPR-200, de propriedade da Unicamp. Os produtos foram o bio-óleo, finos de carvão vegetal, gases de pirólise e ácido pirolenhoso. Do bio-óleo obtido foram extraídos os ácidos carboxílicos, mediante esterificação de Fisher em meio ácido, usando etanol, dando como resultado um composto denominado de bioflex. A palha de cana-de-açúcar, o bio-óleo de pirólise e o bioflex foram caracterizados para determinar suas propriedades físicas e químicas. O Poder Calorífico Inferior (PCI) do bio-óleo resultou em 21,46 MJ/kg. No caso do bioflex, o PCI foi 31 MJ/kg. Foram desenvolvidos testes preliminares para determinar as possibilidades de misturar o bioflex com combustíveis derivados do petróleo. Observou-se impossibilidade de misturar bioflex com diesel, e as porcentagens de mistura com gasolina tipo A foram

baixas (até 3%). Quando se usou gasolina tipo C se conseguiu maior adição de bioflex na gasolina. Das misturas bioflex-gasolina C, a de maior interesse resultou a denominada G90-B10 (90% de gasolina tipo C com 10% de bioflex), a qual foi utilizada nos ensaios em um motor-gerador elétrico de gasolina de 2 KVA. Nesse motor foram avaliados e comparados: variação de potência com a carga aplicada, consumo de combustível, etc., quando usadas a mistura G90-B10, gasolina tipo A e gasolina tipo C. A carga aplicada durante os ensaios consistiu de um banco de resistências elétricas variáveis desde 200 W até 2000 W. A medição da potência elétrica gerada foi efetuada sob distintas condições de carga e diferentes regimes de rotação do eixo do motor. Os resultados mostraram que a potência gerada pelo gerador e o consumo de combustível do motor são similares quando usados os três combustíveis, fato que permite concluir que é tecnicamente viável o uso do bioflex misturado com gasolina C em proporções 10/90 em motores de ciclo Otto.

Palavras chave:

Palha de cana-de-açúcar, Pirólise, Motor a gasolina.

Abstract

PELAEZ, Manuel Raúl, *Use of a biofuel obtained from the fast pyrolysis of sugarcane trash in an Otto engine*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 118 p. Dissertação (Mestrado).

In September 2002 the state of São Paulo promulgated the Law N° 11241 by which was codified the gradual elimination of fire as a method to remove trash from the sugar-cane fields before harvest. Large amounts of sugar-cane trash with an important energy potential will be available as a result of this law. New technologies to harvest and process this biomass need to be developed and/or adapted. Amongst the potential concepts to use the energy contained in sugar-cane trash, fast pyrolysis offers important advantages since high liquid yield, char and syngas can be obtained with this technology. These materials can be used to produce energy or chemicals in power plants or in new bio-refineries. A technical evaluation of using carboxylic acids ethyl esters derived from sugar-cane trash bio-oil, mixed with gasoline in an Otto engine is presented. The sugar-cane trash was ground, dried and further pyrolyzed in the PPR-200 fast pyrolysis plant, owned by Unicamp. The products were: a decanted bio-oil, an aqueous phase, charcoal fines and pyrolytic gases. The carboxylic acids were extracted from the decanted oil and esterified by the Fisher acid catalyzed method, using ethanol. The resulting product was called bioflex. The sugar-cane trash, the bio-oil and the bioflex were characterized to determine their physico-chemical properties. The Lower Heating Value (LHV) of the bio-oil resulted 21,46 MJ/kg. In the case of bioflex, its LHV was 31 MJ/kg. Preliminary tests were performed to evaluate the fuel performance of bioflex /conventional petroleum derived fuel blends. The bioflex was not miscible in diesel and only very low amount (3 vol %) was soluble in gasoline type A. Larger solubility was observed with Brazilian gasoline type C. The blend containing 90% of gasoline type C and 10% of bioflex, herein called G90-B10, presented the biggest interest so was used as fuel in a 2 KVA electric Otto engine-generator. The

engine power versus applied load, fuel consumption, etc., when used G90-B10 mixture, gasoline type A and gasoline type C were evaluated and compared. The load applied during the tests consisted of a variable electric resistance with capacity from 200 W to 2000 W. The measurement of the generated electricity was made under different load conditions and under different shaft-engine rotation speed. Results showed that the power generated and the fuel consumed by the engine was similar when using the three fuels. These results confirm the technical viability of 10/90 (bioflex-gasoline C) blends as fuels in Otto engines.

Key words:

Sugar-cane trash, pyrolysis, Otto engine.

Índice.

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xv
1. Introdução	1
1.1 Objetivos.....	2
1.2 Justificativa	
1.2.1 Biomassa e meio ambiente	3
1.2.2 Disponibilidade de palha de cana no Brasil e no Estado de São Paulo. Potencial energético.....	4
1.2.3 Lei de proibição gradual das queimadas no Estado de São Paulo.....	7
1.2.4 Implicações sociais e ambientais do uso da palha	7
1.3 Conteúdo do trabalho	8
2. Revisão bibliográfica	10
2.1 Composição e propriedades da biomassa	10
2.2 Tecnologias de termo-conversão da biomassa.....	14
2.2.1 Combustão.....	14
2.2.2 Gaseificação	15
2.2.3 Pirólise	15
2.2.3.1 Produtos da pirólise e seus usos.....	17
2.3 Estado da arte do uso do bio-óleo como combustível.....	20
2.4 Dificuldades do uso do bio-óleo em sistemas de combustão convencionais.....	22

2.5 Dificuldades para o aproveitamento integral da palha de cana-de-açúcar numa economia baseada na biomassa	25
2.6 Motores de combustão interna tipo Otto.....	26
2.7 Combustíveis usados em motores Otto.....	28
2.8 Testes experimentais para avaliar motores de combustão interna.....	30
3. Materiais e métodos	32
3.1 Equipamentos e materiais	33
3.2 Métodos e procedimentos experimentais	
3.2.1 Acondicionamento e caracterização da palha de cana-de-açúcar	34
3.2.2 Análise das características da palha de cana-de-açúcar e métodos empregados	36
3.2.2.1 Determinação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina	37
3.2.3 Produção e caracterização das amostras de bio-óleo	38
3.2.3.1. Descrição do processo de pirólise de palha de cana-de-açúcar na planta PPR-200 e método de obtenção do bio-óleo	39
3.2.3.2 Caracterização do bio-óleo	42
3.2.3.3 Caracterização do carvão vegetal.	44
3.2.4 Método para a produção do bioflex a partir do bio-óleo	44
3.2.5 Método de preparação das misturas bioflex—gasolina	46
3.2.6 Método para determinar PCS e PCI dos combustíveis usados.	47
3.2.6.1 Métodos para a determinação do índice antidetonante da gasolina e das misturas gasolina—bioflex	48
3.2.7 Método de execução dos ensaios no motor-gerador	48
3.2.7.1 Preparação e acondicionamento do motor-gerador e da instalação experimental	50
3.2.7.2 Método usado na avaliação do motor-gerador com diferentes combustíveis	51
3.2.7.3 Medição de potência gerada e nível de ruído....	52
3.2.7.4 Medição do consumo de combustível	53
4. Análise e discussão dos resultados.....	55
4.1 Características físico-químicas da palha de cana-de-açúcar.....	55

4.1.1 Densidade real e a granel da palha.....	55
4.1.2. Distribuição granulométrica.....	56
4.1.3 Teor de celulose, hemicelulose e lignina	57
4.1.4 Composição das cinzas da palha.....	58
4.1.5 Análise imediata, elementar e Poder Calorífico	59
4.2 Características físico-químicas do bio-óleo de pirólise.....	60
4.3 Resultados da elaboração das misturas gasolina-bioflex.....	61
4.3.1 Testes exploratórios	61
4.3.2 Resultados das misturas bioflex-gasolina C.....	62
4.4 Características dos combustíveis usados no grupo gerador elétrico.....	65
4.5 Avaliação da operação do grupo gerador.....	66
4.5.1 Resultados das variações da Potência versus rpm do eixo usando os diferentes combustíveis.....	66
4.5.2 Nível de ruído máximo no motor	73
4.5.3 Consumo específico de combustível.....	73
5. Conclusões e sugestões para próximos trabalhos	75
Referências	78
Apêndice 1	87
Apêndice 2.....	90
Apêndice 3	92
Apêndice 4	96
Apêndice 5	98

Lista de Figuras

Figura 1.1. Produção de cana-de-açúcar por regiões no mundo. Ano 2005	5
Figura 2.1 Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa	12
Figura 2.2 Produção de derivados do bio-óleo	19
Figura 2.3 Ciclo Otto teórico	27
Figura 3.1 Etapas do trabalho.....	32
Figura 3.2 Palha seca.	35
Figura 3.3. Processo de moagem no desintegrador NOGUEIRA DPM-2.....	35
Figura 3.4. Peneiras usadas no processo de desintegração da palha de cana.....	36
Figura 3.5. Aspecto da palha de cana-de-açúcar depois de moída com auxílio de peneiras de diferentes diâmetros de orifício.....	36
Figura 3.6. a) Local destinado à montagem da planta; b) Planta instalada no mesmo local.....	38
Figura 3.7 Alimentação da palha de cana-de-açúcar	39
Figura 3.8 Elementos principais da planta PPR-200.....	41
Figura 3.9 Esquema da planta de pirólise rápida PPR-200.....	41
Figura 3.10 Coleta do bio-óleo.....	42
Figura 3.11 Obtenção do bioflex mediante esterificação da fração de alta acidez do bio-óleo e da água ácida com etanol.....	45
Figura 3.12 Curva de potência <i>versus</i> número de rotações do eixo do motor Branco 4T, segundo dados do fabricante	49
Figura 3.13 Adaptação feita no sistema de alimentação de combustível do motor	50
Figura 3.14 Esquema da instalação experimental para avaliar o comportamento da potência fornecida pelo gerador	51

Figura 4.1 Aspecto das misturas incompletas bioflex-gasolina tipo C.....	64
Figura 4.2 Distribuição das fases misturada e residual resultante da mistura binária bioflex-gasolina C.....	64
Figura 4.3 Resultados dos ensaios no motor-gerador usando Gasolina Tipo A, mantendo as rotações do eixo do motor em 3600 rpm	68
Figura 4.4 Resultados dos ensaios no motor-gerador usando Gasolina Tipo C, mantendo as rotações do eixo do motor em 3600 rpm	68
Figura 4.5 Resultados dos ensaios no motor-gerador usando mistura G90-B10, mantendo as rotações do eixo do motor em 3600 rpm.....	69
Figura 4.6 Comportamento das curvas de potência para os combustíveis testados. Rotações do eixo do motor: 3600 rpm.....	72
Figura 4.7 Nível do ruído emitido pelo motor sob diferentes condições de operação.....	73
Figura 4.8 Consumo específico de combustível no motor-gerador, usando: gasolina Tipo A, gasolina Tipo C e misturas G90-B10.....	74

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Composição química elementar de alguns materiais lignocelulósicos	13
Tabela 2.2 Composição média de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos	13
Tabela 2.3 Comparação das propriedades do bio-óleo de pirólise com as de outros combustíveis.	18
Tabela 3.1 Métodos e normas para caracterizar a palha da cana	37
Tabela 3.2 Características técnicas do reator	40
Tabela 3.3 Normas e métodos sugeridos para a caracterização do bio-óleo	43
Tabela 3.4 Métodos para determinar C, H, N, PCI e conteúdo de água	44
Tabela 3.5 Métodos de ensaio para a caracterização do carvão vegetal	44
Tabela 3.6 Planejamento das misturas combustíveis para uso no motor Otto.....	47
Tabela 3.7 Características técnicas do grupo gerador, segundo dados fornecidos pelo fabricante	49
Tabela 3.8 Planejamento experimental dos ensaios com o motor-gerador.	54
Tabela 4.1. Densidade a granel da palha de cana-de-açúcar.....	55
Tabela 4.2. Densidade real relativa da palha de cana-de-açúcar.....	56
Tabela 4.3 Distribuição granulométrica da palha de cana-de-açúcar.....	56
Tabela 4.4. Teores de celulose, hemicelulose e lignina da palha da cana	57
Tabela 4.5 Resultados da análise química das cinzas da palha de cana-de-açúcar.....	58
Tabela 4.6 Composição química da palha de cana-de-açúcar.....	59
Tabela 4.7 Composição química, Poder Calorífico Superior e Inferior do bio-óleo de pirólise de palha de cana-de-açúcar.....	61
Tabela 4.8 Resultado das misturas bioflex-gasolina tipo C.....	63
Tabela 4.9 Poder calorífico e conteúdo de água nos combustíveis usados.....	65
Tabela 4.10 MON e RON da gasolina C e da mistura G90-B10.....	66
Tabela 4.11 Potência média obtida do gerador nas diferentes condições de operação.....	67

Tabela 4.12 Cálculo das variâncias amostrais e da estatística g para os combustíveis testados.....	70
Tabela 4.13 Valores médios da potência máxima para cada combustível testado.....	71

Capítulo 1

Introdução

Um dos pilares para o melhoramento da qualidade de vida das populações é o crescimento econômico, que está diretamente ligado ao aumento da demanda de energia.¹ Este fato explica, em boa medida, o motivo do grande crescimento mundial no consumo de energia. De acordo com a BP Statistical Review of World Energy (BP, 2006), 2004 foi o segundo ano consecutivo de maior crescimento no mercado global de energia e, segundo as estimativas da IEA (International Energy Agency), espera-se que no ano de 2020 o mundo consuma 50% a mais de energia que no presente (CANADÁ, 2005). Satisfazer essa demanda crescente de energia tem sido objeto de diversas pesquisas, visto que as condições geográficas, naturais, populacionais, etc., de cada país ou região condicionam os caminhos que devem ser tomados na busca das opções mais convenientes (principalmente em termos econômicos, ambientais e sociais) para a produção de energia.

O tema ambiental vem ganhando cada vez mais atenção mundial. As mudanças climáticas, caracterizadas pelo aquecimento da atmosfera provocado em grande parte pelas emissões de dióxido de carbono (CO₂), evidenciam a necessidade de diminuir a dependência mundial em relação aos combustíveis fósseis, por serem esses combustíveis a origem de uma parte importante das emissões² de CO₂.

Alguns dos estudos que a humanidade está desenvolvendo na busca de alternativas aos combustíveis tradicionais propõem que pelo menos uma parte da energia produzida no planeta seja oriunda de fontes renováveis. Por esse motivo, espera-se que, no curto prazo, o uso de

¹ Outros elementos importantes são os índices de salubridade e de educação (UNDP, 2007).

² Mais de 25% das emissões de CO₂ têm origem automobilística.

energias renováveis ocupe um lugar importante na matriz energética mundial, como já acontece hoje em países como o Brasil. No entanto, enquanto a produção de eletricidade pode ser efetuada mediante diversas fontes, como solar, geotérmica, eólica, etc., a biomassa é a única fonte renovável que tem potencial para produzir combustíveis líquidos (GARCIA-PEREZ et al., 2007). Esse fato estimula a realização de várias pesquisas para um melhor aproveitamento energético da biomassa.

A palha de cana-de-açúcar constitui uma fonte de biomassa abundante no Brasil e em outros países produtores de cana-de-açúcar. Seu uso permite um grande número de maiores benefícios econômicos, ambientais e sociais. Um argumento importante para a busca de opções de emprego da palha da cana é o fato de existirem leis estaduais que obrigam à suspensão gradual das queimadas da cana no Estado de São Paulo (BRASIL, 2002). Outro argumento favorável é a potencialidade energética desta palha.

O presente trabalho avalia, do ponto de vista técnico, a possibilidade da produção e uso de combustíveis líquidos a partir da esterificação dos ácidos carboxílicos obtidos por meio da pirólise da palha de cana-de-açúcar. O desempenho das misturas dos ésteres desses ácidos com gasolina comercial tipo C é testado em um motor de combustão interna de ciclo Otto.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Estudar a viabilidade técnica do uso das misturas de gasolina comercial com ésteres produzidos a partir dos ácidos carboxílicos presentes no bio-óleo de pirólise da palha de cana-de-açúcar, em um motor-gerador de ciclo Otto com capacidade de 2kVA.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Produzir e caracterizar o bio-óleo obtido na planta PPR-200,³ mediante o emprego da cana-de-açúcar como matéria-prima;
- b) Produzir e caracterizar amostras de bioflex⁴ em escala de bancada, a partir dos ácidos carboxílicos presentes no bio-óleo;
- c) Caracterizar física e quimicamente o bioflex e suas misturas com gasolina, com a finalidade de avaliar suas potencialidades energéticas;
- d) Comparar os resultados da pirólise de diferentes tipos de biomassa processada na planta PPR-200.

1.2 Justificativa

1.2.1 Biomassa e meio ambiente

O termo biomassa descreve os materiais naturais que podem ser utilizados como combustíveis. No seu conceito mais amplo, inclui toda matéria orgânica existente num determinado momento na terra (madeira e resíduos agrícolas, florestais e industriais; resíduos humanos ou animais) (MESA, 2004; BRIDGWATER et al., 2002). A biomassa é reconhecida como a fonte de energia renovável por excelência, que resulta do armazenamento da energia solar nas plantas. Por meio da fotossíntese, as plantas convertem o CO₂ da atmosfera nos compostos orgânicos usados em seu crescimento. A energia química armazenada nas plantas e animais ou em seus resíduos é chamada bioenergia. Essa energia pode ser recuperada mediante vários processos, sendo o mais simples a combustão (MESA, 2004), considerada um processo neutro nas emissões de CO₂, em virtude do fato de que o CO₂ emitido nesse processo é absorvido pelas plantas durante o crescimento.

O reconhecimento das vantagens ambientais do uso da biomassa no controle das emissões de CO₂ e compostos de enxofre, quando comparado com as fontes fósseis, é de grande

³ Planta de Pirólise Rápida de propriedade da Unicamp (Universidade Estadual de Campinas), com capacidade de processamento de até 200 kg/h de biomassa, operada pela empresa Bioware Tecnologia.

⁴ Produto da esterificação de Fisher, em meio ácido, dos ácidos carboxílicos presentes no bio-óleo.

importância. No entanto, o motivo pelo qual a biomassa não ocupa o lugar que lhe confere seu caráter renovável, baixo custo e disponibilidade é o fato de não se considerarem, nos estudos de viabilidade, os recursos poupados na preservação do meio. Em relação a essa temática, afirmam Rosillo-Calle, Bajay e Rothman (2005, p. 21):

Para a produção de energia a partir da biomassa, que envolve pouco ou nenhum custo ambiental, a internacionalização do custo da energia poderia ser um fator determinante para a sua implementação em larga escala. Este aspecto, juntamente com a produtividade agrícola e os avanços tecnológicos, poderiam ser os fatores determinantes para assegurar maior competitividade com os combustíveis fósseis.

O Brasil é hoje o maior produtor e consumidor de biomassa com fins energéticos no mundo. Fatores como o clima e a abundância de recursos agrícolas têm contribuído para atingir altos níveis no seu uso. No ano 2003, do total de energia consumida no Brasil, 29,6% foi proveniente da biomassa (BEN, 2005). A produção e o consumo de etanol combustível a partir de cana-de-açúcar e carvão vegetal são os casos de maior destaque no uso da biomassa.

A abundância de materiais lignocelulósicos é motivador na busca de tecnologias para o seu aproveitamento com fins energéticos. No Brasil (no Estado de São Paulo em particular), as grandes quantidades de palha de cana-de-açúcar residual do processo de colheita da cana para fabricação de açúcar e etanol têm permitido que muitas pesquisas sejam realizadas com vistas ao uso da palha para fins energéticos.

1.2.2 Disponibilidade de palha de cana no Brasil e no Estado de São Paulo. Potencial energético

De acordo com informação da FAO (2006), cultivaram-se, no mundo, 20,4 milhões de hectares de cana-de-açúcar em 2004. A evolução que se tem observado, nos últimos anos, na cultura dessa gramínea é intensa, pois ocorreu um crescimento de aproximadamente 75% na área cultivada entre 1979 e 2000.

América do Sul e Ásia são as regiões com maiores plantações de cana-de-açúcar (ver Figura 1.1) e mais de 50% da produção mundial corresponde a três países: Brasil, Índia e China (FAO, 2006).

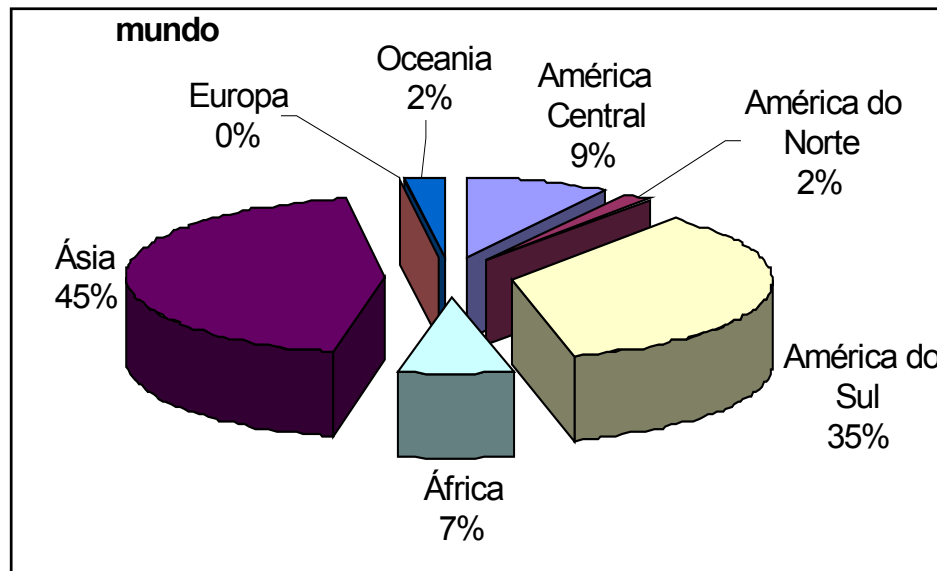


Figura 1.1. Produção de cana-de-açúcar por regiões no mundo. Ano 2005 (FAO, 2006).

A cana é a terceira cultura em termos de ocupação de área cultivada no Brasil, atrás apenas da soja e do milho (IBGE, 2004). Em 2004 foram cultivados 5.634.550 hectares de cana no País (FAO, 2006; MACEDO, 2005), dos quais aproximadamente 60% corresponderam ao Estado de São Paulo (CGEE, 2005). A produção de cana-de-açúcar na safra 2004/05 atingiu aproximadamente 380 milhões de toneladas (MACEDO, 2005), ou seja, mais de 25% da produção mundial.

Tanto no processo de fabricação de açúcar como no de etanol, o bagaço de cana e a palha da cana são dois “subprodutos” que deixaram de ser considerados resíduos, para se converterem em matéria-prima para a produção de energia, produtos químicos, etc. No entanto, contrariamente ao que acontece com o bagaço, o potencial energético da palha da cana-de-açúcar ainda não é aproveitado de maneira considerável nem no Brasil, nem em outros países, principalmente em virtude da falta de estudos que permitam selecionar a melhor alternativa para seu uso e a forma de utilização mais adequada (MACEDO, 2005). As diferentes propostas de emprego desse

material como combustível baseiam-se, fundamentalmente, no uso da gaseificação para emprego em turbinas de gás em ciclos de operação integrados às usinas (MUHLEM, 2005; LINERO; LAMONICA, 2005) ou para a produção de hidrogênio (MUHLEM, 2005).

A quantidade de palha de cana-de-açúcar é proporcional à quantidade de cana cultivada no mundo, ou seja, o Brasil tem uma participação muito alta no percentual de palha de cana que poderia ser aproveitado para fins energéticos. A primeira etapa na realização do presente estudo consistiu em estimar o potencial energético da palha de cana no Brasil e no Estado de São Paulo.

Segundo dados da Dedini (2005), a quantidade de palha numa tonelada de cana-de-açúcar é de 165 kg (com 15% de umidade), o que representa 2,14 GJ. A produtividade agrícola média na Região Centro-Sul foi de aproximadamente 82 ton. ha⁻¹.ano⁻¹ (cana com palha inclusa) nos últimos anos, considerando-se cinco cortes (MACEDO, 2005). Com esses dados, o potencial energético da palha no Brasil é de aproximadamente 1.100 PJ/ano.

Por motivos diversos (por exemplo, as dificuldades no controle do teor de terra presente na palha e as necessidades de deixar uma parte de palha para adubo), a colheita não pode ser realizada de forma total; em razão disso, Macedo (2005) afirma que até 50% da palha podem ser recuperados. Assim, o potencial energético real aproveitável no Estado de São Paulo é de aproximadamente 396 PJ/ano; em termos nacionais, esse valor atinge mais de 660 PJ/ano, e supera 2200 PJ/ano em nível mundial, considerando-se produtividade média também de 82 ton. ha⁻¹.ano⁻¹. Esse potencial energético é muito importante e tem motivado a realização de vários estudos (MUHLEM, 2005; ROCHA, 2005; LINERO; LAMONICA, 2005) para o seu aproveitamento.

O presente trabalho faz um estudo da possibilidade de usar a palha de cana-de-açúcar como matéria-prima para produzir bio-óleo e, a partir deste, obter ésteres dos ácidos carboxílicos que serão usados em misturas com gasolina. Esse processo pode ser integrado no conceito de Economia de Biomassa (FAAIJ, 2006; PELAEZ-SAMANIEGO et al., 2006), segundo o qual o aproveitamento integral da palha de cana (e da biomassa em geral) pode resultar em diversos

produtos: energia, combustíveis, produtos químicos, etc., que vão gerar ganhos dos pontos de vista econômico, ambiental e social.

1.2.3 Lei de proibição gradual das queimadas no Estado de São Paulo

Em 19 de setembro de 2002, foi promulgada pelo Governo do Estado de São Paulo a Lei Nº 11.241, que dispõe sobre a abolição gradativa do uso das queimadas como método para eliminar a palha de cana-de-açúcar no processo de colheita. Segundo essa lei, até 2021 devem ser erradicadas totalmente as queimadas em zonas consideradas com potencial para mecanização; o mesmo deve ocorrer, até 2031, nos solos com declive superior a 12% (BRASIL, 2002).

A vigência dessa lei tem provocado a necessidade urgente de procura por novos métodos para um maior uso da palha de cana. Deixar todo esse material no campo oferece dificuldades como a saturação do solo com palha e o aparecimento de diversos organismos vivos que afetam negativamente o cultivo posterior da cana (MACEDO, 2005). O estudo no qual se baseia este trabalho apresenta mais uma opção de uso potencial desse material.

1.2.4 Implicações sociais e ambientais do uso da palha

A eliminação das queimadas da palha é vista, às vezes, como um fator negativo sob o aspecto social, por reduzir a demanda de mão-de-obra direta nas operações de colheita manual (que atualmente gera empregos em grande escala), uma vez que a colheita sem queimada faz uso abundante de máquinas. No entanto, pode-se esperar que o uso em grande escala da palha seja um elemento que também vá exigir quantidades consideráveis de mão-de-obra em operações de limpeza, secagem, transporte e processamento desse material para a obtenção de diferentes produtos, conforme o conceito de economia de biomassa, minimizando assim o impacto social provocado pela diminuição de mão-de-obra direta nas operações manuais de corte da cana.

Sob a ótica ambiental, a eliminação das queimadas da palha da cana é positiva, pois se evitam emissões de CO₂. Esse argumento deve ser considerado um elemento favorável no processo de eliminação das queimadas. Igualmente vantajoso é o fato de se impedir a liberação

de gases e materiais particulados, os quais, quando inspirados pela população, podem causar problemas respiratórios.

1.3 Conteúdo do trabalho

O presente trabalho está estruturado em quatro capítulos, conforme a seguinte organização.

Capítulo 1: Introdução - Apresenta-se uma visão geral dos problemas energéticos mundiais e brasileiros; são definidos os objetivos e apresentados os elementos que justificam a realização do trabalho;

Capítulo 2: Revisão bibliográfica - Avalia-se a influência dos principais constituintes da biomassa sobre a produção de combustíveis e insumos químicos; apresentam-se as dificuldades para o aproveitamento integral da palha de cana-de-açúcar conforme o conceito de economia de biomassa. Adicionalmente, se descrevem os métodos termoquímicos usados para o aproveitamento energético da biomassa e, finalmente, são apresentados alguns elementos teóricos úteis para a realização do trabalho (combustíveis e suas propriedades, métodos de avaliação dos motores de combustão interna, etc.);

Capítulo 3: Materiais e métodos - Faz-se uma descrição dos materiais e dos métodos utilizados durante a realização do trabalho experimental. Entre os métodos abordados estão: obtenção do bio-óleo na planta PPR-200; obtenção do bioflex; planejamento das misturas gasolina-bioflex, etc. Também são descritas as normas empregadas para avaliar as propriedades da palha de cana-de-açúcar, do bio-óleo e das misturas bioflex-gasolina. Também são apresentadas as características dos equipamentos usados nos diferentes ensaios e se descreve a instalação usada para os ensaios realizados no grupo gerador elétrico, equipamento utilizado para examinar o comportamento das misturas de bioflex com gasolina comercial;

Capítulo 4: Análise e discussão de resultados - Apresentam-se os resultados da análise da palha de cana quanto aos seguintes fatores: (a) teor de celulose, hemicelulose e lignina; densidade a granel e real; composição elementar; poder calorífico, etc; (b) composição elementar, poder

calorífico, etc. do bio-óleo de pirólise, do bioflex e de misturas bioflex-gasolina; (c) resultados do comportamento do grupo motor-gerador, quando operado com as diferentes misturas de combustíveis.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Composição e propriedades da biomassa

A biomassa é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose e lignina, além de pequenas quantidades de extrativos e materiais minerais (cinzas).

A *celulose* é o principal componente da parede celular dos vegetais. Aparece normalmente sob a forma de fibras e, em alguns materiais, pode atingir valores superiores a 40% — daí constituir o composto orgânico mais abundante na natureza. Os produtos da decomposição parcial da celulose durante a pirólise são solúveis em água e aparecem quase totalmente na fase aquosa ácida dos produtos líquidos da pirólise (ácido pirolenhoso); uma parte, porém, permanece na fase formada pelos compostos insolúveis em água (componentes do bio-óleo). A degradação térmica da celulose produz, principalmente: levoglucosan, glicolaldeído, 5-hidroximetil furfural, hidroxiacetaldeído, ácido acético, ácido fórmico e carvão, a maioria dos quais solúveis em água. Exceto quanto ao grau de polimerização, a celulose apresenta a mesma estrutura em todos os tipos de biomassa (MESA, 2004).

A *hemicelulose* tem uma estrutura muito complexa e é menos resistente termicamente que a celulose. A degradação térmica da hemicelulose dá origem aos ácidos carboxílicos (grupos -COOH), que são a base para a produção do bioflex mediante o processo de esterificação de Fisher empregada neste trabalho e desenvolvido pela Bioware (RODRIGUEZ, 2006). Altos teores de celulose e hemicelulose na biomassa são desejáveis, quando se quer otimizar a produção de bioflex.

A *lignina* é o polímero aromático mais abundante na natureza. É responsável pela presença de compostos aromáticos no bio-óleo (em especial os derivados fenólicos) e contribui para a formação do carvão (BRIDGWATER; CZERNIK; PISKORZ, 2001; MESA, 2004). Ela é fundamental no tecido da planta e se encontra, em parte, depositada na parede celular e, em parte, nos tecidos intermoleculares, atuando como o cimento que permite unir celulose e hemicelulose.

Os *extrativos* são compostos orgânicos que formam parte das paredes celulares da biomassa e conferem odor, cor e durabilidade (GARCIA-PEREZ, 2005). Esses compostos podem ser extraídos usando-se água quente ou com a ajuda de solventes orgânicos.

Os *materiais minerais (cinzas)* são compostos principalmente de carbonatos, sulfatos e fosfatos de sílica e metais do primeiro e segundo grupo da Tabela Periódica dos Elementos (Ca, Mg, Na, K) (GARCIA-PEREZ, 2005). O teor de cinzas é indesejável durante a termoconversão da biomassa, já que formam parte do carvão, diminuindo o Poder Calorífico Superior e o Carbono fixo dos produtos.

Na Figura 2.1, apresentam-se os produtos típicos da pirólise dos diferentes componentes da biomassa. A relação entre a composição química do bio-óleo de pirólise e a biomassa que lhe deu origem tem sido discutida por Bridgwater, Czernick e Piskorz (2001).

As propriedades físicas e químicas são diferentes para cada tipo de biomassa e influenciam diretamente a distribuição e as propriedades dos produtos da pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado, em decorrência da proporção dos componentes que o constituem. Por isso, a primeira etapa de qualquer pesquisa baseada na pirólise deve ser a realização de uma análise físico-química da matéria-prima empregada.

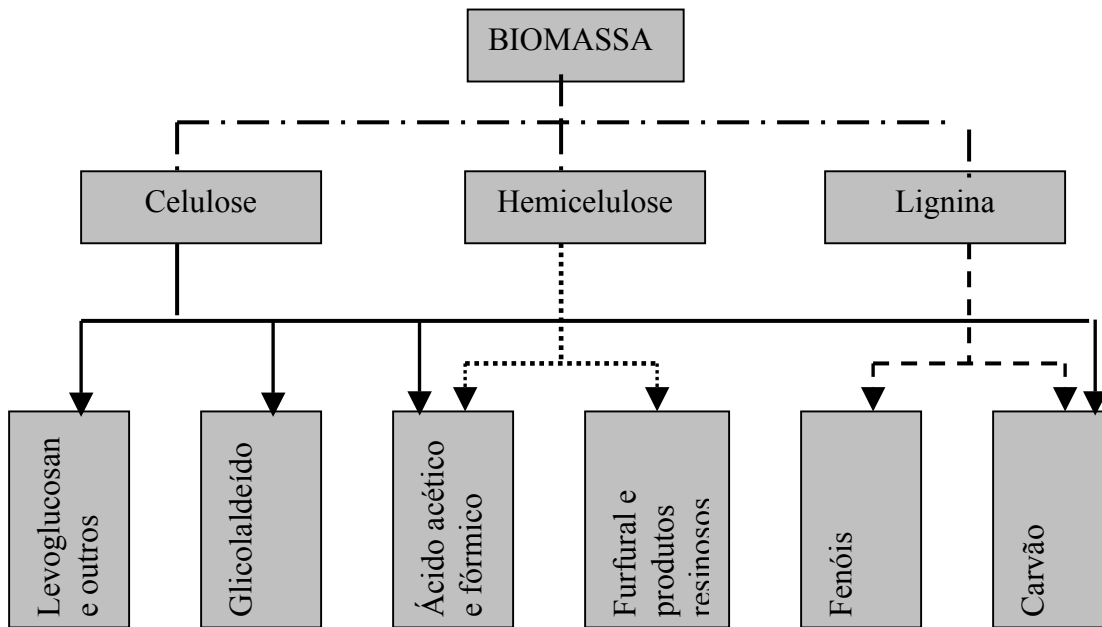


Figura 2.1 Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa. Adaptado de BRIDGWATER; CZERNIK; PISKORZ (2001); MESA (2004).

O oxigênio é um elemento presente em grandes quantidades na biomassa, fato que influencia diretamente nas propriedades combustíveis do bio-óleo de pirólise. O oxigênio é responsável pelo baixo poder calorífico da biomassa, quando comparado com outros combustíveis sólidos (carvão mineral, por exemplo). Além disso, a presença de cinzas pode influenciar negativamente no processamento termoquímico dos materiais lignocelulósicos. Uma excelente referência bibliográfica para consultar as diferentes propriedades de alguns materiais lignocelulósicos é Jenkins (1990). As Tabelas 2.1 e 2.2 mostram a composição média, a composição química e outras propriedades de alguns materiais, segundo a mencionada referência bibliográfica.

Tabela 2.1 Composição química elementar de alguns materiais lignocelulósicos.

Biomassa	C	H	O	N
Bagaço de cana-de-açúcar	43,82	5,85	47,10	0,35
Fibra de coco	47,65	5,67	45,61	0,19
Casca de coco	50,22	5,70	43,40	0,00
Sabugo de milho	47,57	5,00	44,60	0,00
Pé de milho	41,92	5,29	45,95	0,00
Resíduo de algodão	42,66	6,05	49,50	0,12
Casca de amendoim	48,26	5,66	39,39	0,81
Casca de arroz	38,92	5,12	31,95	0,55
Palha de arroz	36,89	5,05	37,89	0,39
Madeira (Subadul)	48,15	5,87	45,09	0,03
Palha de Trigo	47,47	5,42	35,79	0,13

Fonte: (JENKINS, 1990)

Tabela 2.2 Composição média de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos.

Biomassa	Cinza	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Bagaço de cana-de-açúcar	2,88	41,3	22,64	18,26
Fibra de coco	0,88	47,74	25,89	17,78
Casca de coco	0,68	36,28	25,06	28,73
Sabugo de milho	2,83	40,32	28,66	16,57
Pé de milho	6,84	42,71	23,61	17,50
Resíduo de algodão	5,36	77,79	15,96	0,00
Casca de amendoim	5,88	35,68	18,67	30,22
Casca de milho	18,10	33,28	26,94	13,97
Casca de arroz	23,46	31,29	24,32	14,30
Palha de arroz	19,78	37,04	22,67	13,64
Madeira (Subadul)	0,86	39,75	23,98	24,68
Palha de Trigo	11,19	30,52	28,90	16,38

Fonte: (JENKINS, 1990).

2.2 Tecnologias de termoconversão da biomassa

As tecnologias de termoconversão energética da biomassa são: combustão, gaseificação e pirólise.

2.2.1 Combustão

A combustão é o método mais comum de extração de energia da biomassa, seja de maneira direta, seja indireta. Mediante a combustão é transformada a energia química dos combustíveis em calor, por meio das reações químicas dos elementos constituintes com o oxigênio do ar fornecido. A combustão direta ocorre normalmente em fogões (por exemplo, na cocção de alimentos), em fornos (por exemplo, na metalurgia) ou em caldeiras (para geração de vapor). O processo de combustão se caracteriza por ser simples e prático, mas sua eficiência é baixa,⁵ se comparada com a gaseificação e a pirólise.

Nas usinas sucro-alcooleiras, o bagaço de cana-de-açúcar é o combustível mais empregado para a geração de vapor em caldeiras. Esse vapor é utilizado para movimentar as turbinas de vapor em ciclos Rankine e para operar o processo de produção do açúcar e do etanol. Modernamente, a maior parte das usinas opera em sistemas de cogeração, que permite o uso do vapor de escape do ciclo Rankine para manter o processo de evaporação e destilação, o que possibilita ganhos em eficiência no aproveitamento energético do bagaço.

O uso da palha de cana-de-açúcar em sistemas de combustão ainda não é praticado em grande escala. Embora, a substituição do bagaço ou parte do bagaço por palha, será uma boa opção para poupar bagaço que pode ser usado com outros fins, incluindo a possibilidade de produzir etanol a partir deste material, mediante o processo de liquefação ou o processo de hidrólise, que têm sido objeto de estudos no Brasil e no mundo.

⁵ No entanto, existem diversas pesquisas relacionadas com combustão que têm conseguido importantes aumentos de eficiência neste processo.

2.2.2 Gaseificação

A gaseificação é um processo termoquímico de conversão de um combustível sólido em um produto gasoso com conteúdo energético utilizável, por meio da combustão parcial do combustível, em presença de um oxidante (ar ou oxigênio) em quantidades menores do que a estequiométrica. O gás produzido é composto de CO, H₂, CH₄ e gases inertes.

A gaseificação é feita em equipamentos conhecidos como gaseificadores. O uso do gaseificador requer outros elementos auxiliares para o aproveitamento dos gases: unidades de tratamento, sistemas de resfriamento dos gases, sistemas de controle e de tratamento de resíduos, além das instalações que usam a energia contida nos gases. Tem-se reconhecido que aspectos como o tamanho e a geometria das partículas, conteúdo de umidade, quantidade de voláteis e carbono na biomassa, influenciam no processo de gaseificação.

As propostas que existem atualmente para gaseificar palha de cana-de-açúcar são baseadas no uso de reatores de leito fluidizado, pelo fato de ser uma tecnologia que permite uma grande flexibilidade no uso de biomassa com características físico-químicas diversas (densidade, tamanho de partículas, umidade, etc.).

2.2.3 Pirólise

A pirólise da biomassa (também conhecida como destilação seca da madeira ou carvoejamento) remonta à Antigüidade. No decorrer da história da humanidade, podem ser identificadas três etapas no uso da pirólise para converter a biomassa em outros produtos utilizáveis:

- 1) *Tecnologias antigas*, que datam de uns 32.000 anos atrás na História, quando os antigos europeus usavam carvão para pintar cavernas (GARCIA-PEREZ et al., 2007). Posteriormente os egípcios usaram carvão vegetal para a fundição de ferro há aproximadamente 5.000 anos. A Era do Ferro, 500 anos a.C., demandou grandes quantidades de ferro, que foram obtidas também mediante o uso de carvão vegetal para o

processo de fusão. O carvão vegetal era produzido por intermédio de processos precários, que consistiam em iniciar a combustão parcial da madeira, cobri-la com terra e esperar pela formação do carvão durante alguns dias (GARCIA-PEREZ, et al 2007).⁶ A Revolução Industrial e o uso do carvão mineral diminuíram o uso de carvão vegetal; mas contribuiu para isso também a escassez de madeira.

- 2) *Fim de século XIX e inícios do século XX*, quando química e metalurgia usaram carvão vegetal produzido mediante os processos mais aperfeiçoados até esse tempo (GARCIA-PEREZ, et al., 2007; KLAR; RULE, 1925). Nessa época, surgiram indústrias para a destilação da madeira com reatores muito bem desenvolvidos, que permitiam recuperar e aproveitar os produtos da pirólise. Essa pode ser considerada a *Época Dourada da pirólise* (GARCIA-PEREZ et al., 2007). Nesse período foram implementadas tecnologias para produzir nafta da madeira, acetona, formaldeídos, metanol, ácido acético, lubrificantes, fenóis, etc., em escala industrial (KLAR; RULE, 1925). O descobrimento do petróleo e a produção de derivados a partir deste substituíram aquela indústria baseada no uso da madeira.

- 3) *De 1970 até o presente*, quando a crise de petróleo dos anos 1970 exigiu da humanidade a busca por outros métodos de aproveitamento da biomassa, a fim de substituir os derivados de petróleo, com vistas a uma menor dependência em relação a esse combustível fóssil. Pode-se afirmar que, a partir dessa data, a pirólise da biomassa inicia um renascimento técnico, graças a novos conceitos e processos que visam incrementar a produção de derivados líquidos no processo (GARCIA-PEREZ et al., 2007). Programas importantes em P&D voltados para um melhor aproveitamento e aplicação dos derivados da pirólise estão sendo desenvolvidos. Avanços na compreensão do fenômeno da pirólise têm permitido o surgimento de tecnologias novas ou melhoradas, como a fluidização, o uso de vácuo, reatores ablativos, etc., além do surgimento de várias empresas dedicadas ao desenvolvimento de novos métodos na produção de produtos da pirólise (por exemplo: Ensyn Technologies, Dynamotive, BTG, Fortum, Pyrovac e Bioware).

⁶ Essa tecnologia é adotada ainda hoje em várias partes do mundo

Mediante a pirólise pode ser obtida, a partir da biomassa, uma fração sólida (carvão vegetal), além de vapores de pirólise e gases, como produtos principais.

Quando a biomassa é aquecida, ocorre a degradação térmica, por meio da ruptura das ligações dos componentes orgânicos (ligações C-C), e a formação de ligações C-O. Uma parte da biomassa é consumida no processo, para manter a operação. O controle dos parâmetros de operação, como temperatura, tamanho de partícula, agente de fluidização empregado, etc., vai permitir a produção de maior ou menor quantidade de um ou outro produto. O processo que visa obter grandes quantidades de líquidos nos produtos é conhecido como pirólise rápida.

A pirólise rápida é definida como “um processo que acontece a alta temperatura (450 a 500 °C), onde a biomassa é rapidamente aquecida em ausência de oxigênio” (BRIDGWATER, 1999). Os produtos obtidos no processo são grandes quantidades de vapores, que dão origem ao bio-óleo de pirólise. A tecnologia empregada no presente trabalho para a produção do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar é a pirólise rápida, praticada na planta PPR-200 (Ver Seção 3.2.3.1 do Capítulo 3).

2.2.3.1 Produtos da pirólise e seus usos

O *bio-óleo* é o principal produto da pirólise rápida e pode atingir valores de até 75% em peso da biomassa inicial seca (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; CZERNICK; BRIDGWATER, 2004), o que desperta interesse, em razão de seu potencial para substituir combustíveis derivados do petróleo e produtos químicos empregados na agroindústria e na indústria química.

Na Tabela 2.3, expõem-se as principais características físicas e químicas do bio-óleo obtido da biomassa, que são comparadas com aquelas dos derivados do petróleo e com o etanol. Pode-se constatar que o Poder Calorífico Inferior do bio-óleo é aproximadamente a metade daquele que apresenta o diesel e o óleo combustível pesado. Por outro lado, o bio-óleo não apresenta enxofre, elemento responsável pelas chuvas ácidas quando se forma o SO₂.

Tabela 2.3 Comparação das propriedades do bio-óleo de pirólise com as de outros combustíveis.

Propriedades	Unidades	Bio-óleo	Diesel	Óleo combustível pesado	Gasolina Tipo C	Etanol (anidro)
Densidade	kg/m ³ a 15 ^o C	1220	854	963	740	790
Composição típica	% C	55 - 58	86,3	86,1	76,6	52,0
	% H	6,2	12,8	11,8	15,3	13,0
	% O	37,3	-	-	8,1	35,0
	% S	-	0,9	2,1	-	-
Viscosidade	cSt a 50 ^o C	13	2,5	3,51	-	-
Ponto de ignição	^o C	66	70	>100	-45	-
Temperatura de fluidez	^o C	-27	-20	21	-40	-23
Cinza	% peso	0 – 0,2	<0,01	0,03	-	-
Água	% peso	15 - 30	0,1	0,1	-	-
PCI	MJ/kg	16 - 19	42,9	40,7	40,1	26,8
Acidez	pH	2.5	-	-	-	-
Calor latente de vaporização	KJ/kg	-	-	-	498	904

Fontes: BRIDGWATER (1999); BRIDGWATER; CZERNICK; PISKORZ (2001); BRIDGWATER; CZERNICK; PISKORZ (2002); PENIDO (1981), ANP (2006); VLASSOV (2001); CETESB (2006).

A alta quantidade de oxigênio (na forma de água naturalmente emulsionada) e a presença de altas porcentagens de polímeros pesados, entre outros fatores, são o principal motivo que impede o uso direto do bio-óleo como combustível em sistemas de combustão convencionais, como por exemplo, nos motores de combustão interna. Valores de propriedades críticas como Poder Calorífico, viscosidade, conteúdo de água, pH, etc., ainda são muito diferentes das que apresentam os derivados do petróleo, conforme se observa na Tabela 2.3, e o uso direto do bio-óleo como combustível ainda deve superar muitos problemas (Ver Seção 2.4). Essas características devem ser controladas e/ou melhoradas com a finalidade de produzir um combustível compatível com os derivados de petróleo, operação conhecida como melhoramento do bio-óleo.

Os processos aplicáveis ao melhoramento do bio-óleo podem obedecer a uma grande quantidade de opções atualmente em estudo, baseadas na possibilidade de fracionamento com métodos similares aos usados para a destilação ou fracionamento do petróleo. O tratamento do bio-óleo em sistemas conhecidos como bio-refinarias tem sido objeto de vários estudos (PELAEZ-SAMANIEGO et al., 2006). Nas bio-refinarias de bio-óleo, espera-se a obtenção de outros produtos (*bio-pitch* e fenóis, adubos, derivados do carvão, insumos químicos, etc.), além de combustíveis líquidos. Nesse aspecto, as bio-refinarias industriais têm sido consideradas o caminho mais promissor para a criação de novas indústrias baseadas na economia de biomassa.

Importante progresso tem sido feito, nos últimos vinte anos, no desenvolvimento de novos produtos a partir dos líquidos da pirólise (RADLEIN, 1999). Hoje é possível visualizar novos conceitos de bio-refinarias de óleos de pirólise. A Figura 2.2 apresenta algumas opções testadas na obtenção de produtos derivados do bio-óleo.

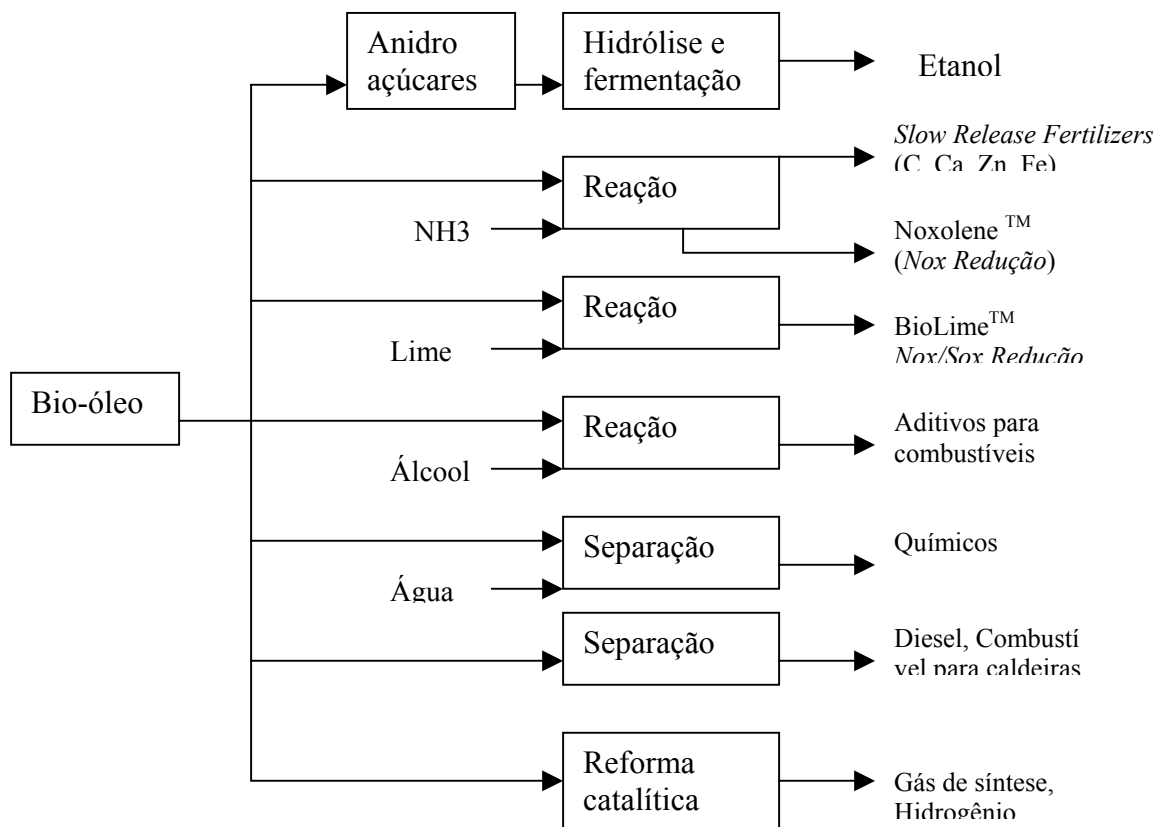


Figura 2.2 Produção de derivados do bio-óleo. Adaptado de Radlein (1999).

Na procura de empregos e usos do bio-óleo da pirólise, em conformidade com o conceito abrangente de bio-refinaria, este trabalho estuda uma alternativa para o uso combustível do bio-óleo obtido da palha de cana-de-açúcar. A proposta está baseada no processo desenvolvido pela Bioware, que consiste na separação dos ácidos carboxílicos de baixo peso molecular contidos no bio-óleo da pirólise para a obtenção de um combustível líquido similar ao etanol, mediante a esterificação de Fisher em meio ácido desses ácidos carboxílicos (RODRIGUEZ, 2006) (Ver Seção 3.2.3 do Capítulo 3). Esse combustível recebe o nome de bioflex, o qual é posteriormente misturado com gasolina comercial e testado em um motor convencional do tipo Otto.

O *carvão vegetal* é outro produto importante da pirólise. Sua utilização apresenta grandes vantagens em comparação com o uso de carvão mineral, por não conter chumbo, enxofre e mercúrio, assim como por seu baixo conteúdo de cinzas. Essas características fazem do carvão vegetal a melhor opção no processamento do minério de ferro. Todavia, outros usos do carvão vegetal podem ser explorados — no refino de açúcar, como absorvente, como adubo, etc., ou como matéria-prima para gaseificar e produzir gases de síntese com baixo conteúdo de alcatrão (PELAEZ-SAMANIEGO et al., 2006). O carvão vegetal obtido em reatores de pirólise rápida apresenta uma constituição muito fina (pó de carvão), o que exige o emprego de outros processos para sua preparação, como a briquetagem.

Os *gases* obtidos na pirólise são combustíveis com poder calorífico inferior (PCI) entre 4 e 8 MJ/Nm³. Têm um alto conteúdo de hidrocarbonetos, em particular o metano, e outros hidrocarbonetos saturados e não-saturados. Esses gases podem ser usados para secagem de biomassa, aquecimento ou geração de energia mediante turbinas de gás (BRIDGWATER; CZERNICK; PISKORZ, 2001). Seu uso (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 Estado da arte do uso do bio-óleo como combustível

Existem ainda poucos sistemas que operam mediante o uso do bio-óleo como combustível em escala comercial. Algumas alternativas testadas se apresentam a seguir.

Czernick e Bridgwater (2004) reportam que a única planta que opera por mais de 10 anos usando bio-óleo como combustível numa caldeira de 5 MW é a da Red Arrow Products, em Wisconsin, EUA. Testes realizados para avaliar as emissões de CO, NO_x e formaldeídos nos gases produzidos por essa caldeira indicam que os níveis de emissões desses compostos estão abaixo dos permitidos pelas leis, fato que mostra a viabilidade de substituir o óleo pesado de petróleo por bio-óleo nesses equipamentos. Uma alternativa que parece interessante é a possibilidade de misturar bio-óleo com petróleo-combustível pesado para uso nas caldeiras. A possibilidade de integrar reatores de pirólise e caldeiras tem sido muito pouco estudada ou mencionada na literatura (PELAEZ-SAMANIEGO et al., 2006).

Em 1998, C. Roy et al. (ROY; MORIM, 1998) propuseram a integração de plantas para pirolisar biomassa com sistemas de turbinas de gás, sistema que foi denominado “ciclos combinados integrados com pirólise” (*Integrated Pyrolysis Combined Cycle - IPCC*). Os autores desse trabalho reportaram que até 21% de incremento na produção de energia elétrica por tonelada de biomassa podem ser obtidos mediante o uso de esquemas baseados na gaseificação do óleo de pirólise, quando comparado com sistemas fundamentados na combustão direta da biomassa em ciclos Rankine. Empresas como Orenda Aerospace Inc., Wärtsilä, Ormrod Diesels e Teledyne CAE, etc., mostraram interesse em desenvolver esses sistemas. As vantagens que estes apresentam são a possibilidade de uso *in situ* dos produtos da pirólise e o fato de não requererem sistemas para compressão dos gases, evitando assim altos custos relacionados com transporte. Porém, essa opção ainda não foi testada em escala comercial.

O uso direto do bio-óleo em turbinas de gás remonta ao início dos anos 1980, quando a Teledyne CAE (EUA) testou bio-óleos de pirólise obtidos por pirólise lenta da madeira. Desde 1995, Orenda Aerospace Corporation do Canadá trabalha com turbinas de maior porte com óleos de pirólise. Nesse caso, observou-se uma redução nas emissões de NO_x e SO₂, quando comparadas com as emissões produzidas pelo uso de derivados do petróleo; ao mesmo tempo, porém, verificou-se um incremento nas emissões de CO. A Universidade de Rostock, na Alemanha, tem feito testes similares e registrou problemas de incrustações nas pás das turbinas (CZERNICK; BRIDGWATER, 2004), fato que permite concluir que ainda existem muitas dificuldades no uso direto de bio-óleo em turbinas.

A possibilidade de usar bio-óleo cru em motores Diesel tem sido explorada amplamente (CZERNICK; BRIDGWATER, 2004). Os motores Diesel oferecem alta eficiência (mais de 45%) na geração de energia e podem ser facilmente adaptados em ciclos combinados para gerar calor e energia. Porém, o uso de bio-óleo nesses motores apresenta problemas, como a falta de ignição e a corrosão. Testes realizados em motores Diesel de pequeno porte permitiram observar a necessidade do uso de aditivos para melhorar a capacidade de auto-ignição do bio-óleo, e a formação de coque durante a combustão do bio-óleo tem provocado entupimento dos injetores. As emissões de CO, NO_x e hidrocarbonetos do bio-óleo são comparáveis àquelas do diesel combustível (CZERNICK; BRIDGWATER, 2004).

Não está mencionado na literatura o uso de bio-óleo cru ou fracionado em motores de ciclo Otto. Isso é compreensível, porque as propriedades do bio-óleo não são compatíveis com as da gasolina usada em automotores. Nesse aspecto, o presente trabalho é pioneiro ao usar frações modificadas obtidas do bio-óleo em motores Otto comerciais.

2.4 Dificuldades do uso do bio-óleo em sistemas de combustão convencionais

O uso do bio-óleo como combustível tem sido pesquisado e reportado extensamente na literatura (CZERNICK; BRIDGWATER, 2004), porém muitos problemas têm dificultado o uso direto do bio-óleo cru. Algumas dessas dificuldades são:

1. *Mudanças nas propriedades físicas e químicas (por exemplo, viscosidade) durante a armazenagem.* Esse fenômeno é frequentemente conhecido como envelhecimento e é causado pelas reações químicas que acontecem no tanque de armazenamento (BA et al., 2004; DIEBOLD, 2002; HUFFMAN; FREEL, 1997; OASMAA, KYTÖ; SILAPÄ, 2001). Do ponto de vista prático, o tempo mínimo durante o qual se deve armazenar o bio-óleo varia entre 14 dias e, preferivelmente, 6 meses, em condições de pressão normal e temperatura de 25°C (KAMP, 2000; DIEBOLD, 1999).

2. *A complexidade das propriedades multifase do bio-óleo* (BA et al., 2004; KAMP, 2000; OASMAA et al., 2003; OASMAA et al., 2004), que pode criar problemas durante a armazenagem e o transporte (GARCIA-PEREZ et al., 2004). A separação das diferentes fases pode resultar num problema em sistemas desprovidos de elementos que permitam homogeneizar o líquido (KAMP, 2000; OASMAA, 1999; OASMAA; KUOPPALA, 2004; GARCIA-PEREZ et al., 2004, OASMAA; KUOPPALA; SOLANTAUSTA, 2003). Por esse motivo, a utilização de bombas de recirculação e o uso de aditivos (etanol, metanol, etc.) é necessário no manejo de bio-óleo (DIEBOLD; CZERNICK, 1997; OASMAA; CZERNICK, 1999).

3. *Corrosividade do bio-óleo*. As características corrosivas do bio-óleo devem-se à presença de ácidos (ácido acético e o ácido fórmico, principalmente) cujos valores de pH chegam até 2,2 (OASMAA; KUOPPALA, 2004; AUBIN; ROY, 1990). Esse fato exige o emprego de materiais de construção para tanques, bombas, aquecedores, bicos, etc., que sejam resistentes à corrosão. Cobre, Aço inox 316 ou materiais plásticos como, por exemplo, resinas de poliéster, têm sido recomendados (GARCIA-PEREZ, 2005; HUFFMAN; FREEL, 1997). Essas exigências fazem mais custosa uma instalação para bio-óleo, quando comparada com uma instalação desenvolvida para o uso de petróleo.

4. *A presença de partículas sólidas no bio-óleo*. Esse problema exige filtragem antes do uso em bicos de injeção. É possível realizar a filtragem em temperaturas acima de 60°C (GARCIA-PEREZ, 2004).

5. *Problemas no reinício dos sistemas de combustão*. Têm sido identificados com frequência em sistemas que devem ser operados depois de um determinado período sem funcionamento. Vem-se observando que um sistema que esteja parado por 24 horas já oferece dificuldades para a retomada de sua operação (VENDERBOSCH; HELDEN, 2001), fato que limita o uso do bio-óleo em sistemas que operam sob o sistema liga/desliga (HUFFMAN; FREEL, 1997).

6. *O uso de bio-óleo pode provocar erosão*, o que resulta no aumento de tamanho dos canais de injeção dos bicos, ou dificuldades em bombas e outras partes móveis (SHIHADDEH; HOCHGREB, 2000; CHIARAMONTI, 2003; CHIARAMONTI, 2004). Esses fenômenos provocam diminuição da eficiência dos sistemas que operam com bio-óleo.
7. *As propriedades lubrificantes do bio-óleo são muito baixas*. Por essa razão, o uso em motores Diesel exige o uso de aditivos lubrificantes (SHIHADDEH; HOCHGREB, 2000).
8. *Tendência à deposição de materiais sólidos nos bicos*. Esse fato exige a instalação de sistemas de resfriamento dos bicos para evitar incrustações (OASMAA; KYTÖ; SILAPÄ, 2001).
9. *Altos tempos de vaporização e combustão do bio-óleo*, que exigem câmaras de combustão maiores, quando comparadas com as câmaras de combustão usadas com combustíveis convencionais (SALANTAUSTA, 2000; WORMAT; PORTER; YANG, 1994; D’ALESSIO, 1994).
10. *Dificuldades de ignição a frio*. Esse é um dos maiores problemas no uso do bio-óleo, visto que seu uso está limitado por fatores climáticos. As dificuldades em questão estão associadas ao baixo conteúdo de compostos orgânicos leves e à presença de altas quantidades de água no bio-óleo. O pré-aquecimento da câmara de combustão pode ser uma alternativa nesses casos (HUFFMAN; FREEL, 1997; OASMAA; KYTÖ; SILAPÄ, 2001; ANDREWS; ZUKOWSKY; PATNAIK, 1997).

Pode-se observar que os problemas descritos estão relacionados com o uso direto do bio-óleo cru em sistemas de combustão convencionais e/ou em motores Diesel. Não se registra na literatura o uso de frações do bio-óleo de pirólise como combustível. O presente trabalho constitui o primeiro a estudar as possibilidades de uso dos ésteres do bio-óleo de pirólise da palha de cana-de-açúcar em um motor de combustão interna do tipo Otto. Esse procedimento é executado mediante mistura desses ésteres com gasolina comercial.

2.5 Dificuldades para o aproveitamento integral da palha de cana-de-açúcar numa economia baseada na biomassa

O uso dos resíduos da colheita da cana-de-açúcar oferece dificuldades similares às que se observam quando se aproveita totalmente a biomassa empregada pela indústria de carvoejamento no Brasil. Segundo Peláez-Samaniego et al. (2006), a implantação de qualquer alternativa para um maior e melhor aproveitamento dos subprodutos da indústria de produção de carvão vegetal segundo o conceito de economia de biomassa apresenta três tipos de barreiras: econômicas, técnicas e de mercado.

A primeira barreira é de natureza econômica pelo fato de que a implantação de uma economia baseada na biomassa requer grandes investimentos, que só podem ser efetuados mediante a intervenção do governo ou por grandes empresas.

As dificuldades técnicas estão relacionadas com a falta de tecnologias disponíveis em termos comerciais para as operações de densificação energética da biomassa. Gaseificação, pirólise, torrefação, etc., não têm sido objeto de estudos que os integrem⁷ no conceito de economia de biomassa e não apresentam um nível de desenvolvimento que permita competir com as tecnologias concorrentes usadas no processamento do petróleo para produzir combustíveis e derivados químicos (PELAEZ-SAMANIEGO et al., 2006). No entanto, de maneira diferente do que acontece na indústria do carvoejamento, essas dificuldades podem ser superadas com maior facilidade se essas tecnologias são introduzidas na indústria do açúcar, álcool e subprodutos da cana-de-açúcar, pois esse setor econômico tem maior respaldo financeiro no Brasil. Mesmo assim, um grande esforço de colaboração entre governo e indústria faz-se necessário.

A terceira limitação refere-se à necessidade de criar mercados para os novos produtos obtidos mediante as novas tecnologias de termoconversão energética da biomassa. Concorrer num mercado bem estabelecido e baseado na economia do petróleo, em que os processos tendem a ser mais baratos em razão da enorme quantidade de P&D envolvida, constitui um grande desafio.

⁷ A economia de biomassa exige a integração dos processos termoquímicos para conversão energética da biomassa com as bio-refinarias, hoje estudadas de maneira isolada nas pesquisas de P&D.

As barreiras existentes são fortes, mas a procura e/ou aperfeiçoamento de tecnologias básicas que vão dar início a novos estudos representam um aspecto positivo. A proposta de usar a pirólise como etapa de densificação energética da palha de cana-de-açúcar é discutida no presente trabalho.

2.6 Motores de combustão interna do tipo Otto

Os motores de combustão interna são destinados a transformar a energia química contida em um combustível em energia mecânica aproveitável (KEYWOOD, 1988). O motor que opera de acordo com o ciclo Otto e o motor baseado no ciclo Diesel são os dois tipos de motores de combustão interna usados para transporte automotor. A seguir, são descritos alguns elementos gerais relativos aos motores de ciclo Otto, por ser este o empregado no presente trabalho.

O ciclo Otto de quatro tempos⁸ é o protótipo ideal da maioria dos motores pequenos de combustão interna. Nesse tipo de motor alternativo, a ignição é iniciada por uma centelha e a queima da mistura ar—combustível ocorre, de forma idealizada, a volume constante, no ponto morto superior (PMS) do cilindro do motor. Teoricamente, o processo pode ser representado mediante diagramas P-v, como o apresentado na Figura 2.3.

As etapas de trabalho correspondem aos seguintes processos (GIACOSA, 1986):

⁸ Também existem motores de ciclo Otto de dois tempos.

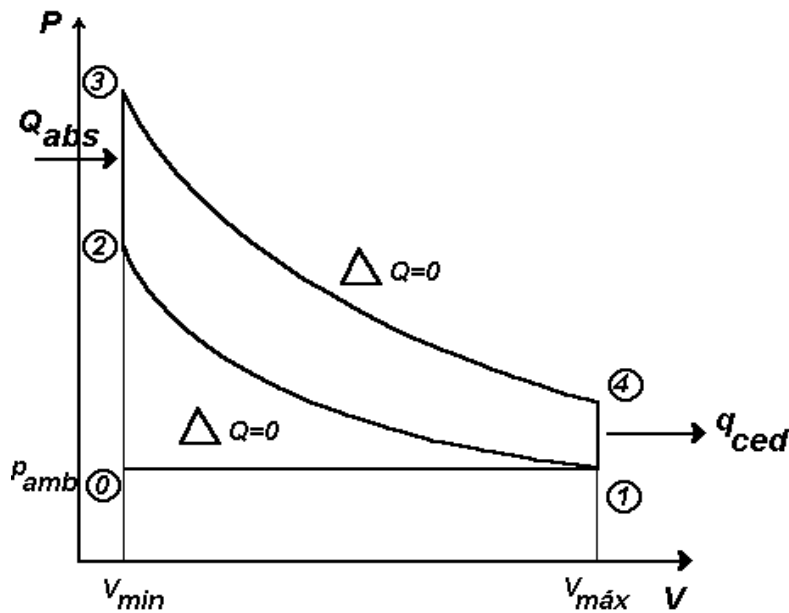


Figura 2.3 Ciclo Otto teórico.

(0-1) Primeiro tempo - Admissão: O pistão está no ponto morto superior (PMS). No momento em que começa a descer, abre-se a válvula de admissão e se permite a entrada da mistura ar—combustível dentro do cilindro. A válvula de admissão se fecha quando o pistão atinge o ponto morto inferior (PMI).

(1-2) Segundo tempo - Etapa de compressão: Idealmente, o processo é isentrópico. O pistão começa a subir do PMI ao PMS; como as válvulas de admissão e escapamento estão fechadas, os gases contidos no cilindro são comprimidos cada vez mais, ocupando finalmente o espaço compreendido entre a fase do pistão e o fundo do cilindro. No processo, a mistura é aquecida, produto da compressão.

(2-3) Aquecimento instantâneo da mistura dentro do cilindro: Nesse momento é emitida a centelha de uma vela, enquanto as válvulas estão fechadas e o cilindro ainda está no PMS.

(3-4) Terceiro tempo - Etapa de expansão: Acontece, também idealmente, a entropia constante. Ao se inflamar a mistura, produz-se uma transformação da energia química contida no combustível em energia de pressão, obrigando o pistão a descer até o PMI, completando a rotação do eixo do motor. Durante essa fase, a pressão dos gases dilatados decresce

proporcionalmente à medida que o pistão se aproxima do PMI. As duas válvulas permanecem fechadas.

(4-1) Quarto tempo - Expulsão instantânea do calor a volume constante: Mantendo-se o volume constante, o calor é dissipado através das paredes do cilindro.

(1-0) Etapa de expulsão: A válvula de expansão se abre e permite a saída dos gases produzidos na combustão, cedendo calor à atmosfera. O pistão sobe novamente e começa um novo ciclo de trabalho do motor.

A área compreendida entre os processos 1—2, 2—3, 3—4 e 4—1 representa o trabalho realizado pelo motor durante um ciclo de funcionamento.

Nos motores reais, acontecem diversos fenômenos, como quedas de pressão e perdas de calor pelas paredes do cilindro, e a combustão não ocorre de maneira instantânea, entre outros fatos que fazem com que o ciclo real de um motor seja diferente do apresentado aqui. Um ciclo de trabalho que considere todos esses fenômenos é denominado “ciclo real”.

2.7 Combustíveis usados em motores Otto

A gasolina é o combustível majoritariamente usado no mundo em motores Otto. No caso do Brasil, o etanol é também empregado com esse fim, seja misturado com gasolina, seja em estado puro. No primeiro caso, o etanol deve ser livre de água (álcool anidro) e, no segundo caso, o etanol pode possuir uma pequena quantidade de água (até 4%), daí ser conhecido como álcool hidratado.

As propriedades mais importantes procuradas nesses combustíveis têm a ver com seu poder calorífico, octanagem, índice antidetonante, viscosidade, pH, entre outras. O poder calorífico depende fundamentalmente da composição química; maiores conteúdos de hidrogênio e carbono favorecem a obtenção de maior poder calorífico.

A octanagem é a resistência que a gasolina oferece à compressão sem entrar em auto-ignição, em comparação com uma mistura de iso-octano (ao qual é atribuído um número de octano igual a

100) com n-heptano (cujo número de octano é igual a zero). Um combustível com maior octanagem resiste melhor as altas pressões no interior dos cilindros, sem acontecer detonação. Nos projetos de motores, é levada em conta a octanagem do combustível utilizado para determinar a taxa de compressão, curvas de avanço de ignição e tempo de injeção.

A avaliação da octanagem da gasolina e do etanol automotivos é realizada mediante métodos padronizados conhecidos como MON (*Motor Octane Number*) e RON (*Research Octane Number*).

O método MON (ou Método MOTOR-ASTM D2700) avalia a resistência da gasolina à detonação, quando está sendo queimada em condições de funcionamento muito exigentes para o motor e em rotações mais elevadas (como acontece em subidas com grandes aclives, no caso dos veículos, por exemplo). O teste é feito em motores especiais monocilíndricos (motores CFR - *Cooperative Fuel Reserarch*) de razão de compressão variável, equipados com a instrumentação necessária e montados numa base estacionária.

O método RON (ou Método PESQUISA – ASTM D22699) avalia a resistência da gasolina à detonação sob condições mais suaves de trabalho e a uma rotação menor do que aquela avaliada pela octanagem MON (até 3.000 rpm). O teste é feito em motores semelhantes àqueles utilizados para o teste da octanagem MON.

A octanagem RON não faz parte do quadro da especificação brasileira da gasolina automotiva dos tipos A ou C (ANP, 2007). Por esse motivo, as especificações se limitam à especificação do MON, que, no caso do Brasil, corresponde a 82, como mínimo.

Em alguns casos, o desempenho antidetonante do combustível pode ser mais bem representado pela octanagem MON e, em outros, pela octanagem RON, o que levou alguns países a adotarem o índice antidetonante (IAD), que inclui os dois termos. Com o índice antidetonante (IAD), estima-se o desempenho antidetonante do combustível para um universo mais amplo de veículos. O IAD é definido como a média entre as octanagens MON e RON, ou seja: $IAD = (MON + RON)/2$.

A gasolina utilizada no Brasil em automóveis é denominada “gasolina Tipo C”. A gasolina C, de uso automotivo, é constituída de uma mistura de gasolina A e álcool etílico anidro combustível (AEAC). O percentual obrigatório de álcool etílico na gasolina é, conforme passou a vigorar em março de 2006, de 20% (ANP, 2007).

2.8 Testes experimentais para avaliar motores de combustão interna

A avaliação dos motores de combustão interna (Diesel ou Otto) visa obter conclusões sobre seu comportamento mecânico. Os testes mais usados são: determinação do torque, da potência, do consumo específico de combustível e das emissões dos gases de combustão, como explicita a NBR 5484 (ABNT, 1985).

O *consumo de combustível* é um parâmetro usado para concluir a respeito da economia do funcionamento dos motores e se expressa, normalmente, em litros de combustível consumido por unidade de tempo de operação (consumo horário) ou, no caso dos carros, por quilômetro percorrido. Porém, um parâmetro usado pelos fabricantes dos motores refere-se ao consumo específico de combustível, expressado em g/(kW h) ou em g/(CV h).

No processo de combustão do combustível dentro do motor, acontecem reações químicas a altas temperaturas, provocando oxidação dos componentes combustíveis que são admitidos no interior do cilindro. Alguns dos compostos presentes nos gases de combustão, como o NO₂ e o SO₂, são atualmente objeto de controle pelas legislações ambientais dos países, que avaliam a grau de poluição dos veículos. Nesse sentido, a *determinação do nível de emissões* de um motor é uma necessidade ao se testar um novo combustível num motor. Mudanças no tipo de combustível usado no motor alterarão a composição dos gases emitidos.

A determinação da *potência* e do *torque* é realizada em aparelhos conhecidos como dinamômetros, que têm a finalidade de oferecer uma resistência na forma de carga resistiva à operação do motor. É o teste freqüentemente apresentado para motores automotivos e marítimos. Normalmente é realizado a plena carga, ou seja, com o acelerador na posição de máxima rotação

do motor; já nos testes de cargas parciais (75%, 50% ou 25% de carga), o acelerador é mantido em posições intermediárias.

A variação da carga resistiva vai permitir a construção de curvas de valor de potência (em W) *versus* rotações do eixo do motor (em rpm) e de torque (em N.m) *versus* rotações do eixo (em rpm). Essas curvas recebem o nome de *curvas características do motor*. As curvas características variam de um motor a gasolina de ciclo Otto para um motor de ciclo Diesel, e de um tipo de motor a outro, mesmo sendo operados com igual combustível, pelo fato de ser uma propriedade particular de cada motor.

Os dinamômetros usados são de diferentes tipos: hidráulicos, elétricos e aerodinâmicos. Os mais usados são os hidráulicos. Porém, o uso de freios dinamométricos elétricos oferece a possibilidade de se realizarem ensaios bastante simples, e seu uso é freqüente no campo automobilístico para a medição de potência e torque em cargas baixas (GIACOSA, 1986). Nesse caso, a função do dinamômetro é cumprida por geradores elétricos que são unidos ao motor. A energia elétrica produzida pode ser medida na saída do gerador, por meio de instrumentos apropriados, como voltímetros e amperímetros. Esse método é conhecido como método do gerador elétrico.

No presente trabalho, é usado o método do gerador elétrico para avaliar a operação de um grupo gerador que opera com gasolina como combustível padrão. Os resultados se comparam com os resultados do funcionamento do motor quando opera com outras misturas combustíveis (gasolina-bioflex). Os resultados permitirão concluir a respeito das possibilidades do uso de novos combustíveis obtidos do bio-óleo da pirólise da palha de cana-de-açúcar.

Capítulo 3

Materiais e métodos

Para a realização do trabalho, foram executadas as seguintes atividades:

- a) Acondicionamento e caracterização da palha de cana-de-açúcar;
- b) Produção de bio-óleo na planta PPR-200;
- c) Produção de bioflex por meio da esterificação de Fisher dos ácidos carboxílicos presentes no bio-óleo;
- d) Estudo do comportamento das misturas bioflex—gasolina no funcionamento de um grupo gerador de 2 KVA.

A Figura 3.1 apresenta esquematicamente a seqüência das operações e os processos empregados em cada etapa do trabalho.

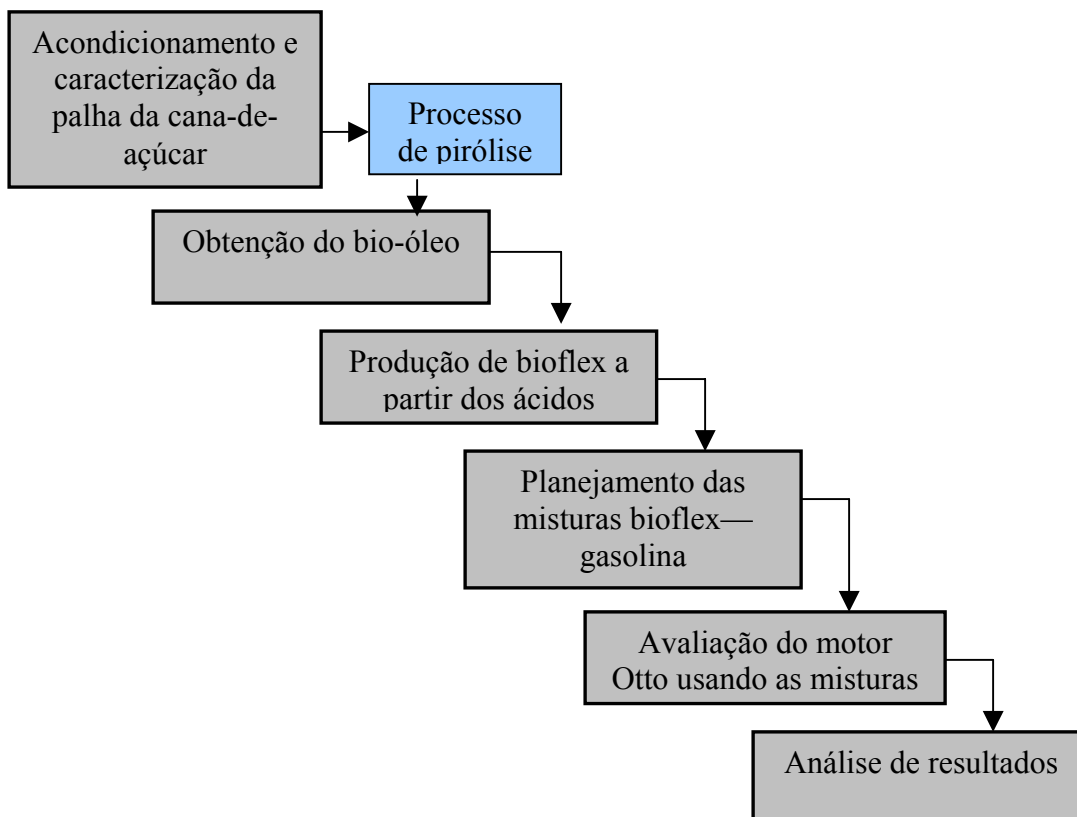


Figura 3.1 Etapas do trabalho.

3.1 Equipamentos e materiais

- a)** Para o acondicionamento da palha da cana-de-açúcar:
- Desintegrador/moinho de biomassa da marca NOGUEIRA, modelo DPM-2;
 - Peneiras com tamanho de orifício de 2,5 e 10 mm;
 - Palha da cana procedente da usina Equipav;
- b)** Para a pirólise da palha da cana-de-açúcar:
- Planta de pirólise rápida PPR-200;
 - Areia refratária QUARTZO 407/100, fornecida pela empresa Brasilminas;
 - Palha acondicionada;
 - Carvão vegetal;
 - Sistema de aquisição de dados;
 - Recipientes para coleta dos produtos da pirólise.
- c)** Para a obtenção do bioflex:
- Vidraria para trabalho em laboratório;
 - Agitador IKA Laborotechnick RW 20 com agitação entre 72 e 2400 rpm;
 - Balança digital da marca FILIZOLA, modelo MF6, com capacidade de 25 g a 6 kg;
 - Manta aquecedora de 220V;
 - Bomba de vácuo da marca EDWARDS, modelo PM 13224-810;
 - Sistema de refluxo;
 - Sistema de destilação;
 - Papel para filtração;
 - Termômetros;
 - pH-metro;
 - Reagentes: água destilada, álcool etílico absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), bicarbonato de sódio (NaHCO_3), etilenoglicol ($\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$), solução tampão (pH 4, 7 e 9);
 - Bio-óleo de pirólise.
- d)** Para realizar as misturas bioflex—gasolina:
- Gasolina comercial Tipo C;
 - Gasolina Tipo A;

- Bioflex;
- e) Para os ensaios no motor-gerador:
 - Motor-gerador da marca BRANCO, modelo B4T2500PR, 2,0 KVA;
 - Tacômetro da marca Lutron, modelo DT-2236;
 - Multímetros digitais da marca Minipa, modelo ET-2615, com *datalogger* (dois multímetros);
 - Cronômetro;
 - Instalação elétrica para medição da energia produzida no gerador elétrico;
 - Decibelímetro digital da marca Minipa, modelo MSL 1325.

As seções a seguir descrevem como foram executadas as diversas operações em que consiste o trabalho, assim como os métodos empregados.

3.2 Métodos e procedimentos experimentais

3.2.1 Acondicionamento e caracterização da palha de cana-de-açúcar

Cerca de 6 toneladas de palha de cana-de-açúcar foram obtidas na usina Equipav, localizada no Bairro Patos do município de Promissão (SP) e transportadas até o local da planta PPR-200 em Campinas (SP). O material foi expedido já pré-picado, com a umidade natural com que é recuperada no campo e a mínima quantidade de terra e pedras. A palha de cana da Usina Equipav foi escolhida por apresentar as melhores condições de manejo dentre as usinas conhecidas. No local dos testes, secou-se a palha ao sol e se usaram lonas de plástico estendidas no solo, com constante homogeneização do material até a secagem adequada. A Figura 3.2 apresenta uma foto da palha seca.

Após a secagem, a palha foi submetida a um processo de moagem para reduzir o tamanho das partículas. Para esse processo, foi usado um desintegrador (moinho de martelo) NOGUEIRA DPM-2 com separador mecânico (Ver Figura 3.3), cuja potência é de 7,5 kW e capacidade de processamento, de 300 a 450 kg/h de palha de cana ou capim.



Figura 3.2 Palha seca.



Figura 3.3. Processo de moagem no desintegrador NOGUEIRA DPM-2

A fim de ajustar o funcionamento da PPR-200, a palha de cana-de-açúcar foi moída e passada por 3 peneiras de diferentes diâmetros de orifício. A palha moída e peneirada com tamanho de partícula de 5 mm foi a mais adequada para o processo posterior de pirólise. Na Figura 3.4, mostram-se as peneiras usadas e, na Figura 3.5, o aspecto da palha de cana moída com auxílio das diferentes peneiras.



Figura 3.4. Peneiras usadas no processo de desintegração da palha de cana.

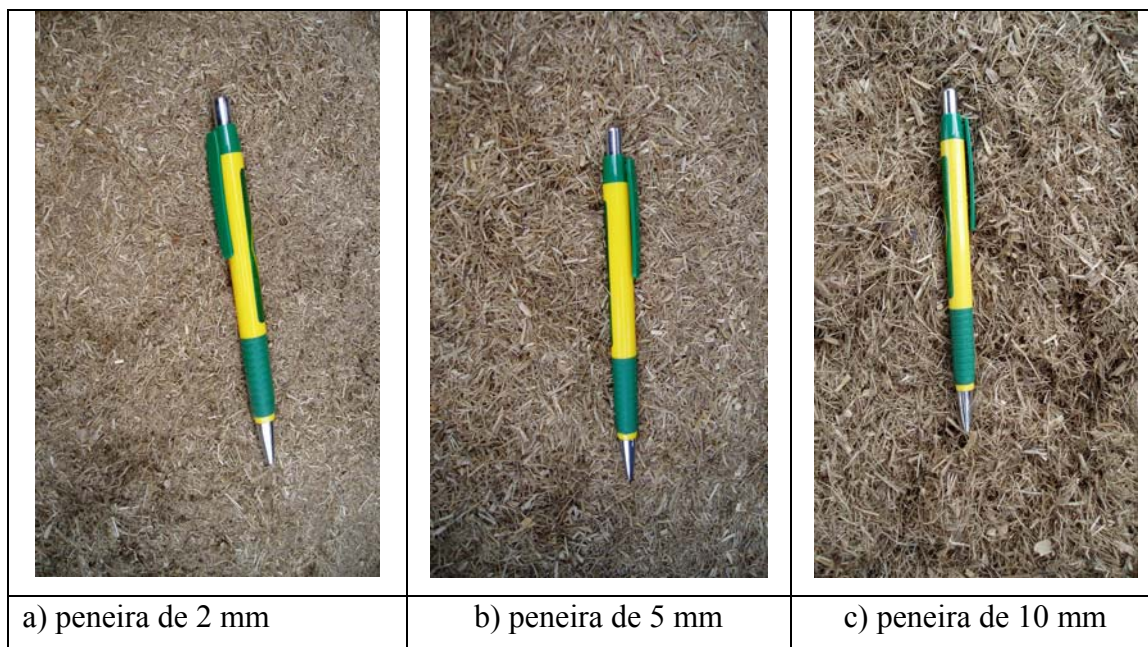


Figura 3.5. Aspecto da palha de cana-de-açúcar depois de moída com auxílio de peneiras de diferentes diâmetros de orifício.

3.2.2 Análise das características da palha de cana-de-açúcar e métodos empregados

As propriedades físicas e químicas da palha de cana-de-açúcar influenciam diretamente na distribuição e nas propriedades dos produtos da pirólise. Por esse motivo, uma amostra representativa da palha da cana acondicionada foi submetida a análises físicas e químicas nos laboratórios da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), em São Paulo (SP); do

Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), também em São Paulo (SP); e do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama) em Brasília (DF). Os métodos e as normas empregados na caracterização da palha da cana são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Métodos e normas para caracterizar a palha da cana.

Análise	Método/Norma
Determinação de Poder Calorífico Superior e Inferior.	ABCP PO-GT-6014
Determinação de C, H, N	ABCP PO-GT-6013
Determinação de S	ABCP PO-GT-6012
Análise imediata	- Carbono fixo - Voláteis - Cinzas (por complexometria)
	ABCP PO-GT-3028 ABCP PO-GT-3025 ABCP PO-GT-3051
Análise termodiferencial e termogravimétrica	ABCP PO-GT-5012
Granulometria	NBR 7211/2005, NBR NM 248/2003.
Conteúdo de celulose, hemicelulose e lignina.	LPF/IBAMA; TAPPI Standard T 203 0m-93 (1996)
Densidade real e densidade a granel	ABNT NBR 9165

3.2.2.1 Determinação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina.

A preparação da palha de cana para as análises, a remoção dos extrativos (pela ação seqüencial de solução de tolueno/etanol (2:1), etanol e água) e a determinação do teor de umidade foram realizadas de acordo com os procedimentos da TAPPI Standard T 264 om-82 (1996).

Os teores de lignina insolúvel e solúvel em ácido foram determinados pelo processo de “Análise Somativa”, descritos em NREL Chemical Analysis and Testing Task - Laboratory Analytical Procedure 003: *Determination of Acid-Insoluble Lignin in Biomass* (TEMPLETON; EHRMAN, 1995) e Laboratory Analytical Procedure 004: *Determination of Acid-Soluble Lignin in Biomass* (EHRMAN, 1996).

A *holocelulose* é composta do somatório dos teores de *celulose e hemicelulose*. Portanto, para determinar a celulose e a hemicelulose é necessário que se determine primeiro o teor de holocelulose. A metodologia utilizada para a determinação da holocelulose foi a adotada pelo LPF/Ibama. Os teores de celulose e hemicelulose foram determinados de acordo com os procedimentos da TAPPI Standard T 203 0m-93 (1996), com algumas modificações.

3.2.3 Produção e caracterização das amostras de bio-óleo

A produção do bio-óleo de pirólise foi feita na planta de pirólise PPR-200, de propriedade da Unicamp, e operada pela empresa Bioware Tecnologia. A primeira etapa do trabalho consistiu na montagem da planta de pirólise¹ na Faculdade de Engenharia Agrícola (Feagri) da Unicamp. A Figura 3.6a permite observar o local destinado à montagem da planta e a Figura 3.6b mostra a planta em operação, no mesmo local.



a)

b)

Figura 3.6. a) Local destinado à montagem da planta; b) Planta instalada no mesmo local.

¹ A planta PPR-200 inicialmente estava instalada nos prédios da CTC, em Piracicaba (SP).

3.2.3.1. Descrição do processo de pirólise de palha de cana-de-açúcar na planta PPR-200 e método de obtenção do bio-óleo

O processo inicia-se com o aquecimento do reator até atingir uma temperatura de 550°C, aproximadamente. Para o aquecimento foi empregado carvão vegetal. Com o reator aquecido, é introduzida, em partes, a areia refratária para formar o leito fluidizado, operação que dura aproximadamente 45 minutos. Com o leito aquecido, inicia-se a alimentação da palha-de-cana. A Figura 3.7 mostra a alimentação da palha.



Figura 3.7 Alimentação da palha de cana-de-açúcar.

O reator possui na sua parte inferior uma placa de aço com tubos perfurados para provocar a fluidização do leito, mediante o ar que é fornecido por um ventilador centrífugo. As características do reator são apresentadas na Tabela 3.2. Pode-se observar que esse reator trabalha em condições de pressão atmosférica.

Primeiramente, foram feitos testes de estabilização da planta, usando-se palha de cana-de-açúcar com diferentes tamanhos de partícula para calibrar o sistema de alimentação. A alimentação foi realizada de forma contínua, na faixa de 130-150 kg/h. Várias mudanças

operacionais foram realizadas para garantir o funcionamento estável e contínuo da PPR-200. Finalmente, foi possível produzir amostras de extrato ácido, bio-óleo e de finos de carvão por um período de 4 a 5 horas de operação contínua. A PPR-200 apresentou uma operação estável. A temperatura dentro do reator (temperatura de pirólise) variou de 470 a 500 °C.

Tabela 3.2 Características técnicas do reator.

Tipo	leito fluidizado
Diâmetro interior	417 mm
Altura	2500 mm
Material do isolamento	tijolos refratários
Espessura do isolamento	aprox. 88 mm
Condições de trabalho	
Temperatura de trabalho	até 600 °C
Pressão de trabalho	0,1 MPa
Potência elétrica instalada	aproximadamente 14 kW

Fonte: BIOWARE (2006).

O processo de pirólise é descrito a seguir:

A alimentação da biomassa é efetuada mediante a esteira transportadora (1) até o silo (2), segundo mostram as Figuras 3.8 e 3.9. A biomassa desce com ajuda do dosador de biomassa (3), que abastece de material à rosca alimentadora (4). Esse alimentador transporta e descarrega a biomassa no interior do reator cilíndrico de leito fluidizado (5), onde acontece a fluidização provocada pelo ar proveniente da placa perfurada (6) e ocorre a pirólise da palha da cana. Os produtos da pirólise saem pela parte superior do reator e se dirigem até dois separadores mecânicos de tipo ciclone (7), que permitem reter a fração sólida dos produtos da pirólise (finos de carvão). O carvão separado desce até as válvulas para coletar amostras (8) e daí aos tambores de armazenamento de carvão (9). A fração não-sólida e os finos de carvão não retidos nos separadores mecânicos continuam até um separador via úmida (10). Os produtos não retidos no separador via úmida continuam seu percurso até o separador de bio-óleo (11), onde é retido. O bio-óleo é coletado de forma periódica (Ver Figura 3.10).

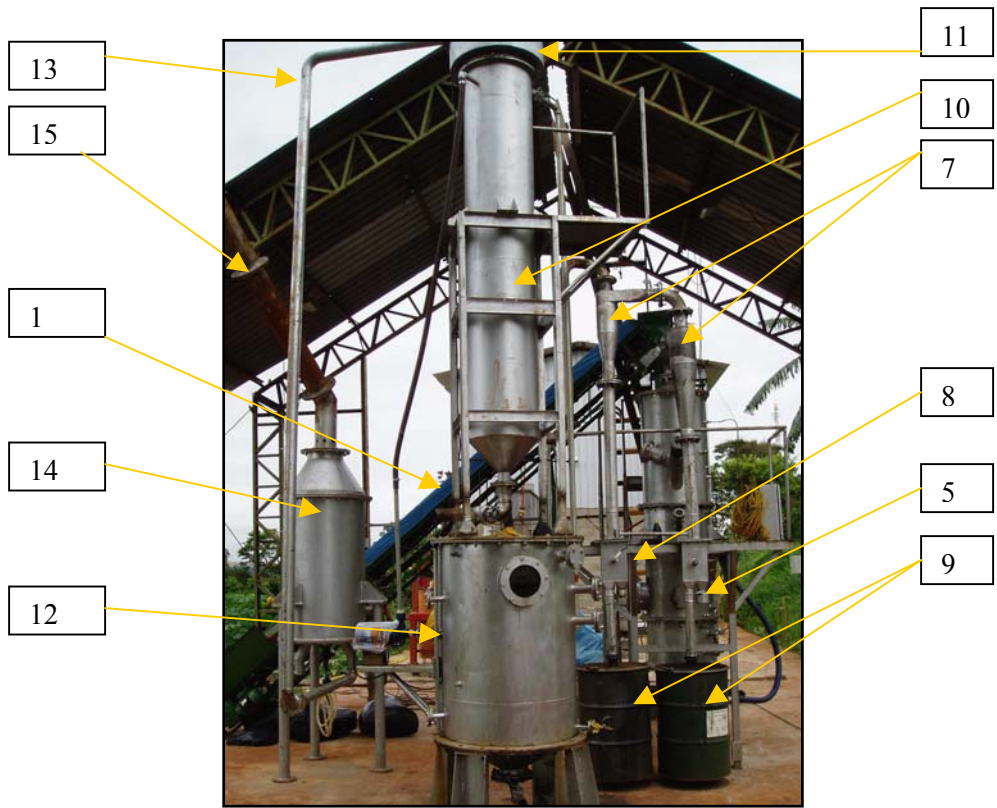


Figura 3.8 Elementos principais da planta PPR-200.

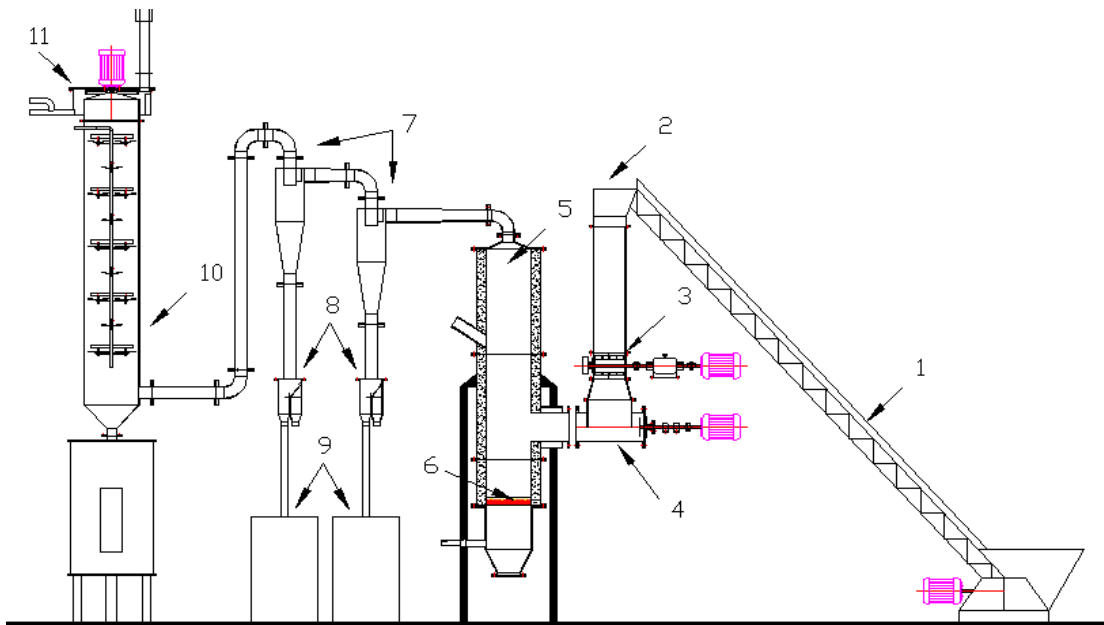


Figura 3.9 Esquema da planta de pirólise rápida PPR-200 (BIOWARE, 2006).



Figura 3.10 Coleta do bio-óleo.

O recipiente (12) permite o armazenamento da água empregada na separação do carvão via úmida, misturada com outros produtos do processo que ficam retidos pelo efeito do resfriamento com água, composto conhecido como água ácida. Os gases continuam percorrendo o tubo (13) até a câmara de combustão (14), que opera com GLP como chama piloto. Os gases da combustão finais são expelidos através da chaminé (15).

O bio-óleo obtido foi coletado em recipientes plásticos e armazenado para seu posterior fracionamento e caracterização. O armazenamento foi efetuado em um lugar protegido da radiação solar e em frascos plásticos fechados.

3.2.3.2 Caracterização do bio-óleo

Atualmente não existem normas reconhecidas universalmente para a caracterização do bio-óleo de pirólise da biomassa. As propostas normativas reportadas na bibliografia obedecem, na maioria dos casos, a adaptações de normas e procedimentos aplicáveis à caracterização de derivados do petróleo. Oasmaa e Peacocke (2001) apresentam uma excelente revisão das opções de normas aplicáveis e propõem alternativas nos casos de inexistência de métodos. A Tabela 3.3 resume as propostas desses autores.

Tabela 3.3 Normas e métodos sugeridos para a caracterização do bio-óleo.

Propriedade	Normas
Densidade	ASTM D941; ASTM D1298-85
Composição elementar	ASTM D 5291
Conteúdo de água	Procedimento de Karl Fischer, ASTM D1744
Viscosidade	ASTM D 445-88.
Ponto de ignição	ASTM D 93-90
Temperatura de fluidez (*)	ASTM D 97
Poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI).	Para determinar o PCS, Norma ASTM D2382 (DIN51900) O PCI é obtido por cálculo a partir do PCS
Composição química	Para C, H e N, o método segundo a Norma ASTM D5291-92; para S, ASTM D4239; para metais alcalinos, ICP/AES
Índice de octano	ISO 5164-2005. Determinação das características dos combustíveis para motores. Método (ANSI/ASTM 2699-86)
pH	pH-metro (ISO 10390-2005).
Estabilidade	Método proposto por Oasmaa e Peacocke (2001)

(*) Indica a menor temperatura à qual o combustível pode ser bombeado.

Fonte: Oasmaa e Peacocke (2001).

Pelo motivo exposto anteriormente, os laboratórios que analisam as propriedades do bio-óleo de pirólise normalmente adaptam normas já existentes para a caracterização do petróleo e seus derivados. Os métodos e as normas empregados no presente trabalho são apresentados na Tabela 3.4. A determinação de C, H, N, S e PCS e PCI do bio-óleo foi feita no laboratório da ABCP.

Tabela 3.4 Métodos para determinar C, H, N, S, PCI e conteúdo de água.

PO-GT-6012-Rev. 1	Determinação de enxofre no equipamento SC-432
PO-GT-6013-Rev. 2	Determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio
PO-GT-6014-Rev. 2	Determinação do poder calorífico superior e inferior
PO-GT-6029-Ver 1	Determinação de água, usando-se reagente de Karl Fisher

3.2.3.3 Caracterização do carvão vegetal.

A caracterização do carvão vegetal foi realizada também no Laboratório da ABCP, por meio da técnica de complexometria; para isso, as amostras foram previamente secadas a uma temperatura de 110°C. Os métodos e normas usados são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Métodos de ensaio para a caracterização do carvão vegetal.

PO-GT-6012-Rev. 0	-Determinação de enxofre no equipamento SC-432
PO-GT-6013-Rev. 3	-Determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio
PO-GT-6014-Rev. 0	-Determinação do poder calorífico superior e inferior
NBR 8293/83-Carvão mineral	-Determinação de umidade.
NBR 8290/83-Carvão mineral	-Determinação do teor de Materiais Voláteis.
NBR 8289/83 –Carvão mineral	–Determinação do teor de Cinzas.
NBR 9299	–Determinação de Carbono Fixo.

3.2.4 Método para a produção do bioflex a partir do bio-óleo

Uma determinada massa de bio-óleo (por exemplo, 1 kg) faz-se reagir em solução de bicarbonato de sódio mediante agitação constante, com auxílio do agitador IKA Labortechnik. À medida que a reação transcorre, acontece a liberação de gases, fato que provoca aumento do volume total da mistura. Os critérios de dissolução total da fase solúvel do bio-óleo são o

desaparecimento das bolhas de gás da fase líquida e a mudança de seu pH até um valor maior que 7. A fase líquida de baixa acidez se separa por decantação e se neutraliza mediante a adição de ácido sulfúrico (ou clorídrico), até alcançar pH = 2. O processo é apresentado, esquematicamente, na Figura 3.11

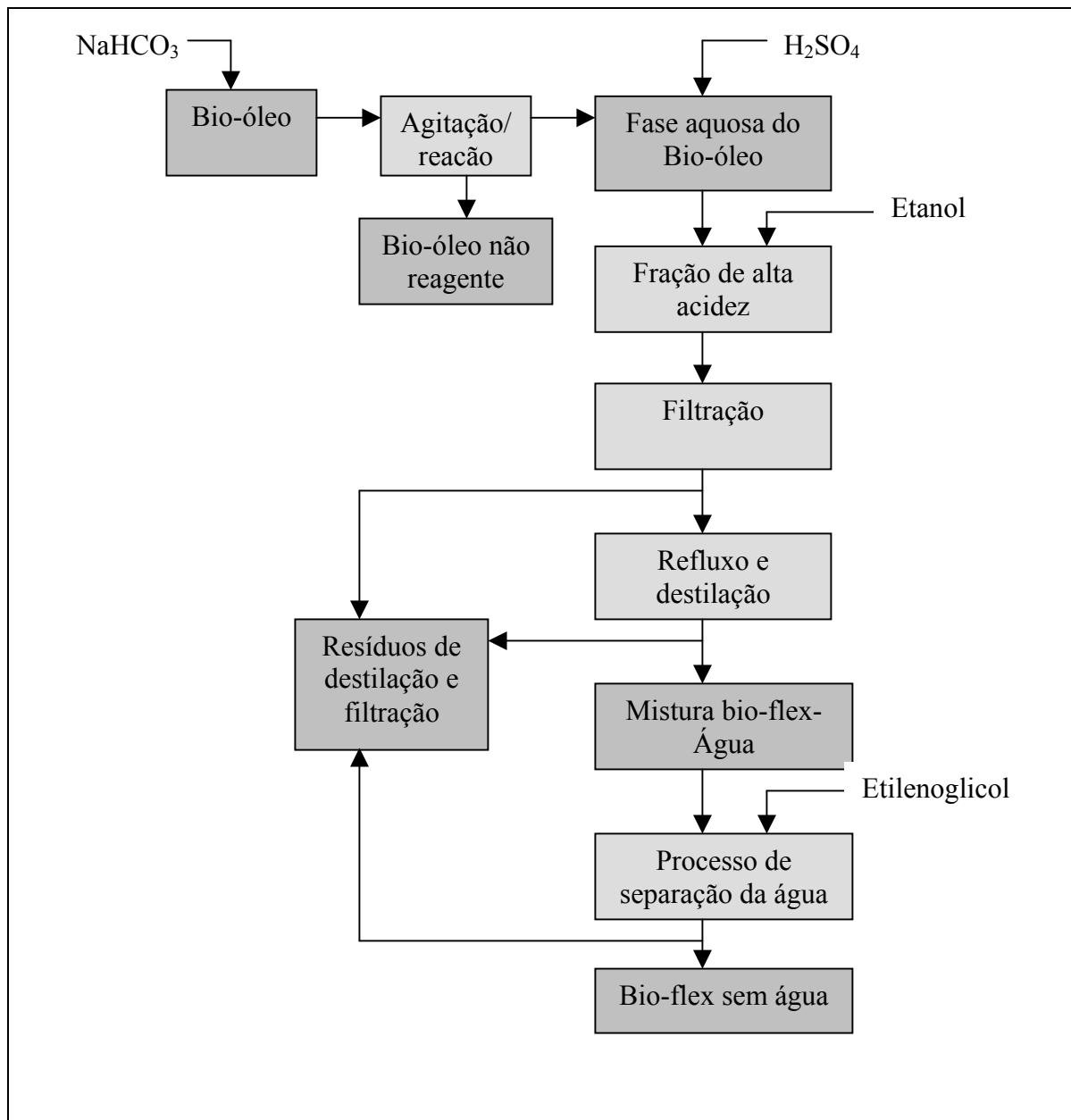


Figura 3.11 Obtenção do bioflex mediante esterificação da fração de alta acidez do bio-óleo e da água ácida com etanol (Adaptado de RODRIGUEZ, 2006).

Na neutralização, observa-se a liberação de gases e uma mudança na coloração da solução, de negra para amarela. Essa fase ácida é submetida a um processo de filtração e posteriormente é misturada com a mesma quantidade de etanol; reflui-se por duas horas e destila-se, obtendo uma mistura bioflex—água e resíduos da destilação. Mediante um processo adicional em que se usa etilenoglicol, é separada, por destilação, a água presente na mistura bioflex—água.

Posteriormente foram avaliadas as características do bioflex: Poder calorífico, conteúdo de água etc. no laboratório da ABCP. As análises, os métodos e as normas empregados na caracterização do bioflex são similares àqueles usados para a análise do bio-óleo, descritos na Seção 3.2.3.2.

3.2.5 Método de preparação das misturas bioflex—gasolina

O primeiro passo na execução dessa etapa do trabalho consistiu em explorar as possibilidades de misturar diesel com bioflex, gasolina tipo A com bioflex, e gasolina tipo C com bioflex. Como referência existente para a realização de misturas bioflex—gasolina, contou-se com o trabalho efetuado anteriormente por Adão (2006). Adão afirma que até 20% de biocombustível é possível adicionar à gasolina comercial tipo C sem alterar substancialmente as propriedades da gasolina e sem quebrar a mistura. Essa mistura, no presente trabalho, recebe o nome de G80-B20, como se observa na Tabela 3.6.

Os primeiros ensaios consistiram em misturar 90% de diesel com 10% de bioflex e 90% de gasolina Tipo A com 10% de bioflex. Seguidamente foram ensaiadas outras misturas: 90% de gasolina Tipo C com 10% de bioflex, 50% de gasolina C com 50% de bioflex etc., conforme mostra a Tabela 3.6. Com esses testes, tentava-se ter uma idéia das possibilidades de realizar misturas em diferentes proporções e dos limites para a consecução de misturas homogêneas.

Na elaboração das misturas, teve-se especial cuidado na agitação dos tubos de ensaio, visto que no processo acontecia liberação de gases provocada pelas reações químicas. O critério utilizado para parar a agitação era determinado justamente pela ausência de liberação de gases.

Tabela 3.6 Planejamento das misturas combustíveis para uso no motor Otto.

DENOMINAÇÃO DA MISTURA	Volume de Gasolina C (%)	Volume de Bioflex (%)
G10-B90	10	90
G20-B80	20	80
G30-B70	30	70
G40-B60	40	60
G50-B50	50	50
G60-B40	60	40
G70-B30	70	30
G75-B25	75	25
G80-B20	80	20
G87-B13	87	13
G90-B10	90	10

A avaliação das misturas foi realizada mediante métodos visuais e a determinação das propriedades das frações resultantes, nos casos onde não foram verificadas misturas completas. A separação das fases participantes em cada mistura era visível nos ensaios onde não se conseguiu mistura, o que permitiu determinar as porcentagens das fases misturada e não misturada.

Finalmente foi avaliada a estabilidade das misturas no tempo, avaliação que consistiu em deixar em repouso, por até 45 dias, o frasco no qual estava a mistura. Nesse período, era observado se não acontecia a separação das fases misturadas.

3.2.6 Método para determinar PCS e PCI dos combustíveis usados.

A determinação do Poder Calorífico do bioflex e das misturas foi realizada com auxílio de uma bomba calorimétrica no Laboratório de Combustão do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos da FEM (Unicamp). A Norma ASTM D 2382 norteou o procedimento.

3.2.6.1 Métodos para a determinação do índice antidetonante da gasolina e das misturas gasolina—bioflex

A determinação do índice antidetonante foi realizada no Laboratório de Energia Térmica, Motores, Combustíveis e Emissões do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) de São Paulo. Para isso foi empregado um motor-padrão CFR modelo F1/F2 (RON e MON), de acordo com as normas ASTM D 2699-01 e ASTM D 2700-01.

3.2.7 Método de execução dos ensaios no motor-gerador

O objetivo dos testes com as misturas de gasolina—bioflex no motor Otto é avaliar o comportamento que apresenta o motor quando é alterado o tipo de combustível padrão (gasolina tipo C) para misturas gasolina—bioflex. Essa mudança no tipo de combustível, relativamente a um mesmo motor, permite extrair conclusões referentes aos benefícios do uso do bioflex.

A avaliação consistiu em determinar o comportamento da potência do motor para diferentes valores de carga aplicada ao gerador elétrico. Usou-se como combustível no motor: a) gasolina Tipo A; b) gasolina Tipo C; c) mistura G90-B10; d) outras misturas. Adicionalmente foram determinados os níveis de emissões de gases de combustão, os níveis de ruído do motor e o consumo de combustível, nas operações com os diferentes combustíveis. Para a execução dessa atividade do trabalho, foi utilizado o motor-gerador BRANCO 4T, comprado especificamente para efetuar esses testes. As características desse grupo gerador são apresentadas na Tabela 3.7 e na Figura 3.12.

Tabela 3.7 Características técnicas do grupo gerador, segundo dados fornecidos pelo fabricante.

Tipo de motor	BRANCO 4 Tempos, 4kW (5.5 CV)
Cilindrada	163 cm ³
Taxa de compressão	8,5/1
Potência máxima	4 kW a 3600 rpm
Potência contínua	3,63 kW a 3600 rpm
Torque máximo	1,1 kgf.m a 2500 rpm
Consumo médio	230 g/(CV h) (aprox. 302 g/(kW h))
Ignição	transistor
Gerador	2,0 kVA – 2 pólos (sem escovas)
Tensão de saída	115 V/ 230 V, uma fase.
Frequência	60 Hz

Fonte: BRANCO (2006).

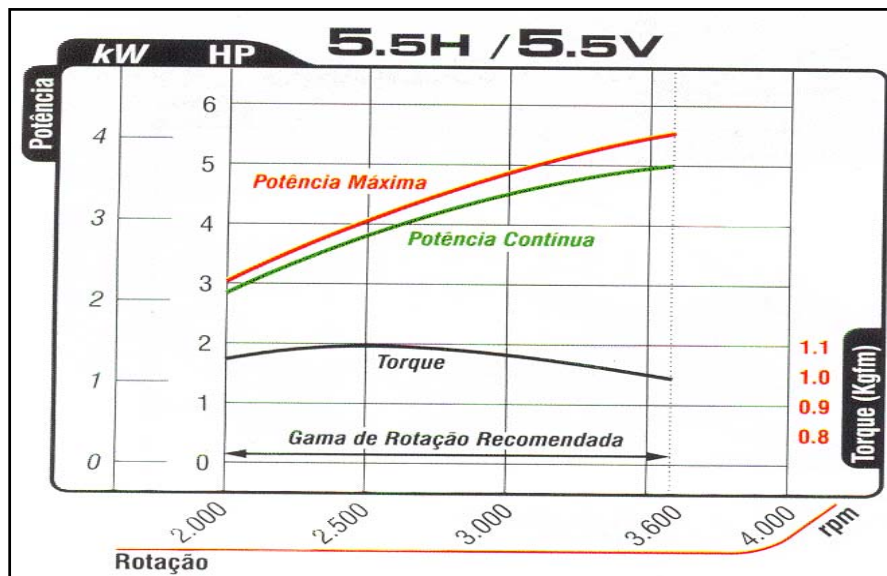


Figura 3.12 Curva de potência versus número de rotações do eixo do motor Branco 4T, segundo dados do fabricante (Fonte: BRANCO, 2006).

3.2.7.1 Preparação e acondicionamento do motor-gerador e da instalação experimental

Foi necessário realizar uma adaptação no sistema de alimentação do motor. Buscava-se trabalhar de maneira independente com gasolina ou com misturas, o que exigiu a instalação de um tanque para combustível adicional e um sistema de mangueiras e válvulas para permitir ou bloquear a alimentação, de acordo com o tipo de ensaio, como se pode observar na Figura 3.13. Essa instalação permitiu fazer mudanças rápidas e completas do combustível empregado, além de possibilitar a medição do volume de combustível consumido por unidade de tempo de trabalho do motor.

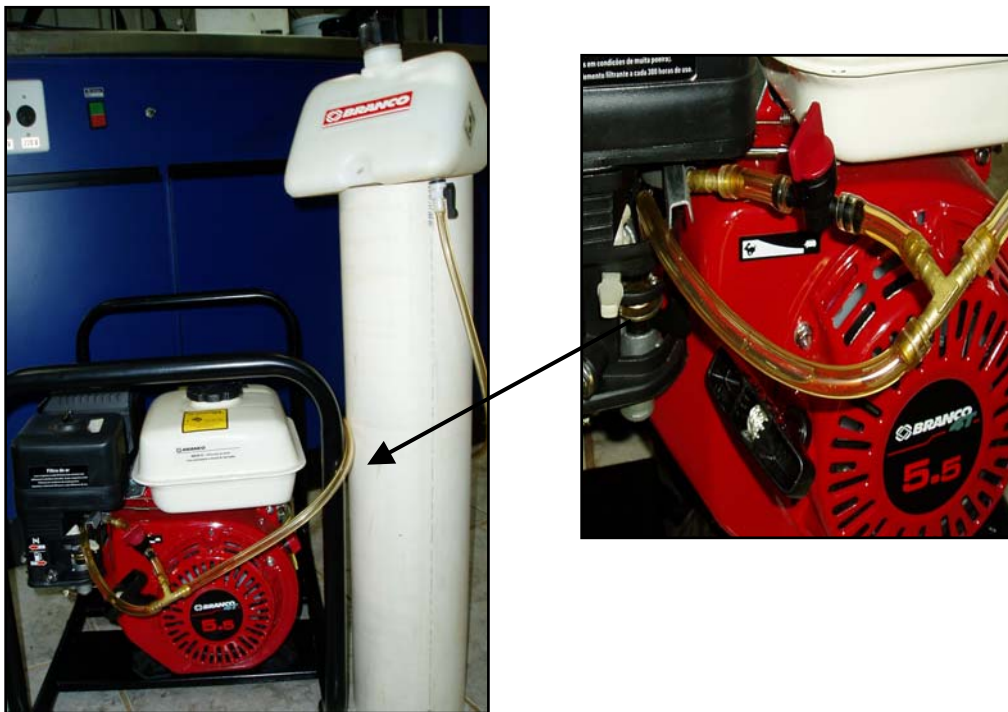


Figura 3.13 Adaptação feita no sistema de alimentação de combustível do motor

Para efetuar os testes no motor-gerador foi montada uma instalação elétrica, conforme o esquema apresentado na Figura 3.14.

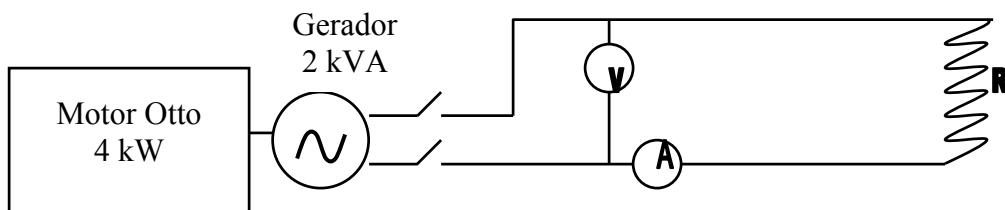


Figura 3.14 Esquema da instalação experimental para avaliar o comportamento da potência fornecida pelo gerador. (V - medição de tensão, A - medição de intensidade de corrente elétrica, R - banco constituído por 10 resistências elétricas de igual capacidade).

Os materiais utilizados nesse ensaio foram dois multímetros com *datalogger*; um banco de resistências elétricas de carga idêntica, usado para variar a carga aplicada ao gerador elétrico; um tacômetro Lutron; um cronômetro para controle do tempo e um decibelímetro. O banco de resistências constava de 10 resistências independentes de $16,4 \Omega$ cada uma e 220 V, conectadas em paralelo para garantir igual funcionamento nos testes.

A homogeneidade das resistências elétricas foi verificada mediante medição de Resistência Elétrica em ohms (Ω) de cada elemento, com auxílio de um multímetro. Das medições resultou um valor médio de cada resistência $R_{\text{individual}} = 16,4 \pm 0,3 \Omega$.

3.2.7.2 Método usado na avaliação do motor-gerador com diferentes combustíveis

No motor novo foi colocado óleo, conforme recomendação do fabricante, e deixou-se funcionar com gasolina tipo C durante aproximadamente 10 horas em períodos de tempo de aproximadamente três horas. Essa operação buscava conseguir operação uniforme no motor nos testes posteriores, pois é normal que um motor novo apresente efeitos de desgaste inicial provocado pelo atrito entre o cilindro e o pistão. Finalizada essa etapa do trabalho, foi trocado o óleo do motor. Nessas condições, o motor estava pronto para a realização dos ensaios.

A medição simultânea de todos os parâmetros (variação de potência, consumo de combustível, nível de emissões de gases e nível de ruído) não foi possível, pois é muito complexa para ser realizada em conjunto. Esse fato exigiu dividir os ensaios em duas fases: medição de

potência e nível de ruído e, posteriormente, medição do consumo de combustível e emissões de gases de combustão.

3.2.7.3 Medição de potência gerada e nível de ruído

A seqüência das operações nos ensaios é descrita a seguir.

Primeiramente o motor era aquecido por aproximadamente 10 a 15 minutos para que as condições de trabalho fossem homogêneas. Para essa operação, usou-se gasolina tipo C. Com o motor aquecido e desligado momentaneamente, eram abertas as válvulas do sistema de alimentação de combustível que já continha o combustível a ser testado. Eram ligados o motor e o interruptor elétrico instalado entre o gerador e os instrumentos de medição (Ver Figura 3.13). A carga de partida era de 65,6 Ω em todos os casos e, a partir desta, foram alterados os valores de carga para 98,4; 131,2 e 164 Ω .

O multímetro conectado em série na rede mediu a amperagem (A) e o multímetro conectado em paralelo mediu a voltagem (V). Com a ajuda do parafuso de marcha lenta disponível no motor e do sistema de Regulação Automática de Rotação (RAR) do motor, foi fixado o número de rotações do eixo do motor nos valores aproximados de: 3600 \pm 20 rpm, 3000 \pm 20 rpm e 2500 \pm 20 rpm. Foi necessário considerar a tolerância de \pm 20 rpm, pois na prática se tornou difícil garantir um número fixo de rotações do eixo nas condições de operação do motor testado.

A mudança no número de rotações do eixo provocou mudanças nos valores de A e V, medidos na saída do gerador elétrico. As leituras simultâneas de V e A ficaram armazenadas no *datalogger* dos multímetros para posteriormente serem descarregados em um computador; o intervalo de medições de V e A nos dois multímetros foi calibrado para ser realizado a cada 1 segundo e de maneira simultânea. Os ensaios foram realizados de maneira ascendente e descendente na carga aplicada para verificar a ocorrência do efeito de histerese no processo. Por exemplo: para 3000 rpm, variou-se a carga aplicada, no sentido ascendente: carga 1 = 65,6 Ω ; carga 2 = 98,4 Ω ; carga 3 = 131,2 Ω ; carga 4 = 164 Ω ; e, em sentido descendente: carga 4 = 164 Ω ; carga 3 = 131,2 Ω ; carga 2 = 98,4 Ω ; carga 1 = 65,6 Ω .

A operação foi repetida por três vezes, para obter vários resultados e conferir validade aos ensaios.

O produto de V multiplicado por A , medidos num mesmo instante e aplicando-se uma determinada carga, permite obter Potência (P). Esse valor de P em função da carga aplicada foi usado para obter gráficos e compará-los, quando se usaram diferentes misturas combustíveis.

A medição de ruído objetivava determinar a ocorrência de algum efeito sonoro atribuível à mudança de combustível (fenômeno de detonação) e, com isso, deter uma experiência em curso. Essa medição permite, adicionalmente, reduzir a quantidade de análises do número de octanos (MON e RON) dos combustíveis usados — que resultam muito custosas — quando é detectado que acontece detonação, atribuível à baixa octanagem. O ensaio consistiu em realizar a medição do nível de ruído máximo na vizinhança do motor, com auxílio do decibelímetro MSL-1325.

3.2.7.4 Medição do consumo de combustível

Na segunda corrida de ensaios, foi medido o consumo de combustível, fixando-se para essa operação 3600 (+/-20) rpm nas rotações do eixo do motor e aplicando-se carga máxima. O ensaio foi repetido três vezes.

O planejamento dos experimentos é apresentado na Tabela 3.8. Uma condição importante para garantir a validade da execução dos ensaios é a aleatoriedade desses testes. Por esse motivo, cada teste foi executado de maneira aleatória, por sorteio de eventos, conforme mostra a Tabela 3.8. Nessa tabela, foram incluídos eventos em condições de operação com combustível padrão (ensaio 5, 9, 11 e 17), depois de cada ensaio com misturas, conferindo assim confiabilidade aos resultados.

Tabela 3.8 Planejamento experimental dos ensaios com o motor-gerador.

Seqüência do ensaio no motor	Mistura	Parâmetros de medição				
		A	V	rpm eixo	Consumo de combustível	Nível de ruído
1	G100 A	X	X	X		X
2	G100 C	X	X	X		X
3	G90-B10	X	X	X		X
5	G100 C	X	X	X		X
7	G50-B50	X	X	X		X
9	G100 C	X	X	X		X
10	G100 A				X	
11	G100 C				X	
13	G50-B50				X	
15	G100 C				X	
16	G90-B10				X	
17	G100 C				X	

Capítulo 4

Análise e discussão dos resultados

4.1 Características físico-químicas da palha de cana-de-açúcar

4.1.1 Densidade real e a granel da palha

Na Tabela 4.1, mostram-se os resultados obtidos para a determinação da densidade a granel da amostra de palha de cana. Pode-se observar que a densidade a granel — parâmetro importante a ter em conta no transporte desse material — é de 306 kg/m³. O valor obtido é resultado do processo prévio de preparação da palha para seu traslado até Campinas (SP), pois, normalmente, a densidade a granel da palha *in natura* é menor que a apresentada. Adicionalmente, a densidade a granel influi na alimentação do material no processo de pirólise. Materiais com menor densidade a granel exigem maior velocidade de alimentação e ocupam maior volume no silo de alimentação do reator; isso pode provocar enchimento do silo e possível entupimento do dosador de biomassa, como aconteceu algumas vezes quando se trabalhou com palha de cana. O vazamento de gases que se verificou esporadicamente no reator de pirólise é também resultado da baixa densidade a granel da palha.

Tabela 4.1 Densidade a granel da palha de cana-de-açúcar.

Repetição	massa (g)	volume(cm ³)	Densidade(g/ cm ³)
1	789,0	2500	0,3156
2	756,4	2500	0,3026
3	754,3	2500	0,3017
4	759,9	2500	0,3040
Média			0,3060

Os resultados para a determinação da densidade real da palha de cana se apresentam na Tabela 4.2. A densidade real, determinada mediante o emprego de água, é de 725,4 kg/m³, como valor médio. O uso do método de porosimetria de mercúrio poderia oferecer resultados mais exatos sobre a densidade real e a porosidade da palha usada.

Tabela 4.2 Densidade real relativa da palha de cana-de-açúcar.

Repetição	Densidade real (g/cm ³)
1	0,723072
2	0,727732
Média	0,725402

4.1.2 Distribuição granulométrica

Na Tabela 4.3, apresenta-se a distribuição granulométrica obtida para a palha de cana. Na primeira coluna, mostra-se o diâmetro das aberturas das peneiras usadas e, do lado direito, a quantidade de material retido em cada peneira.

Tabela 4.3 Distribuição granulométrica da palha de cana-de-açúcar.

Porcentagem retida em massa		
Peneira ABNT Abertura nominal (mm)	Resíduo (% em massa)	
	Individual	Acumulada
6,3	0	-
4,75	1	1
2,36	14	15
1,18	29	44
0,6	22	66
0,3	24	90
0,15	8	98
<0,15	2	

Pode-se observar que a distribuição de partículas é muito ampla. O diâmetro médio das partículas resultou igual a 0,62 mm, valor que favorece o processo de pirólise, pois uma exigência importante desse processo é que o tamanho de partículas seja de até 3 mm para que se consiga uma elevada taxa de transferência de calor (BRIDGWATER; CZERNICK; PISKORZ, 2002).

4.1.3 Teor de celulose, hemicelulose e lignina.

A Tabela 4.4 indica os teores de celulose, hemicelulose e lignina da palha de cana, obtidos segundo procedimento descrito na Seção 3.2.2.3 do Capítulo 3.

Tabela 4.4 Teores de celulose, hemicelulose e lignina da palha da cana (efetuado no LPF do IBAMA, Brasília)

Palha de cana	Lignina (%)		Celulose (%)	Hemicelulose (%)	TOTAL (%)
	Insolúvel em ácido	Solúvel em ácido			
1	20,98	1,41	40,69	32,66	95,74
2	22,64	1,66	42,66	32,40	99,36
3	20,45	1,30	40,91	32,88	95,54
Média	21,36	1,46	41,42	32,65	96,88
Desvio padrão	1,44	0,19	1,08	0,24	2,15

Pode-se observar que o valor da porcentagem de celulose (41,42%) é comparável aos publicados na literatura para outras biomassas, tais como a madeira subadul (39,75%) e o bagaço de cana-de-açúcar (41,3%). Os valores de hemicelulose na palha de cana (32,65%) são superiores aos determinados para o bagaço de cana (22,64%) e para a madeira (23,98%). No caso da lignina da palha de cana (22,82%), é maior que a correspondente ao bagaço de cana (18,26%) e comparável ao da madeira subadul (24,68%). O fato de a palha de cana apresentar valores percentuais de celulose e hemicelulose mais ou menos similares pode favorecer que os produtos da pirólise estejam distribuídos também de maneira eqüitativa, isto é, com percentuais similares

de bio-óleo e carvão. O alto teor de lignina observado na palha de cana, quando comparado com outras biomassas, favorece o maior rendimento de carvão e compostos fenólicos do bio-óleo.

Os resultados são próximos dos encontrados por Saad e Gonçalves (2005) para a palha de cana-de-açúcar. Eles relatam 37% de celulose, 28% de hemicelulose e 26% de lignina. A diferença nos resultados, mesmo sendo pequena, pode ser ocasionada pelas diferenças nas amostras usadas para as análises.

4.1.4 Composição das cinzas da palha

As análises foram feitas por complexometria. Os resultados são apresentados na Tabela 4.5. Pode-se observar que o componente majoritário é o dióxido de silício.

Tabela 4.5 Resultados da análise química das cinzas da palha de cana-de-açúcar (análise efetuada no laboratório da ABCP, São Paulo).

Composição química	Teor em massa (%)
Perda ao fogo (PF)	0,57
Dióxido de silício (SiO ₂)	52,62
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	15,80
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	3,93
Óxido de cálcio (CaO)	5,76
Óxido de magnésio (MgO)	5,27
Trióxido de enxofre (SO ₃)	2,73
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,12
Óxido de potássio (K ₂ O)	7,80

Os valores determinados são diferentes dos mencionados por Linero e Lamónica (2005). Eles registram: P₂O₅= 0,9; K₂O=6,5; CaO=4,4; MgO=2,1; FeO₂=0,8 e Al₂O₃=2,9. Essa diferença pode ser atribuída a fatores como o cultivo e o manuseio da cana-de-açúcar. Em relação ao cultivo, a quantidade e o tipo de adubo influenciam nas características dos minerais presentes na

cana, e o manuseio é responsável pela agregação de partículas estranhas de origem mineral que dependem do lugar onde a biomassa é estocada e/ou acondicionada.

4.1.5 Análise imediata, elementar e Poder Calorífico

Os resultados se apresentam na Tabela 4.6. É possível ver nessa tabela que o teor de cinzas da palha de cana-de-açúcar é um pouco elevado (11,57%), quando comparado com a serragem (1,6%) e com o bagaço de cana (4,4%), provavelmente devido ao manuseio da palha durante a colheita e o transporte. A umidade é de aproximadamente 9,92%, valor adequado para sua transformação em processos termoquímicos como a pirólise e a gaseificação.

Tabela 4.6 Composição química da palha de cana-de-açúcar (análise efetuada no laboratório da ABCP, São Paulo).

Enxofre	(S)	%	0,08
Carbono	(C)	%	44,7
Hidrogênio	(H)	%	5,8
Nitrogênio	(N)	%	0,45
Cinzas	(Z)	%	11,57
Material volátil	(MV)	%	81,55
Umidade total	(U)	%	9,92
Carbono Fixo	(CF)	%	6,90
Poder Calorífico Superior	(PCS)	MJ/kg	17,74
Poder Calorífico Inferior	(PCI)	MJ/kg	16,50

Nota: Os limites de detecção desses testes foram os seguintes: PCS = 1 J/g; C = 10 ppm; H = 100 ppm; N = 600 ppm; S = 10 ppm; análise realizada em base seca.

A análise elementar da palha mostra valores similares aos de outras biomassas. Por exemplo, o carbono elementar é de 44,7% na palha, *versus* os 48,3% verificados na serragem; o hidrogênio na palha é de 5,96%, *versus* os 5,9% da serragem. O teor de nitrogênio (0,45 %) encontra-se na faixa relativa a outros tipos de biomassa, como a serragem (0,3%) e o bagaço de cana-de-açúcar (0,35%). O enxofre, que é um elemento indesejável nos combustíveis devido à

ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos, como SO_2 e SO_3 , que ocorre na combustão, representa somente 0,08% da massa da palha — valor baixo se comparado ao dos materiais de origem fóssil como o carvão mineral (1-12%). Esse é um elemento que justifica a necessidade do maior uso da biomassa para fins energéticos.

O Poder Calorífico Superior da palha de cana (17,74 MJ/kg) é comparável ao de outras biomassas com composição elementar similar, como bagaço de cana-de-açúcar (17,3 MJ/kg) e serragem (18 MJ/kg). Observa-se que a palha da cana-de-açúcar apresenta valores de carbono fixo 6,9% menor que o da serragem, que tem 17,3%, provavelmente em razão do alto teor de cinzas. Os resultados anteriores permitem concluir que a palha de cana-de-açúcar apresenta potencialidades comparáveis às de biomassas como a serragem e o bagaço de cana-de-açúcar para a produção de combustíveis e insumos químicos por intermédio do processo de pirólise rápida.

Outros trabalhos de caracterização da palha de cana-de-açúcar (LINERO; LAMONICA, 2005) mostram os seguintes resultados: $U=29,4$; $Z=3,9$; $CF=12,8$; $MV=83,8$; $C=46,0$; $H=6,2$; $N=0,6$; $O=43,0$; $S=0,1$; $Cl=0,2$. É importante destacar que a amostra usada pelos mencionados autores corresponde à palha de cana retirada da lavoura com aproximadamente 30% de umidade e sem acondicionamento prévio. Em nosso caso, a palha foi secada, triturada e peneirada para ser fornecida ao reator, fato que explica essas diferenças.

4.2 Características físico-químicas do bio-óleo de pirólise

Os resultados da análise para determinação da composição elementar, dos Poderes Caloríficos Superior e Inferior, e do conteúdo de umidade do bio-óleo de pirólise obtido da palha de cana são apresentados na Tabela 4.7. Observa-se que o Poder Calorífico Superior do bio-óleo é similar aos reportados na literatura; por exemplo, Bridgwater (1999) e Bridgwater, Czernik e Piskorz (2002) relatam valores na faixa de 16 a 19 MJ/kg. A diferença de aproximadamente 13% pode ser resultado da maior quantidade de carbono elementar e da quantidade de hidrogênio presente no bio-óleo produzido na planta PPR-200, cujos valores (53,95% e 7,42%, respectivamente) são maiores que os registrados pelos autores há pouco citados. Outros

parâmetros, como pH e cinzas, por exemplo, encontram-se dentro daqueles estabelecidos para o bio-óleo obtido pelo processo de pirólise rápida.

Tabela 4.7 Composição química e Poder Calorífico Superior e Inferior do bio-óleo de pirólise de palha de cana-de-açúcar (análise efetuada no laboratório da ABCP, São Paulo).

Composição Química Elementar	(S)	%	0,06
	(C)	%	53,95
	(H)	%	7,42
	(N)	%	0,84
Análise Imediata	Cinzas	%	0,48
	Materiais voláteis	%	91,16
	Carbono Fixo	%	7,01
Poder calorífico Superior	(PCS)	MJ/kg	23,12
Poder calorífico Inferior	(PCI)	MJ/kg	21,46
pH	-	-	3,20
Conteúdo de água	-	% em massa	16,24

Nota: Limites de detecção: PCS = 1 J/g; C = 10 ppm; H = 100 ppm; N = 600 ppm; S = 10 ppm. Análise realizada na base seca. Amostras *in natura*.

4.3 Resultados da elaboração das misturas gasolina—bioflex

4.3.1 Testes exploratórios

Com o objetivo de escolher os componentes a serem misturados com o bioflex, foram conduzidos experimentos de misturas com diesel, gasolina tipo A e gasolina tipo C.

Mistura diesel—bioflex

Inicialmente foram realizados testes experimentais para o estudo do comportamento da mistura diesel—bioflex sem a presença de algum aditivo. Os ensaios mostraram que a mistura diesel—bioflex não se tornou uma fase contínua, e sim uma emulsão que se manteve estável no

tempo e cuja aplicação deve ser pesquisada. Para os fins deste trabalho, essa mistura não será considerada.

Mistura bioflex—gasolina A

No caso da gasolina tipo A misturada com bioflex, os resultados mostraram que somente até 3% dessa gasolina se mistura com o bioflex, fato que não apresenta interesse prático para o presente trabalho, daí essa mistura não ter sido avaliada. Esse fenômeno pode ser atribuído à presença de água no bioflex (até 10%).

Mistura bioflex—gasolina C

Adão (2006) afirma que até 20% de bioflex (obtido dos ácidos carboxílicos do bio-óleo de pirólise do capim-elefante e/ou do bagaço da cana-de-açúcar) podem ser adicionados à gasolina comercial tipo C, sem alterar substancialmente suas propriedades, nem a necessidade do uso de agentes tenso-ativos. Não foi possível confirmar essa afirmação, porque, no presente trabalho, não se conseguiu misturar mais de 13% de bioflex à gasolina tipo C. Esse resultado pode ter sido provocado também pela presença de água no bioflex e pelas características físico-químicas dos ésteres dos ácidos carboxílicos.

4.3.2 Resultados das misturas bioflex—gasolina C

Na Tabela 4.8, apresentam-se as misturas feitas com gasolina C e bioflex. As misturas foram realizadas segundo o procedimento descrito na Seção 3.2.4 do Capítulo 3.

Pode-se observar que, nas misturas G87—B13 e G90—B10, conseguiu-se que a fase resultante correspondesse à mistura total dos componentes usados (misturas com menor porcentagem volumétrica de bioflex não apresentam dificuldade para serem feitas). No entanto, no caso de misturas com porcentagem de bioflex superior a 13% não se obtêm misturas completas.

Tabela 4.8 Resultado das misturas bioflex—gasolina tipo C.

DENOMINAÇÃO DA MISTURA	Componentes da mistura (% volume)		Fases (% volume)	
	Gasolina C	Bioflex	Mistura	Residual
G10—B90	10	90	100	0
G20—B80	20	80	100	0
G30—B70	30	70	93	7
G40—B60	40	60	83,7	16,3
G50—B50	50	50	74,7	25,3
G60—B40	60	40	68,3	31,7
G70—B30	70	30	58,3	41,7
G75—B25	75	25	55	45
G80—B20	80	20	51,7	48,3
G87—B13	87	13	100	0
G90—B10	90	10	100	0

A Figura 4.1 permite observar a separação das duas fases (fase residual e fase misturada) que restavam quando não se conseguiam misturas completas. Essa figura corresponde à mistura G50—B50.

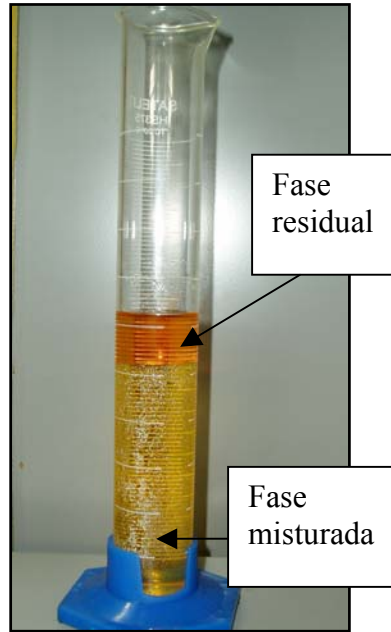


Figura 4.1 Aspecto das misturas incompletas bioflex—gasolina tipo C.

A Figura 4.2 mostra a distribuição das fases misturadas e residuais para as diferentes composições de misturas bioflex—gasolina C.

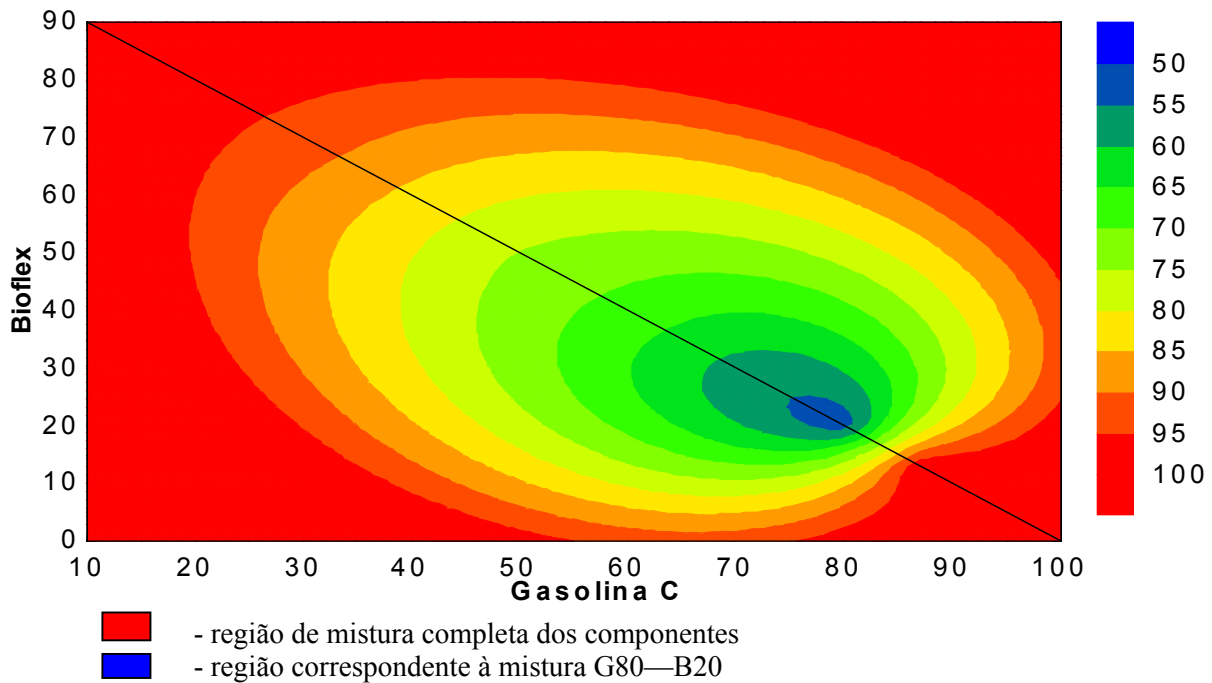


Figura 4.2 Distribuição das fases misturada e residual resultante da mistura binária bioflex—gasolina C.

Os resultados dos ensaios evidenciam a absorção de parte da gasolina pelo bioflex. A presença de etanol na gasolina pode ser o elemento que favorece essa absorção. Essa afirmação pode ser explicada com base nos resultados obtidos com a mistura de gasolina tipo A com bioflex, em que não se obtiveram misturas com mais de 3% de bioflex.

Pelas razões anteriormente discutidas, optou-se por trabalhar com misturas G90—B10 (90% de gasolina Tipo C com 10% de bioflex).

4.4 Características dos combustíveis usados no grupo gerador elétrico

A Tabela 4.9 apresenta o Poder Calorífico Inferior e o conteúdo de água dos combustíveis e misturas usados nos ensaios.

Tabela 4.9 Poder Calorífico e conteúdo de água nos combustíveis usados.

Tipo de combustível	PCI (MJ/kg)	Umidade (% massa)
Gasolina tipo A	42,5	-
Gasolina tipo C	40,1	-
Bioflex puro	30,3	10
Mistura G90—B10	39,1	<1
Etanol	26,8	-

Pode-se afirmar que o PCI da mistura G90—B10 é aproximadamente 39 MJ/kg, valor menor que o correspondente à gasolina A e à gasolina C, produto da menor quantidade de gasolina tipo A presente na mistura.

A Tabela 4.10 mostra os resultados dos ensaios realizados para determinar MON (*Motor Octane Number*), RON (*Research Octane Number*) e IAD (Índice antidetonante) da mistura G90—B10 e da gasolina tipo C. Os valores apresentados atendem aos critérios exigidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que são: 73 para gasolina tipo A e 76 para gasolina tipo C (ANP, 2007).

Tabela 4.10 MON e RON da gasolina C e da mistura G90-B10 (análise efetuada nos laboratórios do IPT, São Paulo).

Amostra	Método	Número de Octano	Índice Antidetonante
Gasolina Tipo C	MON (ASTM 2700-01)	82,1	88,7
	RON (ASTM 2699-01)	95,3	
G90—B10	MON (ASTM 2700-01)	83,2	90,4
	RON (ASTM 2699-01)	97,6	

4.5 Avaliação da operação do grupo gerador.

4.5.1 Resultados das variações da Potência versus rpm do eixo usando os diferentes combustíveis.

Os ensaios no motor do grupo gerador foram efetuados usando diferentes rotações do eixo do motor: 3600 rpm, 3000 rpm e 2500 rpm, com quatro valores de cargas: 65,6 Ω ; 98,4 Ω ; 131,2 Ω e 164 Ω . Os ensaios foram repetidos três vezes para o cálculo do erro experimental. A carga foi variada no sentido ascendente e descendente, segundo o método descrito na Seção 3.2.6.3 do Capítulo 3 visando determinar a existência ou não de histerese.

A Tabela 4.11 apresenta os valores médios da potência entregue pelo gerador quando a carga é aplicada no sentido ascendente.

Tabela 4.11 Potência média obtida do gerador nas diferentes condições de operação.

Rotações do eixo (rpm)	Carga [Ω]	Potência média [W]		
		Gasolina A	Gasolina C	Mistura G90-B10
3600	65,6	862,4	895,1	882,8
	98,4	1231	1285,6	1263,6
	131,2	1533,5	1609,5	1581,3
	164,0	1756,3	1829,3	1808,3
3000	65,6	667,2	671,9	621,7
	98,4	935	929,4	869,2
	131,2	1162	1183,6	1083
	164,0	1336,3	1349,1	1245,9
2500	65,6	319,6	380,3	0
	98,4	471,9	489,4	0
	131,2	595,7	622,4	0
	164,0	679,9	705,8	0

Nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 são mostrados os resultados da performance da potência do gerador quando foi operado com gasolina A, gasolina C e mistura G90-B10.

Objetivando estimar o efeito do tipo de combustível sobre a potência gerada foram feitas provas estatísticas, que têm como finalidade determinar se existem diferenças significativas entre os experimentos planejados. Para isto usou-se a teste de Cochran (COSTA NETO, 2002), que permite comparar as variâncias da potência quando são aplicadas as diferentes cargas.

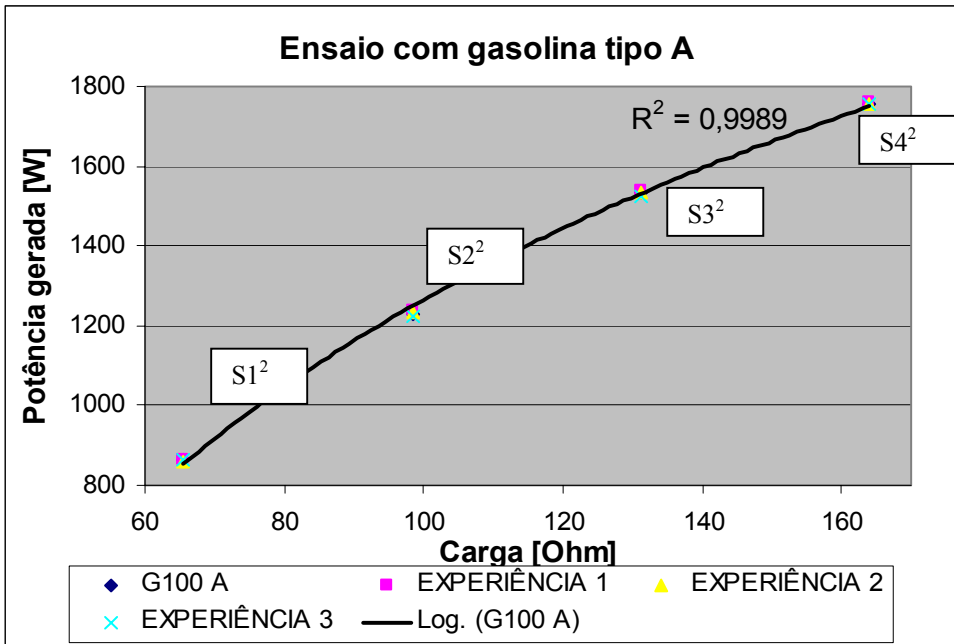


Figura 4.3 Resultados dos ensaios no motor-gerador usando Gasolina Tipo A, mantendo as rotações do eixo do motor em 3600 rpm.

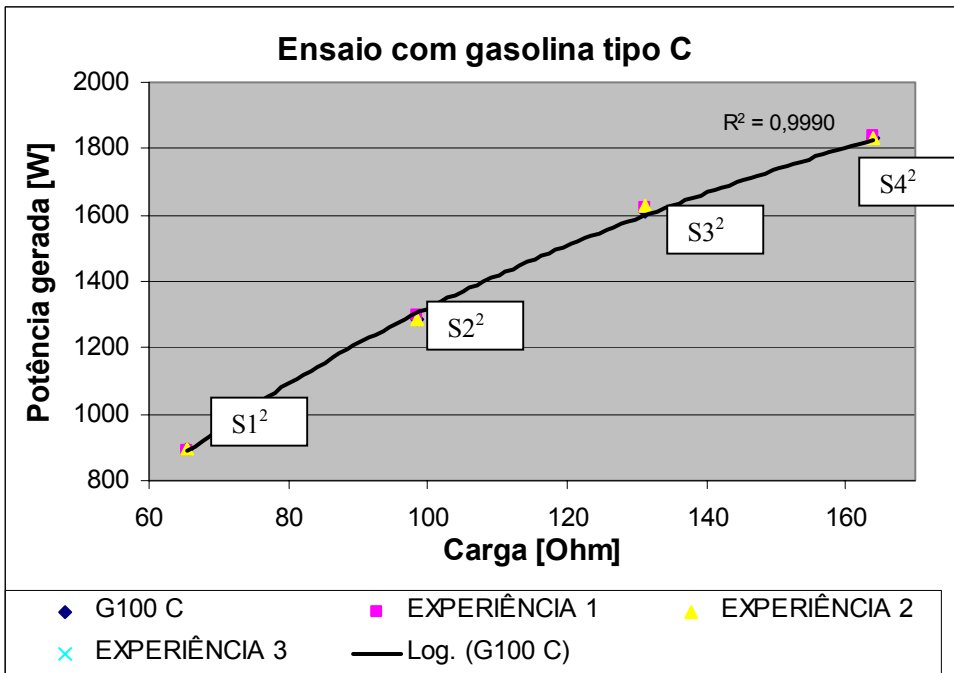


Figura 4.4 Resultados dos ensaios no motor-gerador usando Gasolina Tipo C, mantendo as rotações do eixo do motor em 3600 rpm.

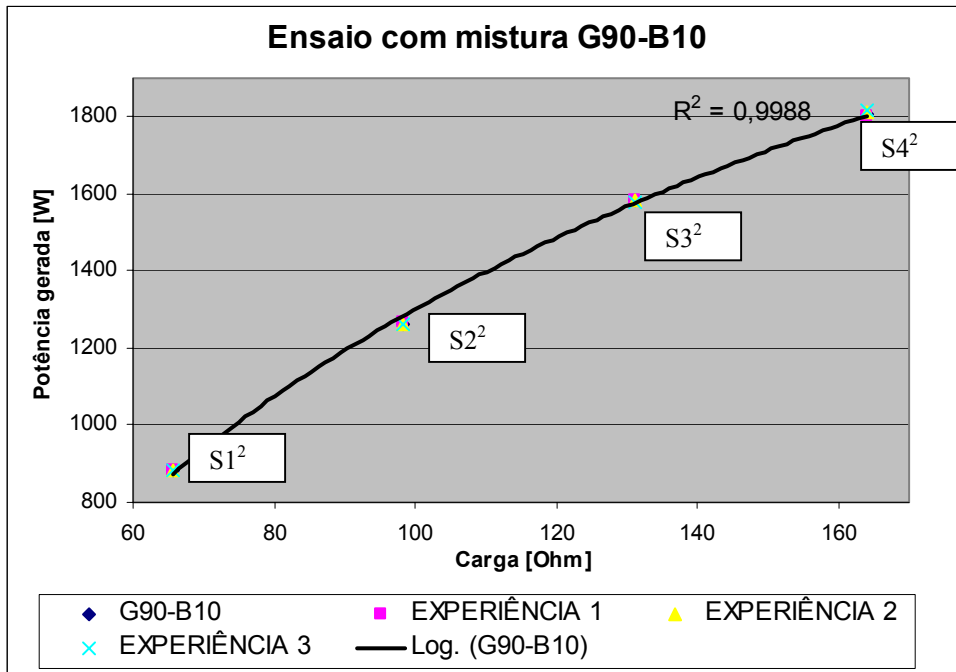


Figura 4.5 Resultados dos ensaios no motor-gerador usando mistura G90-B10, mantendo as rotações do eixo do motor em 3600 rpm.

Os valores das variâncias da potência quando o motor trabalha com gasolina tipo A serão identificados pela seguinte nomenclatura: $S1^2$, $S2^2$, $S3^2$ e $S4^2$, correspondentes aos valores de carga 65,6 Ω ; 98,4 Ω ; 131,2 Ω e 164 Ω , respectivamente. Mediante o teste de Cochran se deseja testar a hipótese:

$$H_{0GA}: S1^2 = S2^2 = S3^2 = S4^2,$$

Se todas as amostras têm o mesmo tamanho n , a hipótese H_{0GA} pode ser testada usando a estatística:

$$g = \text{Max } Si^2 / \sum Si^2; \quad i = 1, 2, \dots k. \quad (4.1)$$

Este valor de g se compara com valores *críticos de g* tabulados que são função do tamanho da amostra (n) e da quantidade de experimentos (k), aos níveis de significância $\alpha = 1\%$ ou $\alpha = 5\%$. No nosso problema, com $n = 3$, $k = 4$ e $\alpha = 5\%$, se tem $g_{5\%} = 0,8709$ (COSTA NETO, 2002).

O procedimento anterior foi aplicado para os resultados obtidos para os restantes combustíveis, como se observa na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Cálculo das variâncias amostrais e da estatística g para os combustíveis testados.

Rotações do eixo (rpm)	Carga (ohm)	Variância amostral	Tipo de combustível usado		
			Gasolina A	Gasolina C	Mistura G90-B10
3600	65,6	$S1^2$	2,905	13,855	5,065
	98,4	$S2^2$	36,390	2050,97	6,525
	131,2	$S3^2$	50,410	704,550	1,365
	164,0	$S4^2$	3,775	70,445	45,385
	<i>g calculado</i>			0,53926	0,72234
3000	65,6	$S1^2$	21,07	208,810	3,430
	98,4	$S2^2$	5,430	612,845	3,165
	131,2	$S3^2$	21,905	161,66	23,965
	164,0	$S4^2$	17,725	77,170	139,605
	<i>g calculado</i>			0,53926	0,72234
2500	65,6	$S1^2$	1,585	4,415	0
	98,4	$S2^2$	0,055	77,920	0
	131,2	$S3^2$	9,270	115,81	0
	164,0	$S4^2$	22,805	7,240	0
	<i>g calculado</i>			0,67605	0,56368

Os valores de *g calculado*, em todos os casos são menores que $g_{5\%} = 0,8709$, o que permite afirmar que, ao nível de 5% de significância, o erro experimental associado a cada carga e tipo de combustível são estatisticamente iguais.

A partir destes resultados, a variável resposta a ser considerada na análise dos resultados será a potência máxima, a 60 Hz.

Na Tabela 4.13 se apresentam os valores médios da potência máxima obtida com cada combustível.

Tabela 4.13 Valores médios da potência máxima para cada combustível testado.

	Tipo de combustível usado		
	Gasolina A	Gasolina C	Mistura G90-B10
Potência média	1756,3	1829,3	1808,8
Desvio padrão	1,4	6,2	4,6

As diferenças entre os valores médios mostrados são, aparentemente, pequenas. Para verificar se essas diferenças são significativas foi realizada uma nova análise estatística. Usou-se o método de Tukey (COSTA NETO, 2002), segundo o qual, são distintos os resultados se:

$$| X_{i\text{med}} - X_{j\text{med}} | > q_{k, v, \alpha} * (S_R^2/n)^{1/2} \quad (4.2)$$

Onde:

$X_{i\text{med}}$ e $X_{j\text{med}}$ - valores médios das potências máximas,

q - representa os valores críticos da *amplitude studentizada* (valor tabulado),

n - quantidade de amostras,

k - quantidade de ensaios efetuados com cada amostra.

No nosso caso, se têm os seguintes valores:

$$X_{GA\text{med}} = 1756,3; X_{GC\text{med}} = 1829,3; X_{MI\text{med}} = 1808,8;$$

Usando a equação 4.2:

$$| X_{GA\text{med}} - X_{GC\text{med}} | = 73$$

$$| X_{GA\text{med}} - X_{MI\text{med}} | = 52,5$$

$$| X_{GC\text{med}} - X_{MI\text{med}} | = 20,5$$

Com $k = 3$ e $v = k*(n - 1) = 3*(3 - 1) = 6$, ao nível de 5% de significância se tem: $q_{3; 6; 5\%} = 4,34$. Usando o valor $S_R^2 = 2806$, previamente calculado, tem-se:

$$q_{k, v, \alpha} * (S_R^2/n)^{1/2} = 4,34 * (2805,7/3)^{1/2} = 132,7.$$

Como todos os valores de $|X_{i_{med}} - X_{j_{med}}|$ são menores que 132,7, se conclui que, estatisticamente, os valores médios de potência obtidos nos três casos se podem considerar iguais, o que permite afirmar que não existe um efeito direto do bioflex quando é misturado com gasolina em proporções 10/90. Na Figura 4.6 se apresentam os comportamentos das curvas de potência para cada combustível.

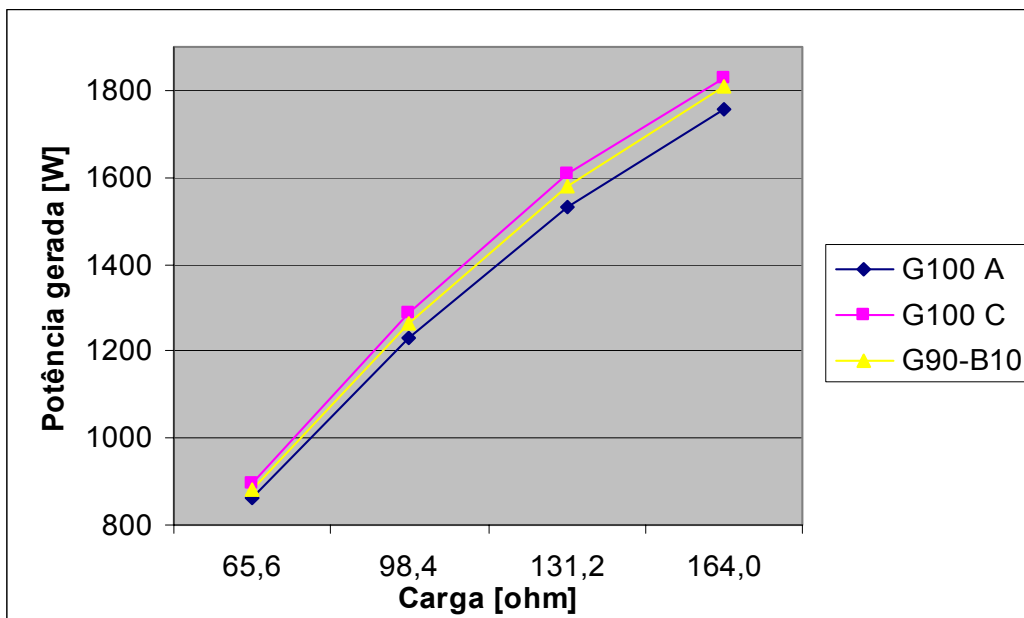


Figura 4.6 Comportamento das curvas de potência para os combustíveis testados. Rotações do eixo do motor: 3600 rpm.

A análise dos resultados quando a carga é diminuída não apresenta efeito de histerese e conduz à mesma conclusão sobre o comportamento do motor. O Apêndice 3 apresenta esses resultados.

4.5.2 Nível de ruído máximo no motor.

A Figura 4.7 apresenta as medições do nível de ruído emitido pelo motor quando opera com os diferentes combustíveis.

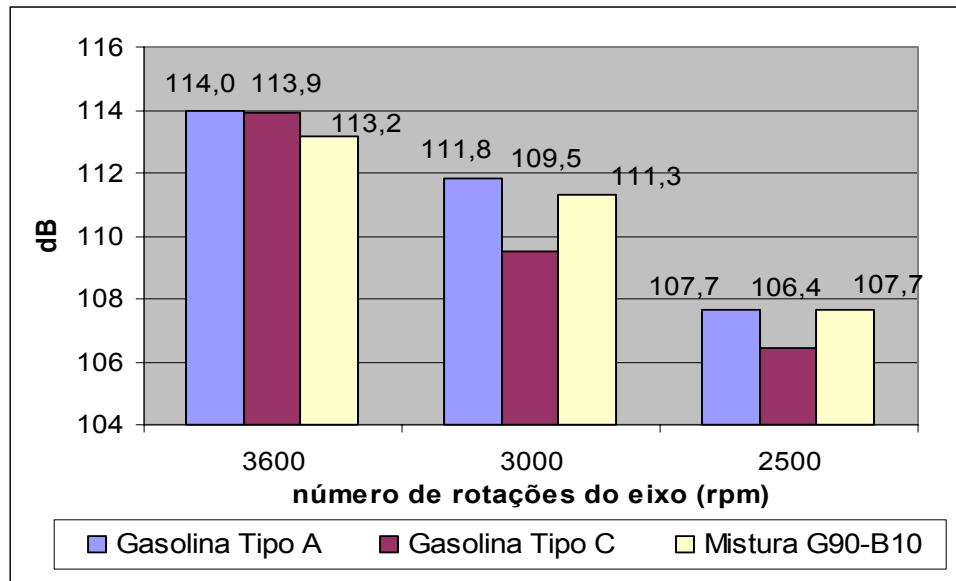


Figura 4.7 Nível do ruído emitido pelo motor sob diferentes condições de operação.

Usando novamente o teste de Tukey para comparar a diferença entre os valores médios de ruído apresentados na Figura 4.8 se conclui que não existe influência do tipo de combustível no nível de ruído.

4.5.3 Consumo específico de combustível.

A Figura 4.8 mostra os consumos específicos médios quando usados os três combustíveis. Os valores empregados para elaborar o gráfico da figura são apresentados no Apêndice 4.

Para determinar se a diferença entre os consumos específicos médios quando usados os três tipos de combustível é significativa foi usado novamente o método de Tukey. Neste caso:

$$X_{GA\text{consmed}} = 582,7; X_{GC\text{consmed}} = 593,4; X_{MI\text{consmed}} = 608,1;$$

$$|X_{GA\text{consmed}} - X_{GC\text{consmed}}| = 10,7$$

$$|X_{GA\text{consmed}} - X_{MI\text{consmed}}| = 25,4$$

$$|X_{GC\text{consmed}} - X_{MI\text{consmed}}| = 14,7$$

Com $k = 3$ e $v = k*(n - 1) = 3*(3 - 1) = 6$, ao nível de 5% de significância se tem: $q_{3; 6; 5\%} = 4,34$. Usando o valor $S_R^2 = 476,9$, também calculado:

$$q_{k, v, \alpha}*(S_R^2/n)^{1/2} = 4,34*(476,95/3)^{1/2} = 67.$$

Como todos os valores de $|X_{i\text{med}} - X_{j\text{med}}|$ são menores que 67, se conclui que os valores médios de consumo específico de combustível se podem considerar iguais estatisticamente. Isto permite afirmar que também aqui não existe um efeito direto do bioflex no consumo de combustível quando é misturado com gasolina em proporções 10/90.

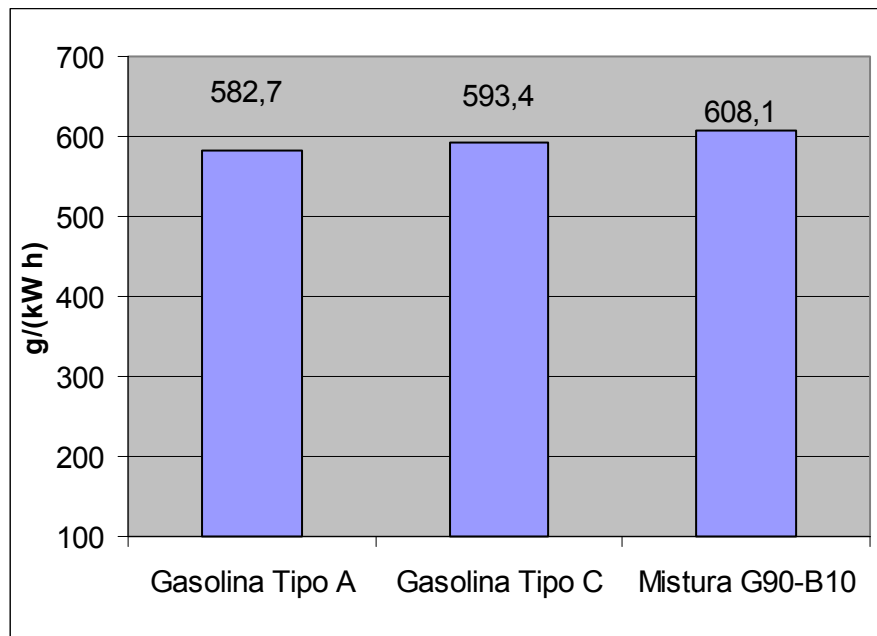


Figura 4.8 Consumo específico de combustível no motor-gerador, usando: gasolina Tipo A, gasolina Tipo C e misturas G90-B10.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para próximos trabalhos.

Conclusões

- 1) A palha de cana-de-açúcar é um material abundante no estado de São Paulo, porém a logística para retirá-la do campo e as exigências do solo limitam a quantidade de palha que pode ser retirada do campo; mesmo assim, o potencial energético deste material é grande. Um dos processos interessantes para o uso da palha de cana é a pirólise rápida, a qual exige pouca umidade e pequeno tamanho das partículas. Esse processo foi testado na planta PPR-200 com resultados satisfatórios.
- 2) O tamanho das partículas da palha de diâmetro médio 0,62 mm resultou adequado no processo de pirólise. Partículas maiores ofereceram dificuldade para operar o reator, pois, materiais com menor densidade a granel (associado a um maior tamanho de partículas) exigiram maior velocidade de alimentação e provocaram enchimento do silo de alimentação. O vazamento de gases que se verificou no reator de pirólise durante os testes preliminares foi provocado pela baixa densidade a granel da palha.
- 3) A análise físico-química da palha de cana obtida da usina Equipav mostrou 11,57% de teor de cinzas, valor que pode ser considerado elevado quando comparado com outros materiais. Re-fazer esta análise para validar o resultado pode contribuir para concluir se o manuseio da palha durante a colheita e o transporte estão influenciando na presença desse teor de cinzas.
- 4) O poder calorífico inferior (PCI) do bio-óleo obtido da pirólise da palha de cana mostra que este produto apresenta potencial de uso direto do bio-óleo em motores Diesel e turbinas de gás.

- 5) O bioflex produzido a partir dos ácidos carboxílicos do bio-óleo usando a tecnologia desenvolvida pela empresa Bioware Tecnologia apresenta maior PCI (32 MJ/kg) quando comparado com o etanol (26,8 MJ/kg).
- 6) Os resultados dos ensaios realizados visando mistura bioflex-gasolina C mostraram que a presença de etanol na gasolina pode ser o elemento que favorece a mistura. No entanto, estudos mais profundos nesta temática devem ser realizados para concluir sobre este fenômeno.
- 7) É tecnicamente viável o uso do bioflex misturado com gasolina em motores Otto, devido a que a potência gerada e o consumo de combustível resultaram similares àqueles apresentados quando se usa gasolina tipo C, que é o combustível mais utilizado no Brasil em motores de ciclo Otto.
- 8) Além da palha de cana-de-açúcar foram pirolisados também bagaço de laranja e resíduo de tabaco. Quando analisadas as propriedades do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar e do bagaço de laranja se observa que estes dois materiais apresentam comportamento similar. No entanto, o bio-óleo obtido a partir do fumo apresentou comportamento diferente, devido principalmente à presença de porcentagens maiores de compostos nitrogenados no resíduo do tabaco.

Sugestões para próximos trabalhos

Para futuros trabalhos relacionados com a temática estudada se sugere:

- 1) Aprofundar no estudo da influência do etanol na obtenção das misturas gasolina-bioflex. Este estudo poderia permitir o desenvolvimento de tensoativos adequados para o processo de misturas em quantidades distintas às usadas no trabalho.
- 2) Estudar opções para melhorar os processos químicos de separação da água presente no bioflex e/ou aprofundar no usado atualmente. Criar normas e procedimentos será muito útil no futuro, visando propriedades homogêneas no bioflex obtido sob diferentes condições.
- 3) Testar o bio-óleo cru em motores Diesel e em turbinas de gás apresenta potencialidade e pode ser explorado no futuro como parte do levantamento de outros possíveis usos do bio-óleo.

- 4) Este trabalho pode ser complementado adequadamente com um estudo da viabilidade econômica e ambiental do uso do bioflex e o ciclo de sua produção.
- 5) É importante considerar o bioflex como uma linha de produtos dentro do conceito de bio-refinaria e aprofundar em pesquisas relacionadas com os usos da fração de bio-óleo residual do processo de produção do bioflex.
- 6) A operação de medição dos gases de combustão não chegou à culminação, mesmo sendo coletados os gases de amostra para as análises, devido a problemas que aconteceram no analisador de gases destinado para efetuar estes ensaios. Se sugere incluir esta análise em futuros trabalhos.

Referências

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (1985) *NBR 5484: Motores alternativos de combustão interna de ignição por compressão (diesel) ou de ignição por centelha (Otto) de velocidade angular variável*. Método de ensaio, Rio de Janeiro. 8 p.
- ADÃO, D. C. *Avaliação físico-química de bio-óleo e bio-combustível como aditivo para combustíveis fósseis*. 2006. Tese (Mestrado em Química e Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.
- ANDREWS, R.G.; ZUKOWSKI, S.; PATNAIK, P.C. Feasibility of Firing an Industrial Gas Turbine Using a Bio-mass Derived Fuel. In: BRIDGWATER, A. V.; BOOCOCK, D. G. B. (Eds.). *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. London, UK: Blackie Academic and Professional, London, 1997. p. 495-506.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bio-combustíveis). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 23 de abril de 2007.
- AUBIN, H.; ROY, C. Study of the Corrosiveness of Wood Pyrolysis Oils. *Fuel Science and Technology International*, v. 8, p. 77-86, 1990.
- ASTM D 2699-01. *Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-ignition Engine Fuels*, procedimento A “Bracketing – Equilibrium Fuel Level”.
- ASTM D 2700-01. *Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-ignition Engine Fuel*, procedimento A “Bracketing – Equilibrium Fuel Level”.
- ASTM D 2382. *Método de ensaio para a determinação do poder calorífico de hidrocarbonetos combustíveis pela bomba calorimétrica*.

BA, T. et al. Colloidal Properties of Bio-oils Obtained by Vacuum Pyrolysis of Softwood Bark. Storage Stability. *Energy & Fuels*, v. 18, p. 188-201, 2004.

BIOWARE. Documentação da empresa, 2006.

BRANCO. *Manual de operações do Gerador elétrico. BRANCO 4T 2500 Corujinha*, 2006.

BP Statistical Review of World Energy. [S.l.], June 2005. Disponível em: <www.bp.com/statisticalreview>.

BRASIL. Lei nº 11.241, de 19 de setembro de 2002.

BRAUNBECK, O. A.; OLIVEIRA, J. T. A. Colheita de cana-de-açúcar com auxílio mecânico. *Eng. Agríc.*, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 300-308, jan/abr 2006.

BRIDGWATER, A.V.; BRIDGE, S.A. A review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies. In: BRIDGWATER, A. V.; GRASSI, G. (Eds.). *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization*. London: Elsevier Applied Science, 1991. p. 11-92.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Engineering Developments in Fast Pyrolysis for Bio-oils. In: PROCEEDINGS OF BIOMASS PYROLYSIS OIL PROPERTIES AND COMBUSTION MEETING, Sep. 26-28, Estes Park. Co., 1994, p. 110-127.

BRIDGWATER A. V. An introduction to fast pyrolysis of biomass for fuels and chemicals. In: _____ et al. (Eds.). *Fast Pyrolysis of biomass: a handbook*. [S. l.:] CPL Press, 1999. p. 1-13.

BRIDGWATER, A. V.; CZERNICK, S.; PISKORZ J. An Overview of Fast Pyrolysis. In: _____ (Ed.). *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. [S. l.:] IEA Bioenergy; Blackwell Sciences, 2001. p. 977-997.

BRIDGWATER, A. V.; CZERNI, S.; PISKORZ, J. The Status of Biomass Fast Pyrolysis. *Fast Pyrolysis of biomass: A Handbook*. [S. l.:] A. Bridwater Editor, IEA Bioenergy, 2002. v. 2. p. 1-22.

BRIDGWATER, A. V.; TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A Techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 202, n. 6, p. 181-248.

CANADA. *Innovation Road Map on Bio-based feedstocks, Fuels and Industrial Products: Capturing Canada's Natural Advantage*. Bio-products Canada, 2005. Disponível em: <<http://strategis.ic.gc.ca/epic/site/trm-crt.nsf/en/rm00114e.html>>. Acesso em: diferentes datas.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do estado de São Paulo). Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/acidentes/vazamento/oleo/a_fisicos.asp>. Acesso em: 21 abr. 2006.

CHIARAMONTI, D. et al. Developments of Emulsions from Biomass Pyrolysis Liquid and Diesel and their Use in Engines - Part 1.- Emulsion Production. *Biomass & Bioenergy*, v. 25, p. 85-99, 2003.

CHIARAMONTI, D. et al. Developments of Emulsions from Biomass Pyrolysis Liquid and Diesel and their Use in Engines. Part 2: Test in Diesel Engines. *Biomass & Bioenergy*, v. 25, p. 101-111, 2003.

CHIARAMONTI, D. et al. Testing of Pyrolysis Oil Emulsions in Small Scale Boiler Pumps: Preliminary Results. Presented in: SCIENCES IN THERMAL AND CHEMICAL BIOMASS CONVERSION. Victoria, Vancouver Island, BC, Canada, 30 August-2 Sept. 2004.

CGEE - Fundação de Desenvolvimento da Unicamp, Convênio: CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Projeto: Estudo sobre as Possibilidades e impactos da produção de grandes quantidades de etanol visando à substituição parcial de gasolina no mundo, Relatório Final, Dezembro de 2005.

Costa Neto, Estatística, Editora Edgar Blücher Ltda, segunda edição, São Paulo, 2002.

CZERNICK S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy and Fuels*, v. 18, p. 590-598, 2004.

D'ALESSIO, J. et al. Thermo-Optical Investigation of Burning Biomass Pyrolysis Oil Droplets. In: TWENTY-SEVENTH SYMPOSIUM (INTERNATIONAL) ON COMBUSTION. The Combustion Institute. 1998, p. 1915-1922.

DIEBOLD, P.E. Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-oils. In: *Fast Pyrolysis of Biomass: a handbook*. [S. l.:] CPL Press, 2002, v. 2. p 243-292.

DIEBOLD, J.P.; CZERNICK, S. Additives to Lower and Stabilize the Viscosity of Pyrolysis Oils during Storage. *Energy & Fuels*, v. 11, p. 1081-1091, 1997.

DIEBOLD, J.P. et al. Proposed Specifications for Various Grades of Pyrolysis Oils. In: BRIDGWATER, A. V. et al. (Eds.). *Fast Pyrolysis of Biomass: a handbook*. [S. l.:] CPL press, 1999. p. 102-113.

FAAIJ, A.P.C. Bioenergy in Europe: Changing Technology Choices. *Energy Policy*, v. 34, p. 322-342, 2006.

FAO Statistics. Disponível em: <www.faostat.fao.org/faostat/servlet.htm>. Acesso em: 30 abr. 2006.

GARCIA-PEREZ, M.; LAPASS, P.; ROY, C. An Overview of the Potential Use of Bio-oils as Fuels in Advanced Combustion Systems. STCBC 2004, Victoria, British Columbia, Canada.

GARCIA-PEREZ, M.; DAS, K.C.; ADAMS, T. T. *Thermo-chemical Conversion of Biomass in Bio-refineries*. (To be edited in Portuguese by Wenceslau Teixeira, Brazil). 2007.

GARCIA-PEREZ, M. *Fuel Properties of Vacuum Pyrolysis Oils derived from Wood industry residues*. Ph. D. Thesis. Université Laval, 2005.

GIACOSA, D., *Motores endotérmicos*. Madrid: Editorial Dossat, Madrid, 1986.

HENRICH, E. et al. Clean syngas bio-oil/char-slurries. In: BRIDGWATER, A. V.; BOOCOCK (Eds). *Sciences in Thermochemical and Chemical Biomass Conversion*. [S. l.: s.n.], [200-?]. p. 1565

HUFFMAN, D.; VOGIATZIS A.; CLARK, D. Combustion of Bio-oil. In: BRIDGWATER, A. V.; HOGAN, E. (Eds.) *Bio-oil Production and Utilization*. Newbury, UK: CPI Press Newbury 1996. p. 227-235.

HUFFMAN, D.R.; FREEL B.A; RTPTM Biocrude: A Combustion / Emission Review. In: *Developments in Thermal Biomass Conversion*. A.V.Bridgwater and DGB Boocock, eds, Blackie Academic and Professional, London, 1997, p. 489-494.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), 2004.

JENKINS, B.M. Fuel properties for biomass materials. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLICATION AND MANAGEMENT OF ENERGY IN AGRICULTURE: THE ROLE OF BIOMASS FUELS. May, 1990, Delhi, India, p. 21-23.

van de KAMP, W.L. *The Combustion of Pyrolytic Biomass Oils with Coal for Electricity Generation in the MEMWEG Station*. Technical Report. IFRF Research Station b.v.. 2000

KEYWOOD, J., *Internal Combustion Engine Fundamentals*. [S. l.:] McGraw Hill International Editions, 1988.

KLAR M.; RULE, A. *The Technology of Wood Distillation*. London: Chapman & Hall Ltd. 1925.

LINEIRO, F.A.B.; LAMONICA, H.M., Integração: BIG/GT-Usina. Geração de energia por biomassa, Bagaço e palha de cana. In: SEMINÁRIO ALTERNATIVAS ENERGÉTICAS A PARTIR DA CANA-DE-AÇÚCAR, CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA CTC, Piracicaba, SP, Brasil, 31 de agosto e 1 de setembro de 2005, Proceedings, Disponível em: <<http://www.ctc.com.br/php/pagina.php?doc=eventos-gef>>.

MACEDO, I. de C. (Org.). *A energia da cana-de-açúcar: doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e a sua sustentabilidade*. São Paulo: Verlendis & Vertecchia, 2005.

MEIER D.; FAIX, O. State of the Art of Applied Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Materials- a Review. *Bioresource Technology*, v. 68, p. 71-77, 1999.

MESA, J. *Critérios para a otimização e “scale-up” da pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado*. 2004. Tese (Doutorado) - Unicamp, 2004.

MME (Ministério de Minas e Energia). *Balanco Energético Nacional Ano 2004*, Brasil, 2005.

Dr. MUHLEM GmbH & Co. KG. Geração de Energia por Biomassa: Bagaço de Cana-de-Açúcar e Resíduos e de aplicações da gaseificação, pirólise e compactação de biomassa no setor sucroalcooleiro. In: SEMINÁRIO ALTERNATIVAS ENERGÉTICAS A PARTIR DA CANA-DE-AÇÚCAR, CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA CTC, Piracicaba, SP, Brasil, 31 de agosto e 1 de setembro de 2005, Proceedings, Disponível em: <<http://www.ctc.com.br/php/pagina.php?doc=eventos-gef>>.

OASMAA A.; KYTÖ, M.; SILIPÄ, K. Pyrolysis Oil Combustion Tests in an Industrial Boiler. In: BRIDGWATER, A. V. (Ed.) *Proceeding in Thermochemical Biomass Conversion*. Oxford: Blacwell Sciences: 2001. p. 1468-1481.

OASMAA, A. et al. Fast Pyrolysis of Forest Residue, 1. Effect of Extractives on Phase Separation of Pyrolysis Liquids. *Energy & Fuels*, v. 17, n. 1, p. 1-12., Jan. /Feb. 2003.

OASMAA, A.; CZERNICK, S. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils-State of the Art for End Users. *Energy & Fuels*, v. 13, p. 914-921, 1999.

OASMAA, A.; KUOPPALA, E. Fast Pyrolysis of Forest Residue. 3. Storage Stability of Liquid Fuel. *Energy & Fuels*, v. 17, p. 1075-1084, 2004.

OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; SOLANTAUSTA, Y. Fast Pyrolysis of Forest Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid. *Energy & Fuels*, v. 17, p. 433-443, 2003.

OASMAA, A; PEACOCKE, C. A guide to physical property characterization of biomass-derived fast pyrolysis liquids. ESPOO, n. 102, VVT Publications, 2001.

PEACOCKE, G.V.C. Transport, Handling and Storage of Biomass Fast Pyrolysis Liquids. In: PYNE SEMINAR, Birmingham, 2-4 December 2000 (minutes).

PELAEZ-SAMANIEGO, M. R. et al. Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006. Disponível em: <doi:10.1016/j.rser.2006.10.018>.

PENIDO FILHO, P. *Os motores de combustão interna*. [S. l.:] Editora Lemi, 1983.

ROCHA, J.D. Tecnologia de Pirólise Rápida de Biomassa. In: SEMINÁRIO ALTERNATIVAS ENERGÉTICAS A PARTIR DA CANA-DE-AÇÚCAR, CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA CTC, Piracicaba, SP, Brasil, 31 de agosto e 1 de setembro de 2005, Proceedings. Disponível em: <<http://www.ctc.com.br/php/pagina.php?doc=eventos-gef>>.

RODRIGUEZ, R. A. V. *Uso da biomassa como energia limpa e matéria-prima renovável*. Bioware, Campinas, 2006. Relatório Científico.

ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S.; ROTHMAN H. (Orgs.). *Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira*. Tradução de Rocha J.D. e Rocha M.P., Campinas: Editora Unicamp, 2005.

ROY, C.; MORIN, D. (1998) In: 4TH INT. CONFERENCE ON GREENHOUSE GAS CONT. TECH., Interlaken, Switzerland, Aug. 30-2, 1998.

SAAD, M.B.W.; Gonçalves, A.R. Estudo cinético da polpação solvente da palha da cana pré-tratada por *Ceriporiopsis subvermispora*. In: ANAIS DO VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 2005.

SALANTAUSTA, Y. et al. Bio Fuel Oil-Upgrading by Hot Filtration and Novel Physical Methods. 2000, Contract JOR3-CT98-0253. *Publishable Final Report*, (1998-2000)

Research funded in part by the European Commission in the framework of the Non Nuclear Energy Programme Joule III.

SHADDIX, C.; TENNISON, P.J. Effects of Char Content and Simple Additive on Biomass Pyrolysis Oil Droplet Combustion. TWENTY-SEVENTH (INTERNATIONAL) ON COMBUSTION, The Combustion Institute, 1998, p. 1907-1914.

SHIAHADEH, A.; HOCHGREB, S. Diesel Engines Combustion of Biomass Pyrolysis Oils. *Energy & Fuels*, v. 14, p. 260-274, 2000.

TAPPI. Preparation of wood for chemical analysis. T - 264 om-88. *TAPPI test methods*. Atlanta: TAPPI Press. 1996.

TAPPI. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. T - 203 om-93. *TAPPI test methods*. Atlanta: TAPPI Press. 1996.

TEMPLETON, D; EHRMAN, T. *Chemical Analysis and Testing Task - Laboratory Analytical Procedure 003: Determination of Acid-Insoluble Lignin in Biomass*, 1995.

UNDP, 2007. Disponível em: <http://hdr.undp.org/hd/>. Acesso em diferentes datas.

VLASSOV D., *Combustíveis, combustão e câmaras de combustão*. [S. l.:] Editora UFPR, 2001.

WORMAT, M.J.; PORTER, B. G.; YANG, N.Y.C. Single Droplet of Biomass Pyrolysis Oils. *Energy & Fuels*, v. 8, p. 1131-1142, 1994.

APÊNDICE 1

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO BAGAÇO DE LARANJA.

Tabela I-1 Densidade real e a granel do bagaço de laranja.

Material	Densidade real (g/cm ³)	Densidade a granel (g/cm ³)
Bagaço de laranja	0,420	0,3158

Tabela I-2. Comparação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina do bagaço de laranja.

Lignina (%)		Celulose (%)	Hemicelulose (%)	TOTAL (%)
Insolúvel em ácido	Solúvel em ácido			
21,36+-1,44	1,46+-0,19	41,42+-1,08	32,65+-0,24	96,88+-2,15
4,16+-0,33	4,01+-0,00	52,75+-1,42	16,30+-0,12	77,22+-1,66

Tabela I-3 Resultados da determinação da composição química das cinzas.

Composição química	Teor em massa (%)	
	Bagaço de laranja	Palha de cana-de-açúcar
Perda ao fogo (PF)	8,82	0,57
Dióxido de silício (SiO ₂)	1,26	52,62
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	0,34	15,80
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	0,67	3,93
Óxido de cálcio (CaO)	70,98	5,76
Óxido de magnésio (MgO)	3,99	5,27
Trióxido de enxofre (SO ₃)	3,73	2,73
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,42	0,12
Óxido de potássio (K ₂ O)	2,75	7,80

Tabela I-4 Composição elementar e poder calorífico superior e inferior do bagaço de laranja.

Composição química			Bagaço de laranja
Enxofre	(S)	%	0,07
Carbono	(C)	%	43,08
Hidrogênio	(H)	%	5,94
Nitrogênio	(N)	%	1,18
Cinzas	(Z)	%	4,84
Material volátil	(MV)	%	79,87
Umidade total	(U)	%	8,66
Carbono Fixo	(CF)	%	15,34
Poder Calorífico Superior	(PCS)	MJ/kg	16,75
Poder Calorífico Inferior	(PCI)	MJ/kg	15,49

APÊNDICE 2.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE LARANJA

Tabela II-1 Composição elementar, poder calorífico superior e inferior do bio-óleo de pirólise do bagaço de laranja.

Análise elementar	(S)	%	0,08
	(C)	%	53,76
	(H)	%	8,24
	(N)	%	1,70
Análise imediata	Materiais voláteis	%	89,24
	Carbono fixo	%	9,31
Poder calorífico superior	(PCS)	MJ/kg	22,46
Poder calorífico inferior	(PCI)	MJ/kg	20,71
Conteúdo de água		% em massa	20,69

APÊNDICE 3.

POTÊNCIA DO MOTOR SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE TRABALHO.

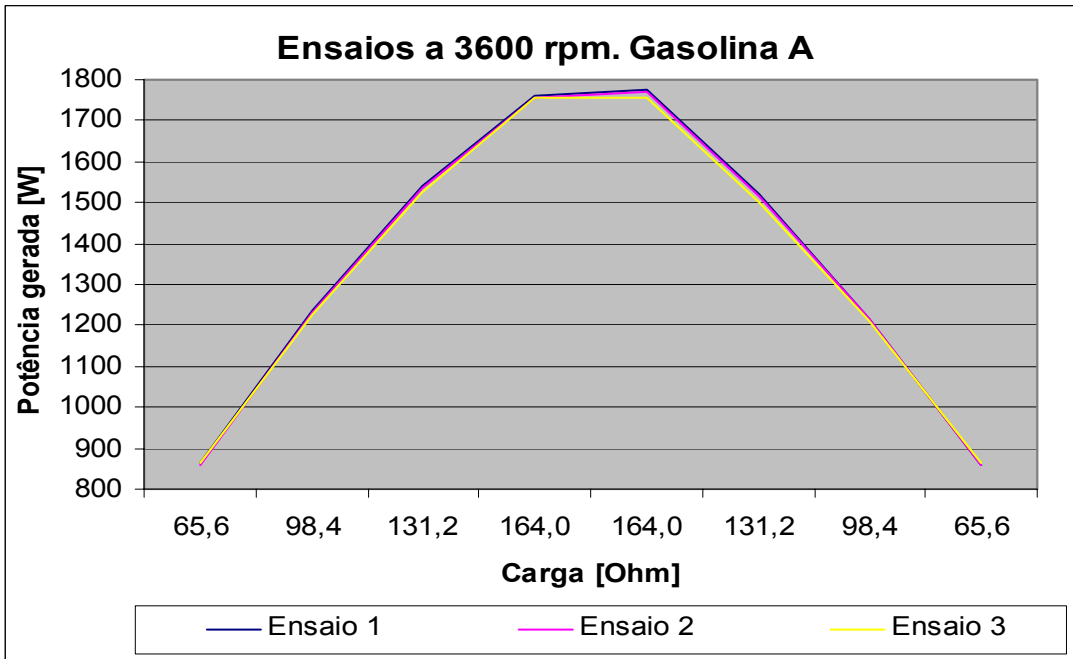


Figura III-1 Potência gerada quando é fixada a rotação do eixo do motor em 3600 rpm, usando gasolina A. Carga em sentido de aplicação ascendente e desvendente.

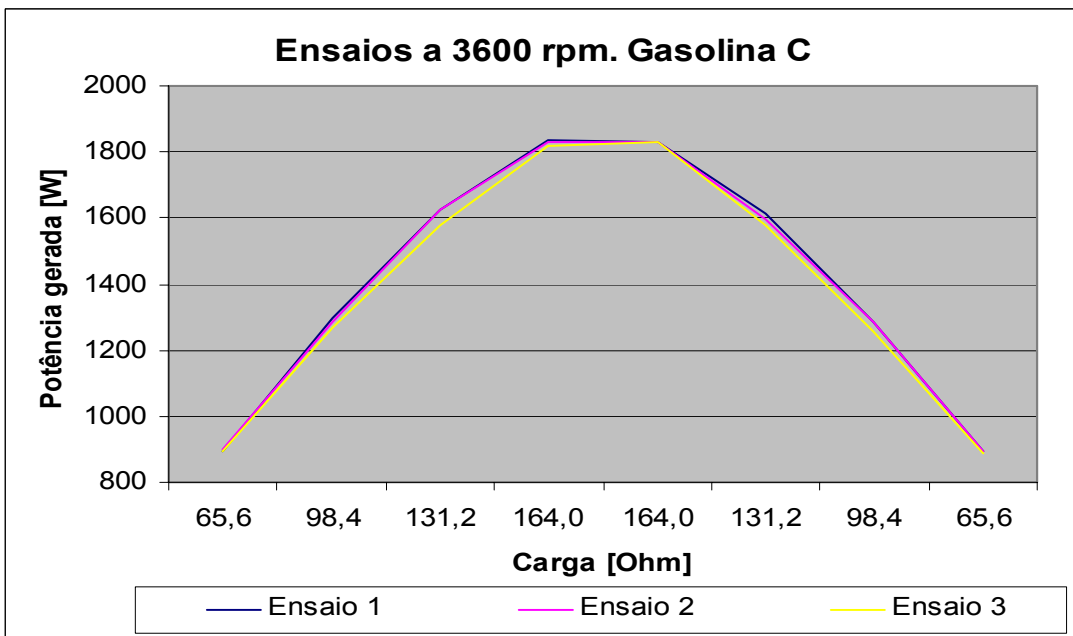


Figura III-4 Potência quando é fixada a rotação do eixo do motor em 3600 rpm, usando gasolina C. Carga em sentido de aplicação ascendente e desvendente

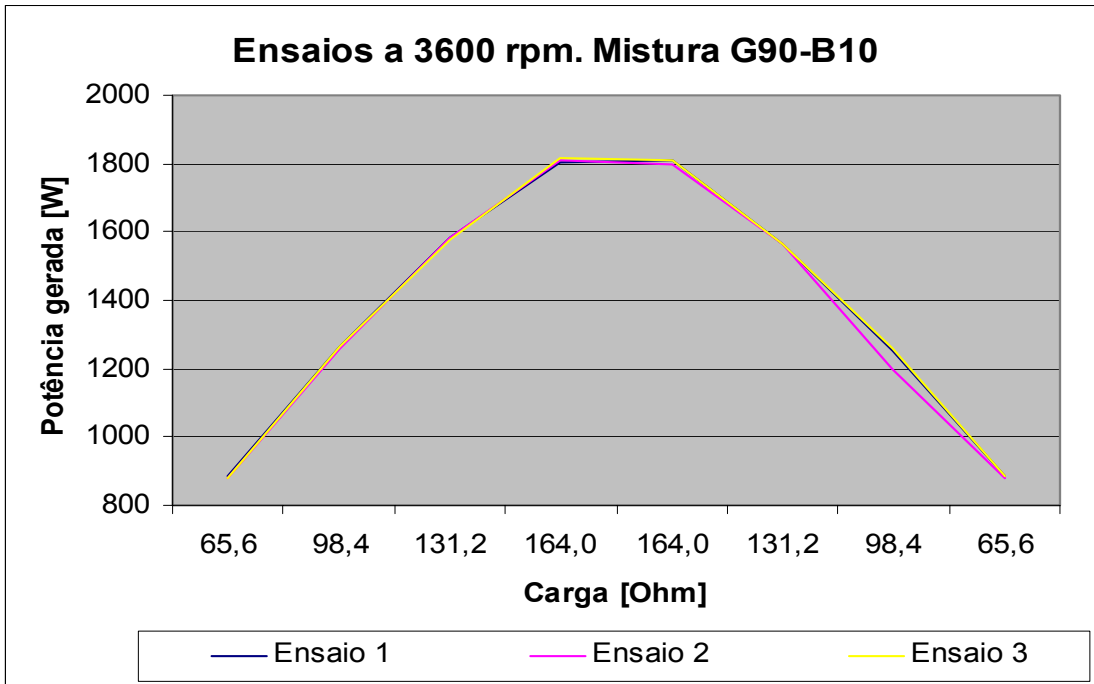


Figura III-7 Potência quando é fixada a rotação do eixo do motor em 3600 rpm, usando mistura G90-B10. Carga em sentido de aplicação ascendente e descendente

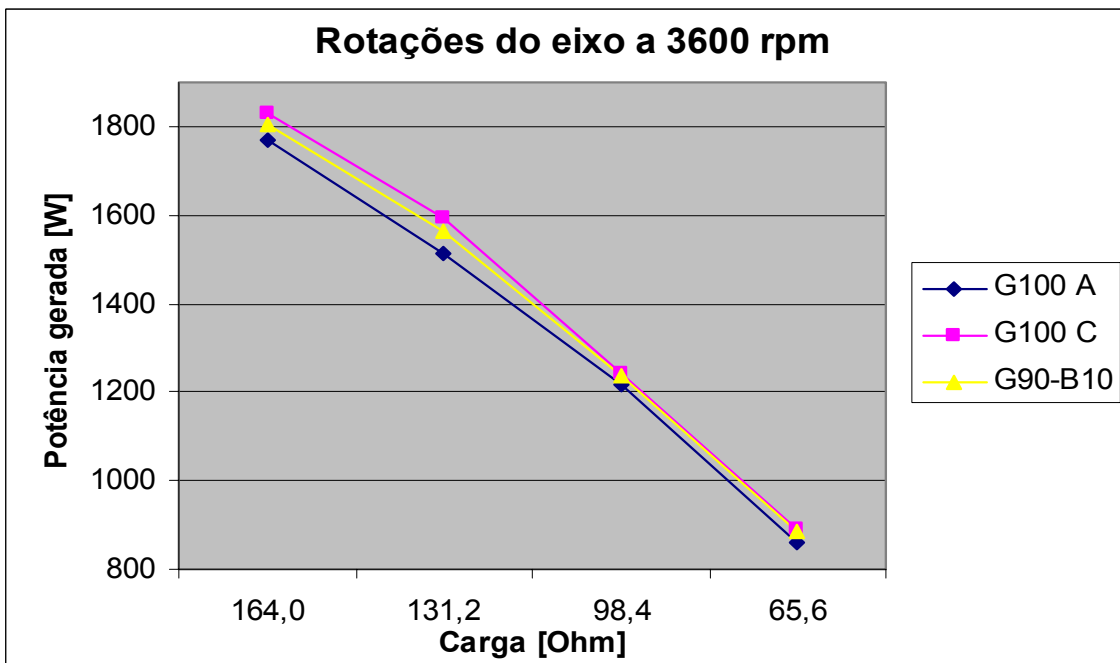


Figura III-9 Potência quando é fixada a rotação do eixo do motor em 3600 rpm, usando gasolina A, gasolina C e mistura G90-B10, com a carga aplicada em sentido descendente.

Tabela III-1 Resumo dos ensaios. Ensaio a 3600 rpm do eixo.

Carga (Ohm)	Potência média [W]		
	G100 A	G100 C	G90-B10
65,6	862,4	895,1	882,8
98,4	1231,0	1285,6	1263,6
131,2	1533,5	1609,5	1581,3
164,0	1756,3	1829,3	1808,3
164,0	1767,0	1830,1	1806,3
131,2	1511,6	1593,9	1565,8
98,4	1216,4	1242,1	1237,6
65,6	861,4	891,4	883,1

Tabela III-1 Resumo dos ensaios. Ensaio a 3000 rpm do eixo.

Carga (Ohm)	Potência média [W]		
	G100 A	G100 C	G90-B10
65,6	667,2	671,9	621,7
98,4	935,0	929,4	869,2
131,2	1162	1183,6	1083,0
164,0	1336,3	1349,1	1245,9
164,0	1330,7	1348,1	1243,2
131,2	1149,3	1182,4	1072,3
98,4	930,0	927,3	868,9
65,6	664,8	660,8	620,6

APÊNDICE 4

CONSUMO DE COMBUSTÍVEL DO MOTOR OTTO.

Tabela IV-1 Medições do consumo de combustível.

Ensaio 1

Tipo de combustível	Tempo (s)	Volume (ml)	Densidade (g/ml)	Potência média (W)	Consumo (g/kW/h)
Gasolina Tipo A	778	300	0,7432	1770,8	582,6
Gasolina Tipo C	750	300	0,7559	1831,4	594,4
Mistura G90-B10	675	270	0,7627	1807,4	607,7

Ensaio 2

Tipo de combustível	Tempo (s)	Volume (ml)	Densidade (g/ml)	Potência média (W)	Consumo (g/kW/h)
Gasolina Tipo A	780	300	0,7432	1764,8	583,1
Gasolina Tipo C	755	300	0,7559	1829	591,2
Mistura G90-B10	624	250	0,7627	1808	608,4

Ensaio 3

Tipo de combustível	Tempo (s)	Volume (ml)	Densidade (g/ml)	Potência média (W)	Consumo (g/kW/h)
Gasolina Tipo A	780	300	0,7432	1767	582,4
Gasolina Tipo C	750	300	0,7559	1830,6	594,6
Mistura G90-B10	625	250	0,7627	1806	608,1

APÊNDICE 5

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO CARVÃO VEGETAL

Resultados da análise do carvão vegetal

Na Tabela V-1, estão os resultados das análises do carvão vegetal. Pode-se observar que o carvão obtido como subproduto do processo de pirólise rápida da palha de cana apresenta menor umidade que o carvão mineral (até 15%),¹ e é compatível com o do carvão vegetal obtido mediante processo convencional de carbonização da madeira. No caso do Poder Calorífico Superior (16,42%), é menor quando comparado ao carvão mineral (até 26,5 MJ/kg), resultado do alto teor de cinzas e oxigênio no carvão vegetal. No entanto, um elemento importante na composição de um combustível, o enxofre, apresenta-se em menor índice no carvão vegetal (0,12%), quando comparado com os teores de S do carvão mineral, que superam os 2% (VLASSOV, 2001).

Tabela V-1 Composição química, Poder Calorífico Superior e Inferior do carvão resultante da pirólise da palha de cana-de-açúcar (análise efetuada no laboratório da ABCP, São Paulo).

Composição Química Elementar	(S)	%	0,12
	(C)	%	50,90
	(H)	%	2,69
	(N)	%	0,69
	(O) por diferença	%	46,29
Análise Imediata	Umidade total	%	1,20
	Cinzas	%	42,86
	Materiais voláteis	%	21,92
	Carbono Fixo	%	35,10
Poder calorífico Superior	(PCS)	MJ/kg	16,42
Poder calorífico Inferior	(PCI)	MJ/kg	15,85

Nota: Limites de detecção: PCS = 1 J/g; C = 10 ppm; H = 100 ppm; N = 600 ppm; S = 10 ppm.

¹ Carvão mineral obtido no Estado do Paraná (PR).

Uma característica do carvão obtido no processo de pirólise rápida é sua baixa granulometria, o que favorece seu uso em aplicações como a pelotização de minério de ferro e na queima em suspensão em fornos. Quando for necessário o uso de carvão com maior tamanho de partículas (*pellets* ou briquetes), é possível realizar sua compactação com auxílio de ligantes como amido de milho ou piche de bio-óleo.

A Tabela V-2 apresenta as características do carvão obtido mediante pirólise do bagaço de laranja.

Tabela V-1 Composição química, Poder Calorífico Superior e Inferior do carvão resultante da pirólise do bagaço de laranja

Composição Elementar	(S)	%	0,07
	(C)	%	56,65
	(H)	%	3,15
	(N)	%	1,55
	(O) por diferencia	%	38,58
Análise Imediata	Umidade total	%	1,20
	Cinzas	%	24,07
	Materiais voláteis	%	30,92
	Carbono Fixo	%	44,85
Poder calorífico superior	(PCS)	MJ/kg	20,10
Poder calorífico inferior	(PCI)	MJ/kg	19,43

Nota: Limites de detenção: PCS = 1 J/g; C = 10 ppm; H = 100 ppm; N = 600 ppm; S = 10 ppm.