

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

**Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em
leito fluidizado: critérios para sua otimização**

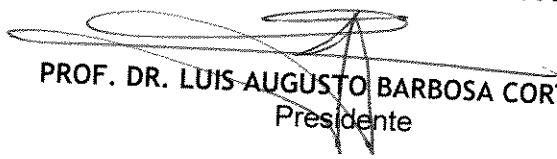
JUAN MIGUEL MESA PÉREZ

CAMPINAS
DEZEMBRO DE 2004

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por **JUAN MIGUEL MESA PEREZ** aprovada pela Comissão Julgadora em 07 de dezembro de 2004.

Campinas, 06 de fevereiro de 2006.



PROF. DR. LUIS-AUGUSTO BARBOSA CORTEZ
Presidente

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização

Tese de Doutorado submetida à banca
examinadora para obtenção do título de
Doutor em Engenharia Agrícola, na área de
concentração em Construções Rurais e
Ambiência.

JUAN MIGUEL MESA PÉREZ

Professor Orientador: Dr. Luís Augusto Barbosa Cortez

CAMPINAS
DEZEMBRO DE 2004

IDE	13C
AMADA	
INICAMP	
56t	
EX	
BCI	67573
	6-123-06
☐	D ☒
	44.00
	20/3/06

BID - 376098

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

M56t Mesa Pérez, Juan Miguel
Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa
em leito fluidizado: critérios para sua otimização / Juan
Miguel Mesa Pérez .--Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Luis Augusto Barbosa Cortez.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Leito fluidizado (Pirometalurgia). 2. Pirólise. 3.
Otimização matemática. 4. Biomassa. 5. Bio-óleo. 6.
Carvão. I. Cortez, Luis Augusto Barbosa. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Agrícola. III. Título.

Título em Inglês: Experimental tests of biomass fast pyrolysis in fluidized bed reactor:
criteria to system optimization

Palavras-chave em Inglês: Fluidized bed (Pyrometallurgy), Pyrolysis, Biomass, Bio-
oil, Charcoal.

Área de concentração: Energia de Biomassa.

Titulação: Doutor em Engenharia

Banca examinadora: Luís Ernesto Brossard Pérez, Manoel Regis Lima Verde Leal,
Caio Gluaco Sanchez Isaia de Carvalho Macedo

Data da defesa: 07/12/2004

*Bem-vinda a natureza
Que, com carinho ou raiva,
Visitará nossos filhos...*
(Juan M. M. Perez)

*A minha família, que, embora não saiba que é “pirólise”
ou “leito fluidizado”, me apóia, valoriza e ama de forma incondicional.*

AGRADECIMENTOS

À Fapesp pelo apoio financeiro e pela assessoria.

Ao professor Luís Augusto Barbosa Cortez por sua orientação.

À equipe de trabalho de pirólise rápida da Unicamp e àqueles que não fazem parte dele, mas influenciaram, de forma negativa ou positiva, no desenvolvimento deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 Oferta interna de energia no mundo (2000)	1
Figura 1.2 Oferta interna de energia no Brasil (2002)	1
Figura 2.1 Biomassa e energia solar	8
Figura 2.2 Modelo de parede celular típica de tecido vegetal	10
Figura 2.3 Molécula de D glicose (D- glicopirranose)	12
Figura 2.4 Estrutura da unidade de anidroglicose com Ligações glicosídicas β -D-1 $\rightarrow$ 4	12
Figura 2.5 Ligações glicosídicas entre unidades de anidroglicose na macromolécula de celulose	13
Figura 2. 6 a) Formação de maltose (precursor do amido) por meio de ligações glicosídicas α -D-1 $\rightarrow$ 4 entre duas moléculas de glicose; b) Formação de celobiose (precursor da celulose) por meio de ligações glicosídicas β D 1 $\rightarrow$ 4 entre duas moléculas de glicose	13
Figura 2.7 Produtos da hidrólise do amido	14
Figura 2.8. Produtos da hidrólise da celulose	14
Figura 2.9 Estrutura cristalina da celulose; (a) Pontes de hidrogênio entre macromoléculas de celulose; (b) Formação das microfibrilas; (c) Associação das microfibrilas que produz a estrutura cristalina.	15
Figura 2.10 Etapas da decomposição da celulose durante a pirólise	16
Figura 2.11 Formação do levoglicosan durante a pirólise	16
Figura 2.12 Estrutura do xilano	17

Figura 2.13 Produtos da decomposição do furfural	18
Figura 2.14 Unidade monomérica da lignina (fenil propano substituído)	18
Figura 2.15 Fragmentação da lignina pela ação do calor	19
Figura 2.16 Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa	20
Figura 2.17 Esquema de separação do bio-óleo em diferentes frações	21
Figura 2.18 Concepção de uma refinaria de bio-óleo	22
Figura 2.19 Perda de peso do aço carbono decorrente de sua exposição ao bio-óleo a diferentes temperaturas	27
Figura 2.20 Perda de peso do alumínio decorrente de sua exposição ao bio-óleo a diferentes temperaturas	27
Figura 2.21 Perda de peso do latão decorrente de sua exposição ao bio-óleo a diferentes temperaturas	28
Figura 2.22 Perda de peso do aço inox decorrente de sua exposição ao bio-óleo a diferentes temperaturas	28
Figura 2.23 Planta piloto da Unicamp para a pirólise rápida de biomassa em reator de leito fluidizado	35
Figura 2.24 Regime fluidodinâmico do sistema gás—sólido em condições de fluxo vertical ascendente (a) e perfil típico na forma senoidal que mostra o comportamento da fração de vazios ou porosidade do leito de sólidos ao longo da altura do reator para um reator de leito fluidizado circulante (b)	36
Figura 2.25 Coeficiente de resistência da placa—orifício	39
Figura 2.26 Critério de Ly em função do critério de Ar e da porosidade ϵ do leito	43
Figura 4.1 Transformações mais importantes da planta de pirólise rápida da Unicamp. Produtos obtidos em cada etapa	57

Figura 4.2 Vazamento de gases pelo sistema de alimentação	60
Figura 4.3 Perfis de temperatura no reator durante o vazamento de gases	60
Figura 4.4 Perfis de pressão no reator durante o vazamento de gases	60
Figura 4.5 Perfis de temperatura no reator sem o vazamento de gases	61
Figura 4.6 Perfis de pressão no reator durante o vazamento de gases	61
Figura 4.7 Pontos de medida de pressão estática e temperatura	62
Figura 4.8 Conjunto sistema de alimentação—reator	63
Figura 4.9 Sistema de alimentação	63
Figura 4.10 Palha de cana descarregada no reator em função de v_r e v_d	67
Figura 4.11 Porcentagem do espaço livre do duto da rosca ocupado pela palha de cana em função de v_r e v_d	67
Figura 4.12 Palha de cana descarregada pelo dosador na rosca em função de v_d	68
Figura 4.13 Aspecto da rosca depois de compactada a biomassa	68
Figura 4.14 Sinterização do material inerte. A) pedras no leito; B) paredes do reator.	69
Figura 4.15 Pedras acumuladas no leito de inerte	69
Figura 4.16 Mapeamento do regime de mistura/segregação em leito fluidizado (areia—bagaço)	70
Figura 4.17 Acúmulo de biomassa e carvão no leito	71
Figura 4.18 Câmara de combustão dos gases da pirólise	72
Figura 4.19 Ventilador centrífugo usado para a separação de amostras de bio-óleo	72
Figura 4.20 Sistema de recuperação de bio-óleo	73
Figura 5.1 Esquema da planta de pirólise rápida da Unicamp	79
Figura 5.2 Comportamento do teor de voláteis e de cinzas nos finos de carvão	84

Figura 5.3 Comportamento do teor de carbono fixo e do poder calórico superior nos finos de carvão	86
Figura 5.4 Comportamento da porcentagem de hidrogênio elementar nos finos de carvão	87
Figura 5.5 Comportamento do carbono elementar nos finos de carvão	89
Figura 5.6 Comportamento da porcentagem de oxigênio elementar nos finos de carvão	92
Figura 5.7 Comportamento da porcentagem de finos elutriados do reator	93
Figura 5.8 Comportamento da temperatura média do leito de material inerte	94
Figura 5.9 Perfil de temperatura no reator. Condição 1	99
Figura 5.10 Perfil de pressão no reator. Condição 1	99
Figura 5.11 Perfil de temperatura no reator. Condição 2	100
Figura 5.12 Perfil de pressão no reator. Condição 2	100
Figura 5.13 Perfil de temperatura no reator Condição 3	100
Figura 5.14 Perfil de pressão no reator. Condição 3	100
Figura 6.1 Esquema generalizado para a otimização, o scale-up e a análise econômica do processo de pirólise rápida em leito fluidizado	118
Figura 6.2 Superfície de resposta com um ótimo em C	119
Figura 6.3 Trajetória de máxima inclinação para cada vértice do quadrado	121
Figura 6.4 Realização de vários planejamentos experimentares fatoriais	121
Figura 6.5 Diferentes formas geométricas das superfícies de resposta para duas variáveis. a) Superfície com um ótimo no ponto central; b) Superfície em forma de telha inclinada	122

Figura 6.6 Densidade do leito expandido de partículas de ferro com o efeito do scale-up. Os pontos correspondem para a máxima e a mínima altura do leito durante o regime de <i>slugging</i> .	123
Figura 6.7 Quantidade de finos de carvão elutriados do reator em função de HL e Pae	128

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1.1 Rendimentos dos produtos típicos obtidos por meio de diferentes formas de pirólise de madeira (base seca)	3
Tabela 2.1 Composição química elementar de materiais lignocelulósicos	11
Tabela 2.2 Composição média de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos	11
Tabela 2.3 Propriedades típicas dos óleos de pirólise rápida produzidos num reator de leito fluidizado	23
Tabela 2.4 Valores numéricos das constantes α e β na equações (2.24. e 2.25.)	42
Tabela 3.1 Peneiras utilizadas na análise de distribuição granulométrica do capim-elefante	47
Tabela 3.2 Normas usadas durante a análise química imediata dos materiais	48
Tabela 3.3 Normas usadas durante a análise química elementar dos materiais	48
Tabela 3.4. Tabela de Análise de Variância- ANOVA	54
Tabela 4.1 Problemas, causas e soluções	58
Tabela 4.2 Condições de alimentação nas quais não se verificou vazamento de gases da pirólise	64
Tabela 4.3 Níveis dos fatores independentes	65
Tabela 4.4 ANOVA para fluxo de palha de cana descarregado pela rosca	66
Tabela 5.1 Relações estequiométricas ar/combustível para combustão total da biomassa	78
Tabela 5.2 Níveis dos fatores independentes	78
Tabela 5.3 Características físico-químicas do capim-elefante, variedade <i>Pennisetum purpureum</i>	80

Tabela 5.4 Principais características físico-químicas da areia sílica 407/40 usada nos testes de pirólise rápida (de acordo com o fabricante)	81
Tabela 5.5 ANOVA para a porcentagem de voláteis nos finos de carvão	83
Tabela 5.6 ANOVA para o teor de cinzas nos finos de carvão	83
Tabela 5.7 ANOVA para o teor de carbono fixo nos finos de carvão vegetal	85
Tabela 5.8 ANOVA para o poder calórico superior dos finos de carvão	85
Tabela 5.9 ANOVA para a porcentagem de hidrogênio dos finos de carvão	86
Tabela 5.10 ANOVA para a porcentagem de carbono elementar dos finos de carvão	90
Tabela 5.11 ANOVA para a porcentagem de oxigênio elementar do carvão	91
Tabela 5.12 ANOVA para a porcentagem de finos de carvão elutriados do reator	93
Tabela 5.13 ANOVA para a temperatura média do leito-T _{ml}	94
Tabela 5.14 Resultados da análise granulométrica para a areia sílica – Referência 407/100	97
Tabela 5.15 Condições de operação testadas	97
Tabela 5.16 Valores dos grupos adimensionais para as condições testadas	98
Tabela 5.17 Propriedades do bio-óleo de pirólise rápida	101
Tabela 5.18 Propriedades do carvão fino de pirólise rápida	102
Tabela 6.1 Faixas de parâmetros de escala apresentados por vários pesquisadores para leitos fluidizados em regime borbulhante	111
Tabela 6.2 ANOVA para a quantidade de finos de carvão elutriados. Modelo de primeira ordem	125
Tabela 6.3 ANOVA para a quantidade de finos de carvão elutriados do reator (modelo de segunda ordem)	127

Tabela 6.4 Características geométricas e dinâmicas do reator modelo e do reator comercial	129
Tabela 6.5 Valores dos grupos adimensionais no reator modelo	130
Tabela 6.6 Altura do leito fixo de inerte no reator modelo e no reator comercial	131
Tabela 6.7 Velocidade superficial do gás no reator modelo e no reator comercial	133
Tabela 6.8 Níveis codificados dos fatores no reator comercial	134
Tabela 6.9 Valores da resposta prevista pelo modelo matemático no reator modelo e no reator comercial	135
Tabela 6.10 Valores dos grupos adimensionais no reator comercial	135
Tabela 6.11 Critérios de escala para a alimentação de biomassa no reator modelo e no reator comercial	138
Tabela 6.12 Vazão de ar no reator comercial referente a 52 0C	139
Tabela 6.13 Efeito da temperatura do ar no reator comercial na fluidodinâmica do leito de inerte	141
Tabela 6.14 Níveis dos fatores independentes no reator comercial relativos a T=400°C	142
Tabela 6.15 Níveis codificados dos fatores independentes no reator comercial relativos a T=400°C	142
Tabela 6.16 Valores da resposta predita pelo modelo matemático no reator modelo e no reator comercial para sistemas não-homólogos	143

LISTA DE SÍMBOLOS

Nomenclatura

ρ_f	Densidade do agente de fluidização, kg/m ³
$(H_L)_{co}$	Altura do leito fixo no reator comercial, m
$(H_L)_{mo}$	Altura do leito fixo no reator modelo, m
$(PFE)_{co}$	Porcentagem de finos elutriados do reator comercial, %
$(u_o)_{co}$	Velocidade superficial do gás no reator comercial, m/s
$(u_o)_{mo}$	Velocidade superficial do gás no reator modelo, m/s
Ar	Número de Archimedes
C	Porcentagem de carbono elementar nos finos de carvão, % (base seca)
CF	Porcentagem de carbono fixo nos finos de carvão, % (base seca)
C_{LD}	Relação de escala obtida a partir do número de Reynolds baseado no diâmetro do reator
C_{Ldp}	Relação de escala obtida a partir do número de Reynolds baseado no diâmetro das partículas
C_r	Coefficiente de resistência da placa
Cz	Porcentagem de cinzas nos finos de carvão, % (base seca)
D_{co}	Diâmetro do reator comercial, m
D_{mo}	Diâmetro do reator modelo, m
d_{or}	Diâmetro dos orifícios da placa, m
dp	Diâmetro das partículas, m
dp_b	Diâmetro das partículas de biomassa, m
dp_{ca}	Diâmetro médio das partícula de carvão, mm

dp_{ef}	Diâmetro efetivo do leito misturado, m
dp_I	Diâmetro das partículas inertes, m
dp_i	Diâmetro médio das partículas entre uma peneira e a sua subsequente, mm
F_g	Forças gravitacionais, N
F_i	Forças inerciais, N
F_μ	Forças viscosas, N
g	Aceleração da gravidade, m ² /s
G_{BA}	Fluxo de biomassa por unidade de área, kg/h m ²
h	Altura do reator, m
H	Porcentagem de hidrogênio nos finos de carvão, % (base seca)
H_B	Fração em peso de hidrogênio na biomassa seca, %
H_L	Altura do leito fixo, m
H_{Lc}	Altura do leito fixo (codificado)
H_{Lf}	Altura do leito fluidizado, m
H_{Lmf}	Altura do leito fixo nas condições de mínima fluidização, m
k	Números de fatores independentes
k'	Constante adimensional
Ku	Número de fluidização
L	Dimensão característica do leito, m
Ly	Número de Lvaschenko
N	Porcentagem de nitrogênio nos finos de carvão, % (base seca)
NME	Número máximo de experimentos independentes
O	Porcentagem de oxigênio nos finos de carvão, % (base seca)
Pae	Porcentagem de ar em relação ao estequiométrico (decodificado), %

$Paec$	Porcentagem de ar em relação ao estequiométrico (codificado)
$PCI(bu)$	Poder Calórico Superior base úmida, MJ/kg
$PCS(bs)$ ou PCS	Poder Calórico Superior base seca, MJ/kg
PFE ou $(PFE)_{mo}$	Porcentagem de finos elutriados do reator modelo, %
Q_{BA}	Fluxo de biomassa alimentada ao reator, kg/h
R^2	Coeficiente de determinação do modelo matemático
ReD	Número de Reynolds baseado no diâmetro do reator
$Redp$	Número de Reynolds baseado no diâmetro das partículas inertes
S	Área da secção transversal, m ²
TML	Temperatura média do leite, °C
U	Umidade da biomassa (base úmida), %
u_0	Velocidade superficial do gás, m/s
u_d	Velocidade de rotação do dosador de biomassa (decodificado), rpm
u_{dc}	Velocidade de rotação do dosador de biomassa (codificado)
u_{mb}	Velocidade mínima de bolha, m/s
u_{mf}	Velocidade de mínima fluidização, m/s
$u_{mf.B}$	Velocidade de mínima fluidização das partículas menores, m/s
$u_{mf.m}$	Velocidade de mínima fluidização do leite misturado (areia—biomassa), m/s
$u_{mf.S}$	Velocidade de mínima fluidização das partículas maiores, m/s
u_{oc}	Velocidade superficial do gás (codificado), m/s
u_{or}	Velocidade superficial do gás nos orifícios da placa distribuidora, m/s
u_r	Velocidade de rotação da rosca (decodificado), rpm
u_{rc}	Velocidade de rotação da rosca (codificado)
ut	Velocidade terminal, m/s

V	Porcentagem de voláteis nos finos de carvão, % (base seca)
V_L	Volume do leito fixo de inerte, m ³
V_{Lf}	Volume do leito fluidizado, m ³
V_p	Volume ocupado pelas partículas no leito fixo, m ³
W	Peso do material no leito, N
w_b	Massa das partículas de biomassa, kg
w_I	Massa das partículas inertes, kg
w_l	Massa do leito misturado, kg
x_i	Fração mássica das partículas com diâmetro médio dp_i
ΔP_{Lf}	Queda de pressão do leito fluidizado, Pa
ΔP_{pd}	Queda de pressão na placa distribuidora, Pa
π_j	Conjuntos de números adimensionais

Letras gregas

ϕ	Esfericidade das partículas
δ	Espessura da placa distribuidora, m
φ	Fator de forma das partículas
ρ_{ef}	Densidade efetiva do leito misturado, kg/m ³
μ_f	Viscosidade do agente de fluidização, Pa.s
ρ_{fco}	Densidade do agente de fluidização no reator comercial, kg/m ³
ρ_{fmo}	Densidade do agente de fluidização no reator modelo, kg/m ³
ρ_p	Densidade das partículas, kg/m ³
ρ_{pb}	Densidade das partículas de biomassa, kg/m ³

ρ_{pl}	Densidade das partículas inertes, kg/m ³
α	Constante adimensional usada na equação (2.24)
β	Constante adimensional usada na equação (2.24)
ε	Porosidade do leito fluidizado
ε_0	Porosidade do leito fixo de material inerte
ε_{mf}	Porosidade do leito na condição de mínima fluidização,
μ_{fco}	Viscosidade do agente de fluidização no reator comercial, Pa.s
μ_{fmo}	Viscosidade do agente de fluidização no reator modelo, Pa.s
φ	Seção livre da placa distribuidora

Índices inferiores

$()_c$	codificado
$()_{co}$	reator comercial
$()_D$	baseado no diâmetro do reator
$()_{dp}$	baseado no diâmetro das partículas
$()_{ef}$	efetiva
$()_f$	agente de fluidização
$()_{Lf}$	leito fluidizado
$()_{mf}$	mínima fluidização
$()_{mo}$	reator modelo
$()_p$	partículas
$()_{pb}$	partículas de biomassa
$()_{pI}$	partículas inertes

RESUMO

Neste trabalho são apresentados e discutidos testes experimentais conduzidos na planta de pirólise rápida de biomassa da Unicamp visando à operação estável do reator de leito fluidizado em regime borbulhante. Esses resultados permitiram identificar os principais problemas relativos à operação do reator, assim como analisar as possíveis causas e as soluções postas em prática. O problema de maior influência sobre o trabalho estável do reator foi o vazamento de gases da pirólise pelo sistema de alimentação, mostrando-se como solução mais eficaz, o aumento da porcentagem de preenchimento da rosca alimentadora com biomassa.

Após a estabilização da operação do reator, estudou-se a influência da porcentagem de ar em relação ao estequiométrico e da altura do leito fixo de inerte sobre as características de qualidade e rendimento dos finos de carvão. O estudo permitiu concluir que, para 8% de ar em relação ao estequiométrico e 207 mm de altura do leito fixo de areia, a pirólise acontece de forma mais intensa. Essa análise parte do princípio de que a pirólise é um processo de concentração de carbono nos finos de carvão e liberação de oxigênio da biomassa. Tomando-se como base os resultados anteriores, foram conduzidos novos testes visando à coleta e caracterização de amostras de bio-óleo. Os resultados mostraram que tanto a viscosidade quanto o teor de insolúveis das amostras de bio-óleo apresentaram altos valores, quando comparados com dados da literatura.

Com base na experiência acumulada dos estudos anteriores é proposta e parcialmente avaliada uma estratégia para a otimização e a mudança de escala do processo de pirólise em leito fluidizado. A estratégia objetiva o uso das informações obtidas a partir dos modelos matemáticos ajustados no reator modelo para o projeto de reatores comerciais. O procedimento anterior mostra-se eficiente quando os fatores independentes e seus níveis durante a otimização do processo no reator modelo são criteriosamente selecionados. Finalmente, são mostradas, por meio de um exemplo, as dificuldades durante a mudança de escala quando os experimentos realizados no reator modelo não são planejados com o objetivo de reduzir as distorções na escalada.

ABSTRACT

This research discusses a strategy to optimize and scale up the pyrolysis process in fluidized bed. The strategy uses adjusted mathematical models applied to the model reactor to the project commercial reactors. Several steps of that procedure were appraised based on the adjusted model for the percentage of elutriated fine charcoal in the model reactor. It was verified that, during the scale-up, the mathematical model was not effective; however it predicts problems associated to the change of scale.

Exploratory tests were carried out to guarantee the stable operation of the reactor, which made possible the identification of the main problems related to the procedure during the fast pyrolysis in fluidized bed with atmospheric air. The possible causes of the problems, as well their solutions, are also analyzed. The greater difficulty in the operation was the leak of pyrolytic gases through the feeding system. The increase of the percentage of biomass stuffing of the feeding thread was the most effective solution to avoid gas leaking.

When the reactor operation was stabilized, the influence of the percentage of air in relation to the stoichiometric and the height of the inert fixed bed on the quality characteristics and yield of the fine charcoal. That study allowed conclude that, for 8% of air in relation to the stoichiometric and 207 mm of the fixed sand bed height, the pyrolysis happens in a more intense way. The analysis was based on the principle that the pyrolysis process is a process to concentrate carbon in charcoal and release oxygen from the biomass. Finally, bio-oil samples were collected using a centrifugal separator and characterized. The viscosity and the insoluble content presented high values, when compared with the literature data. Based on those results, a system to bio-oil recovery was projected and built. It combines the direct contact followed by centrifugal separation.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xiv
RESUMO	xix
ABSTRACT	xx
SUMÁRIO	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo geral	4
1.2 Objetivos específicos	4
1.3 Estrutura da tese	5
2 ESTADO DA ARTE DO PROCESSO DE PIRÓLISE E PRINCIPAIS TECNOLOGIAS EM DESENVOLVIMENTO	8
2.1 A biomassa como fonte de energia	8
2.1.1 Constituintes da biomassa vegetal	9
2.2 Química da pirólise da biomassa vegetal	12
2.2.1 Celulose	12
2.2.2 Hemicelulose	17
2.2.3 Lignina	18
2.3 Produtos formados durante a pirólise dos componentes da biomassa	19
2.4 Produção, características e envelhecimento dos óleos pirolíticos	22
2.5 Utilização e melhoramento dos líquidos da pirólise	24
2.6 Efeito do bio-óleo na corrosão de diversos materiais	26
2.7 Pontos críticos para a modelagem matemática e simulação do processo de pirólise rápida	28
2.8 Cinética da pirólise de materiais lignocelulósicos	31

2.9 A pirólise rápida	33
2.9.1 Algumas tecnologias de pirólise rápida em desenvolvimento	34
2.10 Fluidodinâmica do leito fluidizado	35
2.10.1 Formulação matemática da fluidodinâmica do leito fluidizado	37
2.10.2 Queda de pressão no leito fluidizado	37
2.10.3 Velocidade superficial da mínima fluidização	39
2.10.4 Velocidade terminal	41
2.10.5 Tempo de residência médio das partículas	43
2.11 Conclusões da análise bibliográfica	44
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 Materiais	46
3.2 Método para a determinação do diâmetro médio de partículas	46
3.3 Análise química imediata	48
3.4 Análise química elementar	48
3.5 Densidade real, aparente e área superficial das partículas	49
3.6 Características geométricas	49
3.7 Análise termogravimétrica (ATG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)	50
3.8 Poder calorífico superior	50
3.9 Caracterização do bio-óleo	50
3.10 Método para o planejamento experimental	51
3.10.1 Obtenção dos modelos matemáticos codificados que correlacionam a variável resposta com os fatores independentes	53
3.10.2 Análise de variância	53
3.10.3 Quando um modelo fatorial é inadequado	55
3.10.4 Considerações gerais para a análise dos modelos matemáticos	56
4 ESTABILIZANDO A OPERAÇÃO DO REATOR DE PIRÓLISE RÁPIDA DA UNICAMP. PROBLEMAS: CAUSAS E SOLUÇÕES	57
4.1 Transformações da planta de pirólise rápida da Unicamp (1998-2004)	57
4.2 Principais problemas: causas e soluções	58

4.2.1 Vazamento de gases produzidos na pirólise por meio do sistema de alimentação de biomassa	59
4.2.2 Descrição do sistema de alimentação	63
4.2.2.1 Evidências experimentais	63
4.2.2.2. Procedimento experimental	64
4.2.2.3. Resultados e análise	65
4.3 Travamento da rosca de alimentação de biomassa	68
4.4 Sinterização do material inerte no leito	69
4.5 Verificação do fenômeno da segregação	69
4.6 Acúmulo de biomassa e carvão vegetal dentro do leito	71
4.7 Aquecimento inicial inadequado do material inerte	71
4.8 Baixa eficiência de separação de bio-óleo	72
4.9 Conclusões	74
5 CARACTERÍSTICAS DOS FINOS DE CARVÃO E DO BIO-ÓLEO OBTIDOS PELO PROCESSO DE CAPIM-ELEFANTE EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	75
5.1 Identificação dos fatores de possível influência e variáveis de respostas	76
5.2 Definição dos níveis dos fatores independentes identificados	77
5.3 Parte experimental	79
5.3.1 Biomassa usada	80
5.3.2 Material inerte usado como leito no reator	80
5.3.3 Procedimento experimental	80
5.4 Resultados e análise	81
5.4.1 Porcentagem de voláteis no carvão	83
5.4.2 Teor de cinzas no carvão	83
5.4.3 Teor de Carbono fixo	85
5.4.4 Poder Calorífico Superior do carvão.	85
5.4.5 Porcentagem de hidrogênio elementar	86
5.4.6 Porcentagem de nitrogênio elementar	87
5.4.7 Porcentagem de carbono elementar	88

5.4.8 Porcentagem de oxigênio elementar	90
5.4.9 Porcentagem de finos de carvão elutriados do reator-PFE (base seca e livre de cinzas)	92
5.4.10 Temperatura média do leito-TML	94
5.5 Coleta e caracterização de amostras de bio-óleo com vistas ao projeto e à construção de um sistema eficiente de recuperação de bio-óleo.	95
5.5.1 Parte experimental	96
5.5.1.1 Material inerte usado como leito no reator	96
5.5.1.2 Procedimento experimental	97
5.5.2 Resultados e análise	97
6 ASPECTOS TEÓRICOS E PRÁTICOS PARA A OTIMIZAÇÃO E <i>SCALE-UP</i> DO PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA DE BIOMASSA EM REATORES DE LEITO FLUIDIZADO	104
6.1 Alguns aspectos relacionados com o escalado de reatores de leito fluidizado	105
6.1.1 Teoria geral de <i>scale-up</i>	106
6.1.2 Critérios de semelhança	106
6.1.3 Análise dimensional	107
6.1.4 Verificação experimental das leis do escalado para reatores de leitos fluidizados borbulhantes	109
6.2 Análise dimensional para identificar as forças que governam o sistema aplicando-se o Teorema de Buckingham: caso geral	111
6.2.1 Relações do escalado para reatores em leito fluidizado em regime borbulhante	114
6.3 Estratégia generalizada para o desenvolvimento de pesquisas em processos de pirólise rápida de biomassa em reatores de leito fluidizado	116
6.3.1 Estratégia da otimização experimental (EOE) com vistas a melhores condições de operação	119
6.3.2 Ampliação da região de experimentação	120
6.3.3 Efeito da mudança de tamanho sobre os parâmetros de qualidade dos subprodutos da pirólise	123
6.3.4 Critérios para a análise econômica de leitos fluidizados	124

6.4 Exemplo de aplicação da estratégia geral para o desenvolvimento de pesquisas durante a pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado	124
6.4.1 Efeito de curvatura	126
6.4.2 Correlação do modelo matemático por efeito de mudança de escala	129
6.4.2.1 Semelhança geométrica	131
6.4.2.2 Semelhança dinâmica	132
6.5 Sequência de passos com vista à diminuição das distorções durante a mudança de escala	144
6.6 Conclusões	147
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	149
8 TRABALHOS FUTUROS	151
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152
DEMAIS BIBLIOGRAFIAS CONSULTADAS	160

Capítulo 1 Introdução

A biomassa sempre foi e continuará sendo uma importante fonte de energia para a humanidade. Ela é a forma natural de armazenar uma fração da energia solar incidente no planeta, e até mesmo os combustíveis fósseis são originários da biomassa. O desafio da humanidade é buscar soluções para usar de forma cada vez mais eficiente esse recurso natural. Essa busca é compensatória em razão dos grandes benefícios ocasionados pelo uso energético da biomassa, principalmente na realidade brasileira. Segundo o Balanço Energético Nacional do Ministério de Minas e Energia, 2003, no Brasil, cerca de 41 % da Oferta Interna de Energia (OIE) tem origem em fontes renováveis, enquanto no mundo essa taxa é de 14%e, nos países desenvolvidos, de apenas 6%. Dos 41% de energia renovável, 14 pontos percentuais correspondem à geração hidráulica e 27, à biomassa. Os 59% restantes da OIE vieram de fontes fósseis e outras não-renováveis. Essa característica, bastante particular do Brasil, resulta do grande desenvolvimento do parque gerador de energia hidrelétrica desde a década de 1950 e de políticas públicas adotadas após a segunda crise do petróleo (ocorrida em 1979) com vistas à redução do consumo de combustíveis oriundos dessa fonte e dos custos correspondentes à sua importação, na época, responsáveis por quase 50% das importações totais do País (Figuras 1.1 e 1.2).

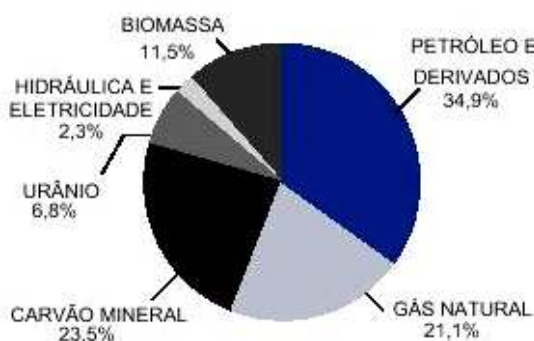


FIGURA 1.1 OFERTA INTERNA DE ENERGIA NO MUNDO (2000)

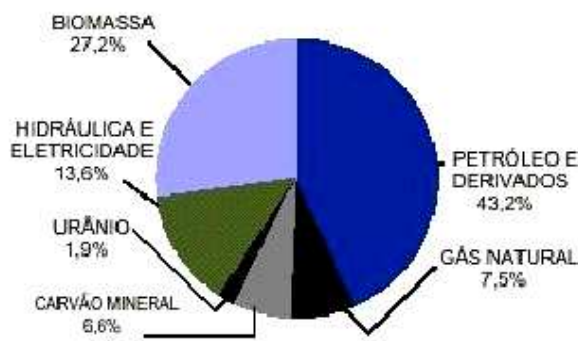


FIGURA 1.2 OFERTA INTERNA DE ENERGIA NO BRASIL (2002)

Por outro lado, a produção de biomassa para fins energéticos é renovável, gera mais empregos e requer menor investimento por posto de trabalho criado do que os combustíveis fósseis. Além disso, descentraliza a produção regionalmente, tem o ciclo de carbono fechado

(o que significa diminuição das emissões de poluentes), economiza as fontes não-renováveis, etc. Essas são apenas algumas vantagens, porém seu uso deve se dar de forma sustentável, de acordo com técnicas apropriadas de manejo e cultivo e de forma a não concorrer com a agricultura alimentícia. Juntamente com o aspecto agrícola, o desenvolvimento das tecnologias de processamento da biomassa é igualmente importante e fundamental. Este é o contexto deste trabalho, que tem fortes componentes científicas, tecnológicas e de inovação.

A pirólise rápida de biomassa para a produção otimizada da fração líquida aquosa orgânica, que se convencionou denominar bio-óleo, é um processo de conversão termoquímica, ou seja, ocorre em temperaturas elevadas e envolve reações químicas. A escolha da tecnologia de leito fluidizado deveu-se à versatilidade da técnica, sua relativa simplicidade quando comparada com as demais opções (como a pirólise a vácuo, o cone rotativo, o vórtex ablativo, etc.) e aos custos atrativos de implantação. Todos esses argumentos ficam claros quando se observa a tendência de se plantar e usar biomassa e desenvolver a tecnologia adequada para isso (BRIDGWATER, 2001).

Os principais métodos de conversão termoquímica da biomassa são: a pirólise, a liquefação, a gaseificação e a combustão. A gaseificação, a pirólise e a carbonização, essa última conhecida como pirólise lenta, podem ser consideradas variações de um mesmo processo, conforme mostrado na Tabela 1.1.

A **pirólise** se caracteriza pela degradação térmica do combustível sólido, a qual pode ser realizada em ausência completa do agente oxidante ou em uma quantidade tal que a gaseificação não ocorra extensivamente.

TABELA 1.1 RENDIMENTOS DOS PRODUTOS TÍPICOS OBTIDOS POR MEIO DE DIFERENTES FORMAS DE PIRÓLISE DE MADEIRA (BASE SECA) (BRIDGWATER, 2001)

		Líquido	Carvão	Gás
Pirólise rápida	Temperaturas moderadas (450 - 550°C), curtos tempos de residência dos vapores e biomassa com baixa granulometria.	75%	12%	13%
Carbonização	Baixas temperaturas (400-450 °C), curtos tempos de residência (pode ser de horas ou dias), partículas grandes.	30%	35%	35%
Gaseificação	Alta temperatura (900°C), longos tempos de residência.	5%	10%	85%

O reator de leito fluidizado desenvolvido pelos pesquisadores da Unicamp nas instalações do Centro de Tecnologia Copersucar (CTC), em Piracicaba, é o primeiro reator de pirólise rápida de biomassa no Brasil para produzir bio-óleo. O bio-óleo obtido pela pirólise rápida de biomassa tem vários usos. Ele pode ser usado como combustível renovável em substituição ao diesel e ao óleo combustível na geração estacionária de energia em sistemas termelétricos; pode substituir parcialmente o fenol petroquímico para a produção de resinas fenólicas, que é base de todas as colas para madeiras compensadas, pode ser usado como aditivo na fabricação de cimento celular, agindo como incorporador de ar na argamassa; pode atuar como agente emulsionante para petróleo pesado e suas frações viscosas, operando como surfactante e possibilitando a mistura de hidrocarbonetos com água — o que possibilita o transporte e o bombeamento, o refino e a queima; finalmente, pode ser fracionado por destilação para a obtenção de frações usadas como aditivo alimentar e ser empregado na produção de fertilizantes de liberação lenta.

Os demais produtos da pirólise rápida (gases pirolíticos e carvão vegetal fino) também têm suas aplicações. Os gases pirolíticos têm composição semelhante à do gás de síntese monóxido de carbono e gás hidrogênio (CO e H₂), podendo ser usado em sistemas de conversão em uma grande variedade de produtos a partir da Síntese Fischer -Tropsch, como hidrocarbonetos. Outros gases também são encontrados, como o CO₂ (dióxido de carbono), o

NO_x (óxidos de nitrogênio), o CH_4 (metano) e outros hidrocarbonetos. No entanto, a melhor aplicação para esses gases nesta pesquisa é sua queima em uma câmara de combustão adjacente ao leito fluidizado e o uso dos gases de combustão e a energia contida neles (aproximadamente 900°C) como fonte adicional de calor para o processo principal, a pirólise rápida, e seu uso como agente fluidizador do leito.

O reator químico é o elemento principal nos processos químicos aplicados. Por isso, é importante o conhecimento de aspectos relativos aos seguintes campos: cinética química, termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa.

Quando as cinéticas são complexas e não bem conhecidas, quando os produtos de reação formam uma fase fluida de recobrimento, quando a temperatura dentro do sistema variar muito de posição a posição, a análise da situação se tornará difícil, e o projeto é fortemente baseado nas experiências obtidas ao longo dos muitos anos de operação, inovações e pequenas mudanças feitas nos reatores existentes (LEVENSPIEL, 2000). Essa é precisamente a situação que se enfrenta durante o desenvolvimento do processo de pirólise em reatores leito fluidizado.

Até que exista uma compreensão do fenômeno e seja feita a verificação completa das equações fundamentais usadas para descrever a fluidodinâmica desses sistemas, os modelos numéricos não poderão ser considerados por si uma ferramenta confiável para o *scale-up* de plantas. Um tratamento completo sobre *scale-up* deve incluir os seguintes elementos: um modelo, procedimentos de cálculos numéricos e dados experimentais.

1.1 Objetivo geral

Conduzir testes experimentais na planta de pirólise rápida da Unicamp visando a um trabalho estável e otimizado do reator.

1.2 Objetivos específicos

✓ Avaliar o estado da arte sobre os processos e tecnologias de termoconversão de biomassa, fundamentalmente a pirólise rápida em leito fluidizado;

- ✓ Analisar os principais problemas, causas e soluções associados com a operação do reator de pirólise da Unicamp;
- ✓ Estudo da influência da porcentagem de ar em relação ao estequiométrico e da altura do leito fixo de inerte sobre o rendimento e a qualidade dos finos de carvão;
- ✓ Coleta e caracterização de amostras de bio-óleo para diferentes condições de operação do reator;
- ✓ Análise das dificuldades na escalada quando os experimentos no reator modelo não são planejados com a finalidade de reduzir as discrepâncias entre o reator modelo e o reator comercial.

1.3 Estrutura da tese

Com o intuito de cumprir os objetivos específicos estabelecidos, este trabalho foi estruturado em capítulos, que seguem a seguinte ordem:

Capítulo 1 Introdução

Neste capítulo, descrevem-se as potencialidades das energias renováveis no Brasil, especificamente a biomassa vegetal. Destacam-se algumas aplicações energéticas e não-energéticas dos produtos da pirólise de biomassa, assim como a importância do desenvolvimento de tecnologias técnica e economicamente viáveis de termoconversão de biomassa. Finalmente, são definidos os objetivos gerais e específicos da tese.

Capítulo 2 Estado da arte do processo de pirólise e principais tecnologias em desenvolvimento

São discutidos os aspectos necessários para a compreensão dos elementos teóricos e práticos desenvolvidos nos capítulos restantes quanto à composição química da biomassa, aos processos de termoconversão de biomassa, aos mecanismos cinéticos, às principais tecnologias em desenvolvimento, à fluidodinâmica e ao *scale-up* de reatores de leito fluidizado.

Capítulo 3 Materiais e métodos

Apresentam-se os principais materiais usados durante a realização dos testes, as normas empregadas e as modificações feitas nessas últimas com o objetivo de adequá-las à caracterização dos produtos da pirólise. Discutem-se ainda os métodos estatísticos empregados, assim como suas particularidades, quando aplicados.

Capítulo 4 Estabilizando a operação do reator de pirólise rápida da Unicamp. Problemas: causas e soluções

É apresentada uma descrição geral das mudanças realizadas na planta de pirólise da Unicamp com vistas à sua operação estável. Examinam-se também os principais problemas constatados, assim como as possíveis causas e as soluções postas em prática.

Capítulo 5 Características dos finos de carvão e do bio-óleo obtidos a partir de capim-elefante em diferentes condições de operação do reator

Modelos matemáticos empíricos que descrevem o comportamento das principais características de qualidade dos finos de carvão elutriados são ajustados em função da velocidade superficial do ar e da altura estática do leito de inerte. Neste estudo, o processo de pirólise é considerado uma concentração de carbono elementar nos finos de carvão e liberação de oxigênio elementar da biomassa.

Visando a maior expansão do leito e menor tempo de residência dos vapores da pirólise, foram planejados experimentos nos quais se usam partículas inertes de menor tamanho. Amostras significativas de bio-óleo são separadas por meio de um ventilador centrífugo e posteriormente analisadas.

Capítulo 6 Aspectos teóricos e práticos para a otimização e scale-up do processo de pirólise rápida de biomassa em reatores de leito fluidizado

Na primeira parte, examinam-se os elementos teóricos que conformam a estratégia geral para a otimização, o *scale-up* e a análise econômica do processo de pirólise em leito fluidizado. Na segunda, avalia-se o uso da estratégia durante a otimização da porcentagem de finos elutriados do reator.

Capítulo 2 Estado da arte do processo de pirólise e principais tecnologias em desenvolvimento.

2.1 A biomassa como fonte de energia

O termo biomassa foi inventado por volta de 1975, para descrever os materiais naturais que podem ser utilizados como combustível. Inclui toda matéria orgânica de origem vegetal ou animal, inclusive os materiais procedentes de sua transformação natural ou artificial. Em seu conceito mais amplo, abrange toda a matéria viva existente num dado momento na Terra. Qualquer tipo de biomassa provém, em última instância, do processo de conversão fotossintética. A biomassa energética engloba todos aqueles materiais que, por serem biomassa, são passíveis de serem utilizados para fins energéticos.

A biomassa é uma fonte de energia renovável, resultante do armazenamento da energia solar nas plantas. Por meio da fotossíntese, as plantas convertem o CO₂ (dióxido de carbono) da atmosfera nos compostos orgânicos usados em seu crescimento. A energia química armazenada nas plantas e nos animais (que se alimentam de plantas e outros animais), ou em seus resíduos, é chamada bioenergia. Essa energia contida na planta pode ser recuperada mediante vários processos, dos quais o mais simples é a combustão, como se vê na Figura 2.1.

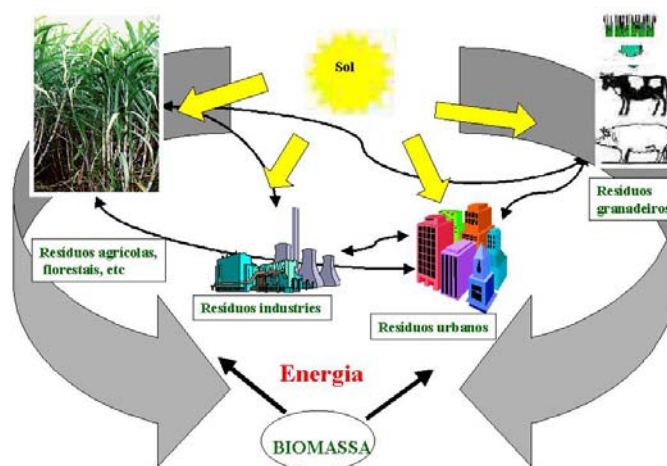


FIGURA 2.1 BIOMASSA E ENERGIA SOLAR, (ALONSO PIPPO W, 2003)

Durante a combustão, a biomassa libera sua energia em forma de calor, e o carbono é reoxidado, ou seja, transformando em CO₂, restituindo-se, assim, à atmosfera o CO₂

absorvido pela planta durante seu crescimento. Assim, o CO₂ liberado na combustão não contribui para o efeito estufa, uma vez que o ciclo de crescimento e combustão é auto-sustentável. No ciclo natural da vida, a biomassa morre e se descompõe em suas moléculas elementares, liberando também calor. Dessa forma, a liberação de energia pela conversão de biomassa reproduz a decomposição natural, mas de um modo mais rápido, e essa energia é formada de energia renovável. Utilizando-se a biomassa, recicla-se o carbono e não se adiciona CO₂ à atmosfera, ao contrário do que acontece com os combustíveis fósseis. De todas as formas de energia renovável, a biomassa é a única que efetivamente armazena a energia solar. Além disso, é a única fonte renovável de carbono e pode ser empregada na produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos (PINHEIRO et al., 2001).

2.1.1 Constituintes da biomassa vegetal

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas, os quais estão contidos na parede celular das plantas. A organização celular vegetal é bastante regular (Figura 2.2).

Uma parede de tecido vegetal está conformada por uma lamela média, uma parede primária e outra secundária, essa última composta, por sua vez, de três capas — S1, S2, S3. Na lamela média, encontra-se quase toda a lignina, cuja proporção diminui conforme se aproxima do lúmen. A parede secundária constitui-se fundamentalmente de polissacarídeos, e a quantidade de lignina nessa região é muito pequena. Em cada capa da parede secundária fixam-se a celulose e quantidades pequenas de outros compostos, formando estruturas longitudinais chamadas microfibras, dentro das quais se encontram as moléculas lineares de celulose unidas lateralmente por pontes de hidrogênio e forças de Vander Waals (PENEDO, 2003).

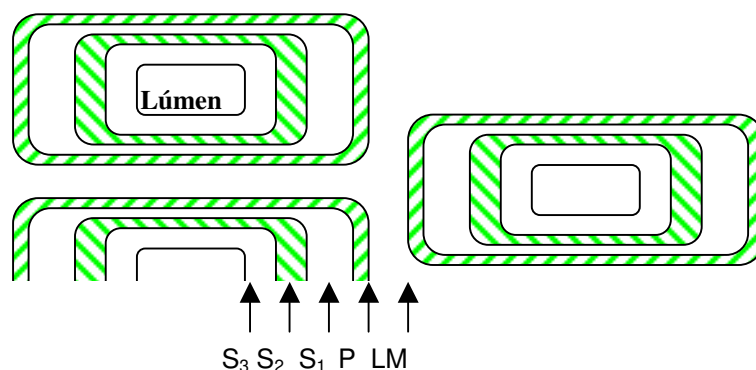


FIGURA 2.2 MODELO DE PAREDE CELULAR TÍPICA DE TECIDO VEGETAL

Onde:

LM: lamela média;

P: parede primária;

S₁, S₂ e S₃: parede secundária (capas exterior, central e interior).

O grau de ordenamento das moléculas de celulose apresenta variações. Quando se encontram altamente ordenadas, são conhecidas como cristalinas. Já as regiões com menor grau de ordenamento são denominadas amorfas.

No interior da parede secundária, a lignina está concentrada nos espaços localizados entre as microfibras e, nas regiões amorfas, entre cristais de celulose. Pode-se dizer que a associação da celulose com a lignina é, em grande medida, de caráter físico, de que resulta um sistema de entrecruzamento de polímeros. Essa associação física é considerada a responsável pela resistência à degradação térmica e biológica apresentada pelos materiais lignocelulósicos.

Nas regiões amorfas, entre cristais de celulose, encontram-se também a hemicelulose, minerais e outros compostos, como óleos, ceras, óleos essenciais, taninos, resinas, carboidratos solúveis e proteínas.

A parte correspondente às cinzas nos materiais lignocelulósicos é constituída por óxidos de cálcio, potássio, sódio, magnésio, silício, ferro e fósforo, e seu conteúdo é menor que um 1% em massa na maioria desses materiais. Os teores de extrativos, como terpenos, resinas, ácidos graxos, taninos, pigmentos e carboidratos ficam entre 2 e 5 % em massa. Na Tabela 2.1, mostra-se a composição química elementar de diferentes materiais lignocelulósicos e, na Tabela 2.2, a composição média de diferentes tipos de materiais

lignocelulósicos.(JENKINS, 1990)

TABELA 2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS (JENKINS, 1990)

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 painço	42,66	6,05	33,07	0,12
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

TABELA 2.2 COMPOSIÇÃO MÉDIA DE DIFERENTES TIPOS DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS (JENKINS, 1990)

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

2.2 Química da pirólise da biomassa vegetal

A composição química da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos da pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado, em decorrência da proporção dos componentes que os constituem.

2.2.1 Celulose

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante na natureza. Exceto quanto ao grau de polimerização, apresenta a mesma estrutura em todos os tipos de biomassa. É constituída por unidades de D-glicopiranoose unidas linearmente por ligações glicosídicas 1- β ,4, resultando num polímero de alto peso molecular (Figuras 2.3 e 2.4). Devido ao número grande de ligações de hidrogênio, existe uma forte interação entre os componentes da molécula de celulose, daí as cadeias dessa substância se arranjam compactamente nas paredes celulares das plantas (Figura 2.5). Nos vegetais superiores aparece, principalmente, sob a forma de fibras, ao lado de outros componentes fundamentais e acessórios.

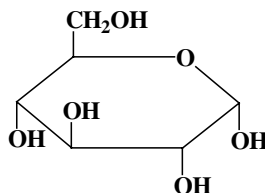


FIGURA 2.3 MOLÉCULA DE D GLICOSE (D- GLICOPIRANOSE)

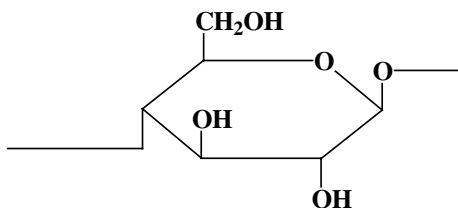


FIGURA 2.4 ESTRUTURA DA UNIDADE DE ANIDROGLICOSE COM LIGAÇÕES GLICOSÍDICAS B-D-1 $\rightarrow$ 4

As unidades de anidroglicose, que também estão presentes em outros polissacarídeos,

como o amido, se originam pela perda de água entre moléculas de glicose (Figura 2.6).

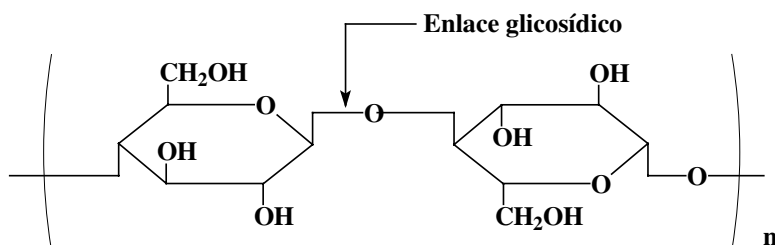


FIGURA 2.5 LIGAÇÕES GLICOSÍDICAS ENTRE UNIDADES DE ANIDROGLICOSE NA MACROMOLÉCULA DE CELULOSE

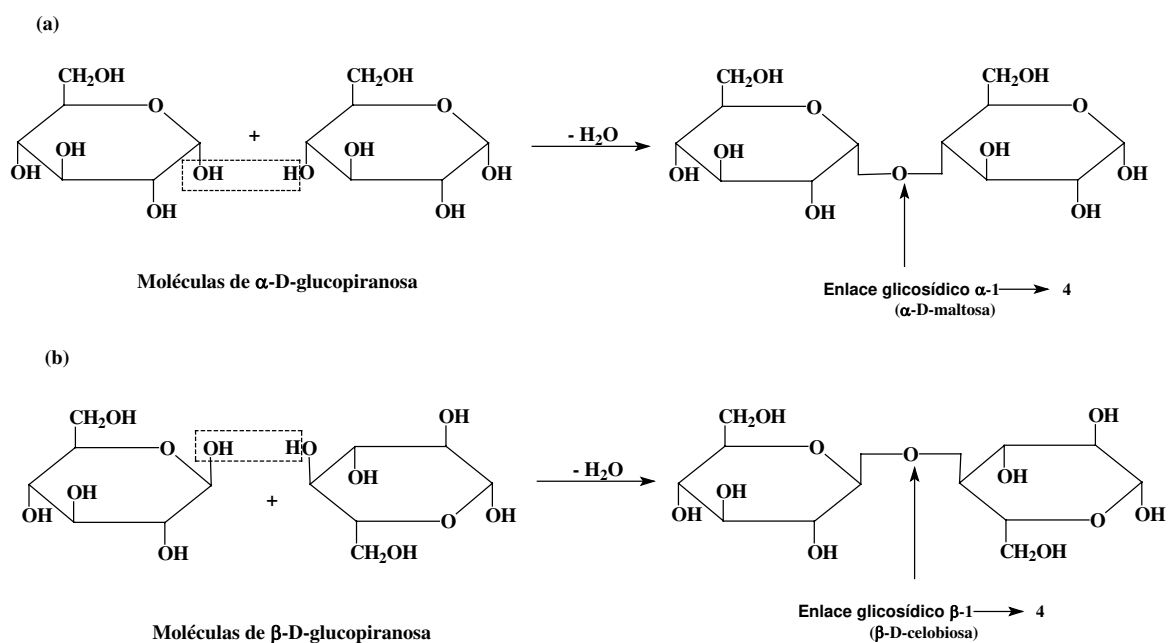


FIGURA 2. 6

- A) FORMAÇÃO DE MALTOSE (PRECURSOR DO AMIDO) POR MEIO DE LIGAÇÕES GLICOSÍDICAS A-D-1 → 4 ENTRE DUAS MOLÉCULAS DE GLICOSE
- B) FORMAÇÃO DE CELOBIOSE (PRECURSOR DA CELULOSE) POR MEIO DE LIGAÇÕES GLICOSÍDICAS B D 1 → 4 ENTRE DUAS MOLÉCULAS DE GLICOSE

O amido é um polímero como a celulose (polissacarídeo), mas é solúvel em água e facilmente hidrolisado, reação que tem como produtos finais maltose e glicose (Figura 2.7).

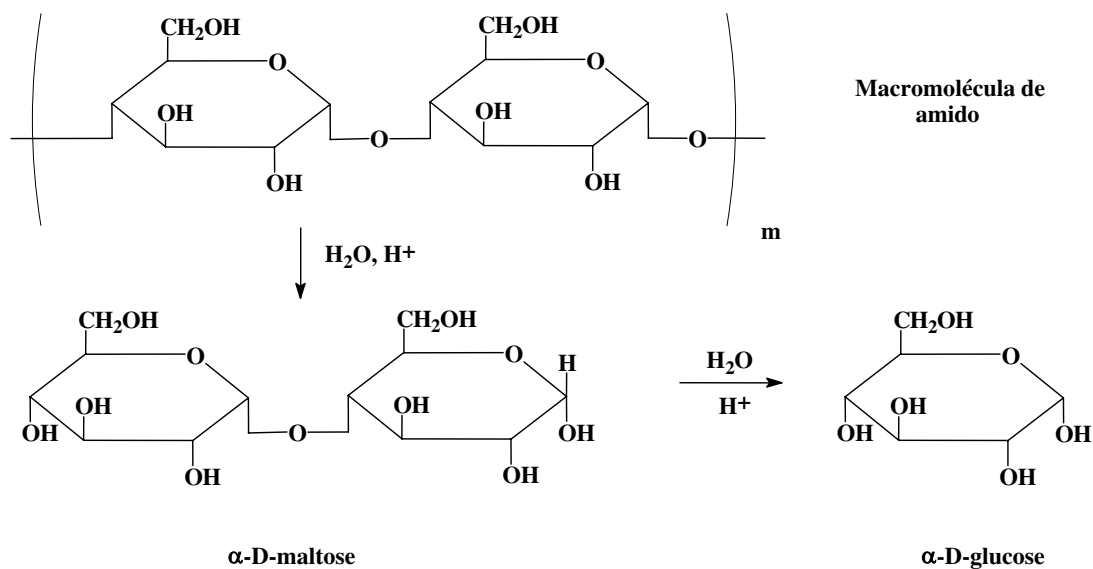


FIGURA 2.7 PRODUTOS DA HIDRÓLISE DO AMIDO

Porém, a celulose, que também é um polímero da glicose, não é solúvel em água e é dificilmente hidrolisável. Os produtos finais da hidrólise são a celobiose (produto semifinal da hidrólise) e a glicose (Figura 2.8).

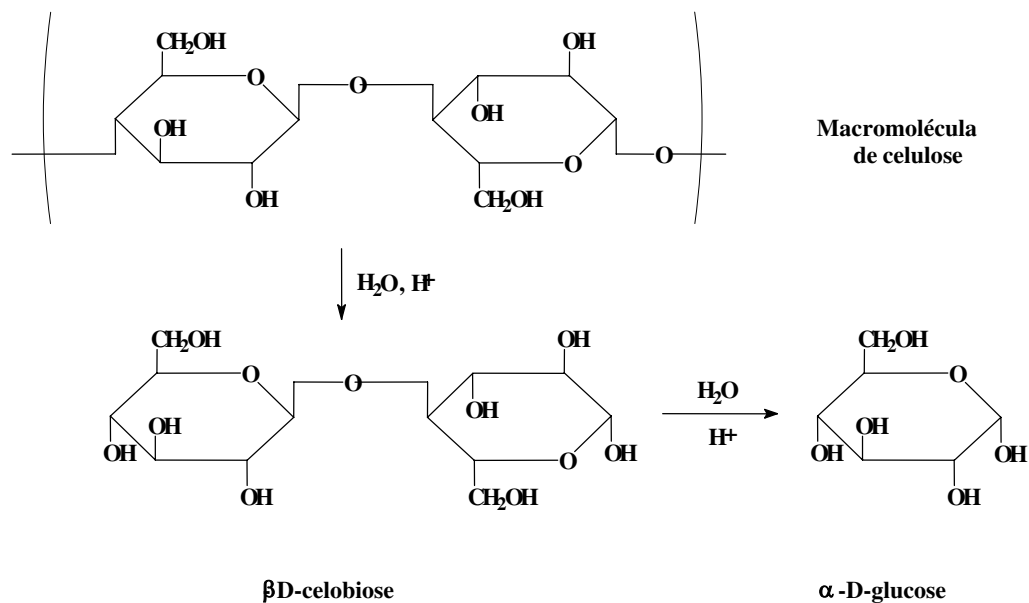


FIGURA 2.8. PRODUTOS DA HIDRÓLISE DA CELULOSE

A insolubilidade da celulose é devida ao alto grau de ordenamento que apresentam suas moléculas. Cada macromolécula de celulose (longa cadeia de “n” repetições de celobiose) se associa, por meio de pontes de hidrogênio, com outras macromoléculas, formando fibrilas (Figuras 2.9 a. e 2.9 b). Essas fibrilas, por seu turno, se associam entre si, formando uma estrutura cristalina que não permite a entrada da água e de outros solventes (Figura 2.9 c).

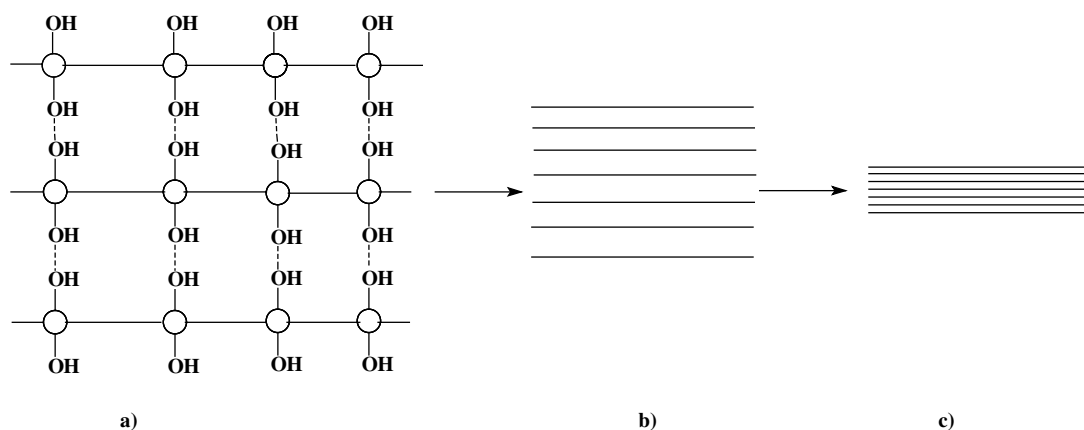


FIGURA 2.9 ESTRUTURA CRISTALINA DA CELULOSE; (A) PONTES DE HIDROGÊNIO ENTRE MACROMOLÉCULAS DE CELULOSE; (B) FORMAÇÃO DAS MICROFIBRILAS; (C) ASSOCIAÇÃO DAS MICROFIBRILAS QUE PRODUZ A ESTRUTURA CRISTALINA

Numa primeira etapa da pirólise, a cadeia que compõe a macromolécula da celulose sofre mudanças que começam com a ruptura das ligações glicosídicas responsáveis pela união entre os resíduos de anidroglicose. Como consequência desse processo de despolimerização, aparecem os primeiros fragmentos da molécula original, chamados oligossacarídeos. O processo de despolimerização é acelerado pela presença de ácidos carboxílicos provenientes da termoconversão do resto da biomassa (em especial, o ácido acético), chegando até os fragmentos menores de celobiose e, finalmente, à glicose (Figura 2.10).

PONTOS DE RUPTURA DA CADEIA DE UNIDADES DE ANIDROGLICOSE

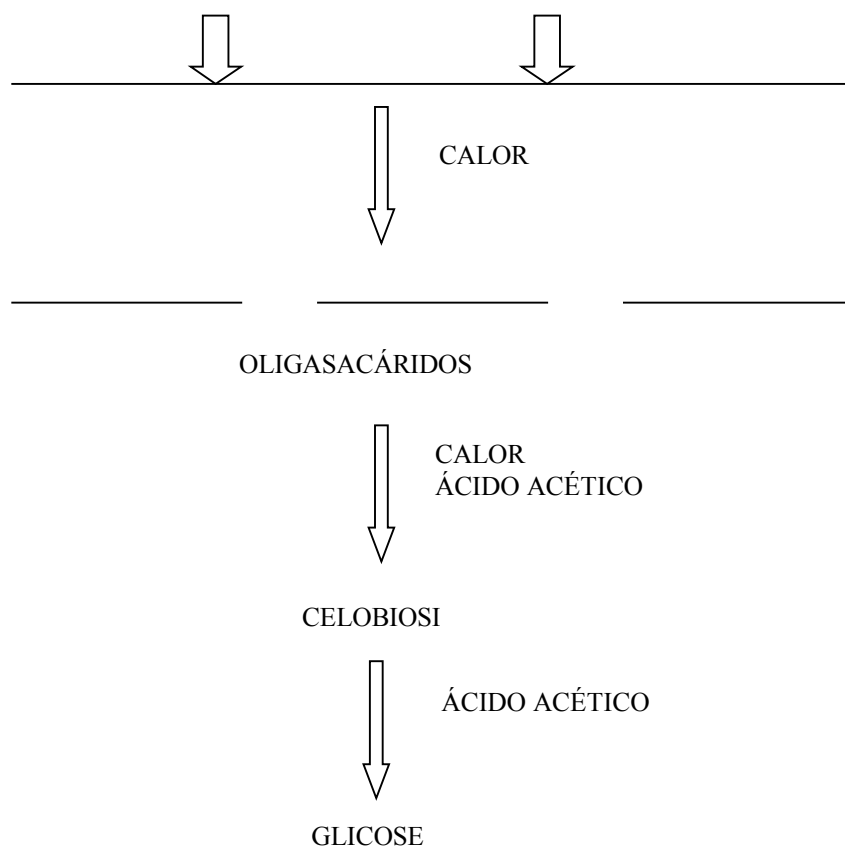


FIGURA 2.10 ETAPAS DA DECOMPOSIÇÃO DA CELULOSE DURANTE A PIRÓLISE

Pela ação do calor, a glicose formada na primeira etapa da decomposição termoquímica da celulose pode sofrer perda de água intramolecular e converter-se em um anidroaçúcar conhecido como levoglucosan (Figura 2.11).

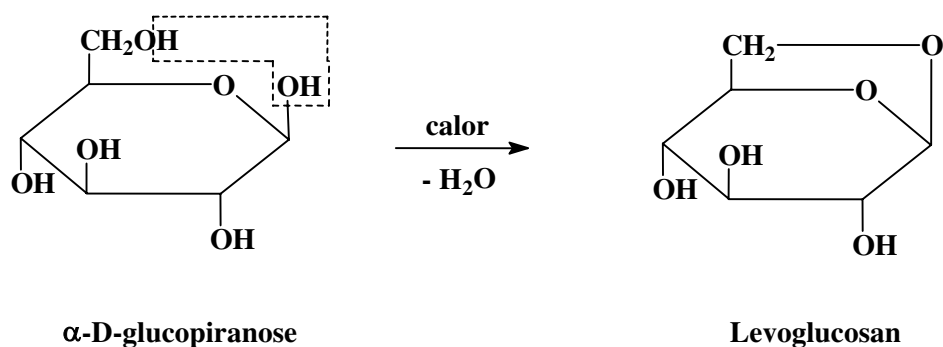


FIGURA 2.11 FORMAÇÃO DO LEVOGLICOSAN DURANTE A PIRÓLISE

Os produtos de 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), porém uma parte fica na emulsão formada pelos compostos insolúveis em água (componentes do bio-óleo).

2.2.2 Hemicelulose

Essa denominação compreende os polissacarídeos não-celulósicos presentes na biomassa. Geralmente são polímeros constituídos por monossacarídeos de cinco átomos de carbono (pentoses) e, por isso, são conhecidos como pentosanos. O componente mais freqüente na composição dos pentosanos é o xilano (Figura 2.10), formado por unidades de anidroxilose.

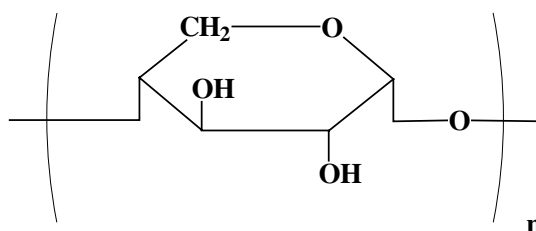


Figura 2.12 Estrutura do xilano

Durante a pirólise, como a celulose, mas com muito mais facilidade, as hemiceluloses são decompostas e transformadas em diferentes produtos. Entre esses produtos de decomposição está um aldeído heterocíclico chamado furfural. Esse produto é extremamente instável e tende a reagir, no meio ácido dos líquidos pirolíticos, com os componentes fenólicos do próprio bio-óleo, originando substâncias poliméricas muito viscosas e escuras, insolúveis em água (Figura 2.13).

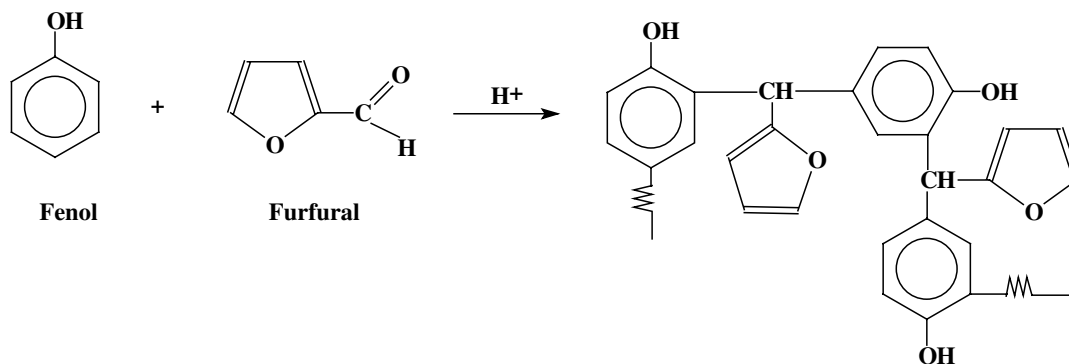


FIGURA 2.13 PRODUTOS DA DECOMPOSIÇÃO DO FURFURAL

2.2.3 Lignina

Esse terceiro componente da biomassa é também um polímero ou macromolécula, porém de natureza química totalmente diferente da celulose e da hemicelulose. A lignina pode ser representada como um polímero cuja unidade estrutural repetitiva é uma unidade de fenil-propano que pode ocupar várias posições do em relação ao anel de benzeno (Figura 2.14.).

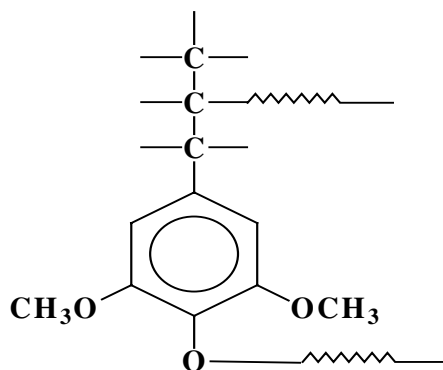


FIGURA 2.14 UNIDADE MONOMÉRICA DA LIGNINA (FENIL PROPANO SUBSTITUÍDO)

A ação do calor durante a pirólise provoca a fragmentação da lignina, como pode ser observado na Figura 2.15.

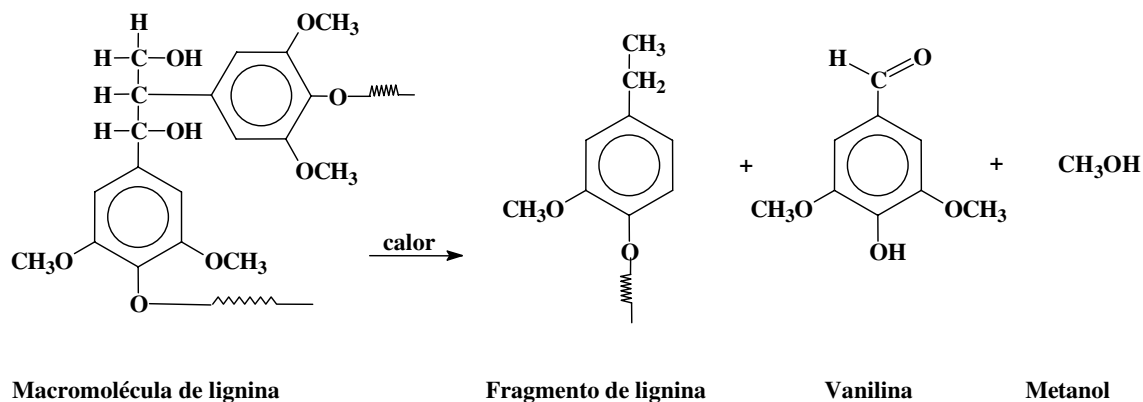


FIGURA 2.15 FRAGMENTAÇÃO DA LIGNINA PELA AÇÃO DO CALOR

A lignina é responsável pela presença de fenóis e outros compostos aromáticos no bio-óleo, além de contribuir para a formação do carvão vegetal e produtos tais como metanol e parte do ácido acético.

2.3 Produtos formados durante a pirólise dos componentes da biomassa

A Figura 2.16 resume os tipos de produtos formados durante a pirólise dos principais componentes da biomassa. Essa mistura de compostos, com diferentes graus de polaridade e solubilidade, não apresenta produto principal nenhum e, por isso, só é possível seu aproveitamento na forma de famílias de compostos (por exemplo, ácidos carboxílicos, fenóis, compostos neutrais, etc.). A família de compostos mostrados na Figura 2.16 pode ser separada do bio-óleo de acordo com a seqüência representada na Figura 2.17.

A pirólise é um processo de conversão térmica que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio. Mais apropriadamente a pirólise é um processo de oxidação-redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono e a outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários combinam-se entre si para dar moléculas mais complexas, como ésteres, produtos poliméricos, etc.

A proporção de substâncias com maior ou menor peso molecular está condicionada ao tipo de pirólise: lenta no primeiro caso e rápida no segundo. As moléculas grandes causam

a alta viscosidade do bio-óleo, o que dificulta seu uso como combustível e como matéria-prima para a formulação de resinas fenol-formaldeído. Por outro lado, essa característica pode ser útil para outros fins (por exemplo, para substâncias com atividade superficial). Os óleos leves da pirólise rápida têm muitas oportunidades de aplicação, podendo ser separados em frações prontas para a obtenção de diversos produtos de interesse comercial (Figura 2.18) (BRIDGWATER, 2002).

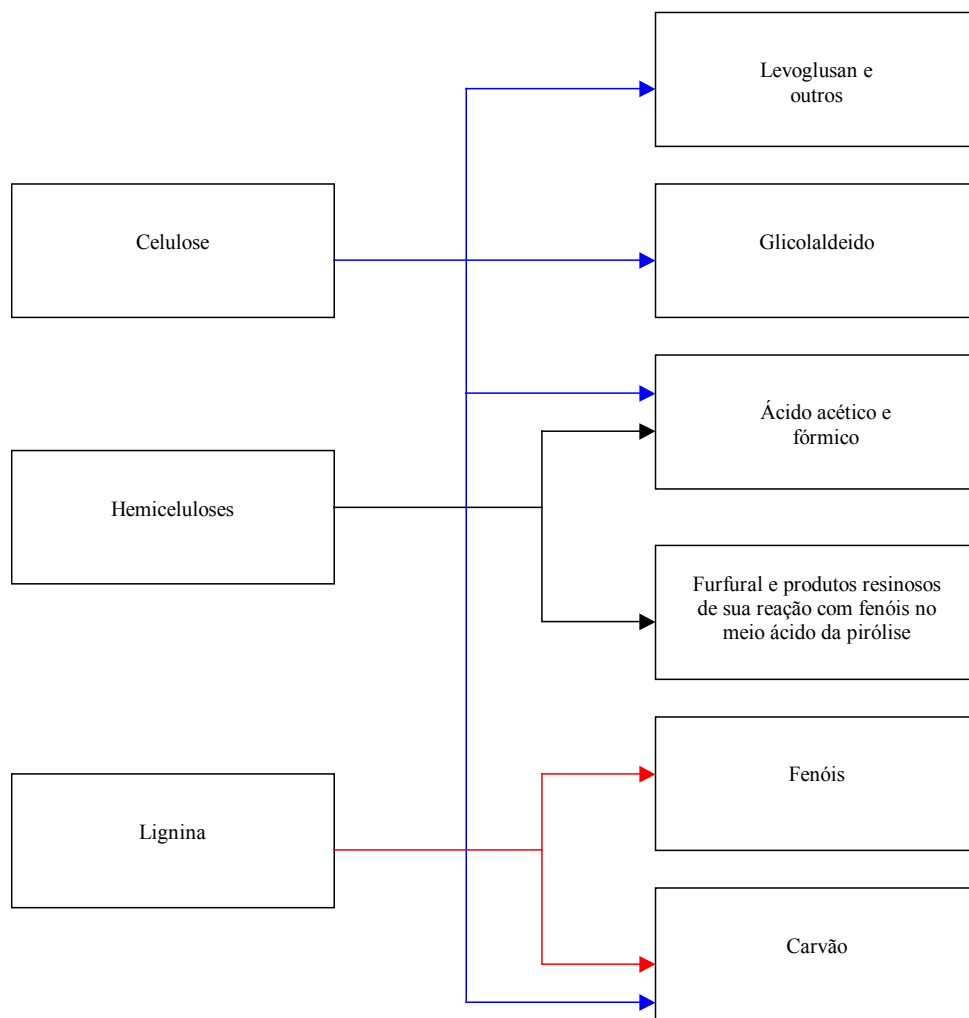


FIGURA 2. 16 PRODUTOS DA PIRÓLISE DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DA BIOMASSA

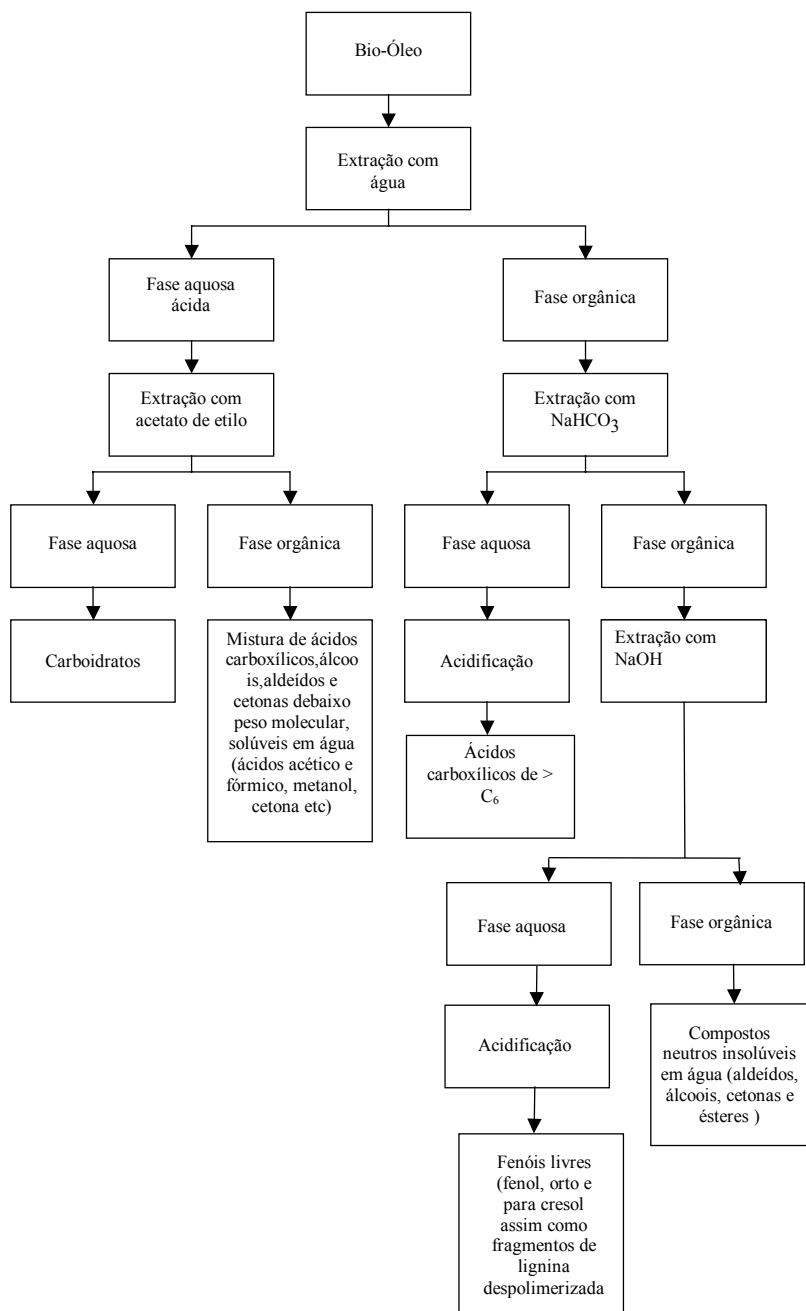


FIGURA 2. 17 ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DO BIO-ÓLEO EM DIFERENTES FRAÇÕES

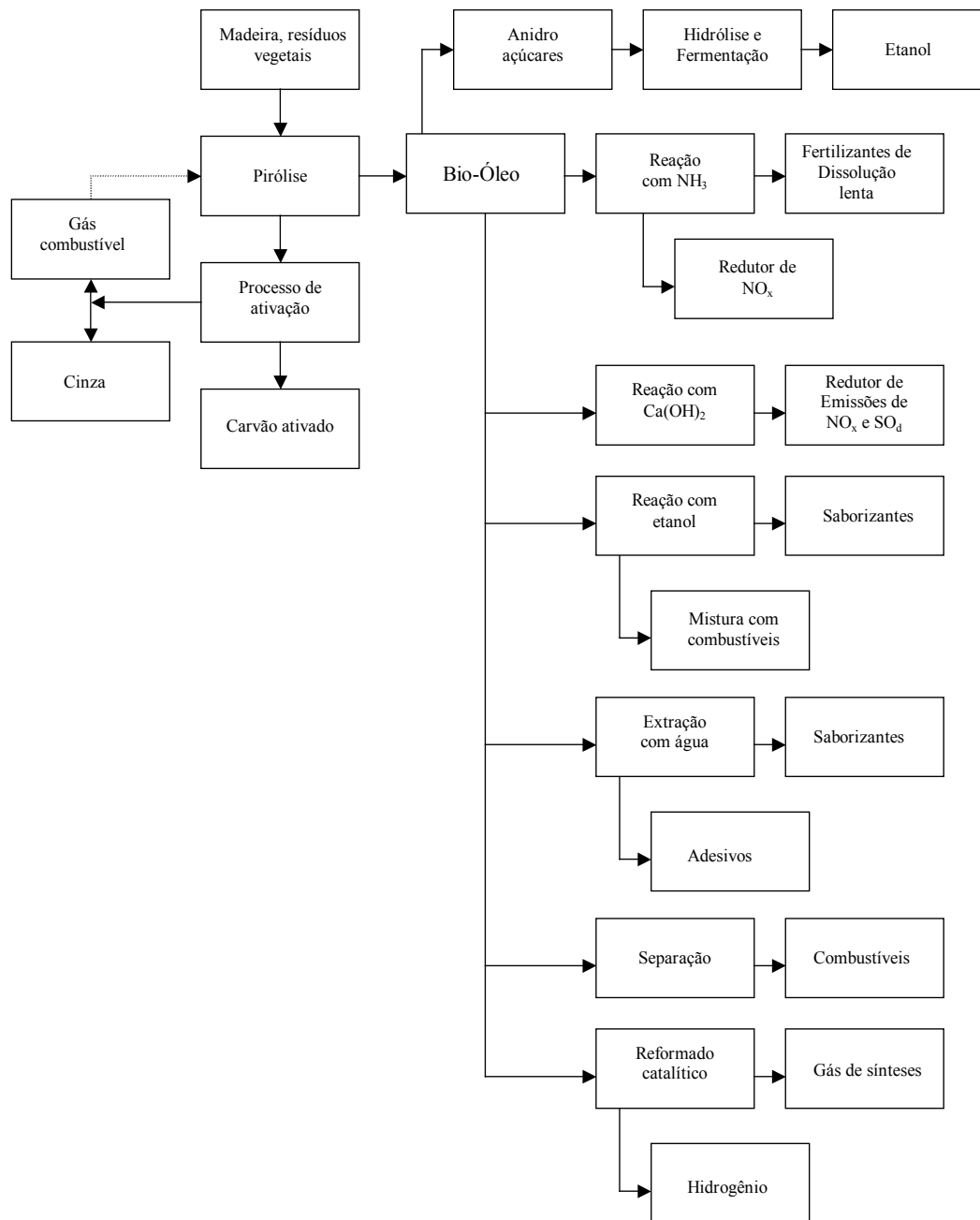


FIGURA 2.18 CONCEPÇÃO DE UMA REFINARIA DE BIO-ÓLEO

2.4 Produção, características e envelhecimento dos óleos pirolíticos

Vários insumos foram examinados no Instituto da Química da Madeira de Hamburg com a ajuda de reatores de leito fluidizado de 100 g/h e 5 kg/h. Os maiores rendimentos de separação de líquidos estiveram na faixa de 50 a 70% (base seca); os de gás, entre 8 a 15%, e

os de carvão vegetal, em aproximadamente 10%. Cortiça ou casca de madeira produz menos líquido (40%) e mais carvão vegetal (30%). Evidenciou-se, durante a pirólise de madeira contaminada com sais inorgânicos, que vários sais catalisam a formação de levoglucosan. Metais de transição e pesados acumulados depois da pirólise no carvão e no óleo ficam livres de contaminação (WEHLTE et al., 1997).

A fase líquida nos óleos obtidos em reatores de leito fluidizado contém cerca de 20% de água, até 40% de frações de baixo peso molecular detectáveis por GC (cromatografia gasosa), 15% de substâncias não-voláteis, mas detectáveis por HPLC, e 25% pertencentes a fração em peso de elevado peso molecular, a qual pode ser precipitada com água, como “lignina pirolítica”. MEIER e SCHOLZE (1997) descreveram uma nova estratégia de fracionamento e detalhes analíticos da lignina pirolítica e dos óleos. Na Tabela 2.3, mostram-se algumas das propriedades típicas dos óleos de pirólise rápida produzidos num reator de leito fluidizado de 5 kg/h do Instituto da Química da Madeira de Hamburg.

TABELA 2.3 PROPRIEDADES TÍPICAS DOS ÓLEOS DE PIRÓLISE RÁPIDA PRODUZIDOS NUM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Parâmetros	Madeira
Rendimento (base seca %)	75
Água (%)	20
pH	2.3
Densidade gcm ⁻³	1.2
C (%)	55
H (%)	7
Viscosidade (cp a 40 °C)	40-200
Poder Calorífico Superior (MJkg ⁻¹)	20

Umas das características do bio-óleo ou óleo pirolítico é a escassa estabilidade no tempo. Depois de armazenado e tratado termicamente, a viscosidade e o peso molecular do bio-óleo aumentam. Reações de condensação entre unidades aromáticas com formaldeídos, polimerização de aryl-vinyl, aryl-allyl e fragmentos aryl-crotonyl de lignina, formação acetal

entre grupos carbonyl e álcoois são as principais reações responsáveis pela degradação. Tanto o processo pirolítico propriamente dito como seu armazenamento influenciam a estabilidade do bio-óleo. Entre outros parâmetros, o carvão vegetal e as cinzas são substâncias que influenciam negativamente a cor, a qualidade e a estabilidade do bio-óleo. Um efetivo sistema de remoção dos sólidos (carvão vegetal) durante o processo de pirólise, principalmente por meio de filtração a quente, melhora a qualidade do bio-óleo. Porém, é importante mencionar que uma camada de carvão quente no sistema de filtração tem um pronunciado efeito catalítico no craqueamento (transformação) dos vapores em gases na região quente do reator.

2.5 Utilização e melhoramento dos líquidos da pirólise

A utilização ótima dos líquidos da pirólise, ou parte deles, como combustível, é atualmente uma matéria pouco pesquisada. O carvão vegetal e os gases produzidos pela pirólise podem ser queimados para seu uso no suporte térmico do próprio processo. Por outro lado, a queima do bio-óleo apresenta a vantagem de produzir baixa emissão de CO, pó e alcatrão, quando comparada com a combustão de madeira natural. Esses líquidos podem ser queimados juntamente com óleos minerais em caldeiras. Além disso, o transporte e o armazenamento de um óleo são mais convenientes que o transporte de biomassa *in natura*. Diversos experimentos de queima e combustão combinada de bio-óleo têm sido realizados na Suécia e na Finlândia.

GUST (1997a e b) discutiu a utilização dos líquidos pirolíticos como combustíveis. O autor destaca a importância de se adaptarem os atuais sistemas (Motores de Combustão Interna, Turbinas Estacionárias, Caldeiras, etc.) e de se evitar o melhoramento do bio-óleo em razão dos altos custos de tal processo. Substituir óleos combustíveis pesados por líquidos pirolíticos parece não ser uma prática lucrativa. Porém, a combustão de bio-óleo em caldeiras de tamanho médio (de 100 kW até 1 MW) parece ser economicamente viável. O processo, porém, requer um combustível auxiliar devido a seu elevado teor de água e elevada temperatura de ignição. Evitar o bloqueio e a obstrução de bicos, assim como a formação de incrustações nos queimadores, é um desafio. Um queimador equipado com combustível pré-aquecido (60-90°C) e duplo bico podem trabalhar bem com essas exigências, se os bicos, válvulas e reguladores de pressão forem de materiais resistentes aos ácidos e se a viscosidade

dos óleos de pirólise estiver ao redor de 10 a 15 cSt à temperatura de atomização. Aperfeiçoamentos na qualidade dos óleos podem ser necessários para poder competir com os óleos tradicionalmente usados em caldeiras.

ROY et al. (1997b) registraram, no contexto da pirólise a vácuo, que um aumento de 18% na potência elétrica por tonelada de biomassa poderia ser obtido por meio da PyrocyclingTM Integrada, combinada a sistemas do tipo ciclos, quando comparada com a combustão direta da biomassa.

LEECH (1997) relata sua experiência com óleos de pirólise misturados a 10—20% de metanol em experimentos de 20 horas num cilindro de um motor multicilindro (ormrod-diesel) na conferência internacional de Stuttgart. Segundo ele, o motor trabalhou satisfatoriamente com as misturas indicadas.

ANDREW et al. (1997) (Orenda Aerospace Corp., Gloucester, Canadá) testou com sucesso óleos pirolíticos em turbinas a gás. Embora esses resultados sejam animadores, devemos estar cientes de que o uso energético dos bio-óleos se encontra numa acirrada competição com a gaseificação.

A separação de produtos químicos e produtos especiais baseados dos óleos pirolíticos é uma área restrita de pesquisa. Esse tópico foi discutido por RADLEIN e PISKORZ (1997), da Resource Transfer International, Waterloo, Canadá. Líquidos *smoke*, adesivos tipos PF, fenóis, levoglicosan, levoglicosenone, octano enriquecido, fertilizantes, redutores de NOx/SOx são os produtos mais freqüentemente obtidos dos líquidos pirolíticos. PAKDEL et al. (1997) descrevem o processo de obtenção de compostos fenólicos a partir da pirólise a vácuo de resíduos da madeira.

A conversão de cal em sais organo-cálcio permite elevadas taxas de utilização de cálcio para a captura de enxofre durante o processo de queima de alguns combustíveis. Esse é o princípio dos óleos pirolíticos baseados no produto “BioLimeTM”, o qual é recomendado para a combustão combinada com carvão mineral, visando-se a reduzir as emissões de NOx e SOx (PLACE e OEHR, 1997; ZHOU et al., 1997). Reatores BioLimeTM de até 25 t/dia de capacidade são oferecidos pela DynaMotive, Canadá. Os líquidos *smoke* são já produtos comercializáveis. Igualmente, um produto bem aceito é o ácido acético obtido a partir do alcatrão por meio da pirólise lenta da madeira de faia. Por sua pureza, o ácido acético pirolítico satisfaz melhor as necessidades da produção de *chips* eletrônicos que o equivalente

sintético (ANONYMOUS, 1997). O mesmo vale para o ácido acético obtido por pirólise rápida. Creosote, uma fração de alcatrão de madeira, é tradicionalmente usado na indústria farmacêutica. Já o alcatrão livre de água é usualmente empregado na medicina veterinária.

Para algumas aplicações, uma qualidade aperfeiçoada é desejável. Porém, a tecnologia para a melhoria dos óleos pirolíticos parece não estar avançando. Várias vantagens adviriam com tais melhorias, como: o aperfeiçoamento de sua estabilidade, a diminuição do teor de carvão vegetal no óleo e de seu teor de cinzas associado, a diminuição de sua acidez e viscosidade, a adequação do óleo a uma condição que permita misturá-lo a combustíveis fósseis e, assim, aumentar seu poder calorífico.

O melhoramento pode ser físico ou químico. O aperfeiçoamento físico aceita a filtragem do gás quente ou do óleo frio para a separação do carvão vegetal do óleo, a adição de água ou solventes orgânicos para diminuir sua viscosidade e outros processos (*steam-stripping*) para remover os produtos voláteis, como insumos químicos. O melhoramento químico pode ocorrer mediante craqueamento catalítico, hidrotratamento total e hidrotratamento moderado.

Pode-se dizer que as investigações relativas aos processos catalíticos de pirólise e ao melhoramento dos bio-óleos são questões de marcada importância nas atuais atividades de pesquisa dessa área de atuação.

2.6 Efeito do bio-óleo na corrosão de diversos materiais

Testes têm sido conduzidos por FULEKI (1999) sob condições estáticas e duração de 360 horas para se verificar o efeito do bio-óleo na corrosão de diversos materiais. Os testes foram conduzidos com o objetivo de pesquisar a potencialidade de seu uso em sistemas expostos aos líquidos da pirólise.

Os experimentos foram planejados com quatro materiais diferentes: Aço carbono (Figura 2.19), Alumínio (Figura 2.20), Latão (Figura 2.21), e Aço Inoxidável (Figura 2.22) e três níveis de temperatura (30, 40 e 50°C).

O bio-óleo é colocado dentro de uma câmara à temperatura de 50°C e 70 °C, em quantidades suficientes para corridas de 360 horas.

As amostras de materiais de dimensões 25,4 x 50,8 x 10,16 mm foram imersas em um

recipiente de 250 ml. O bio-óleo utilizado foi produzido pela empresa Ensyn, a partir de madeira, com 19% de água e um pH de 2,4.

Módulos de testes de pequena espessura foram usados para aumentar a área superficial exposta à corrosão do líquido. O combustível requerido foi colocado no recipiente para assegurar que as espécimes ficassem totalmente cobertas de líquido durante o tempo de realização dos testes.

As amostras iam sendo pesadas no decorrer da experiência e retornadas ao recipiente que continha o líquido pirolítico, onde permaneciam até a próxima medida.

Nas Figuras 2.19, 2.20, 2.21 e 2.22, mostra-se o comportamento, no tempo, da perda de peso dos materiais testados para diferentes temperaturas de exposição.

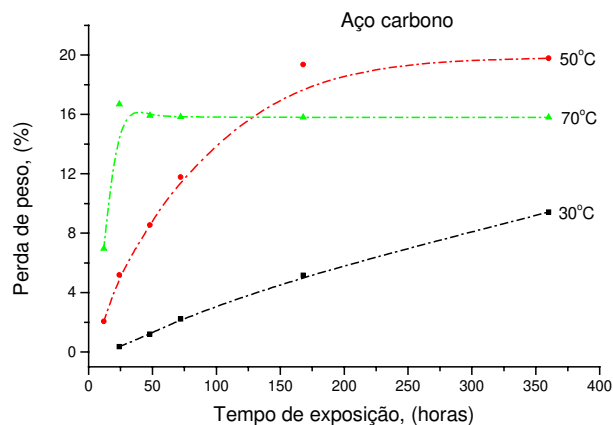


FIGURA 2.19 PERDA DE PESO DO AÇO CARBONO DECORRENTE DE SUA EXPOSIÇÃO AO BIO-ÓLEO A DIFERENTES TEMPERATURAS

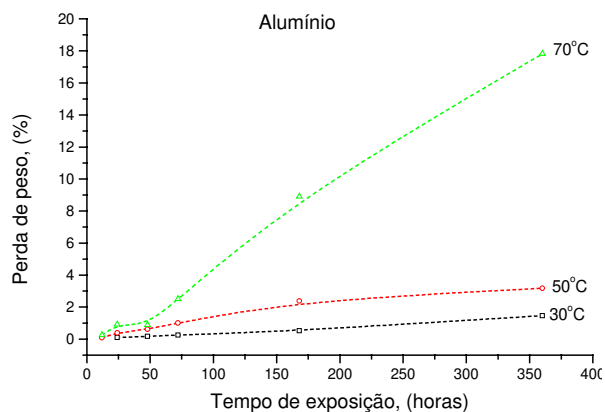


FIGURA 2.20 PERDA DE PESO DO ALUMÍNIO DECORRENTE DE SUA EXPOSIÇÃO AO BIO-ÓLEO A DIFERENTES TEMPERATURAS

Como resultado deste trabalho conclui-se que as perdas de massa para o aço inoxidável e o latão foram muito pequenas. Porém, elevadas mudanças de peso foram obtidas para as amostras de alumínio e aço carbono.

A perda de massa do alumínio foi praticamente constante nas três temperaturas estudadas. Comportamento similar obteve-se no caso do aço carbono à temperatura ambiente. Porém, a temperaturas mais elevadas, a taxa de perda de peso do aço carbono decresceu no tempo. O fato em questão pode estar relacionado ao acúmulo de material corroído na superfície, o qual foi observado durante os testes. Isso impede que o líquido atue na superfície não danificada do material.

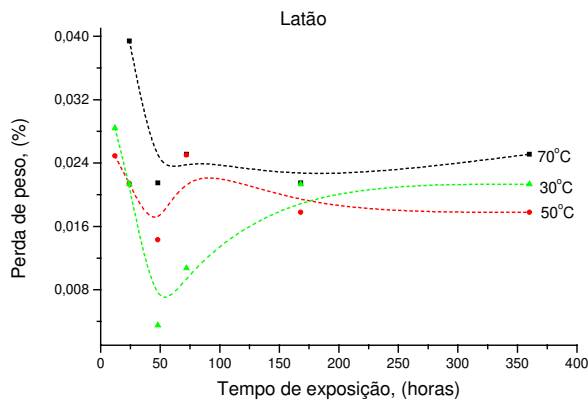


FIGURA 2.21 PERDA DE PESO DO LATÃO DECORRENTE DE SUA EXPOSIÇÃO AO BIO-ÓLEO A DIFERENTES TEMPERATURAS

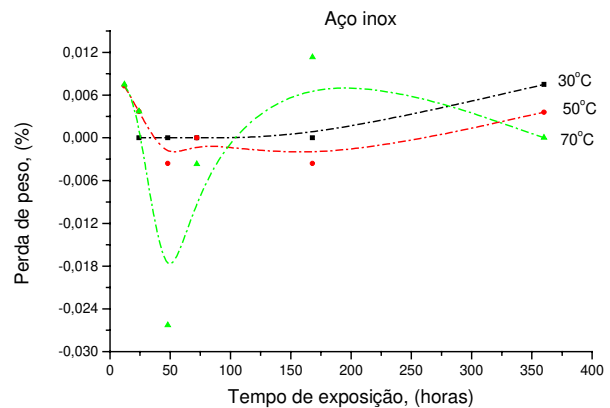


FIGURA 2.22 PERDA DE PESO DO AÇO INOX DECORRENTE DE SUA EXPOSIÇÃO AO BIO-ÓLEO A DIFERENTES TEMPERATURAS

Com efeito, fica claro que o alumínio e o aço carbono são altamente suscetíveis à corrosão, a qualquer temperatura, por isso não são materiais adequados para aplicações nas quais seja utilizado líquido obtido da pirólise de biomassa.

O latão e o aço inoxidável do tipo austeníticos não são afetados por corrosão, seja qual for a temperatura, portanto são ambos materiais aceitáveis nas aplicações com bio-combustíveis.

2.7 Pontos críticos para a modelagem matemática e simulação do processo de pirólise rápida

Durante a pirólise da biomassa, a fase sólida é decomposta em alcatrão e gás, causando contração da estrutura das partículas. A formação transiente do carvão vegetal e a liberação do gás e do alcatrão são etapas influenciadas pela taxa de pirólise, a qual, por sua vez, é controlada pela troca de calor na partícula.

A cinética da pirólise rápida de biomassa é caracterizada por:

1. Rápida transferência de calor do meio de aquecimento para as partículas carbonáceas (baixos gradientes de temperatura);
2. Rápida e elevada transferência de massa do interior da partícula para sua superfície;

3. Rápida transferência de calor e massa dos gases quentes para o sistema de resfriamento.

O tempo de residência da fase vapor/gás na região quente do reator deverá não ser maior que poucos milésimos de segundos (para a produção de insumos químicos) ou não mais que 2 a 3 segundos, para a produção de combustíveis de baixa viscosidade. Um número mínimo de 4 reações em paralelo que conduzem à formação de carvão, líquido e gases é necessário para otimizar esse processo. Desvios em relação a esses requisitos fazem diminuir a quantidade de óleo obtido, sua qualidade e sua utilização posterior.

Diminuir as dimensões das partículas de biomassa é uma solução apropriada para reverter qualquer situação problemática, por exemplo: partículas com diâmetro médio entre 2 e 6 mm são requeridas em reatores de leito fluidizado, borbulhante ou circulante. As limitações técnicas e econômicas desse aprimoramento são óbvias. Conseqüentemente, as reações secundárias não podem ser completamente evitadas sob condições técnicas.

Do ponto de vista matemático, a maioria dos modelos existentes descreve os diversos processos físicos e químicos que têm lugar durante a decomposição da biomassa, porém só em alguns casos se consegue levar em consideração as condições operacionais relativas ao tipo de equipamento utilizado (DI BLASI, 2000).

Os fatos anteriores constituem pontos críticos que devem receber especial atenção durante seu desenvolvimento e/ou melhoramento, a fim de que os modelos possam ser aplicados com confiabilidade.

Para isso, é necessário levar em conta os seguintes elementos:

1. Determinação da correta entrada de dados, especialmente o valor das propriedades, constantes cinéticas e coeficiente de transferência de calor e massa;
2. Validação extensiva do modelo.

Atualmente, dados cinéticos confiáveis só podem ser avaliados para o caso da pirólise da celulose. Porém, os dados publicados e disponíveis para a avaliação da cinética da degradação térmica da madeira não oferecem resultados aceitáveis, do ponto de vista qualitativo, quando se trata de aplicá-los a modelos da pirólise rápida. Dessa forma, todas as informações necessárias devem ser obtidas diretamente no laboratório.

No processo de pirólise em leito fluidizado, observam-se grandes diferenças de predição entre os modelos existentes. Assim, para detalhar os fenômenos de transporte e as

reações químicas, os modelos devem considerar os seguintes mecanismos:

1. Transferência de calor externa infinitamente rápida (temperatura da partícula na superfície igual à temperatura do reator);
2. Um modelo de transferência de calor externa que leve em conta a hidrodinâmica fluido—leito (transferência convectiva de calor fluido—partícula), o qual é a mais exata descrição do processo;
3. Devem ser usadas as correções de Ranz-Marshall (DI BLASI, 2000).

Testes adicionais são necessários para:

- Determinação da entrada de parâmetros (na partícula, a cinética química assumida pode ser determinada na ausência de limitações na transferência de calor e massa);
- Produção de dados para a avaliação do modelo (condições em que a cinética e os fenômenos de transporte são importantes).

Contudo, é muito importante que os dados experimentais para a avaliação do modelo sejam obtidos sob determinadas condições de aquecimento, que pode ser incluído no modelo.

Resumindo, podemos dizer que os trabalhos futuros deverão levar em conta os seguintes pontos:

1. Determinação dos mecanismos de reação primária semiglobal e constante cinética para madeira e biomassa sob condições reais e em diferentes sistemas experimentais;
2. Necessidade de detalhar os mecanismos e constantes das reações secundárias;
3. Medidas refinadas de coeficientes de transferência de calor para uma faixa ampla de condições experimentais;
4. Necessidade de propriedades e dados experimentais para a avaliação dos modelos;
5. Modelagem de reatores a serem aplicados nos processos industriais para sua avaliação e aperfeiçoamento.

Em cada um dos processos termoquímicos a que pode ser submetida a biomassa, e em particular a *pirólise*, ressaltam-se dois aspectos gerais altamente significativos: as transformações de massa e de energia e os fenômenos de transferência associados a essas transformações.

As variações das condições de reação e de projeto do processo estão estreitamente

relacionadas e são pesquisadas, geralmente, para definir as condições ótimas que proporcionam altos rendimentos e eficácia operacional. Por isso, é importante entender o mecanismo e a cinética da reação de pirólise, assim como sua relação com os rendimentos esperados e a eficiência do processo de conversão.

2.8 Cinética da pirólise de materiais lignocelulósicos

O reator químico é um dos elementos principais nos processos químico-tecnológicos e geralmente constitui o centro de atenção quando se desenvolve um novo processo ou se realiza a análise de um procedimento já existente. Por isso, é importante o conhecimento de aspectos relativos a cinética química, termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa, aspectos econômicos, assim como o conhecimento das relações de escala entre tecnologias de diferentes tamanhos por meio da aplicação da teoria dos modelos.

No processo de pirólise, a reação química mediante a qual o material de partida se transforma em produtos ocorre no reator de pirólise.

São várias as formas pelas quais alguns autores se referem à descrição das reações químicas. Conforme DEGLISE (1987), a pirólise consiste na decomposição térmica da matéria orgânica sob vácuo ou sob uma atmosfera inerte (por exemplo, o nitrogênio). Contudo, em outras descrições não se considera o efeito da pressão, que constitui um parâmetro importante.

Como resultado da ação de elevadas temperaturas, as substâncias orgânicas, quando pirolisadas, se decompõem, dando lugar a radicais livres e hidrocarbonetos saturados. Essas moléculas e radicais livres formados provocam reações de isomerização, condensação, polimerização, etc.

A pirólise de materiais lignocelulósicos, em particular, é um processo complexo do ponto de vista cinético, no qual influem tanto as condições de reação como a natureza do substrato. Essa complexidade está condicionada por fatores como:

- Os materiais lignocelulósicos são uma mistura de diversos compostos (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, entre outros);
- Cada componente é uma macromolécula ou uma mistura que se degradam de maneira muito complexa;

- Os produtos são o resultado de múltiplas reações paralelas, consecutivas e competitivas;
- Os produtos da degradação reagem entre si por meio de reações secundárias.

Muitos autores concordam que as reações primárias de pirólise desses materiais correspondem à pirólise de seus componentes individuais, os que devem reagir de modo independente, sendo que a distribuição final dos produtos está determinada, em grande medida, pelas reações secundárias entre os produtos desprendidos da matriz sólida e que ocorrem tanto dentro da matriz como na fase gasosa(DI BLASI, 1992).

O número de reações que ocorrem simultaneamente no processo de pirólise mais simples é tão grande que praticamente é impossível desenvolver um modelo cinético que considere todas essas reações. Dessa forma, a pirólise é usualmente estudada em termos de modelos de pseudomecanismos. Em esses modelos dos produtos da pirólise são denominados como carvão vegetal (resíduo não-volátil com um elevado teor de carbono), alcatrão (mistura de um grande número de compostos de elevado peso molecular, os quais são voláteis à temperatura de pirólise, porém condensam a temperatura ambiente) e gases (produtos de baixo peso molecular, os quais têm uma pressão de vapor moderada à temperatura ambiente).

Tem-se comprovado que tanto os produtos obtidos a partir de pirólise de materiais lignocelulósicos, como pela cinética e pela termodinâmica, estão associados ao comportamento de seus componentes individuais.

Do ponto de vista cinético, a pirólise de materiais lignocelulósicos é uma reação complexa, cujos mecanismos não têm sido totalmente esclarecidos. Como característica mais geral, pode-se dizer que é uma reação não-elementar e irreversível que se verifica com a participação de várias fases (fases múltiplas).

É conhecido que nas reações múltiplas uma mesma conversão do material de partida pode conduzir a proporções diferentes nos produtos da reação, segundo o tipo de reator e as condições de trabalho na qual ocorrem essas reações.

Um fenômeno que caracteriza essas reações é a distribuição dos produtos, ou seja, a proporção específica que é obtida nos produtos da reação para uma dada conversão do reativo limitante. Tal aspecto, junto à questão do tamanho do reator, é um dos elementos necessários

para se estabelecer o tipo adequado de reator e as condições de operação, com vistas à obtenção dos produtos desejados, diminuindo a produção das substâncias resultantes indesejáveis.

Durante a pirólise de materiais lignocelulósicos, acontecem algumas reações em série e outras em paralelo. São muitos os mecanismos de reação propostos derivados de diferentes estudos, mas a maioria coincide ao propor mecanismos de reações múltiplas mistas, cujo modelo cinético requer várias equações de velocidade. Um exemplo são os mecanismos propostos por SOLTES para a pirólise da madeira (SOLTES, 1983; DI BLASI, 1992; ALVES e FIGUEREDO, 1988).

2.9 A pirólise rápida

Atualmente o maior interesse dos países desenvolvidos em relação à pirólise está voltado para a obtenção de produtos líquidos, em razão de sua elevada densidade energética e potencial para substituir combustíveis líquidos derivados do petróleo. Essa prática começou a ganhar destaque com a implementação comercial de produtos químicos e combustíveis líquidos, obtidos a partir da pirólise de diversos resíduos agroindustriais, nos Estados Unidos e no Canadá, e de combustíveis líquidos e gás para a produção de potência na Europa.

As pesquisas têm demonstrado que as máximas quantidades de líquido pirolítico (bio-óleo) são obtidas ao se operar o reator com elevadas taxas de aquecimento, moderadas temperaturas finais de pirólise e curtos tempos de residência, tanto da partícula de biomassa quanto dos produtos voláteis formados (fase vapor), com o intuito de minimizar as reações secundárias. Os processos pirolíticos que satisfazem essas condições são a pirólise rápida (*flash* ou *fast pyrolysis*) e ultra-rápida.

Para a realização desses, processos o aquecimento pode ser direto ou interno, quando se queima parte do combustível no próprio reator, e indireto ou externo, quando a energia é suprida desde fora do reator mediante gases quentes, aquecimento indireto da areia num reator de leito fluidizado circulante, etc. Os dois modos dominantes de transferência de calor durante a realização do processo de pirólise rápida são a condução e a convecção (BRIDGWATER e PEACOCKE, 1995). Dependendo da configuração do reator de pirólise, a contribuição de um ou outro modo pode ser elevada ao máximo.

A pirólise rápida pode ser realizada nos seguintes reatores: (BRIDGWATER, 1991)

- Leito fluidizado (borbulhante e circulante);
- Reator de prato rotativo (Pirólise ablativa);
- Reator de cone rotativo (Pirólise ablativa);
- Reator de vórtice (Pirólise ablativa);
- Reator de pirólise a vácuo.

A separação e coleta dos líquidos pirolíticos é uma tarefa difícil, devido à natureza dos aerossóis contidos nos produtos voláteis. São vários os tipos de recuperadores utilizados para tal propósito. Geralmente, as novas tecnologias combinam um sistema de resfriamento, que pode ser um condensador ou um *quencher*, e um sistema de recuperação de aerossóis (entre os mais eficientes, encontram-se os precipitadores eletrostáticos). Existem, também, outras possíveis configurações.

2.9.1 Algumas tecnologias de pirólise rápida em desenvolvimento

Alguns tipos de reatores já são testados no mundo para realizar a pirólise rápida de biomassa: o reator de leito fluidizado borbulhante da empresa Wellman, na Inglaterra, com capacidade de alimentação de 250 kg/h de biomassa. A mesma tecnologia também possuem os reatores de 75 kg/h e 400 kg/h (em construção) da empresa Dynamotive e o de 20 kg/h da empresa RTI, ambas localizadas no Canadá. Há igualmente vários reatores de leito fluidizado com capacidade de até 3.300 kg/h pertencentes à empresa americana Red Arrow, um de capacidade de 650 kg/h, na empresa ENEL, na Itália, e um de 20 kg/h no Instituto VTT na Finlândia, todos fornecidos pela empresa canadense Ensyn. Um reator de leito circulante de capacidade de 10 kg/h de biomassa está operando na fundação CRES da Grécia. Podem-se mencionar ainda: um reator experimental de leito rotativo do Instituto BTG, na Holanda, com capacidade de 250 kg/h, e um outro em projeto, de 2.000 kg/h; dois reatores de pirólise ablativa: um no NREL, laboratório do governo americano, e outro na Universidade de Aston, na Inglaterra, ambos com capacidade de 20 kg/h de alimentação de biomassa. Um sistema de pirólise a vácuo de 3.500 kg/h pertence à empresa Pyrovac no Canadá. O reator de leito fluidizado da UNICAMP (Figura 2.23) será o primeiro reator de pirólise rápida de biomassa no Brasil para produzir bio-óleo (ROCHA et al., 2002).



FIGURA 2.23 PLANTA PILOTO DA UNICAMP PARA A PIROLÍSE RÁPIDA DE BIOMASSA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

2.10 Fluidodinâmica do leito fluidizado

Um leito de partículas sólidas num reator de leito fluidizado passa por diferentes etapas sucessivas ao se aumentar a vazão do gás ou a velocidade superficial do gás de fluidização.

Pelo menos cinco regimes distintos de contato gás—sólido são verificados, conforme pode ser observado na Figura 2.24 (a) e (b), de forma ilustrativa.

Considerando-se um leito de partículas sólidas na base de um reator, através do qual é alimentado um gás com uma certa velocidade superficial, quando se aumenta gradualmente essa velocidade, produz-se um aumento progressivo da força de arraste sobre o sólido e, conseqüentemente, a perda de pressão através do leito. Nessas condições, as partículas oferecem menor resistência ao escoamento, havendo nesse processo a expansão mais ou menos uniforme do leito. Com novos aumentos na velocidade superficial, a expansão continua até ser atingida a velocidade de mínima fluidização. Nesse ponto a força exercida pelo gás sobre o sólido se iguala ao peso das partículas do leito. Tal estágio é chamado de fluidização incipiente.

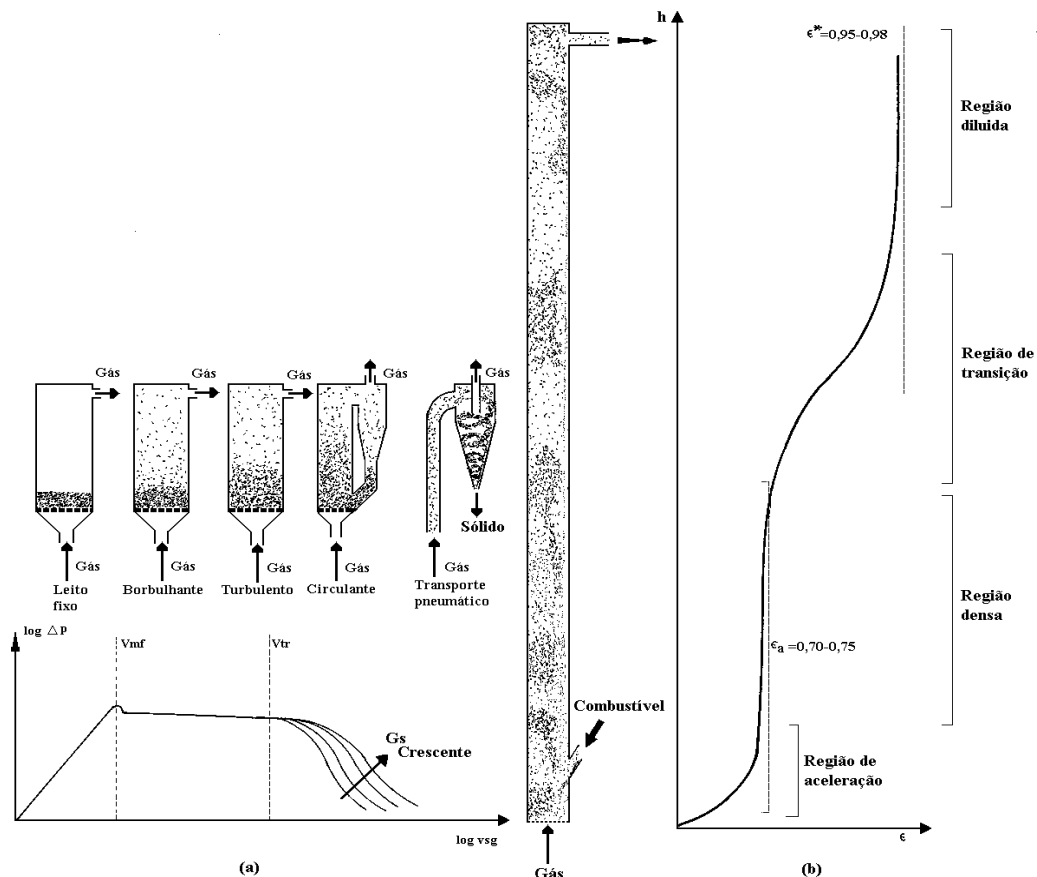


FIGURA 2.24 REGIME FLUIDODINÂMICO DO SISTEMA GÁS—SÓLIDO EM CONDIÇÕES DE FLUXO VERTICAL ASCENDENTE (A) E PERFIL TÍPICO NA FORMA SENOIDAL MOSTRANDO O COMPORTAMENTO DA FRAÇÃO DE VAZIOS OU POROSIDADE DO LEITO DE SÓLIDOS AO LONGO DA ALTURA DO REATOR PARA UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE (B) (COMITATO TERMOTECNICO ITALIANO, 1993)

Com o aumento da velocidade superficial do gás acima da velocidade de mínima fluidização, a perda de pressão através do leito permanece substancialmente constante, enquanto o leito continua expandindo. Nessa etapa, o sistema apresenta uma disposição bifásica: por um lado, uma fase densa (fase de emulsão) constituída de sólidos e de gás intersticial e, por outro, uma fase diluída constituída de bolhas, as quais aparecem ao longo do leito (fase de bolhas). Dessa forma, o reator opera em regime de leito fluidizado borbulhante.

Com um aumento posterior na velocidade superficial, a disposição do leito muda gradualmente, passando ao estado turbulento, caracterizado por uma distribuição dispersa do sólido no leito. O leito permanece nesse regime até que seja atingida a velocidade de transporte, na proximidade da qual se experimenta um aumento brusco da quantidade de

partículas elutriadas, provocando o esvaziamento do leito quando é atingido o regime de transporte pneumático.

2.10.1 Formulação matemática da fluidodinâmica do leito fluidizado

Para um leito fixo de partículas sólidas, a porosidade, ou seja, o volume não ocupado pela fase sólida é.

$$\varepsilon_0 = \frac{V_L - V_p}{V_L} \quad (2.1)$$

Quando a densidade do meio entre as partículas é muito menor que a densidade das partículas,

$$\varepsilon_0 = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_p} \quad (2.2)$$

onde V_p e V_L é o volume ocupado pelas partículas e o volume do leito, m^3 ;

ρ_p e ρ_L , a densidade das partículas e a densidade do leito, kg/m^3 .

Na prática, a porosidade do leito fixo, composto de partículas esféricas desordenadas de igual diâmetro, encontra-se na faixa de 0,38 a 0,42. Para cálculos, utiliza-se o valor médio de 0,4.

Para o leito fluidizado de partículas sólidas, a porosidade é:

$$\varepsilon = \frac{V_{Lf} - V}{V_{Lf}} \quad (2.3)$$

onde V_{Lf} é o volume do leito fluidizado.

A condição para que um leito fixo de partículas sólidas se torne fluido consiste na igualdade da força de arraste do agente de fluidização e do peso do leito correspondente à unidade de área da secção transversal.

2.10.2 Queda de pressão no leito fluidizado

A principal característica fluidodinâmica do leito fluidizado (sendo constante a quantidade de material no leito) está dada pela seguinte expressão:(PAVLOV,1981)

$$\Delta P_{L_f} = \frac{W}{S} = const \quad (2.4)$$

onde W é o peso do material no leito, N;

S área da seção transversal, m^2 .

A queda de pressão (em Pa) para o fluido que atravessa o leito fluidizado de partículas sólidas pode ser determinada aplicando-se a seguinte equação:

$$\Delta P_{L_f} = (\rho_p - \rho_f)g(1 - \varepsilon)H_{L_f} = (\rho_p - \rho_f)g(1 - \varepsilon_0)H_{L_0} \quad (2.5)$$

H_L e H_{L_0} é altura do leito fluidizado e fixo, m ;

ρ_f é a densidade do fluido (agente de fluidização), kg/m^3 .

Se o agente de fluidização é um gás, então $\rho_f \ll \rho_p$ e, com aproximação,

$$\Delta P_{L_f} = \rho_p g(1 - \varepsilon)H_{L_f} = \rho_p g(1 - \varepsilon_0)H_{L_0} \quad (2.6)$$

O aumento da velocidade superficial do gás incrementa altura e porosidade do leito fluidizado, sendo que

$$H_{L_f} = \left(\frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon} \right) H_{L_0} \quad (2.7)$$

A porosidade do leito pode ser calculada a traves da seguinte expressão:

$$\varepsilon = \left(\frac{18R_{e\,dp} + 0,36R_{e\,dp}^2}{Ar} \right)^{0,21} \quad (2.8)$$

A relação entre a velocidade superficial do gás relativa à seção total do reator e a velocidade de mínima fluidização é chamada de número de fluidização (K_u).

$$K_u = \frac{u_o}{u_{mf}} \quad (2.9)$$

A velocidade real do fluido no espaço livre entre as partículas do leito se determina conforme a seguinte equação:

$$u_r = \frac{u_o}{\varepsilon} \quad (2.10)$$

A queda de pressão (em Pa) na placa distribuidora do gás pode ser calculada da seguinte forma:

$$\Delta P_{pd} = \frac{0,503u_{or}^2 \rho_f (1 - \varphi^2)}{C_r^2} \quad (2.11)$$

onde ϕ é a seção livre da placa (0,01-0,05)

$u_{or} = \frac{u_0}{\phi}$, velocidade superficial do gás nos orifícios da placa distribuidora, m/s

u_0 , velocidade superficial do gás referida à seção total do reator, m/s

C, coeficiente de resistência da placa, que depende da relação d_{or}/δ e pode ser determinado pela Figura 2.25.

d_{or} é o diâmetro dos orifícios da placa, m

δ , espessura da placa, m

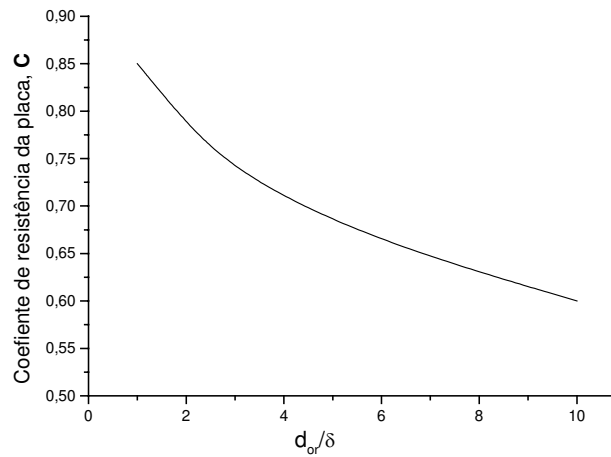


FIGURA 2.25 COEFICIENTE DE RESISTÊNCIA DA PLACA—ORIFÍCIO

2.10.3 Velocidade superficial da mínima fluidização

Se um fluido for injetado através de um leito de partículas, os sólidos serão suspensos quando a queda de pressão exceder o peso dos sólidos. Isso acontece quando a velocidade do gás exceder a velocidade de mínima fluidização, u_{mf} . Essa velocidade é dada por ERGUN (1952) mediante a seguinte forma adimensional (LEVENSPIEL, 2000):

$$150(1 - \varepsilon_{mf})u_{mf} + 1,75(u_{mf})^2 d_p = \varepsilon_{mf}^3 (d_p)^2 \quad (2.12)$$

onde:

ε_{mf} é a porosidade do material do leito nas condições de mínima fluidização;

d_p tamanho das partículas, m.

Para partículas pequenas, com baixos valores do número de Reynolds de partícula

($Re_p < 20$), em que predominam as forças viscosas:

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_f) g}{1650 \mu_f} \quad (2.13)$$

Para partículas grandes, elevados valores do número de Reynolds de partícula ($Re_p > 1000$), em que predominam as forças inerciais:

$$u_{mf} = \left(\frac{d_p (\rho_s - \rho_f) g}{24,5 \rho_f} \right)^{0,5} \quad (2.14)$$

Para uma grande variedade de sistemas de partículas, e válida para toda a faixa de números de Reynolds de partícula:

$$\frac{d_p \rho_f u_{mf}}{\mu_f} = \left(c_1^2 + c_2 \frac{d_p^3 \rho_f (\rho_s - \rho_f) g}{\mu_f^2} \right)^{0,5} - c_1 \quad (2.15)$$

onde:

c_1 e c_2 são constantes obtidas experimentalmente e que englobam os valores de esfericidade e porosidade do material do leito. Os valores reportados na literatura são: $c_1=32,09$ e $c_2=0,0415$ (SANTANA e D'AVILA, 1986); $c_1=33,70$ e $c_2=0,0408$ (WEN e YU, citados por KUNII e LEVENSPIEL, 1977); e $c_1=25,25$ e $c_2=0,0651$ (SOUZA-SANTOS, 1996), especificamente para carvão mineral.

Estudos realizados por RAO (2001) demonstraram que a velocidade de mínima fluidização do leito misturado (inerte—material carbonáceo) é maior que em leitos não misturados. Nesse estudo se determina experimentalmente o efeito da porcentagem em peso da biomassa na mistura (inerte—biomassa) e o diâmetro das partículas de inerte sobre a velocidade de mínima fluidização.

A expressão matemática ajustada da velocidade de mínima fluidização do leito misturado ($u_{mf,m}$), segundo T.R. RAO (2001), é a seguinte:

$$u_{mf,m} = \frac{d_{ef}^2 (\rho_{ef} - \rho_f) g}{1650 \mu_f} \quad (2.16)$$

onde:

$$\rho_{ef} = \frac{w_I \rho_{pI} + w_b \rho_{pb}}{w_I + w_b} \quad (2.17)$$

onde w_I e w_b são as massas de inerte e biomassa (em kg) no leito. O diâmetro efetivo da mistura biomassa-inerte determina-se da seguinte forma:

$$dp_{ef}^2 = k' \left\{ dp_I \left[\left(\frac{\rho_{pI}}{\rho_{pb}} \right) \left(\frac{dp_b}{dp_I} \right) \right]^{w2/w1} \right\}^2 \quad (2.18)$$

onde:

$$k' = 20dp_I + 0,36 \quad (2.19)$$

CHEUNG et al. (1974) propuseram uma equação que prediz os valores da $u_{mf,m}$ de uma mistura binária de diferentes tamanhos em função da fração em peso das partículas de biomassa (x_B). A expressão matemática é a seguinte:

$$u_{mf,m} = u_{mf,S} \left(\frac{u_{mf,B}}{u_{mf,S}} \right)^{(x_B)^2} \quad (2.20)$$

onde $u_{mf,B}$ é a velocidade de mínima fluidização das partículas grandes e $u_{mf,S}$, a velocidade de mínima fluidização das partículas pequenas.

2.10.4 Velocidade terminal

Partículas individuais são sopradas para fora do leito, quando a velocidade do gás excede o que é chamado de velocidade terminal, u_t . HAIDER e LEVENSPIEL (1989) expressaram essa velocidade para partículas esféricas como sendo:

$$u_t = \left[\frac{18}{(d_p)^2} + \frac{0,591}{(d_p)^{1/2}} \right]^{-1} \quad (2.21)$$

e para partículas com forma irregular, de esfericidade ϕ_s :

$$u_t = \left[\frac{18}{(d_p)^2} + \frac{2,335 - 1,744\phi}{(d_p)^{1/2}} \right]^{-1} \quad (2.22)$$

onde a esfericidade da partícula ϕ é definida como:

$$\phi = \left(\frac{\text{superfície de uma esfera}}{\text{superfície de uma partícula}} \right)_{\text{mesmo volume}} \quad (2.23)$$

Trabalhos recentes publicados por A .V. NGUYEN, et al. (1994) estabeleceram a seguinte relação entre os critérios Ly e de Ar correspondentes às condições de arraste das partículas:

$$Ly = \frac{(Ar)^2}{18^3} \frac{1}{1 + \alpha(Ar)^\beta} \quad (2.24)$$

Por meio dos critérios adimensionais anteriores se determina a velocidade terminal das partículas a partir da seguinte expressão:

$$u_t = \frac{u_{ts}}{\sqrt[3]{1 + \alpha(Ar)^\beta}} \quad (2.25)$$

onde u_{ts} é a velocidade terminal obtida segundo a lei de Stokes.

$$u_{ts} = \frac{d_p^2 g (\rho_p - \rho_f)}{18\mu_f} \quad (2.26)$$

Os valores das constantes α e β são mostrados na Tabela 2.4.

TABELA 2.4 VALORES NUMÉRICOS DAS CONSTANTES A E B NA EQUAÇÕES (2.24. E 2.25.)

Número de Archimedes	α	β
$Ar \leq 17845$	0.0294	0.887
$17845 \leq Ar \leq 512000$	0.0014	1.198

O conhecimento da relação entre o número de Lyaschenko, Ly , e o número de Archimedes, Ar , para leitos fluidizados permite determinar a velocidade superficial do gás necessária para lograr uma determinada porosidade do leito fluidizado ou resolver o problema inverso (PAVLOV, 1981).

Na Figura 2.26 se mostra essa dependência,

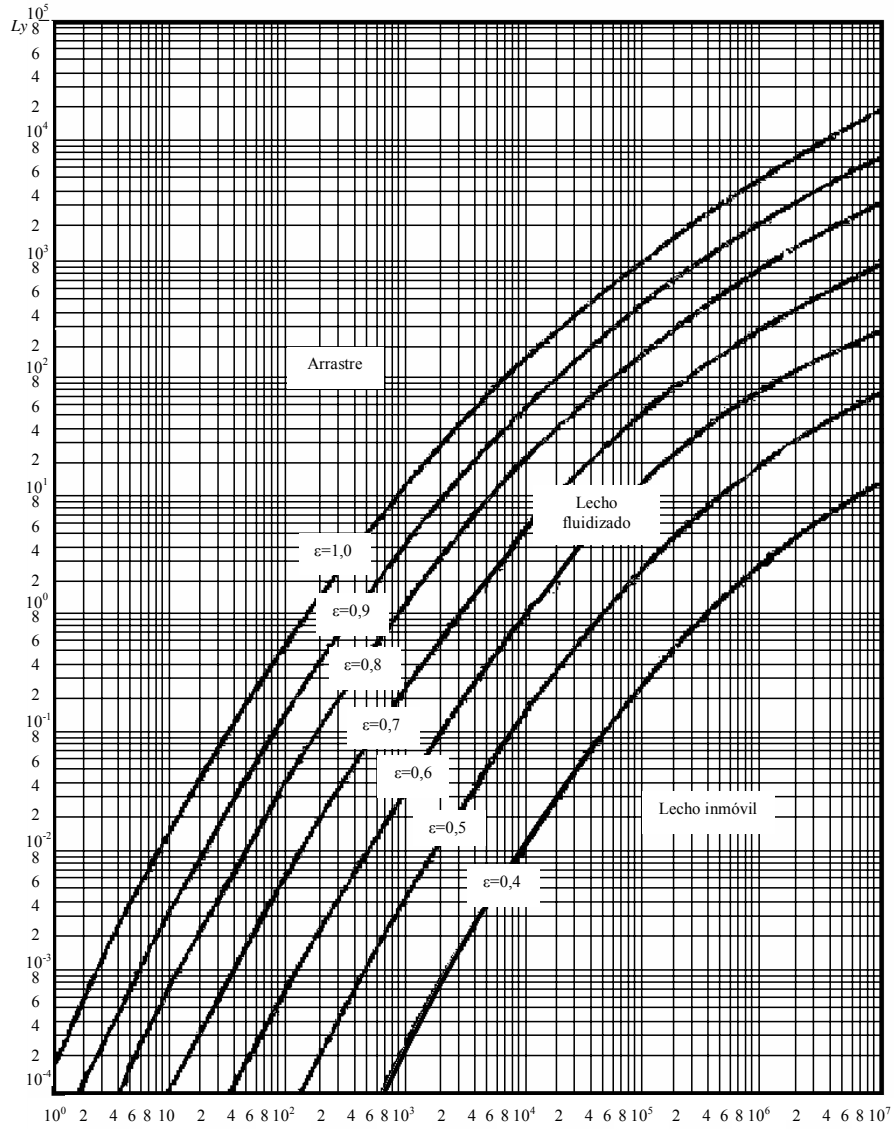


FIGURA 2.26 CRITÉRIO DE Ly EM FUNÇÃO DO CRITÉRIO DE Ar E DA POROSIDADE ϵ DO LEITO

Segundo PAVLOV (1981), o critério de Lyaschenko está relacionado com Reynolds e Archimedes da seguinte forma:

$$Ly = \frac{Re_{dp}^3}{Ar} \quad (2.27)$$

2.10.5 Tempo de residência médio das partículas

O tempo médio de residência τ_0 (em s) das partículas de material sólido em reatores

de leito fluidizado (unitário):

$$\tau_0 = \frac{w_L}{Q_{BA}} \quad (2.28)$$

onde w_b é a massa de material que se encontra no leito, kg;

Q_{BA} , a quantidade de material que é alimentado ao reator, kg/s.

Devido ao intenso movimento dos sólidos no leito fluidizado, os tempos de residência das partículas individuais diferem consideravelmente do tempo de residência médio de todas as partículas no leito. Um estudo mais aprofundado sobre esse assunto pode ser encontrado em LEVENSPIEL (2000).

2.11 Conclusões da análise bibliográfica

O carvão mineral e a lenha foram as principais matérias-primas utilizadas pelo homem para a obtenção de energia e produtos químicos, até o final do século passado e o início do presente. O desenvolvimento da indústria petroquímica, porém, em torno do ano de 1930, mudou essa situação. Desse modo, tais materiais deixaram de ser atraentes como combustíveis e para a obtenção de produtos químicos, como ácido acético, metanol e acetona, que eram obtidos a partir da destilação seca da madeira e passaram a ser conseguidos em maiores quantidades e mais economicamente a partir do petróleo.

As crises do petróleo da década de setenta impuseram uma reavaliação do papel da biomassa vegetal como fonte energética. Segundo esse novo enfoque, além da madeira, os resíduos lignocelulósicos de origem agrícola, industrial e urbana começaram a ser considerados.

Tal mudança de ponto de vista foi provocada, entre outras causas, pelo fato de que estes materiais são continuamente renovados, não existindo por isso nenhuma preocupação com seu possível esgotamento. Além disso, o emprego da biomassa vegetal como energético é reforçado pela redução de emissões nocivas e por sua contribuição na preservação do equilíbrio ecológico.

Embora a biomassa vegetal (sobre uma base energética) tenha um preço competitivo com relação ao do petróleo, a falta de tecnologias viáveis para a sua termoconversão conduz a que os diferentes produtos obtidos a partir dela (produtos químicos de especialidade e

combustíveis) apresentem custos de produção maiores que os correspondentes aos alcançados pela via petroquímica.

As principais razões para que a biomassa vegetal não possa ocupar o lugar que lhe confere seu caráter renovável, seu baixo custo e sua grande disponibilidade se expõem a seguir:

1. Pequeno e desigual desenvolvimento da infra-estrutura necessária para a colheita, o condicionamento, o transporte, o armazenamento e a inserção no mercado;
2. Pouco sucesso na substituição direta das matérias-primas procedentes do petróleo;
3. Pouca disponibilidade de tecnologias de conversão termoquímica em escala comercial para os diferentes tipos de biomassa vegetal geradas pela agroindústria.

Levando-se em conta que a questão relativa a uma adequada infra-estrutura para o fornecimento da biomassa vegetal como matéria-prima depende por inteiro da demanda que poderiam ter os diversos produtos da sua termoconversão, torna-se evidente que é o desenvolvimento de tecnologias viáveis o ponto central para o aproveitamento desse abundante recurso natural.

Por outro lado, futuras pesquisas deverão ser encaminhadas com vistas a:

1. Estabilidade do bio-óleo em períodos longos de tempo de armazenamento;
2. Redução de sua acidez;
3. Aumento da quantidade de produtos químicos refinados;
4. Melhoramento de bio-óleo para seu uso como combustível;
5. Considerar novas aplicações para o bio-óleo.

Capítulo 3 Materiais e métodos

3.1 Materiais

- Planta de pirólise rápida da Unicamp;
- Material inerte usado no leito;
- Biomassa vegetal (capim-elefante);
- Finos de carvão usados para dar partida no reator;
- Balança técnica;
- Sistema de aquisição de dados;
- Termopares e transdutores de pressão

3.2 Método para a determinação do diâmetro médio de partículas

Material inerte

A análise granulométrica desse material foi realizada nas dependências do Centro de Tecnologia Copersucar (CTC), em Piracicaba (SP). O método utilizado foi o tradicional, ou seja, uma série de peneiras e a norma ASTM D 293-93. A seqüência de peneiras utilizadas, segundo sua classificação, variou do número 14 ao 200, mais o fundo, de forma que isso pode ser representado da seguinte forma: -14+200 (ABNT), ou -1,41+0,074 mm (ABNT).

Capim-elefante

A série mencionada consistiu em 14 peneiras metálicas de secção circular com malha metálica e orifícios quadrados, divididas em 3 baterias: duas (2) de 5 peneiras e outra (1) de 4 peneiras, quando montadas no equipamento vibrador.

Na Tabela 3.1. se mostra a série de peneiras utilizadas na análise de distribuição granulométrica do capim-elefante

TABELA 3.1 PENEIRAS UTILIZADAS NA ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO CAPIM-ELEFANTE

Série ABNT	Abertura, mm
1/2*	12,7
3/8*	9,52
1/4*	6,35
4	4,76
6	3,36
8	2,38
10	2,00
12	1,68
16	1,19
18	1,00
20	0,84
30	0,59
40	0,42
50	0,297

Observações: O sobrescrito (*) na série ABNT indica polegadas. Os outros valores indicam *mesh*.

O diâmetro equivalente das partículas, baseado na análise granulométrica, foi obtido usando-se a média Sauter d_p (SILVA, 1991).

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{p_i}}} \quad (3.1)$$

onde:

x_i é a fração mássica das partículas com diâmetro médio igual a d_{p_i} ;

d_{p_i} é o diâmetro médio das partículas retidas entre uma peneira e a sua subsequente, mm.

3.3 Análise química imediata

A análise química imediata de um combustível qualquer oferece as frações em peso de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo da amostra. A análise imediata foi efetuada segundo as normas correspondentes da ASTM para madeira e resíduos, Tabela 3.2.

TABELA 3.2 NORMAS USADAS DURANTE A ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA DOS MATERIAIS

Norma utilizada (ASTM)	Parâmetro medido
E 872 e E 897 (valor calculado)	Carbono fixo
E 871	Umidade
E 830 e E 1102	Cinzas
E 872 e E 897	Voláteis

As análises anteriores foram realizadas no Centro de Tecnologia Copersucar (CTC) de Piracicaba e na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp.

3.4 Análise química elementar

A análise química elementar fornece os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio de uma amostra de material carbonoso. Essa análise foi realizada para as biomassas usadas, para os finos de carvão vegetal primário elutriados do reator e para o bio-óleo.

As normas utilizadas nesse caso foram as seguintes:

TABELA 3.3 NORMAS USADAS DURANTE A ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DOS MATERIAIS

Norma utilizada (ASTM)	Parâmetro medido
E 777	Carbono
E 777	Hidrogênio
E 778	Nitrogênio
E 775	Enxofre

O equipamento utilizado para a análise de CHN foi o Perkin Elmer, *series* II 2400.

3.5 Densidade real, aparente e área superficial de partícula

Para a determinação da densidade a granel da areia sílica, das biomassas ensaiadas e dos finos de carvão, utilizou-se a norma ASTM E 873-82. A análise foi realizada nos laboratórios da Faculdade de Engenharia Agrícola (Feagri) da Unicamp.

As análises de densidade real e área superficial foram realizadas no Laboratório de Combustíveis Alternativos do Grupo de Combustíveis Alternativos do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Unicamp, mediante o uso de um equipamento Autoscan-60 Porosimeter (Quantachrome) e um Autoscan Filling Apparatus (Quantachrome). A norma para o ensaio é a ASTM D 4404-84 de 1998. O método empregado foi o de porosimetria de intrusão de mercúrio. Mais detalhes sobre essas determinações podem ser encontrados na tese de doutorado defendida por E. GOMEZ (2002).

3.6 Características geométricas

As mais importantes propriedades geométricas do capim-elefante foram estudadas por intermédio de algumas amostras representativas desse material e equipamentos de laboratório como microscópio óptico e lupa. Foram estimadas, conceitualmente, propriedades como esfericidade, fator de forma de área e de volume, diâmetro equivalente das partículas, área projetada, volume da partícula, área superficial específica e área superficial específica do material. Esses resultados foram publicados na tese de doutorado defendida por E. GOMEZ (2002).

3.7 Análise termogravimétrica (ATG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de termogravimetria para as amostras de capim-elefante e de finos de carvão vegetal foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp. Os resultados foram publicados por GOMEZ (2002).

3.8 Poder calorífico superior

A determinação do poder calorífico superior foi realizada no Centro de Tecnologia Copersucar, em Piracicaba, segundo o procedimento experimental descrito pela norma E 711-87.

O poder calorífico superior do combustível também pode ser determinado por equações empíricas a partir da composição elementar desse combustível. (MAKRAY, 1984).

A equação é a seguinte:

$$PCI(b.u.) = PCS(b.s.) \left(1 - U/100\right) - 22,1H_B - 0,442 \left[\left(U/18 \right) - \left(H_B U/2 \right) \right] \quad (3.2)$$

onde:

PCI está em MJ/kg;

H é a fração em peso de hidrogênio na biomassa seca;

U é a umidade em % (base úmida) da biomassa;

PCS(b.s.) é o poder calorífico superior da biomassa (base seca).

3.9 Caracterização do bio-óleo

A seguir, são divulgadas as normas utilizadas, assim como as modificações feitas em tais normas com vistas à sua adequação na caracterização das amostras de bio-óleo.

Densidade. Foi feita por meio do uso da norma ASTM E 873-82 utilizando frascos de amostras de 10 ml.

Conteúdo de água. Determina-se mediante o método de Karl Fischer ASTM D1744.

Viscosidade. O método padrão é (ASTM D – 445–88). De modo alternativo foi experimentado o método relatado por Diebold (DIEBOLD e CZERNIK, 1997), que utiliza um viscosímetro Brookfield com um *spindle* nº 18 a diferentes velocidades e esforços cortantes dependentes da viscosidade da amostra.

Conteúdo de sólidos. Não existe um método oficialmente reconhecido. Foi empregado o método de Oasmaa (OASMAA et al., 1997), que consiste na determinação dos materiais do bio-óleo insolúveis em metanol/acetona.

Composição Química. Para análises de C, H e N, usa-se o método ASTM D5291- 92; para S, utiliza-se a norma ASTM D4239.

pH (20 °C). Foram usadas as normas NB-R-10891 e MB-3053. Antes de serem realizadas as medições, as amostras de bio-óleo são dissolvidas em metanol (pH=6,9) .

Acidez expressa em mg de KOH/g. As medidas de acidez total foram feitas na amostras de bio-óleo dissolvidas em metanol com base nas normas ASTM D-664. Para obter as medidas, foram usados: um eletrodo combinado prata/cloreto de prata, eletrólito cloreto de lítio em meio alcoólico e como solvente metanol.

Análise imediata. As amostras de bio-óleo são submetidas à perda por evaporação, a 105 °C, até peso constante (norma ASTM D-1762-84). Com relação ao material seco, é realizada a análise de voláteis e cinzas a temperaturas de 700°C, durante 5 minutos, e 900°C, por 30 minutos.

Carbono fixo (Cálculo ASTM E-870, D-5142-90), voláteis (ASTM D-1762-84) e cinzas (ASTM D-1762-84, D5142-90)

3.10 Método para o planejamento experimental

Quando um planejamento fatorial completo é usado, o número máximo de experimentos independentes (NME) derivados de k fatores e 2 níveis é obtido da seguinte maneira:

$$NME = 2^k$$

onde:

k é o número de fatores envolvidos

Para k =2, o NME é $2^2 = 4$ experimentos.

Os 4 experimentos (Matriz dos experimentos 3.4) permitem estimar os coeficientes do polinômio linear:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 \quad (3.3)$$

Com o objetivo de facilitar os cálculos, aumentar a precisão, garantir a ortogonalidade e generalizar as expressões para o cálculo dos coeficientes do polinômio, costuma-se codificar as variáveis de forma a que tomem valores de +1 para o nível alto ou superior, 0 para o nível

central e -1 para o nível baixo ou inferior. Dessa forma, a matriz codificada dos 4 experimentos independentes é a que se mostra a seguir:

$$[E] = \begin{bmatrix} Paec & HLc \\ -1 & -1 \\ +1 & -1 \\ -1 & +1 \\ +1 & +1 \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

À matriz (3.2) costuma-se agregar o ponto (0,0), a fim de prever a existência ou não de curvatura na região estudada. Nesse caso, considerando-se o ponto central (0,0), a matriz dos experimentos (3.4) toma a seguinte forma:

$$[E] = \begin{bmatrix} Pae & HL \\ -1 & -1 \\ +1 & -1 \\ -1 & +1 \\ +1 & +1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

A cada condição experimental planejada segundo (3.5) corresponde uma ou várias respostas (variáveis dependentes). Cada resposta é representada por meio de uma matriz coluna associada à matriz dos experimentos.

3.10.1 Obtenção dos modelos matemáticos codificados que correlacionam a variável resposta com os fatores independentes

Os modelos matemáticos obtidos mediante o uso de planejamentos experimentais permitem correlacionar as variáveis respostas (uma de cada vez) com os fatores independentes estudados. Para dois fatores, o polinômio que leva em conta o efeito dos fatores independentes e a sua interação é o seguinte:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 \quad (3.6)$$

Os coeficientes do polinômio (3.6) se calculam a partir do seguinte sistema matricial:

$$[b] = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{12} \end{bmatrix} = [X'X]^{-1}[X'y] \quad (3.7)$$

onde:

x : Matriz do planejamento, obtida a partir do polinômio lineal (3.6).

$$[X] = \begin{bmatrix} X_0 & X_1 & X_2 & X_1X_2 \\ 1 & -1 & -1 & +1 \\ 1 & +1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & +1 & -1 \\ 1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

onde:

$[X']$: Transposta de X .

$[b]$: Matriz dos coeficientes,

$[y]$: Matriz coluna das variáveis resposta;

3.10.2 Análise de variância

A análise dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo.

O método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a **Análise de Variância** (BARROS NETO et al., 2001).

A Tabela 3.1 é a chamada **Tabela de Análise de Variância** (ou simplesmente **ANOVA**, um acrônimo de *Analysis of Variance*). Dividindo-se as somas quadráticas pelos seus respectivos números de graus de liberdade, obtemos as chamadas **médias quadráticas** ($MQ's$), que são mostradas na última coluna da tabela.

$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T}$ é chamado de coeficiente de determinação do modelo. O valor máximo de

R^2 é 1 e só ocorrerá se não houver resíduo nenhum; portanto, toda variação em torno da média será explicada pela regressão. Quanto mais perto de 1 estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas.

TABELA 3.4. TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA-ANOVA

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de g.l.	Média quadrática
Regressão	$\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	1	$MQ_R = SQ_R$
Resíduos	$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2$	$n - 2$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - 2} = s^2$
Total	$\sum (y_i - \bar{y})^2$	$n - 1$	

Onde

$e_i = y_i - \hat{y}_i$ são os resíduos deixados pelo modelo linear. Um resíduo é uma diferença entre um valor observado y_i e a sua estimativa de acordo com o modelo $\hat{y}_i$.

(Soma Quadrática Total) = (S.Q. regressão) + (S.Q.residual)

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (3.9)$$

(S.Q. residual) = (S.Q. devida ao erro puro) + (S.Q. devida à falta de ajuste)

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{fa} \quad (3.10)$$

A soma quadrática de regressão inclui todas as somas quadráticas dos coeficientes do modelo matemático, ou seja:

$$SQ_R = SQ_{b1} + SQ_{b2} + SQ_{b12} \quad (3.11)$$

$$SQ_R = [b'] [X' y] \quad (3.12)$$

Quando são replicadas mais de uma condição experimental, a estimativa do erro puro é uma média das variâncias das amostras em cada ponto, ponderadas pelos respectivos graus de liberdade:

$$s^2 = \frac{(n1-1)s_1^2 + (n2-1)s_2^2 + \dots + (nn-1)s_n^2}{(n1-1) + (n2-1) + \dots + (nn-1)} \quad (3.13)$$

onde $n1, \dots, nn$, representam os pontos experimentais que foram replicados.

3.10.3 Quando um modelo fatorial é inadequado

Quando um modelo de primeira ordem é inadequado para descrever o comportamento da resposta estudada, a falta de ajuste resulta significativa e o coeficiente de determinação R^2 adquire um baixo valor. Por outro lado, se compararmos a média da resposta estimada por intermédio do modelo (b_0) com a obtida experimentalmente no ponto central (0,0), encontraremos diferenças importantes. Nesses casos, é freqüente constatar que os valores dos coeficientes que estimam as interações sejam em magnitude maiores que aqueles estimados para os fatores independentes. (MESA PÉREZ et al., 1998)

Uma solução para o problema é a introdução de novos coeficientes que levem em conta os efeitos de curvatura. Esses novos coeficientes são estimados com base em novos testes experimentais, os quais se planejam *a priori*. Os pontos nos quais se realizam os testes adicionais se chamam pontos estrelas e encontram-se localizados sobre os eixos, a determinada distância (α) do ponto central do planejamento. O valor de α depende do número de fatores independentes (k) que se estudam.

Alguns dos planejamentos experimentais mais usados para a estimativa de curvaturas são:

- ✓ Planejamentos Centrais Compostos Ortogonais (PCCO);
- ✓ Planejamentos Não-Centrais (PNC);
- ✓ Planejamento Central Composto Não-Ortogonal (PCNO).

Se for preciso descrever comportamentos curvos para alguma variável de resposta estudada neste trabalho, será usado um Planejamento Central Composto Ortogonal. Tal decisão se fundamenta no fato de que esses tipos de planejamento são mais precisos quando o ponto de máximo ou mínimo se encontra ao redor do ponto central. O uso adequado da Estratégia da Otimização Experimental (EOE), discutida no Capítulo 5, garante tal constatação.

A estrutura dos PCCO é a seguinte:

- ✓ O núcleo do planejamento (planejamento fatorial completo ou uma fração 2^k);
- ✓ Pontos axiais (ou estrelas) distribuídos em dois por eixo ($2k$);
- ✓ Um ponto central (0,0).

Para dois fatores independentes, os pontos axiais a serem experimentados são:

$$\begin{bmatrix} Paec & HLc \\ -\alpha & 0 \\ +\alpha & 0 \\ 0 & -\alpha \\ 0 & +\alpha \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

O modelo matemático de segunda ordem fica da seguinte maneira:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 \quad (3.15)$$

3.10.4 Considerações gerais para a análise dos modelos matemáticos

Levando-se em consideração o tamanho da planta de pirólise rápida onde se realizam os testes experimentais, e que vários outros fatores durante o processo não são rigorosamente controlados, como são a umidade e o diâmetro das partículas de biomassa, etc., os modelos obtidos serão analisados sob considerações especiais.

Uma condição indispensável para a análise dos resultados a partir do teste **F**, obtido com base na **ANOVA**, é que os resíduos estejam distribuídos de forma normal. O cumprimento de tal condição confere credibilidade às decisões decorrentes do modelo matemático e à superfície de resposta, sempre que o modelo prediga com certa precisão os dados experimentais.

Outra condição de que trataremos com cuidado, porém com bastante liberdade, é a aceitação do modelo como adequado mediante a análise da falta de ajuste do modelo e do coeficiente de determinação R^2 . Embora a falta de ajuste em alguns modelos seja significativa, o que indica a necessidade de aperfeiçoamentos, consideraremos o modelo adequado para R^2 acima de 70%, independentemente da falta de ajuste. O anterior tem como base a forma pela qual são coletadas as amostras dos produtos para estimar o erro puro. As réplicas experimentais foram realizadas durante o mesmo teste para tempos diferentes, situação que faz com que a estimativa do erro puro seja menor à obtida se o teste tivesse sido replicado de forma integral. No entanto, a estimativa ponderada das somas de quadrados dos coeficientes não-significativos como um estimado alternativo do erro experimental reduz os riscos na avaliação da qualidade do modelo matemático.

Capítulo 4 Estabilizando a operação do reator de pirólise rápida da Unicamp.

Problemas: causas e soluções

4.1 Transformações da planta de pirólise rápida da Unicamp (1998-2004)

Em 1998, a planta piloto da Unicamp foi implementada para a obtenção de gases mediante o processo de gaseificação de biomassa vegetal. Três anos depois, o estudo experimental objetivou verificar a operação estável do reator nas condições de regime de pirólise, por meio da avaliação dos finos de carvão obtidos no processo. Em 2003, o objetivo central foi a obtenção de bio-óleo como principal produto e de finos de carvão como produto secundário, porém não foi possível avaliar o desempenho do sistema de recuperação de bio-óleo, em razão dos baixos rendimentos de bio-óleo na fase gasosa. Em 2004, a planta foi modificada para tentar diminuir o tempo de residência dos vapores da pirólise e aumentar o rendimento dos produtos líquidos. Amostras significativas de bio-óleo foram conseguidas ao empregar-se um separador centrífugo (Figura 4.1).



FIGURA 4.1 TRANSFORMAÇÕES MAIS IMPORTANTES DA PLANTA DE PIRÓLISE RÁPIDA DA UNICAMP.
PRODUTOS OBTIDOS EM CADA ETAPA

4.2 Principais problemas: causas e soluções

Testes exploratórios foram necessários para garantir a operação estável do reator de leito fluidizado em regime de pirólise rápida. Na Tabela 4.1, resumem-se os principais problemas, suas possíveis causas e as soluções encontradas.

TABELA 4.1 PROBLEMAS: CAUSAS E SOLUÇÕES

Problemas	Possíveis causas	Soluções
✓ Vazamento de gases produzidos na pirólise por meio do sistema de alimentação de biomassa.	✓ Elevada resistência ao escoamento dos gases da pirólise produzidos na parte densa do leito.	✓ Diminuição da altura do leito de inertes; ✓ Diminuição do diâmetro médio de partículas; ✓ Maior expansão do leito às custas do aumento da vazão do agente de fluidização; ✓ Diminuição da folga entre o duto de alimentação e a rosca; ✓ Implementação de um sistema de fechamento no topo do silo do sistema de alimentação. ✓ Aumento da porcentagem de enchimento da rosca.
✓ Travamento da rosca de alimentação de biomassa.	✓ Elevada densidade aparente do leito de partículas no ponto de alimentação de biomassa	✓ Alimentação da biomassa acima da fase densa do leito; ✓ Maior expansão do leito
✓ Sinterização do material inerte no leito.	✓ Elevado teor de cinzas da biomassa (5-10% base seca); ✓ Altas temperaturas na região do leito (acima de 850°C).	✓ Ajuste das condições hidrodinâmicas de operação do leito e do regime térmico do reator.

Problemas	Possíveis causas	Soluções
✓ Verificação do fenômeno da segregação.	✓ Elevadas relações entre as densidades das partículas de biomassa e inerte $\frac{\rho_{pb}}{\rho_{pl}}$ e diâmetros médios de partículas de biomassa e inerte $\frac{d_{pb}}{d_{pl}}$.	✓ Operar com $\frac{d_{pb}}{d_{pl}} \approx 1-2$, e com a menor relação possível de $\frac{\rho_{pb}}{\rho_{pl}} \approx 0,05-0,75$.
✓ Acúmulo de biomassa e carvão vegetal dentro do leito.	✓ Elevados tempos de residência das partículas sólidas dentro do leito.	✓ Operar o reator com relações adequadas de ar/biomassa.
✓ Aquecimento inicial do material inerte.	✓ Impossibilidade de manter a temperatura do leito de inerte mediante o uso de Gás Liquefeito de Petróleo-GLP durante a partida do reator.	✓ Utilização de finos de carvão vegetal de madeira como combustível de aquecimento.
✓ Baixa eficiência de separação de bio-óleo.	✓ Utilização de um sistema de separação impróprio para essa finalidade; ✓ Baixo rendimento de produção de bio-óleo no reator.	✓ Projeto, construção e montagem de um sistema eficiente de recuperação de bio-óleo; ✓ Verificar o teor de bio-óleo na fase gasosa.
✓ Baixa eficiência de separação dos finos de carvão nos ciclones.	✓ Velocidade muito baixa do gás nos ciclones; ✓ Curto-circuito entre os fluxos de gás dos ciclones na válvula amostradora de carvão.	✓ Avaliação da operação dos ciclones; ✓ Construção e montagem de válvulas amostradoras independentes para cada ciclone.

4.2.1 Vazamento de gases produzidos na pirólise por meio do sistema de alimentação de biomassa

Na Figura 4.2, apresentam-se as características visuais do vazamento de gases da pirólise pelo sistema de alimentação. Quando isso acontece, os perfis de temperatura e pressão ao longo da altura do reator são instáveis, como se mostra nas Figuras 4.3 e 4.4.



FIGURA 4.2 VAZAMENTO DE GASES PELO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO

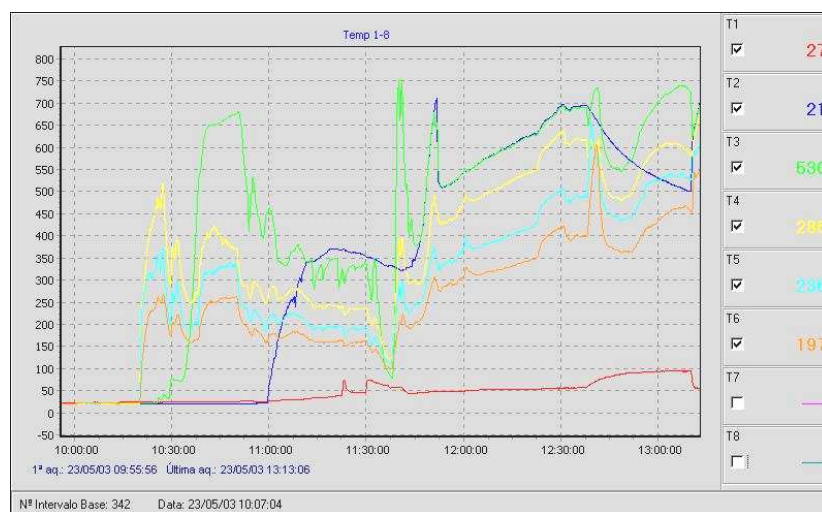


FIGURA 4.3 PERFIS DE TEMPERATURA NO REATOR DURANTE O VAZAMENTO DE GASES

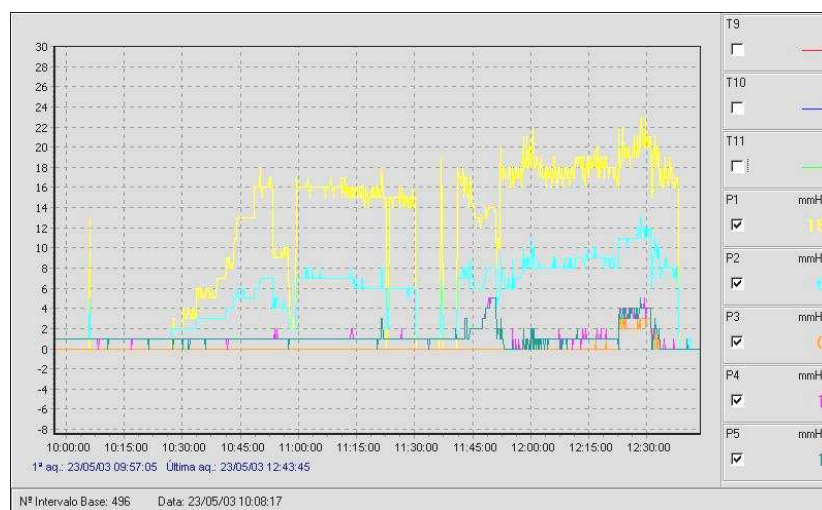


FIGURA 4.4 PERFIS DE PRESSÃO NO REATOR DURANTE O VAZAMENTO DE GASES

Quando não ocorre vazamento, as características dos perfis de temperatura e pressão ao longo da altura do reator são representado nas Figuras 4.5 e 4.6.

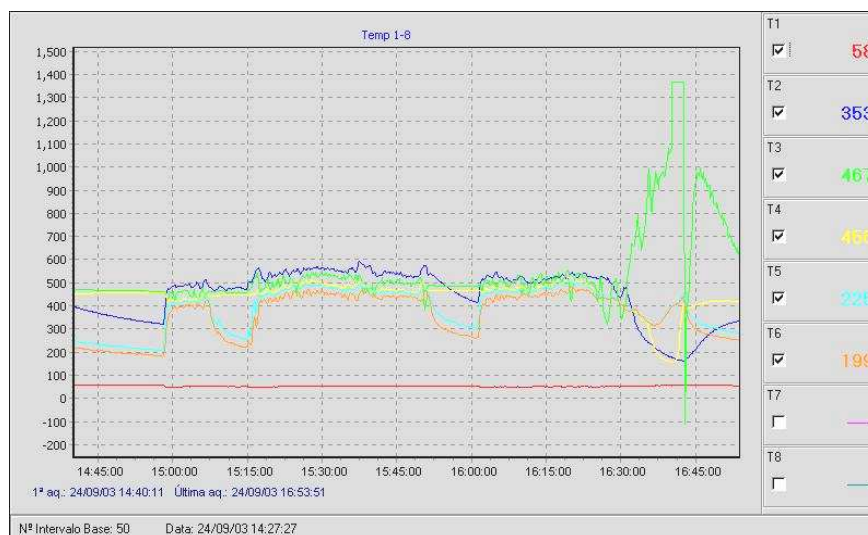


FIGURA 4.5 PERFIS DE TEMPERATURA NO REATOR SEM O VAZAMENTO DE GASES

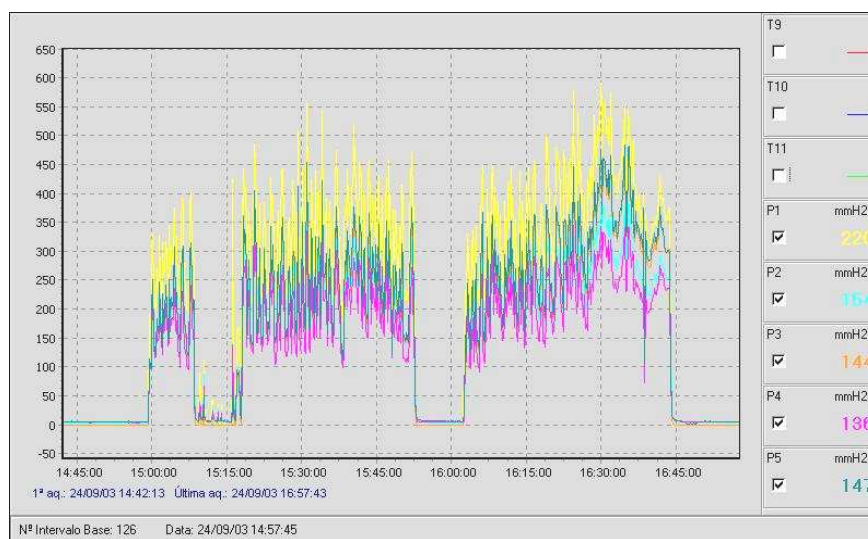


FIGURA 4.6 PERFIS DE PRESSÃO NO REATOR DURANTE O VAZAMENTO DE GASES

A Figura 4.7 mostra a localização dos pontos de medida.

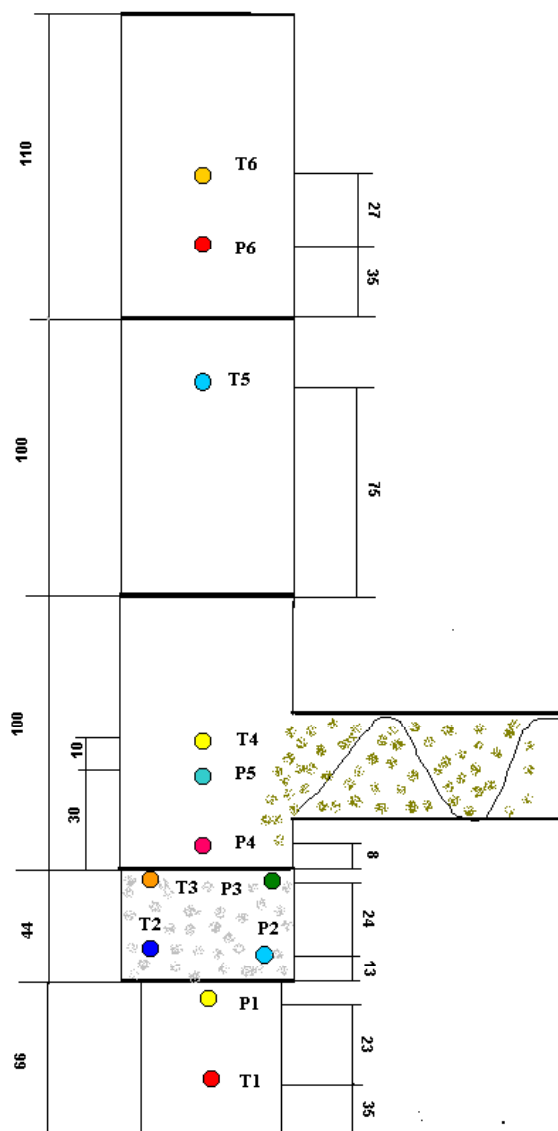


FIGURA 4.7 PONTOS DE MEDIDA DE PRESSÃO ESTÁTICA E TEMPERATURA

Das soluções postas em prática com vistas à diminuição do vazamento de gases (Tabela 4.1), o aumento da porcentagem de enchimento da rosca com biomassa mostrou ser a mais efetiva.

A seguir, mostram-se os resultados experimentais obtidos durante a calibração do sistema de alimentação a frio, com o objetivo de diminuir o vazamento de gases.

4.2.2 Descrição do sistema de alimentação

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram as características do sistema de alimentação, que se compõe dos seguintes subsistemas:

- ✓ Esteira (1);
- ✓ Silo (2);
- ✓ Dosador (3);
- ✓ Rosca sem fim (4);
- ✓ Reator (5).

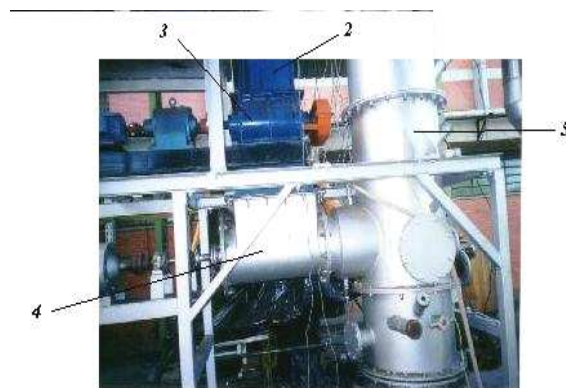
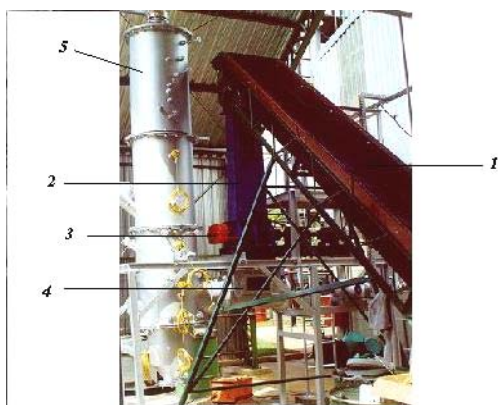


FIGURA 4.8 CONJUNTO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO—REATOR; FIGURA 4.9 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO

4.2.2.1 Evidências experimentais

O duto no qual está situada a rosca sem fim é um caminho preferencial para o escoamento dos gases da pirólise. O vazamento de gases pelo sistema de alimentação torna inviável a operação do reator e do sistema de alimentação.

Verificou-se, com base em experimentos a quente realizados com capim-elefante, que, em determinadas condições de operação do sistema de alimentação (velocidade da rosca e o dosador respectivamente), é possível eliminar o vazamento dos gases da pirólise. Na Tabela 4.2, mostram-se essas condições.

TABELA 4.2 CONDIÇÕES DE ALIMENTAÇÃO NAS QUAIS NÃO SE VERIFICOU VAZAMENTO DE GASES DA PIRÓLISE

Velocidade do dosador, rpm	Velocidade da rosca sem fim, rpm	Fluxo de biomassa descarregada ao reator, kg/h	Massa de biomassa na rosca, kg	% de enchimento da rosca
2,29	7,4	70	1,37	33
2,92	8,4	80	1,61	39
4,1	10,74	120	1,68	40

A característica comum entre esses testes (Tabela 4.2) é a quantidade de biomassa que fica na rosca (1,37—1,68 Kg) ou porcentagem de enchimento da rosca (33—40 %). Foi verificado experimentalmente que 4,1 kg é a massa de biomassa necessária para obter 100% de enchimento da rosca ($0,073\text{m}^3$).

A partir dos resultados anteriores foram planejados experimentos a frio com o objetivo de caracterizar o sistema de alimentação e reduzir o vazamento dos gases da pirólise.

4.2.2.2. Procedimento experimental

1. A biomassa é transportada na esteira (1) até o silo (2). Quando o dosador (3) é ligado, a biomassa é descarregada na rosca sem fim (4) e transportada até o interior do reator (5). O módulo que suporta a placa distribuidora do ar no reator foi retirado para que se verificasse a quantidade de biomassa descarregada pela rosca.

2. Por meio de uma balança, pesou-se a quantidade de biomassa descarregada pela rosca no decorrer do tempo.

3. No final do teste, foi medida a quantidade de biomassa que permaneceu dentro da rosca.

A biomassa descarregada pelo dosador na rosca foi determinada segundo o procedimento (2), com a rosca operando na máxima velocidade de rotação. Tal procedimento garante que a biomassa depositada pelo dosador à rosca seja igual à quantidade de biomassa descarregada no reator no transcorrer do tempo.

4.2.2.3. Resultados e análise

Os fatores independentes e as variáveis respostas se apresentam a seguir:

Fatores independentes:

- Velocidade de rotação da rosca, ur , rpm
- Velocidade de rotação do dosador, ud , rpm

Variáveis respostas:

- Fluxo de biomassa descarregado no interior do reator, Q_{BA} , kg/h
- Porcentagem da rosca ocupada pela biomassa, $\% R$, %
- Massa de palha dentro da rosca, MR , kg

Na Tabela 4.3, são mostrados os níveis associados aos fatores independentes identificados acima.

Tabela 4.3 Níveis dos fatores independentes

Fatores	Níveis dos fatores		
	-1	0	+1
ud , rpm	0,76	4,98	9,2
ur , rpm	4,8	9,6	14,4

Na matriz (4.1) se apresentam os resultados obtidos em cada condição experimental planejada. Os experimentos 2, 5 e 7 foram replicados com vistas ao cálculo do erro puro.

$$\begin{array}{c} \textbf{Matriz dos Experimentos} \end{array} \begin{array}{c} \textbf{Respostas} \end{array} \quad (4.1)$$

Exp	ud	ur		Q_{BA}	$\%R$	MR
	rpm	rpm		kg / h	$\%$	kg
1	-1	-1		25,27	5,0	0,2
2	+1	-1		190,33	175,0	7,0
3	+1	-1		190,51	195,0	7,8
4	-1	+1		23,54	2,5	0,1
5	+1	+1		267,12	35,0	1,4
6	+1	+1		294,30	32,5	1,3
7	0	0		146,84	72,5	2,9
8	0	0		150,95	70,0	2,8

=

Modelo matemático que descreve o fluxo de biomassa alimentado pela rosca, kg/h em função de vr e vd .

Modelo codificado

$$Q_{BA} = 135,14 + 103,86ud + 22,14ur + 23ud.ur \quad (4.2)$$

Modelo decodificado

$$Q_{BA} = 22,6 + 13,7ud - 1,04ur + 1,14ud.ur \quad (4.3)$$

A análise de variância (Tabela 4.4) permite concluir que o modelo matemático ajusta os dados experimentais. A não-significação da falta de ajuste e elevado valor do coeficiente de correlação (98,68%) e a distribuição normal dos resíduos justificam a afirmação anterior.

TABELA 4.4 ANOVA PARA FLUXO DE PALHA DE CANA DESCARREGADO PELA ROSCA

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade (gl)	Média quadrática.	F	p
<i>ud</i>	59329	1	59329	471	0,0002
<i>ur</i>	2614	1	2614	21	0,0198
<i>ud.ur</i>	2823	1	2823	22,4	0,0178
Falta de ajuste	520	1	520	4,13	0,1350
Erro puro	378	3	126		
Total	68381	7			

$$R^2 = 98,68\%$$

A superfície de resposta originada pelo modelo matemático descreve o comportamento do fluxo de biomassa descarregado pela rosca (Figura 4.10). Pode-se observar que esse fluxo é, essencialmente, função da velocidade de rotação do dosador. Várias combinações de velocidades de rosca e dosador geram o mesmo valor de fluxo de biomassa, porém a porcentagem de enchimento da rosca é diferente (Figura 4.11).

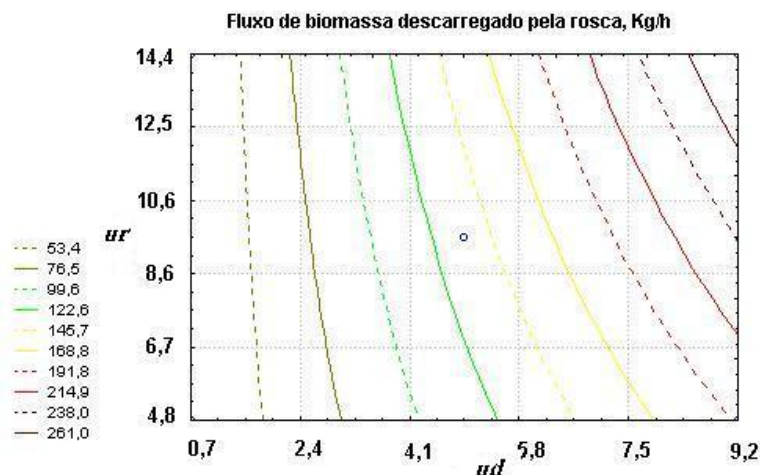


FIGURA 4.10 PALHA DE CANA DESCARREGADA NO REATOR EM FUNÇÃO DE VR E VD

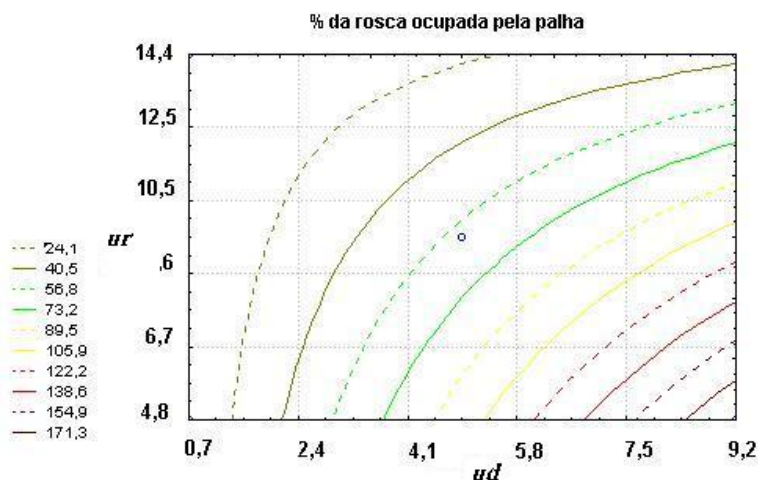


FIGURA 4.11 PORCENTAGEM DO ESPAÇO LIVRE DO DUTO DA ROSCA OCUPADO PELA PALHA DE CANA EM FUNÇÃO DE VR E VD

O vazamento dos gases da pirólise pelo sistema de alimentação foi eliminado durante a operação do reator com capim-elefante para valores de porcentagem de enchimento da rosca entre 30 e 40%. No entanto, os testes realizados com palha de cana demonstraram que o controle do vazamento mediante esse procedimento não é totalmente efetivo. O fato em questão pode estar relacionado com as diferenças existentes entre algumas propriedades físicas das biomassas estudadas (MESA, et al., 2004).

Na Figura 4.12, indica-se o comportamento do fluxo de biomassa descarregada pelo dosador em função da velocidade de rotação do dosador.

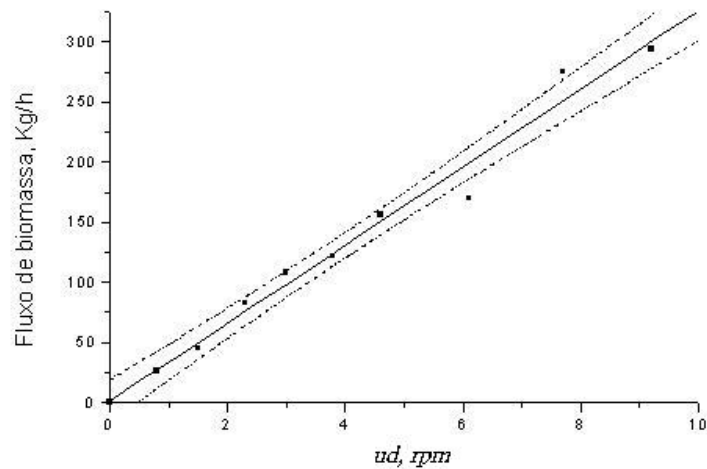


FIGURA 4.12 PALHA DE CANA DESCARREGADA PELO DOSADOR NA ROSCA EM FUNÇÃO DE VD

O estudo descrito há pouco facilita o controle da operação do sistema de alimentação com o objetivo de reduzir o vazamento de gases produtos da pirólise. Por outro lado, evita a operação do reator com rosca vazia (condição que favorece o vazamento de gases) ou com excesso de biomassa (o que provoca acúmulo, compactação e ruptura do acoplamento motor—rosca).

4.3 Travamento da rosca de alimentação de biomassa

Essa dificuldade aparece com maior frequência, quando a alimentação da biomassa é realizada na fase densa do leito de inerte. Inicialmente, a biomassa acumula-se no interior do leito e, em seguida, compacta na ponta de rosca (Figura 4.13). Se a alimentação continuar, tanto a rosca quanto o motor podem danificar-se.



FIGURA 4.13 ASPECTO DA ROSCA DEPOIS DE COMPACTADA A BIOMASSA

4.4 Sinterização do material inerte no leito

A sinterização do material inerte ocorre quando a temperatura do leito é maior que a correspondente ao ponto de fusão da mistura areia—biomassa (Figura 4.14). A presença dos elementos potássio e sódio nas cinzas diminuem o seu ponto de fusão. Outras impurezas presentes na biomassa, como pedras e terra, também contaminam o leito de inerte, dificultando a operação do reator (Figura 4.15).



A)



B)

FIGURA 4.14 SINTERIZAÇÃO DO MATERIAL INERTE. A) PEDRAS NO LEITO; B) PAREDES DO REATOR



FIGURA 4.15 PEDRAS ACUMULADAS NO LEITO DE INERTE

4.5 Verificação do fenômeno da segregação

A biomassa pode segregar-se na parte inferior do leito ou em sua superfície. Em ambas as situações, a temperatura do leito aumenta rapidamente na região onde a camada de biomassa se segrega. Se a velocidade superficial do gás é próxima à velocidade de mínima fluidização, a camada de biomassa se forma na parte superior do leito. Para velocidades superficiais do gás bem maiores que a velocidade mínima de fluidização,

acontece a inversão da camada, ou seja, a biomassa segrega-se na parte inferior do leito de inerte.

Esses fenômenos foram estudados por M. G. RASUL (1999), com misturas binárias de materiais inertes e bagaço de cana-de-açúcar. O estudo demonstrara que a inversão da camada acontece para valores de velocidade superficial do gás entre a velocidade de mínima fluidização (u_{mf}) e a mínima de bolhas (u_{mb}) — essa última definida para a máxima porosidade da fase densa do leito de inerte. A relação u_{mb}/u_{mf} é uma medida do grau de expansão do leito de inerte.

A Figura 4.16, publicada por M.G. RASUL (1999), mapeia o regime de mistura/segregação do leito fluidizado para o sistema binário inerte—bagaço de cana-de-açúcar, onde ρ_{pb}/ρ_{pl} é a relação entre as densidades da biomassa e do material inerte e d_{pb}/d_{pl} a relação entre os diâmetros das partículas de biomassa e inerte.

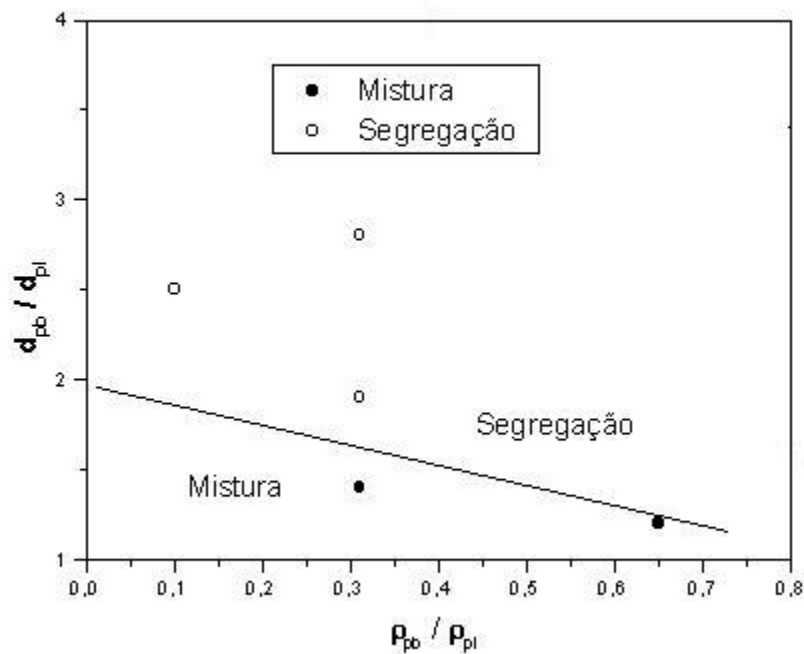


FIGURA 4.16 MAPEAMENTO DO REGIME DE MISTURA/SEGREGAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO (AREIA—BAGAÇO)

4.6 Acúmulo de biomassa e carvão vegetal dentro do leito

Durante a partida do reator, se a temperatura do leito for menor que 400°C, a devolatilização das partículas carbonáceas não acontece de forma extensiva. Essa situação provoca o acúmulo da biomassa no reator e a diminuição da temperatura no leito (Figura 4.17).



FIGURA 4.17 ACÚMULO DE BIOMASSA E CARVÃO NO LEITO

4.7 Aquecimento inicial inadequado do material inerte

O aquecimento inicial do reator (partida) era realizado queimando-se GLP na superfície do leito de inerte, com a adição de pequenas quantidades de ar. Dessa forma, a transferência de calor acontecia desde a superfície do leito até a placa distribuidora. Quando a temperatura no leito atingia 600 °C, o GLP era desligado. Em seguida, aumentava-se a vazão do agente de fluidização e alimentava-se a biomassa. Durante esse processo, a temperatura do leito diminuía rapidamente, dificultando a partida do reator. Esses resultados foram melhorados ao se usar, como combustível de partida, carvão vegetal oriundo do processo da carbonização de eucalipto.

No início, o carvão é parcialmente queimado na superfície do leito e aumentada a vazão de ar até o aquecimento das camadas inferiores do leito. Quando a temperatura atinge a faixa de 500 a 600°C, a biomassa é alimentada ao reator. Essa operação é instável e provoca o acúmulo do carvão não queimado no leito

Uma câmara de combustão externa foi implementada, visando ao aquecimento inicial e à fluidização do leito de inerte (Figura 4.18).



FIGURA 4.18 CÂMARA DE COMBUSTÃO DOS GASES DA PIRÓLISE

4.8 Baixa eficiência de separação de bio-óleo

Foi projetado um sistema de recuperação de bio-óleo que combina resfriamento dos gases por contato direto com os próprios líquidos da pirólise e posterior separação centrífuga. O projeto foi desenvolvido com base nos resultados obtidos no ventilador centrífugo que se mostra na Figura 4.19. As amostras de bio-óleo foram coletadas no recipiente de vidro que se encontra na parte de baixo da carcaça do ventilador.



FIGURA 4.19 VENTILADOR CENTRIFUGO USADO PARA A SEPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE BIO-ÓLEO

O sistema é constituído basicamente por um cilindro de 0,5 m de diâmetro e 3 m de altura, ao longo do qual se distribuem 13 bicos de ¼ de polegada através dos quais se colocam em contato direto a fase gasosa e o ácido pirolenhoso. Um ventilador centrífugo de velocidade variável no topo do cilindro acelera as partículas de líquido contidas na fase gasosa até as paredes da carcaça do ventilador. A parede do cilindro está provida de defletores inclinados em sentido contrário ao do movimento dos gases. O ventilador opera em exaustão, reduzindo dessa forma as perdas de carga no sistema. A fração de bio-óleo separada no ventilador centrífugo é coletada independentemente da fração concentrada decorrente da recirculação do ácido pirolenhoso. (Figura 4.20).



FIGURA 4.20 SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DE BIO-ÓLEO

4.9 Conclusões

Os resultados dos testes exploratórios possibilitaram o trabalho estável da planta, maior conhecimento dos fenômenos que ocorrem durante a pirólise rápida em leito fluidizado, assim como o estabelecimento de níveis adequados para os fatores independentes identificados durante os trabalhos experimentais restantes.

Outras mudanças na configuração da planta de pirólise da Unicamp são necessárias a fim de se efetivar sua viabilidade técnica para a obtenção de bio-óleo, como:

- ✓ Projeto, construção e montagem de um sistema de alimentação de biomassa no qual o funcionamento da rosca vise ao incremento da resistência à passagem dos gases da pirólise através dessa mesma rosca (que deve apresentar pequeno diâmetro e alta velocidade de rotação);
- ✓ Modificação da estrutura do reator com o objetivo de diminuir o tempo de residência da fase gasosa e de aumentar o correspondente à fase sólida (diminuição da altura do reator e aumento do diâmetro do *Freeboard*, mantendo-se constante o volume do reator, que garante baixos tempos de residência da fase gasosa);
- ✓ Usar gases de combustão como agente de partida e fluidização do leito de material inerte.

Capítulo 5 Características dos finos de carvão e do bio-óleo obtidos a partir de capim-elefante para diferentes condições de operação do reator

O estudo experimental do efeito dos principais fatores que influenciam na composição e no rendimento dos produtos da pirólise é determinante na avaliação e na otimização do processo de pirólise em leito fluidizado. Essa investigação é necessária, já que o conhecimento sobre os mecanismos de reação e de transferência de calor e massa do processo de pirólise não são conhecidos em sua totalidade. Outros elementos a serem examinados empiricamente estão relacionados com os problemas que se apresentam durante a operação do reator, como: aumento da temperatura no leito, sinterização do material inerte, entupimento do reator, flutuações de pressão no leito, etc. (Capítulo 4).

Neste capítulo, estuda-se o efeito da quantidade de ar em relação ao estequiométrico e à altura do leito fixo de material inerte sobre as principais características físico-químicas dos finos de carvão elutriados e sobre alguns parâmetros de operação do reator. A hipótese do estudo considera o processo de pirólise como uma concentração de carbono elementar nos finos de carvão e liberação de oxigênio da biomassa. Esse trabalho é desenvolvido segundo a estratégia discutida no Capítulo 5.

5.1 Identificação dos fatores de possível influência e variáveis de respostas

Uma análise aprofundada das variáveis de possível influência na operação de um reator de leito fluidizado possibilita classificá-las entre dependentes e independentes.

As variáveis independentes podem ser agrupadas em 4 grupos fundamentais, os quais são:

Grupo 1: Variáveis relacionadas com a biomassa

1. Distribuição granulométrica das partículas;
2. Densidade aparente e real;
3. Umidade;
4. Tipo de biomassa

Grupo 2: Variáveis relacionadas com o inerte do leito

5. Distribuição granulométrica das partículas;
6. Densidade aparente do leito de partículas;
7. Tipo de inerte;

Grupo 3: Altura estática de material inerte do leito

Quando se alimenta biomassa de baixa densidade (biomassa polidispersa) na parte inferior do leito de material inerte, os gases produtos da termoconversão precisam vencer a resistência provocada pela alta concentração das partículas de inerte. Uma consequência das altas resistências do material de inerte ao escoamento dos gases da pirólise é o refluxo desses últimos pelo sistema de alimentação. A intensidade do vazamento é função da queda de pressão que se estabelece entre a parte interior do leito e o sistema de alimentação. Tomando como referência um ponto fixo de alimentação da biomassa, é possível controlar a queda de pressão entre o leito de inerte e o duto do sistema de alimentação, atuando na altura do leito fixo de inerte, e na vazão do agente de fluidização. Essa situação equivale à alimentação da biomassa em diferentes zonas do leito (mais ou menos densas).

Grupo 4: Variáveis relacionadas com os fluxos de entrada

1. Vazão mássica de biomassa alimentada;
2. Vazão mássica de ar suprido ao reator;
3. Temperatura do ar na entrada do distribuidor;

Considerando-se que a temperatura do ar permanece praticamente constante, para um tipo específico de biomassa (mesma natureza, fonte de suprimento e características físicas) e de material inerte do leito, as variáveis envolvidas nos grupos 1 e 2 permanecem constantes. As variáveis correspondentes aos grupos 3 e 4 constituem as possíveis variáveis independentes, que pelas suas características podem ser controladas pelo pesquisador. São estas:

1. Relação mássica ar/biomassa $R_{a/b}$ ou porcentagem de ar em relação ao estequiométrico Pae . (para o mesmo fluxo de biomassa $R_{a/b}$ e Pae podem ser interpretados como a velocidade superficial do gás);
2. Altura estática do leito de material inerte H_L ;

Variáveis dependentes ou respostas

Essas variáveis encontram-se associadas à operação do reator (variáveis de processo) e à qualidade dos produtos da pirólise (variáveis de qualidade).

Variáveis de processo	Variáveis de qualidade
1. Distribuição da temperatura e da pressão estática ao longo da altura do reator;	4. Rendimento em carvão e bio-óleo;
2. Tempo de residência das partículas sólidas no reator.	5. Características dos subprodutos da pirólise rápida (carvão e bio-óleo).
3. Composição dos gases na saída do reator.	

5.2 Definição dos níveis dos fatores independentes identificados

O processo de pirólise rápida em reatores de leito fluidizado, quando se utiliza ar como agente de fluidização, é complexo. Isso se deve às restrições que devem ser observadas durante a operação do reator, como:

1. A vazão de ar utilizada deve ser tal que garanta uma adequada fluidização do

leito de inertes;

2. A vazão de ar deve corresponder a não mais do que um 5 a 15 % do ar estequiométrico;

3. É necessário atingir baixos tempos de residência da fase gasosa desde a sua formação até a recuperação. Procuram-se evitar reações secundárias significativas;

4. Deve-se conseguir uma adequada distribuição de temperatura ao longo da altura do reator, a qual é uma consequência dos itens anteriores.

O cumprimento das condições anteriores depende dos níveis estabelecidos para os fatores independentes identificados acima.

Com base nos testes exploratórios e usando-se o conhecimento obtido por intermédio do estudo da bibliografia, foram identificados os níveis para a altura do leito fixo de inerte e a porcentagem de ar em relação ao estequiométrico. Os valores da P_{ae} foram determinados mediante o conhecimento das relações estequiométricas Ar/Combustível para combustão total da biomassa (bagaço de cana-de-açúcar e capim-elefante). Os resultados obtidos mostram-se nas tabelas 5.1 e 5.2.

TABELA 5.1 RELAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS AR/COMBUSTÍVEL PARA COMBUSTÃO TOTAL DA BIOMASSA

Tipo de Biomassa	Relação mássica de ar/biomassa seca
Bagaço de cana-de-açúcar	5,93
Capim-elefante	4,69

Finalmente, os níveis estabelecidos para a altura do leito de material inerte HL e a porcentagem de ar em relação ao estequiométrico (P_{ae}) são os seguintes:

TABELA 5.2 NÍVEIS DOS FATORES INDEPENDENTES

Fatores independentes	Nível Inferior (-1)	Nível Central (0)	Nível Superior(+1)
Altura do leito de material inerte HL (mm)	164	207	250
Porcentagem de ar em relação ao estequiométrico (P_{ae}) (%)	7	8	9

5.3 Parte experimental

Os experimentos foram realizados na planta de pirólise rápida da Unicamp, instalada no Centro de Tecnologia Copersucar. A instalação experimental em escala piloto está baseada na tecnologia de leito fluidizado e utiliza ar como agente de fluidização. As principais partes que formam a planta são: sistema de alimentação de biomassa composto por esteira transportadora (1), silo (2), dosador de biomassa (3), rosca alimentadora (4), reator de leito fluidizado (5) com placa distribuidora de ar (6), 2 ciclones em série para separar os finos de carvão (7), válvula amostradora de carvão (8) com tambores para armazenar o carvão (9), sistema de recuperação de finos de carvão via úmida (10), sistema de recuperação de bio-óleo (11) e chaminé (12) (Figura 5.1.).

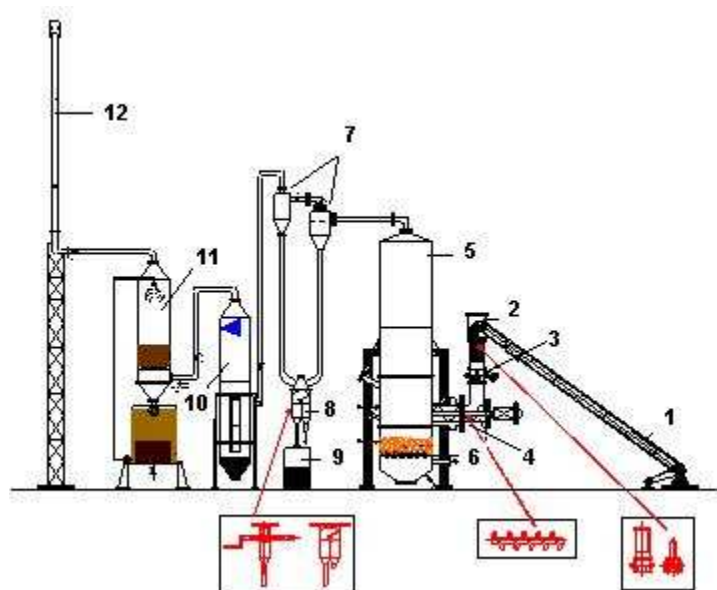


FIGURA 5.1 ESQUEMA DA PLANTA DE PIRÓLISE RÁPIDA DA UNICAMP

O reator é cilíndrico e foi construído em aço carbono com diâmetro interno de 417 mm, revestido internamente com isolamento térmico refratário. Sua capacidade nominal de alimentação pode variar de 70 até 200 kg.h⁻¹ de biomassa polidispersa seca e utiliza um leito de material inerte durante a sua operação. O sistema de aquisição de dados registra e armazena a temperatura por meio de termopares (14 pontos) ao longo da altura do reator e na saída dos

sistemas de recuperação. O monitoramento dos dados inclui a retirada de uma amostra de carvão vegetal na seção abaixo do ciclone, por meio de válvulas amostradoras.

5.3.1 Biomassa usada

A biomassa usada foi capim-elefante, da variedade *Pennisetum purpureum*. Na tabela 5.3, apresentam-se algumas características físico-químicas desse material.

TABELA 5.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO CAPIM-ELEFANTE, VARIEDADE *PENNISETUM PURPUREUM*

Descrição	Elemento	% em massa (b.s.)
Composição química elementar	Carbono (C)	41,16±0,51
	Hidrogênio (H)	5,55±0,08
	Nitrogênio (N)	1,78±0,15
	Oxigênio (O)*	45,91±0,50
Análise imediata	Elemento	% em massa (b.u.)
	Umidade	12,20±0,37
	Voláteis	67,34±1,26
	Cinzas	4,92±1,23
	Carbono fixo	15,54±0,90
	Poder calorífico superior PCS, MJ/kg	14,7±0,5
Outras propriedades	Densidade real das partículas, kg.m ⁻³	1468±7
	Densidade aparente das partículas, kg.m ⁻³	763 ± 14
	Porosidade das partículas	0.48 ± 0.01
	Particle size distribution, mm	1.68<Dp<2.38

* determinado por diferença

5.3.2 Material inerte usado como leito no reator

O material inerte utilizado é areia sílica (dióxido de silício = SiO₂) com partículas de 0,164 mm de diâmetro médio e 0,6 de esfericidade média. A velocidade mínima de fluidização registrada a 25°C é de 0,025 m/s. As características físico-químicas da areia são detalhadas na Tabela 5.4. A empresa fabricante é a BRASILMINAS Indústria e Comércio Ltda., de São Paulo.

TABELA 5.4 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA AREIA SÍLICA 407/40 USADA NOS TESTES DE PIRÓLISE RÁPIDA (DE ACORDO COM O FABRICANTE)

Análise química		Análise física	
Elementos	% em massa	Características	Limite de variação
SiO ₂	99,66	pH (sol. aquosa 5%)	4,5 a 7,0
Al ₂ O ₃	0,15	Densidade aparente a granel, kg/m ³	1400 a 1600
Fe ₂ O ₃	0,04	Densidade real, kg/m ³	2700 a 2920
TiO ₂	0,01	Absorção DOP	Não apresenta
		Absorção óleo linhaça	Não apresenta
		Perda ao fogo (850°C)	Máximo 0,25%

5.3.3 Procedimento experimental

O reator é inicialmente aquecido utilizando-se finos de carvão vegetal oriundos do processo de carbonização da lenha de eucalipto, processo que continua até que o leito de areia sílica atinja uma temperatura média entre 550°C e 600°C. Nessas condições, e encontrando-se a vazão mássica de ar no valor estabelecido segundo a matriz dos experimentos, alimenta-se a biomassa com vazão de 62 kg/h, base seca. Para realizar a coleta das amostras de carvão vegetal, espera-se que a distribuição de temperaturas ao longo da altura do reator seja aquela correspondente às condições de regime estacionário.

As amostras são colhidas mediante o uso da válvula amostradora situada na saída dos ciclones. Os recipientes empregados para a coleta são de vidro. Depois da amostragem, esses recipientes que contêm as amostras de finos de carvão são hermeticamente fechados, até que seu conteúdo esfrie. Paralelamente, mede-se o tempo entre o início e o fim da amostragem, com vistas a se estimar a vazão em massa de carvão vegetal.

5.4 Resultados e análise

Os testes planejados visam a estudar o efeito da quantidade de ar em relação ao estequiométrico e à altura do leito fixo de inerte sobre as principais características de qualidade dos finos de carvão. Os resultados experimentais são apresentados na matriz (5.1).

A construção da matriz dos experimentos corresponde a uma estrutura de um

planejamento fatorial completo 2^k com réplicas em alguns pontos experimentais, visando ao cálculo do erro experimental.

Variáveis independentes		Variáveis respostas											
$Paec$	HLc	=	V	Cz	CF	C	H	N	O	PCS	PFE	TML	dp_{ca}
(%)	(mm)		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(MJ / kg))	(%)	°C	mm
7	164		27,4	26,8	45,8	82,6	2,5	1,35	13,8	22,4	9,6	554	0,1
7	164		22,2	29,3	48,5	81,0	3,14	1,75	15,9	21,9	9,7		0,1
7	164		24,3	28,3	47,4	87,8				21,9	9,5		0,12
9	164		7,0	43,4	49,6	90,0		1,76	8,5	21,7	11,6	679	0,1
9	164		6,3	42,7	51	86,7	2,14		9,3	22,4	11,0		0,1
9	164										10,7		0,1
7	250		13,4	38,2	48,4	86,6	3,54	2,47	7,3	17,5	8,0	471	0,07
7	250					84,6	3,19	2,36	9,9		8,0		
7	250					87,7	3,64	1,83	6,9		8,3		
9	250		9,1	45,8	54,9					16,2	8,6		0,1
9	250		8,6	41,7	49,7	81,8	2,52	2,32	13,3	17,3	9,8	582	0,1
9	250					79,2	2,09	2,61	16,1		9,4		0,1
8	207					89,2	2,47	2,51	5,85		14,6	649	0,1
8	207	9,0	42,2	49,7	92,4	2,39	2,39	2,85	17,3	14,72	653		
8	207										642		
8	207										660		

(5.1)

(5.1)

Onde:

1. Parâmetros obtidos pela análise imediata (V corresponde a voláteis; Cz , cinzas, e CF , carbono fixo), medidos em % e base seca;
2. Poder Calorífico Superior, PCS , em MJ/kg;
3. Parâmetros obtidos pela análise elementar (C : Carbono H : Hidrogênio, N : Nitrogênio e O : Oxigênio), medidos em % e base seca;
4. Diâmetro médio do conglomerado de partículas de carvão, dp_{ca} , em mm;
5. Porcentagem de finos elutriados do reator, PFE , % base seca e livre de cinzas;
6. Temperatura média do leito, TML , em °C.

A seguir, indicam-se os modelos matemáticos codificados obtidos com base nos dados experimentais, assim como as tabelas da análise de variância. Os modelos ajustados descrevem o comportamento das variáveis de resposta em função das variáveis independentes para os finos de carvão. São apresentadas também as superfícies de respostas originadas pelos modelos matemáticos.

5.4.1 Porcentagem de voláteis no carvão

$$V = 12,8 - 5,58Paec - 2,44HLc + 3,49PaecHLc \quad (5.2)$$

Tabela 5.5 ANOVA para a porcentagem de voláteis nos finos de carvão

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática.	p
<i>Paec</i>	231,14	1	231,14	0,00029
<i>HLc</i>	44,24	1	44,24	0,011
<i>PaecHLc</i>	91,77	1	91,77	0,0024
Falta de ajuste	16,44	1	16,44	0,0626
Erro puro	14,43	5	2,89	
Total	572,4	9		

$$R^2 = 95\%$$

Segundo o modelo matemático ajustado e a análise de variância para o teor de voláteis (Tabela 5.5), existe um efeito significativo dos fatores independentes e sua interação. A superfície de resposta produzida mediante o modelo ajustado (Figura. 5.2) indica que é possível obter finos de carvão com baixo teor de voláteis (9%), se a altura do leito fixo de inerte *HLc* e a porcentagem de ar em relação ao estequiométrico *Paec* são fixados no nível superior do planejamento experimental. O resultado anterior pode ser explicado da seguinte forma: uma maior altura do leito fixo de inerte aumenta a zona de alta concentração de partículas de inerte, o que possibilita que as partículas de biomassa e carvão vegetal permaneçam maior tempo dentro do leito, provocando uma devolatilização mais intensa do material carbonáceo. Por outro lado, um aumento de *Paec* favorece o aumento da temperatura média do leito (Figura 5.8) e propicia melhores condições para uma maior e mais rápida devolatilização da biomassa, graças ao rápido aquecimento da partícula.

5.4.2 Teor de cinzas no carvão

$$Cz = 39,33 + 5,69Paec + 3,44HLc - 1,83PaecHLc \quad (5.3)$$

TABELA 5.6 ANOVA PARA O TEOR DE CINZAS NOS FINOS DE CARVÃO

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática.	p
<i>Paec</i>	240,58	1	240,58	0,0052
<i>HLc</i>	88,14	1	88,14	0,035
<i>PaecHLc</i>	25,13	1	25,13	0,187
Falta de ajuste	9,33	1	9,33	0,395
Erro puro	53,95	5	10,79	
Total	616,17	9		

$$R^2 = 90\%$$

O modelo matemático ajustado para as cinzas indica que, quando *HLc* e *Paec* são colocados no nível superior (+1,+1), os finos de carvão apresentam o maior teor de cinzas (44%). As menores quantidades de cinzas (27%) podem ser obtidos quando *HLc* e *Paec* são fixados no nível inferior (-1,-1) do planejamento experimental. Tal evento pode ser verificado na Figura. 5.2 e na Tabela 5.6.

Até aí os finos de carvão com baixo teor de voláteis apresentavam maior teor de cinzas. O teor de cinzas no carvão pode ser aumentado ao se queimar parte do carbono fixo pela ação combinada das altas temperaturas e tempos de residência e pela concentração das cinzas contidas na biomassa pirolisada.

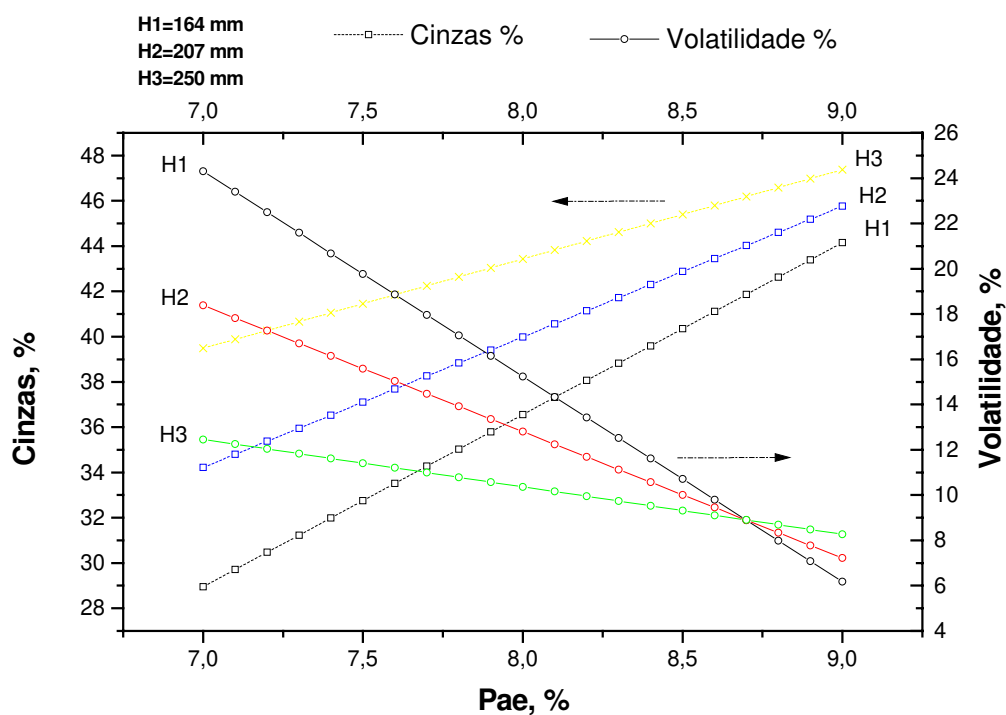


FIGURA 5.2 COMPORTAMENTO DO TEOR DE VOLÁTEIS E DE CINZAS NOS FINOS DE CARVÃO

5.4.3 Teor de Carbono fixo

$$CF = 48,69 + 0,77Paec - 0,55PaecHLc \quad (5.4)$$

TABELA 5.7 ANOVA PARA O TEOR DE CARBONO FIXO NOS FINOS DE CARVÃO VEGETAL

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática.	p
<i>Paec</i>	4,76	1	4,76	0,003
<i>HLc</i>	0,086	1	0,086	0,5
<i>PaecHLc</i>	2,39	1	2,39	0,012
Falta de ajuste	0,017	1	0,017	0,051
Erro puro	1,08	5	0,165	
Total	9,14	9		

$$R^2 = 79\%$$

A porcentagem de carbono fixo na amostra de carvão, embora estatisticamente significativa, na prática será considerada constante. Na figura 5.3, pode-se constatar que a maior concentração de carbono fixo aparece quando a devolatilização da biomassa é maior (Figura 5.2).

5.4.4 Poder Calorífico Superior do carvão.

$$PCS = 19,22 - 2,62HLc \quad (5.5)$$

TABELA 5.8 ANOVA PARA O PODER CALÓRICO SUPERIOR DOS FINOS DE CARVÃO

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática.	p
<i>Paec</i>	0,36	1	0,36	0,0052
<i>HLc</i>	51,15	1	51,15	0,035
<i>PaecHLc</i>	0,23	1	0,23	0,187
Falta de ajuste	4,25	1	4,25	0,395
Erro puro	1,9	5	0,38	
Total	72,76	9		

$$R^2 = 91\%$$

O comportamento do Poder Calórico Superior *PCS* (Figura.5.3) reflete uma dependência única com relação à altura do leito de inertes. O *PCS* aumenta diretamente com a diminuição da altura do leito fixo. Por outro lado, finos de carvão com maior carbono fixo apresentam maior poder calórico.

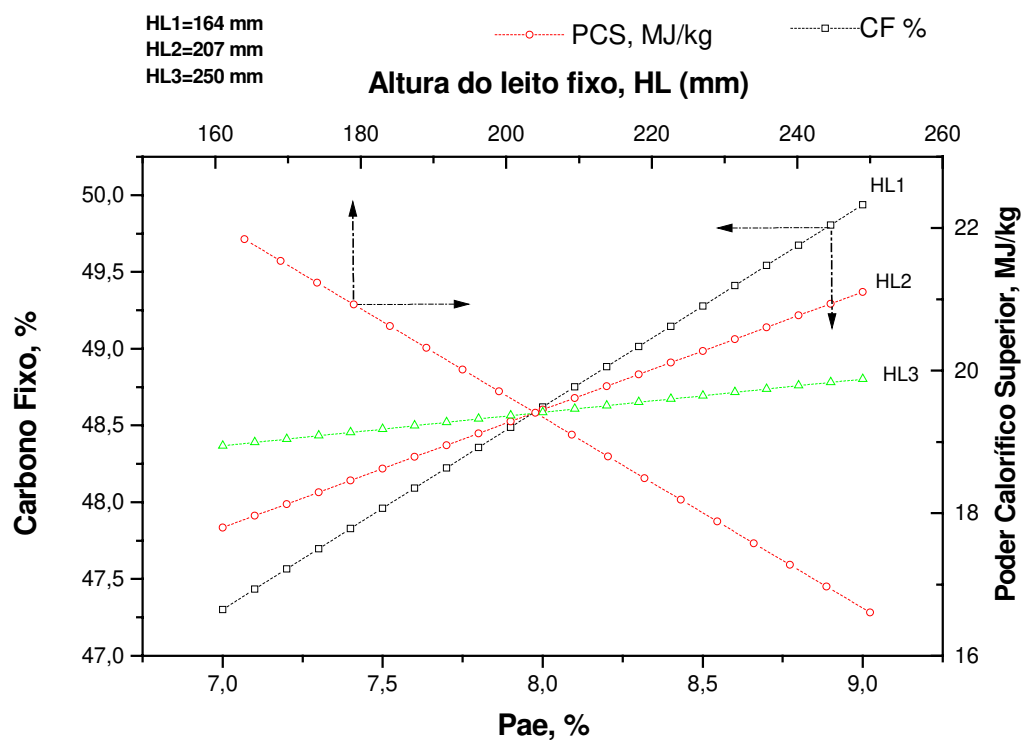


FIGURA 5.3 COMPORTAMENTO DO TEOR DE CARBONO FIXO E DO PODER CALÓRICO SUPERIOR NOS FINOS DE CARVÃO

5.4.5 Porcentagem de hidrogênio elementar

$$H = 2,56 - 0,4Paec + 0,425HLc \quad (5.6)$$

TABELA 5.9 ANOVA PARA A PORCENTAGEM DE HIDROGÊNIO DOS FINOS DE CARVÃO

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática.	p
<i>Paec</i>	1,28	1	1,28	0,0017
<i>HLc</i>	1,44	1	1,44	0,0013
<i>PaecHLc</i>	0,054	1	0,054	0,265
Falta de ajuste	0,032	1	0,032	0,377
Erro puro	0,1731	5	0,0346	
Total	2,985	9		

$$R^2 = 93\%$$

Embora as mudanças na porcentagem de hidrogênio no carvão vegetal tenham sido pequenas, os maiores valores desse parâmetro são encontrados na maior altura de inerte (250 mm) e a mínima relação de ar (7%). As menores porcentagens de hidrogênio correspondem à mínima altura do leito (164 mm) e ao maior valor de *Pae* (9%) (Figura 5.4).

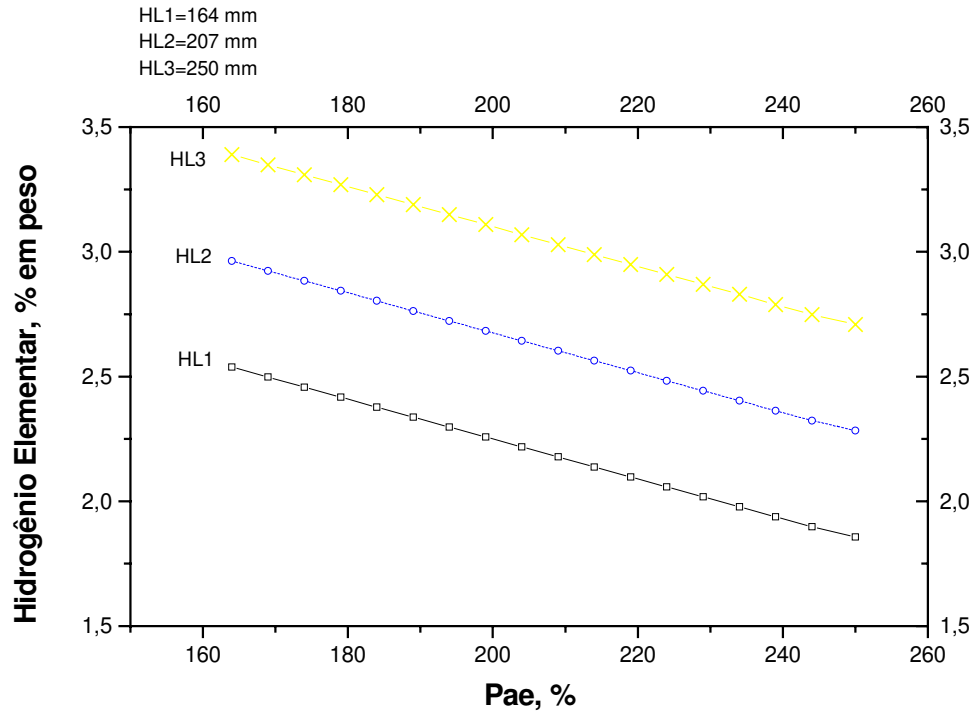


FIGURA 5.4 COMPORTAMENTO DA PORCENTAGEM DE HIDROGÊNIO ELEMENTAR NOS FINOS DE CARVÃO

5.4.6 Porcentagem de nitrogênio elementar

$$N = 2,032 \quad (5.7)$$

Nesse caso não houve influência significativa dos fatores independentes.

Os modelos matemáticos de primeira ordem obtidos para as porcentagens de carbono (C), oxigênio (O) elementar e finos elutriados (PFE), assim como para a temperatura média do leito (TML), apresentaram falta de ajuste significativa e baixo coeficiente de determinação do modelo R^2 . Foi necessário realizar novos testes com vistas ao ajuste de modelos matemáticos de segunda ordem que levassem em conta o efeito de curvatura. Os novos pontos experimentais (chamados pontos axiais) foram planejados segundo a estrutura de um planejamento central composto ortogonal (BROSSARD et al., 2000). Alguns dos pontos foram replicados para determinar o erro experimental. Os resultados são mostrados na seguinte matriz:

$$\begin{bmatrix} Paec & HLc \\ \% & mm \\ 7 & 207 \\ 9 & 207 \\ 7 & 207 \\ 9 & 207 \\ 7 & 207 \\ 9 & 207 \\ 8 & 164 \\ 8 & 250 \\ 8 & 164 \\ 8 & 250 \\ 8 & 164 \\ 8 & 250 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} O \\ \% \\ 12,83 \\ 4,10 \\ 13,18 \\ 4,14 \\ 4,92 \\ 4,49 \\ 7,05 \\ 6,50 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ \% \\ 82,07 \\ 91,06 \\ 81,68 \\ 91,19 \\ 90,94 \\ 90,74 \\ 87,03 \\ 88,09 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} PFE \\ \% \\ 8,30 \\ 10,94 \\ 8,56 \\ 10,18 \\ 8,26 \\ 10,57 \\ 11,36 \\ 13,26 \\ 12,04 \\ 13,21 \\ 11,40 \\ 14,0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} TML \\ ^\circ C \\ 583 \\ 725 \\ 630 \\ 548 \end{bmatrix} \quad (5.8)$$

As superfícies de respostas determinadas pelos modelos serão apresentadas segundo um gráfico de contornos (Figuras 5.5 e 5.8), a fim de melhorar o entendimento da análise. Nesses gráficos, as linhas de níveis representam valores constantes da variável resposta que se analisa.

5.4.7 Porcentagem de carbono elementar

$$C = 89,7 + 2,42Paec - 3,06(Paec)^2 - 1,53HLc - 1,9PaecHLc \quad (5.9)$$

Na Figura 5.5, mostra-se o comportamento da porcentagem de carbono elementar nos finos de carvão. Tal porcentagem é maior quando a devolatilização da biomassa é mais intensa (menor *HLc* e maior *Paec*). A superfície de resposta evidencia um comportamento em forma de telhas, indicando que a altura do leito fixo de inerte e a porcentagem de ar em relação ao estequiométrico encontram-se relacionados a uma terceira variável, que, segundo nossa análise, pode ser a expansão do leito de inerte.

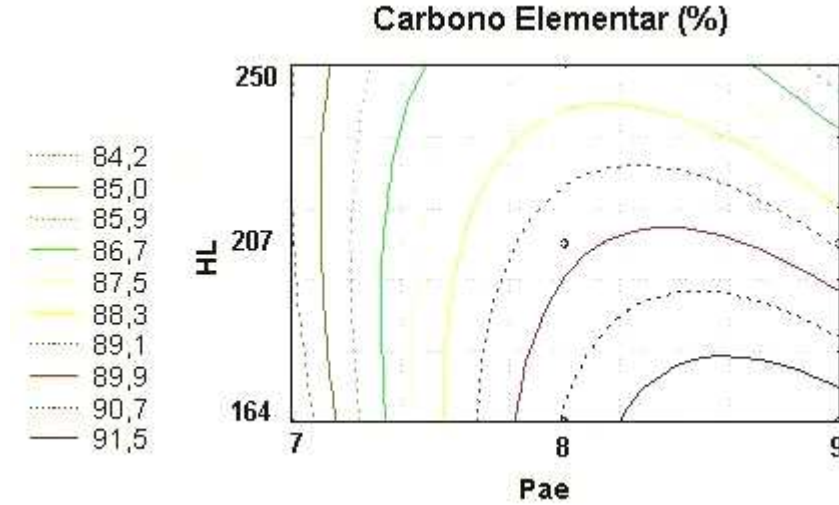


FIGURA 5.5 COMPORTAMENTO DO CARBONO ELEMENTAR NOS FINOS DE CARVÃO

Segundo Yu. S. TEPLITSKIY, [6], a expansão do leito pode ser descrita da seguinte forma:

$$\frac{H_{Lf}}{H_{Lmf}} - 1 = f(Fr, \frac{H_{Lmf}}{D}) \quad (5.10)$$

Onde H_{Lf} é a altura do leito fluidizado; H_{Lmf} , altura do leito na mínima fluidização; D , o diâmetro do reator; e Fr , o número de Froude.

Para partículas de inerte com diâmetro entre $(0,074-0,38) \times 10^{-3}$ m,

$$\frac{H_{Lf}}{H_{Lmf}} - 1 = 0,70 Fr^{1/3} \left(\frac{H_{Lmf}}{D} \right)^{1/2} \quad (5.11)$$

Na expressão anterior, o número de Froude está relacionado com a velocidade superficial do gás (v_o) da seguinte maneira:

$$Fr = \left(\frac{\rho_f u_0 d_{pI}}{\mu_f} \right)^3 \quad (5.12)$$

Considerando que as propriedades físicas e o diâmetro de partículas no número de Froude são constantes e iguais a uma constante A , a equação 5.11 pode ser escrita assim:

$$H_{Lf} = \left[1 + 0,70 A u_0 \left(\frac{H_{Lmf}}{D} \right)^{1/2} \right] H_{Lmf} \quad (5.13)$$

Rearranjando a equação 5.13, temos que:

$$H_{L_f} = H_{L_{mf}} + 0,70Au_0 \cdot \frac{H_{L_{mf}}^{3/2}}{\sqrt{D}} \quad (5.14)$$

Para um diâmetro do reator constante e fazendo $\frac{H_{mf}^{3/2}}{\sqrt{D}} = A'$, a equação anterior fica como:

$$H_{L_f} = H_{L_{mf}} + A'u_0H_{L_{mf}}^{3/2} \quad (5.15)$$

A equação (5.15) descreve o comportamento da altura do leito fluidizado em função da velocidade superficial do gás e altura do leito na mínima fluidização. Nessa equação $H_{L_{mf}} = f(d_{pl}, H_L)$ e $P_{ae} = f(u_0)$. Leitos fixos com diferentes alturas poderão ser expandidos na mesma proporção, porém a altura do leito fluidizado será diferente. Esse fator tem grande influência no tempo de residência das partículas no leito.

TABELA 5.10 **ANOVA** PARA A PORCENTAGEM DE CARBONO ELEMENTAR DOS FINOS DE CARVÃO

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática.	p
<i>Paec</i>	62,82	1	62,82	0,0022
$(Paec)^2$	35,06	1	35,06	0,0116
<i>HLc</i>	25,07	1	25,07	0,257
$(HLc)^2$	0,49	1	0,49	0,716
<i>PaecHLc</i>	22,44	1	22,44	0,032
Falta de ajuste	33,25	3	11,08	0,79
Erro puro	31,7	9	3,52	-
Total	215,18	17	-	-

$$R^2 = 70\%$$

5.4.8 Porcentagem de oxigênio elementar

$$O = 4,89 - 1,768Paec + 3,77(Paec)^2 + 1,82PaecHLc \quad (5.16)$$

TABELA 5.11 ANOVA PARA A PORCENTAGEM DE OXIGÊNIO ELEMENTAR DO CARVÃO

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática.	p
<i>Paec</i>	33,33	1	33,33	0,014
$(Paec)^2$	53,23	1	53,23	0,0039
<i>HLc</i>	5,01	1	5,01	0,268
$(HLc)^2$	3,39	1	3,39	0,357
<i>PaecHLc</i>	20,72	1	20,72	0,04
Falta de ajuste	51,19	3	17,07	0,03
Erro puro	32,47	9	3,6	
Total	224,48	17		

$$R^2 = 63\%$$

A Figura 5.6 descreve o comportamento da porcentagem de oxigênio elementar nos finos de carvão em função de *HLc* e *Paec*. A tendência é similar àquela encontrada para a porcentagem de carbono elementar. Nesse caso, a superfície corresponde a uma telha inclinada invertida. Na Figura. 5.6, os eixos descontínuos foram colocados para definir o ponto de simetria da telha, onde o lado esquerdo foi identificado com a letra **A** e o lado direito, com a letra **B**. O ponto de interseção dos eixos indica a mínima porcentagem de oxigênio elementar.

A análise será feita considerando-se a seguinte hipótese: *o processo de pirólise consiste na concentração do carbono nos finos de carvão e liberação de oxigênio da biomassa.*

As propriedades físico-químicas dos finos de carvão dependem do perfil de temperatura no leito e do tempo de residência do material carbonáceo no leito de inerte. Se os níveis de *HLc* e *Paec* são variados, o tempo de residência das partículas de biomassa e os perfis de temperatura no leito também mudarão, provocando um efeito sobre a liberação de oxigênio do material carbonáceo. Quando o mecanismo de liberação de oxigênio na biomassa é controlado pelo efeito da temperatura média, a superfície de resposta toma a forma representada pela Figura 5.6 (lado **A**). Em situações em que o mecanismo de liberação de oxigênio é controlado pelo tempo de residência das partículas no leito, o comportamento corresponde ao lado **B** da Figura 5.6.

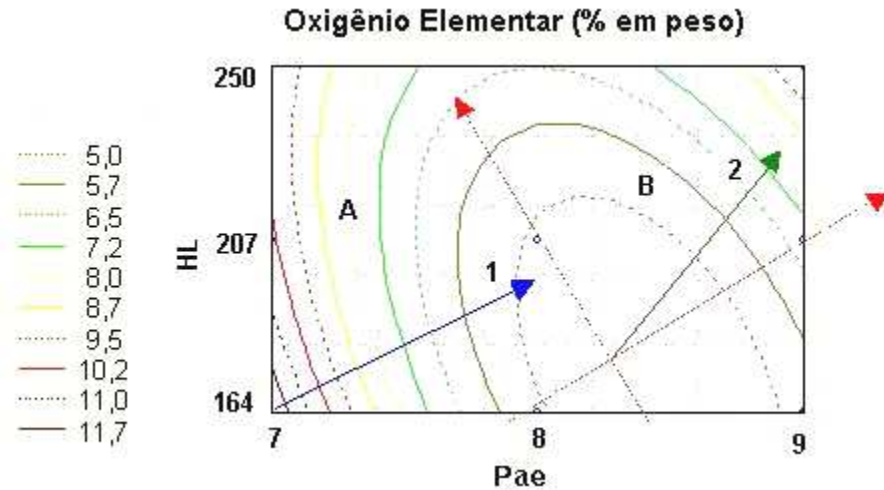


FIGURA 5.6 COMPORTAMENTO DA PORCENTAGEM DE OXIGÊNIO ELEMENTAR NOS FINOS DE CARVÃO

Lado A:

A análise será feita segundo a direção dada pela flecha 1. A trajetória adotada visa a abranger os valores máximos e mínimos da porcentagem elementar de oxigênio no material. O autor associa tais variações ao rápido incremento da temperatura média do leito de inerte nessa trajetória (Figura 5.8). Embora o tempo de residência das partículas carbonáceas dentro da região do leito deva apresentar uma tendência à diminuição com o incremento de $Paec$ e HLc , o efeito dessa diminuição sobre a liberação de oxigênio da biomassa é superado pelo efeito do aumento da temperatura no leito. Dessa forma, o resultado final é maior liberação de oxigênio da biomassa ou menor teor de oxigênio nos finos de carvão.

Lado B.

Da mesma forma que no lado A, a análise é feita considerando-se que ambos os fatores independentes variam segundo a direção indicada pela flecha 2. Um aumento ainda maior de $Paec$, conjuntamente com HLc , dá como resultado uma menor liberação de oxigênio da biomassa. Esse comportamento pode estar associado à diminuição da temperatura média do leito nessa trajetória.

5.4.9 Porcentagem de finos de carvão elutriados do reator-PFE (base seca e livre de cinzas)

$$PFE = 13,724 + 0,811Paec - 3,748(Paec)^2 - 0,229HLc - 0,669(HLc)^2 \quad (5.17)$$

TABELA 5.12 **ANOVA** PARA A PORCENTAGEM DE FINOS DE CARVÃO ELUTRIADOS DO REATOR (BASE SECA E LIVRE DE CINZAS, PONTO A E B DE AMOSTRAGEM)

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática.	p
<i>Paec</i>	11,84	1	11,84	0,00
$(Paec)^2$	84,27	1	84,27	0,00
<i>HLc</i>	0,95	1	0,95	0,01
$(HLc)^2$	2,69	1	2,69	0,00
<i>PaecHLc</i>	0,14	1	0,14	0,30
Falta de ajuste	20,14	3	6,71	0,00
Erro puro	2,29	18	0,13	-
Total	122,32	26	-	-

$$R^2 = 82\%$$

O comportamento da taxa de finos de carvão vegetal primário elutriados do reator é mostrada na Figura 5.7. A taxa máxima de elutriação corresponde a 13,81% (*Paec*=8,1% e *HLc*=196 mm).

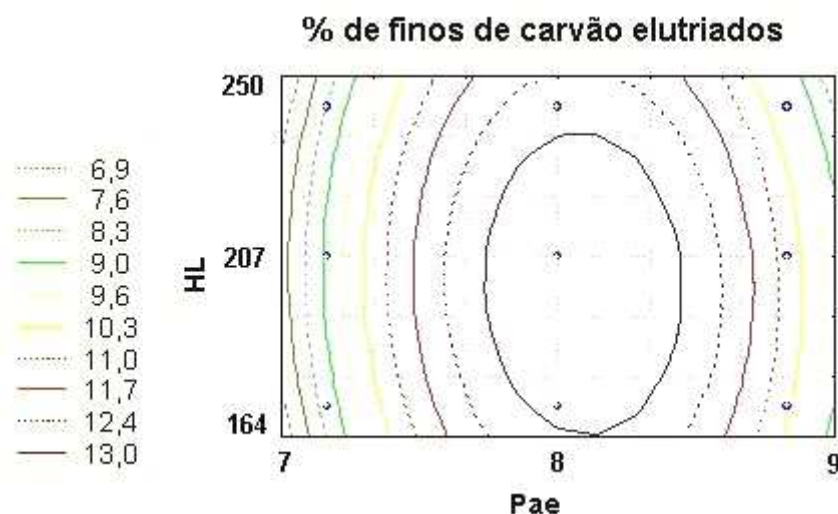


FIGURA 5.7 COMPORTAMENTO DA PORCENTAGEM DE FINOS ELUTRIADOS DO REATOR

Segundo a tabela da análise de variância (Tabela 5.12), a quantidade de ar em relação ao estequiométrico *Paec* apresenta a maior influência sobre a taxa de elutriação dos finos de carvão. Se *Paec* é aumentado do nível inferior até o nível central, a porcentagem de finos elutriados aumenta até seu valor máximo. Para *Paec* maiores que a correspondente ao nível central, a taxa de elutriação diminui. Esse comportamento pode estar associado a uma maior conversão das partículas carbonáceas (Figura 5.2).

5.4.10 Temperatura média do leito-TML

$$TML = 654,42 + 63Paec - 43,67HLc - 72,25(HLc)^2 \quad (5.18)$$

TABELA 5.13 ANOVA PARA A TEMPERATURA MÉDIA DO LEITO-TML

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática.	p
<i>Paec</i>	23814,00	1	23814,00	0,00
$(Paec)^2$	140,17	1	140,17	0,21
<i>HLc</i>	11440,67	1	11440,67	0,00
$(HLc)^2$	13920,17	1	13920,17	0,00
<i>PaecHLc</i>	49,00	1	49,00	0,42
Falta de ajuste	493,50	3	164,50	0,20
Erro puro	170,00	3	56,67	
Total	52832,67	11		

$$R^2 = 99\%$$

A temperatura média do leito aumenta com o incremento da quantidade de ar, independentemente da altura do leito (Figura 5.8).

Se mantivermos constante a quantidade de ar, um aumento da altura do inerte favorece o incremento da temperatura até determinado ponto (207 mm), a partir do qual a temperatura diminui. Esse fato pode estar relacionado com a quantidade de calor necessária para manter a massa de inerte aquecida. O calor liberado devido à entalpia de reação é constante, porém a massa de inerte é maior.

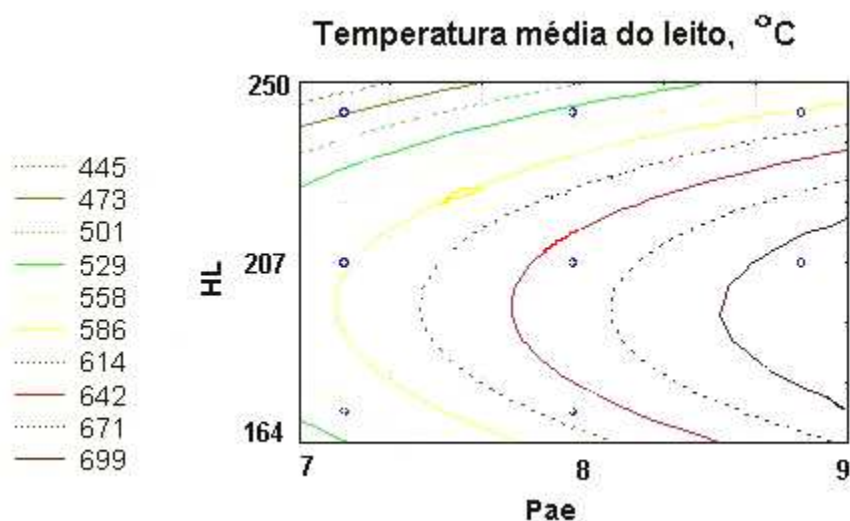


FIGURA 5.8 COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA MÉDIA DO LEITO DE MATERIAL INERTE

Uma análise global dos resultados permite estabelecer quais seriam as melhores condições de operação do reator para que o processo de pirólise aconteça de maneira mais intensa.

A análise feita parte do princípio de que o processo de pirólise é um processo de concentração do carbono nos finos de carvão e liberação de oxigênio da biomassa.

Uma simples inspeção dos resultados experimentais e das superfícies de respostas geradas pelos correspondentes modelos matemáticos permite concluir que, à medida que a porcentagem de carbono elementar aumenta (Figura 5.5):

- a) a liberação de oxigênio da biomassa é mais intensa e, em consequência, os finos de carvão apresentam menor teor de oxigênio (Figura 5.6);
- b) A porcentagem de voláteis nos finos de carvão diminui, enquanto o poder calorífico superior aumenta (Figuras 5.2 e 5.3);
- c) O teor de cinzas (Figura 5.2) e a temperatura média do leito (Figura 5.8) aumentam.

O ponto correspondente a 207 mm de altura do leito e 8% de ar em relação ao estequiométrico de 8% é considerado a condição mais adequada para desenvolver o processo de pirólise nas condições estudadas neste capítulo.

5.5 Coleta e caracterização de amostras de bio-óleo com vistas ao projeto e à construção de um sistema eficiente de recuperação de bio-óleo.

Os testes anteriormente discutidos foram conduzidos mediante o uso de partículas inertes (areia) de 0,164 mm e com injeção da biomassa bem acima da placa-orifício (base do leito). Com o objetivo de obter maior expansão do leito e menor tempo de residência dos vapores da pirólise, foram planejados experimentos com partículas inertes de menor tamanho (0,09 mm) e alimentação da biomassa acima do leito. Para isso, foi aumentada a altura do reator e acrescenta um módulo de 0,5 m na parte abaixo do ponto de alimentação da rosca.

Foram obtidos perfis de temperatura e pressão ao longo da altura do reator e no decorrer do tempo. Durante os experimentos, as condições de operação foram alteradas, conforme se mostra na Tabela 5.15. Amostras significativas de bio-óleo foram separadas e

caracterizadas, porém verificaram-se problemas na operação do reator, como: mistura ineficiente entre a areia e a biomassa, arraste de material inerte e acúmulo de biomassa na parte acima da descarga da rosca.

Para a separação das amostras de bio-óleo, foi utilizado um ventilador centrífugo de velocidade variável (Figura 4.19). Baseado na experiência anterior, foi projetado e construído um sistema de recuperação de bio-óleo que combina os fenômenos de transferência de calor e massa por contato direto entre os vapores e os líquidos da pirólise, com posterior separação centrífuga.

A análise dos resultados é apresentada na seguinte ordem:

1. Cálculo dos parâmetros adimensionais que descrevem as características geométricas e dinâmicas do sistema sob estudo;
2. Características físico-químicas dos produtos da pirólise obtidos para cada condição experimental;
3. Descrição do sistema de recuperação de bio-óleo (CODIFACEN – Bioware).

5.5.1 Parte experimental

A biomassa usada foi capim-elefante da variedade *Pennisetum purpureum*. Na Tabela 5.3, apresentam-se algumas características físico-químicas desse material.

5.5.1.1 Material inerte usado como leito no reator

O material inerte utilizado é areia sílica (dióxido de silício = SiO_2) com partículas de 0,009 mm de diâmetro médio (Tabela 5.14) e 0,6 de esfericidade média (GÓMEZ, 2002). A velocidade mínima de fluidização registrada a 25°C é de 0,0065 m/s (determinada segundo a equação (2.13)). As características físico-químicas da areia são detalhadas na Tabela 5.4.

TABELA 5.14 RESULTADOS DA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA PARA A AREIA SÍLICA - REFERÊNCIA 407/100

Peneiras ABNT	Faixa ABNT	Abertura Peneiras, mm	Dimensão Característica, mm	Retenção, %	Diâmetro Sauter, mm
70	+70	0,21	0,1812	0,44	0,09
100	-70+100	0,149	0,1283	23,55	
120	-100+120	0,125	0,1041	23,07	
140	-120+140	0,105	0,0908	22,38	
200	-140+200	0,074	0,0646	22,26	
270	-200+270	0,053	0,0486	6,78	
325	-270+325	0,044	0,0277	0,83	
fundo	-325			0,69	
				100,0	

5.5.1.2 Procedimento experimental

O reator é inicialmente aquecido utilizando-se o procedimento descrito em 5.3.3. Três condições diferentes de operação foram testadas durante um único experimento (Tabela 5.15).

5.5.2 Resultados e análise

A Tabela 5.15 apresenta as condições testadas durante o experimento. Nesse caso, dois fatores independentes foram mudados, um de cada vez, da seguinte forma:

- ✓ Fluxo volumétrico de ar ou velocidade superficial do gás entre a condição de operação 1 e a condição 2;
- ✓ Fluxo de biomassa fornecida ao reator entre as condições de operação 2 e 3;
- ✓ Os fatores anteriores variaram de forma conjunta entre as condições 1 e 3.

TABELA 5.15 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO TESTADAS

Condições de operação	Fluxo de biomassa (kg/h) (bu)	Fluxo volumétrico do ar (m ³ /h) (T=52 °C)	Altura do leito fixo de inerte H _L , m	Velocidade superficial do ar (T=52 °C)
1	75	19,17±2,46	0,225	0,036±0,0047
2	75	27,3±0,82	0,225	0,051±0,0014
3	132	27,3±0,82	0,225	0,051±0,0014

Na Tabela 5.16, mostram-se os valores dos parâmetros adimensionais que descrevem as características geométricas e dinâmicas do sistema sob estudo para condição experimental testada.

TABELA 5.16 VALORES DOS GRUPOS ADIMENSIONAIS PARA AS CONDIÇÕES TESTADAS

Condições de operação	u_0 (m/s)	H_L , m	D/dp	ϕ	h/D	ReD	$Redp$	dp
1	0,036	0,225	4633	0,6	0,54	707	0,154	0,09
2	0,051	0,225	4633	0,6	0,54	1012	0,218	0,09
3	0,051	0,225	4633	0,6	0,54	1012	0,218	0,09

TABELA 5.16 VALORES DOS GRUPOS ADIMENSIONAIS PARA AS CONDIÇÕES TESTADAS (CONT.)

Fr	u_0/u_{mf}	Ar	$Ly \cdot 10^3$	ut	$Ly \text{ Pavlov} / 10^5$	ε	$\frac{Q_{ar}}{Q_{BA}}$
1,47	5,54	41,3	3,94	0,43	8,84	0,56	0,256
2,94	7,8	41,3	3,94	0,43	25,1	0,61	0,364
2,94	7,8	41,3	3,94	0,43	25,1	0,61	0,207

Pode-se observar, na Tabela 5.16, que os fatores geométricos foram mantidos constantes para todas as condições, porém a quantidade de material inerte arrastado não foi calculada. A situação anterior pode provocar a diminuição da relação h/D desde a condição de operação 1 até a condição 3.

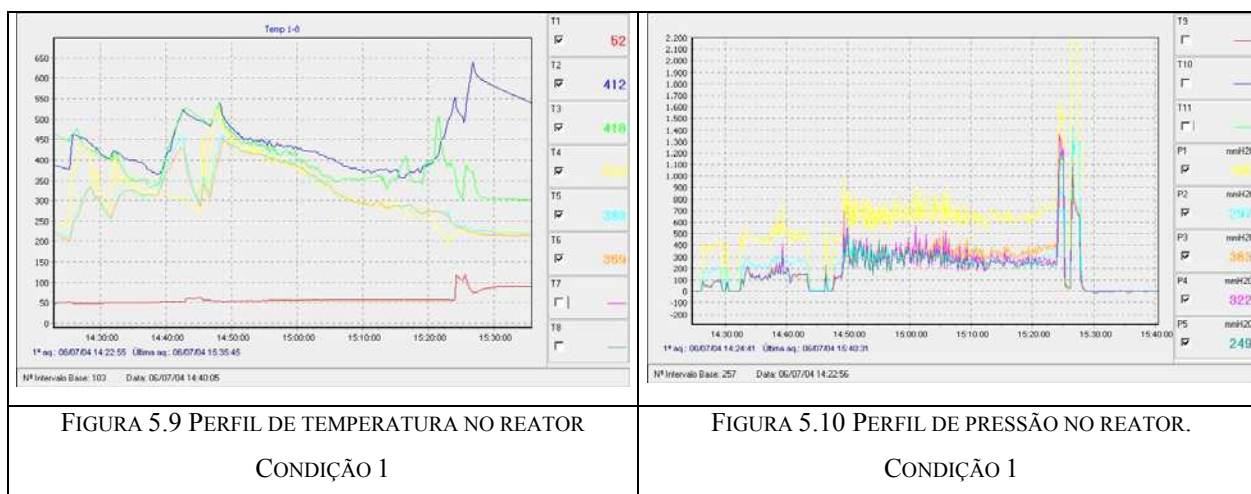
Por outro lado, os fatores dinâmicos variaram em todas as condições experimentais testadas. Quando a condição de operação 1 é mudada para a condição 2, a velocidade superficial do gás aumenta, situação que provoca um incremento do valor de ReD , $Redp$, Fr , u_0/u_{mf} , ε , $\frac{Q_{ar}}{Q_{BA}}$ e $Ly \text{ Pavlov}$. O aumento dos números de Reynolds e Froude demonstra o predomínio das forças inerciais do sistema sobre as viscosas e gravitacionais. O baixo valor do número de Arquimedes e da velocidade de araste está relacionado com o pequeno diâmetro das partículas inertes. Por outro lado, o aumento do número de Lvaschenko segundo Pavlov para valores de Archimedes constantes evidencia maior expansão do leito de inerte (maior porosidade) (Tabela 5.16).

O incremento da relação mássica $\frac{Q_{ar}}{Q_{BA}}$ teoricamente deve favorecer o aumento da

temperatura no leito, porém os resultados indicaram comportamentos diferentes. Na Figura 5.9, pode-se observar que, no período compreendido entre 14h50min e 15h20min, o perfil de temperatura no leito diminui. Às 15h05min, foi aumentada a vazão de ar a fim de aumentar a temperatura do leito, sem sucesso. Nessas condições, foram detectadas partículas de biomassa torrada na saída dos ciclones.

Os picos de pressão mostrados na Figura 5.10, entre 13h20min e 15h25 foram tentativas para aumentar a temperatura do leito com o incremento da vazão de ar. Nessas condições, a temperatura na base do leito (T2) experimentou um aumento significativo; no entanto, T3 e T4 mantiveram seus valores aproximadamente constantes. Os resultados anteriores evidenciam a formação de mistura ineficiente da areia com a biomassa e arraste de parte do inerte.

Pode-se constatar que a relação entre os diâmetros das partículas de biomassa e inerte é $d_1/d_2 = 22$, e a relação entre as densidades de biomassa e inerte $\rho_1/\rho_2 = 0,5$. Nessas condições, segundo a Figura 4.16 publicada por M.G. RASUL (1999), o fenômeno da segregação é evidente.



Na segunda condição de operação, o comportamento do perfil de temperatura mostrou-se similar ao encontrado na primeira condição (Figura 5.11). Entretanto, as flutuações de pressão nesse caso são mais intensas (Figura 5.11 e 5.12), situação que poderia ter favorecido a maior estabilidade do perfil de temperatura no leito nessas condições.

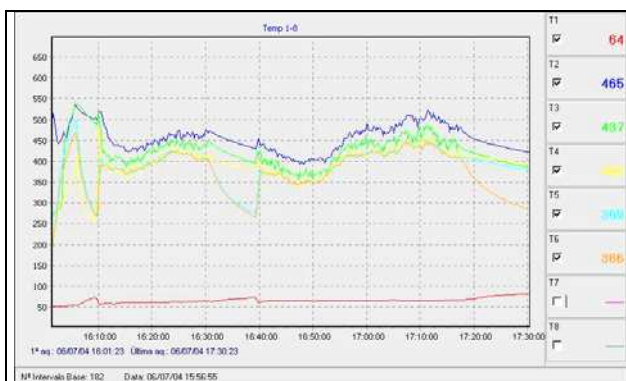


FIGURA 5.11 PERFIL DE TEMPERATURA NO REATOR.
CONDIÇÃO 2

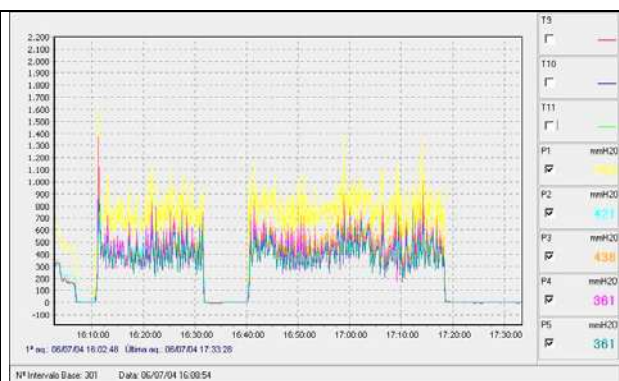


FIGURA 5.12 PERFIL DE PRESSÃO NO REATOR.
CONDIÇÃO 2

Na terceira condição testada, a operação estável do reator foi praticamente impossível. A instabilidade dos perfis de temperatura e pressão no reator justifica tal fato (Figuras 5.13 e 5.14). Nessa circunstância, verificou-se acúmulo de biomassa *in natura* na parte acima do ponto de alimentação da biomassa.

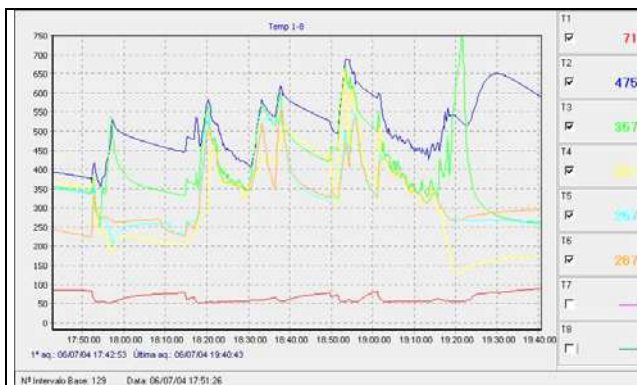


FIGURA 5.13 PERFIL DE TEMPERATURA NO REATOR
CONDIÇÃO 3

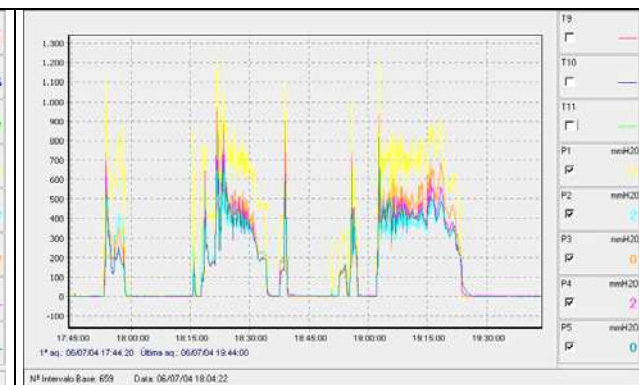


FIGURA 5.14 PERFIL DE PRESSÃO NO REATOR
CONDIÇÃO 3

Amostras de bio-óleo e de carvão fino foram coletadas durante a operação do reator nas condições 1 e 2. As características físico-químicas são apresentadas nas Tabelas 5.17 e 5.18.

TABELA 5.17 PROPRIEDADES DO BIO-ÓLEO DE PIRÓLISE RÁPIDA

Parâmetro	Bio-óleo. fase diluída		Bio-óleo. fase densa	
	Condição 1	Condição 2	Condição 1	Condição 2
Sólidos, % (m/m)	3,4 ± 0,3	1,32 ± 0,01	11,9 ± 0,6	9,4 ± 0,2
pH	3,21 ± 0,03	3,19 ± 0,03	-	-
Água, % (m/m)	47,1 ± 0,9	57,5 ± 1,2	12,4 ± 0,6	14,0 ± 3,0
Viscosidade, (40 °C) c Poise	4,8 ± 0,8		8.420,0 ± 40	
Carbono, % (m/m)	27,4 ± 0,6	21,7 ± 0,6	59,6 ± 0,5	62,6 ± 1,3
Hidrogênio, % (m/m)	8,1 ± 0,1	8,6 ± 0,2	7,64 ± 0,02	7,62 ± 0,09
Nitrogênio, % (m/m)	0,58 ± 0,05	0,42 ± 0,05	1,22 ± 0,01	1,18 ± 0,06
Enxofre, % (m/m)	<LD	<LD	<LD	<LD
Densidade aparente a 22 °C (g/cm ³)	1,167	1,129	1,159	1,129
Poder Calórico Superior (MJ/Kg)	-	-	23,67	25,68
Carbono fixo (fração não-volátil a 100 °C)	20,7	20,9	19,7	19,1
Voláteis (fração não-volátil a 100 °C)	75,2	76,5	79,1	80,0
Cinzas (fração não-volátil a 100 °C)	4,1	2,6	1,2	0,9

* Resultados expressos como média e estimativa do desvio padrão.

LD*=Limite de detecção

As amostras de bio-óleo separadas no ventilador centrífugo, em repouso e temperatura ambiente, separam-se em duas fases bem definidas. A primeira fase, menos viscosa, foi identificada como fase diluída; a segunda, de maior densidade, como fase densa. Pode-se observar, na Tabela 5.17, que a porcentagem de sólidos no bio-óleo é alta. Esse fato pode ser uma das causas da alta viscosidade das amostras de bio-óleo. Outra das possíveis causas está associada ao tempo de residência dos vapores da pirólise desde sua formação até sua separação. Uma estimativa aproximada desse parâmetro pode ser feita considerando-se que toda a biomassa fornecida ao reator transforma-se em vapores e gases. Conhecendo-se o volume interno do reator, é possível verificar que o tempo de residência nas condições testadas está na faixa de 8 a 12 segundos. Nessas condições, é impossível obter-se bio-óleo com baixa viscosidade e altos rendimentos.

As amostras de carvão fino foram retiradas através de válvulas amostradoras instaladas na descarga de cada ciclone. A Tabela 5.18 indica os resultados das diferentes análises nas condições de operação 1 e 2.

TABELA 5.18 PROPRIEDADES DO CARVÃO FINO DE PIRÓLISE RÁPIDA

Parâmetro	Finos de carvão		Finos de carvão	
	Condição 1		Condição 2	
	Ciclone 1	Ciclone 2	Ciclone 1	Ciclone 2
Diâmetro médio, mm	0,1	0,05	0,13	0,06
Carbono, % (m/m)	48,99	52,58	36,19	55,26
Nitrogênio, % (m/m)	0,97	1,22	0,48	0,95
Enxofre, % (m/m)	0,24	0,40	<LD	0,37
Hidrogênio, % (m/m)	3,10	3,07	1,62	2,60
Poder Calórico Superior (MJ/Kg)	18,74	17,98	20,20	17,25
Carbono fixo, % (m/m)	39,2	45,9	48,7	54,1
Voláteis, % (m/m)	38,0	40,0	21,0	27,0
Cinzas, % (m/m)	22,8	14,10	30,30	18,90
Umidade, % (m/m)	0,94	8,56	0,17	3,86

Pode-se constatar, na Tabela 5.18, que o diâmetro médio dos finos de carvão separados no primeiro ciclone são maiores quando comparado com o dos finos separados no segundo ciclone. As altas porcentagens de voláteis no carvão indicam que o processo de devolatilização não estava acontecendo de forma intensa, situação que pode estar relacionada com as baixas temperaturas do leito e com a mistura ineficiente entre a areia de inertes e a biomassa. Por outro lado, a concentração de carbono é muito baixa (50%), se comparada às obtidas segundo a Figura 5.5 (85%). Isso demonstra que as condições testadas não são adequadas para o desenvolvimento do processo de pirólise rápida de biomassa e que é necessário diminuir o tempo de residência dos vapores e aumentar a devolatilização das partículas sólidas por meio de uma mistura intensa entre o material inerte e as partículas carbonáceas.

O teor de umidade é maior para as amostras coletadas no ciclone 2, já que parte de bio-óleo e da água contida nos vapores orgânicos condensam pelo efeito da diminuição de temperatura.

A descrição do sistema de recuperação de bio-óleo (CODIFACEN – Bioware) pode ser encontrada no Capítulo 4 deste trabalho, no item 4.8.

A maneira de conclusões nesta parte do capítulo podemos dizer que as tentativas realizadas na planta piloto de pirólise rápida da Unicamp, com vistas à maior expansão do leito, mediante a diminuição do diâmetro das partículas inerte, não se mostrou uma boa solução. As limitações impostas pelo uso de ar como agente de fluidização impossibilitam o desenvolvimento de tecnologias de leito fluidizado tecnicamente viáveis. Garantir condições fluidodinâmicas adequadas para o desenvolvimento da pirólise rápida deve ser o primeiro elemento a ser considerado, e o segundo deve ser a seleção do agente de fluidização que garanta essas condições. No caso específico que se estuda, o uso de gases de combustão combinado a certas quantidades de ar poderia ser uma solução viável para esses problemas.

Capítulo 6 Aspectos teóricos e práticos para a otimização e *scale-up* do processo de pirólise rápida de biomassa em reatores de leito fluidizado

A partir da década de 1970, muitos programas de pesquisa foram implantados com o objetivo de desenvolver tecnologias alternativas de conversão termoquímica da biomassa vegetal, fundamentalmente a gaseificação e a pirólise. Nesse sentido, muitos têm sido também os trabalhos realizados por pesquisadores na busca constante de correlações que permitam descrever os processos de conversão termoquímica da biomassa vegetal, principalmente a gaseificação e a pirólise em reatores de leito fluidizado.

A obtenção de gás combustível e de síntese a partir da gaseificação, e de carvão vegetal, combustíveis líquidos (bio-óleo) e gasosos a partir da pirólise, mediante o uso de biomassa vegetal como insumo inicial, recebe hoje atenção especial por parte de instituições de pesquisa e governamentais, universidades e muitas empresas vinculadas à produção e à comercialização de energia elétrica.

Entretanto, muitos dos estudos desenvolvidos em laboratório e planta piloto para a obtenção de modelos matemáticos quase sempre relacionam parâmetros de operação do reator sem levar em conta as características de qualidade e rendimento dos subprodutos da pirólise. Por outro lado, a extrapolação de correlações obtidas em laboratório ou planta piloto para novas geometrias e escalas constitui ainda uma incerteza quando se desenvolvem novos projetos comerciais.

Neste capítulo, é proposta uma estratégia para a otimização, o *scale-up* e a análise econômica de processos de pirólise rápida em leito fluidizado. Apresenta-se ainda um exemplo de utilização da estratégia no estudo experimental do efeito da quantidade de ar injetada no reator e da altura do leito fixo de inerte sobre a porcentagem dos finos de carvão elutriados do reator.

A metodologia tenta estabelecer uma ordem de execução de testes experimentais com vistas à tomada de decisões e ao uso das informações obtidas em instalações de laboratório e planta piloto para o projeto de plantas comerciais. Várias incógnitas ainda devem ser resolvidas; no entanto, o estudo preliminar aqui apresentado é uma tentativa de solução dos problemas associados com a termoconversão de biomassa em reatores de leito fluidizado.

6.1 Alguns aspectos relacionados com o escalado de reatores de leito fluidizado

Embora reatores de leito fluidizado venham sendo bastante usados em operações comerciais como combustão e craqueamento catalítico, os engenheiros ainda deparam com incertezas quando desenvolvem novos projetos comerciais. Tipicamente, o desenvolvimento de processos abrange unidades descontínuas em escala de laboratório, plantas pilotos, e grandes unidades demonstrativas.

Muitas características importantes de operação podem variar em unidades de diferentes tamanhos. Isso constitui um problema crítico para a ampliação de escala (*scale-up*); ou seja, é difícil antever com precisão o desempenho de uma planta quando muda de tamanho, a fim de que a planta comercial tenha um desempenho satisfatório.

Esses problemas podem estar relacionados com a insuficiente vazão de gás, a mistura inadequadas dos sólidos no leito e problemas de operação (MATSEN, 1985).

Se o grau de mistura e a eficiência do contato gás—sólido são mantidos constantes entre leitos de diferentes dimensões, então as características térmicas e a velocidade da reação química devem ser similares. Porém, em geral, a fluidodinâmica do leito poderia não permanecer igual.

O *scale-up* envolve o entendimento das mudanças fluidodinâmicas e como essas mudanças influenciam as condições térmicas e químicas por variação no contato gás—sólido, tempo de residência, circulação dos sólidos, mistura e distribuição do gás.

Os modelos de avaliação mais recentes predizem as características fluidodinâmicas sem a realização de testes experimentais, somente com base no conhecimento da geometria do sistema e nos parâmetros de operação para diferentes leitos (KNOWLTON, 1995). Entretanto, nenhum dos modelos numéricos ou analíticos, até agora, prognosticou com confiabilidade todas as condições experimentais possíveis.

Até que exista uma compreensão do fenômeno e seja feita a verificação completa das equações fundamentais usadas para descrever a fluidodinâmica desses sistemas, os modelos numéricos não poderão ser considerados por si sós uma ferramenta confiável para o *scale-up* de plantas.

O uso de planejamentos experimentais em pequena escala permite simular diretamente a fluidodinâmica a quente de reatores pilotos ou comerciais. Por meio do uso

dessas técnicas de modelagem, reatores de diferentes diâmetros, geometria e condições de operação podem ser simulados no laboratório.

6.1.1 Teoria geral de *scale-up*

A base de conhecimentos sobre a qual se apóia a Teoria de *scale-up* ou Teoria dos Modelos está no seguinte princípio fundamental: “*A configuração espacial e temporal de um sistema físico está determinada pela razão de grandezas dentro do mesmo sistema, e não depende do tamanho deste nem da natureza das unidades em que se medem essas grandezas*”. Diz-se que dois sistemas são semelhantes quando entre eles existe semelhança geométrica, cinemática, térmica, etc. (ROSABAL, 1988).

Essa é a forma mais rigorosa de expressar o princípio de semelhança. De fato, os objetos e sistemas físicos em geral se caracterizam por apresentar três propriedades: tamanho, forma e composição. As três são variáveis independentes, de modo que dois objetos podem diferir em tamanho e possuir, no entanto, igual composição e forma. O princípio de semelhança está particularmente relacionado com o conceito de forma, aplicado a sistemas complexos.

Por intermédio da Teoria dos Modelos são analisados os diferentes critérios de semelhança, que são expressos por grupos adimensionais (por exemplo, Reynolds, Froude, Nusselt, etc.).

6.1.2 Critérios de semelhança

Quando se analisa qualquer sistema, a semelhança se determina pela igualdade dos grupos adimensionais no protótipo (comercial) e no modelo. Esses grupos são os *critérios de semelhança* entre os sistemas comparados. Por exemplo, o número de Reynolds é o critério de semelhança dinâmica para sistema com fluxos geometricamente semelhantes.

Os critérios de semelhança em sistemas físicos podem ser definidos por meio de três métodos fundamentais. O primeiro é usado para a determinação das equações de critérios e parte das definições de semelhança (geométrica, dinâmica, química, etc.). Para a aplicação desse método, deve-se poder formular a expressão dimensional das diferentes magnitudes.

Esse método é similar à análise das equações diferenciais que descrevem o sistema.

Quando, como informação prévia, só existe o conhecimento das variáveis que entram na descrição matemática do sistema, o método indicado é a *Análise Dimensional*.

Se for possível formular as equações diferenciais que governam o comportamento do sistema, os critérios de semelhança podem ser derivados por meio de uma análise de tais equações. Embora esse método seja mais exigente quanto à qualidade e à quantidade da informação necessária, é o que oferece melhor resultado do ponto de vista qualitativo. É bastante significativo o fato de que a análise das equações diferenciais e as condições que determinam unicidade da solução (condições de fronteira, iniciais, etc.) propiciam uma fundamentação precisa e objetiva das condições de semelhança. Esse método facilita a solução de problemas de distorção de modelos.

Por outro lado, a descrição matemática dos fenômenos físico-químicos que acontecem nos processos, baseada principalmente no planejamento e na solução de equações fundamentais deve ser completada com uma intensa experimentação, em virtude da necessidade de determinar os valores dos coeficientes e constantes que aparecem nas soluções. A aplicação correta da modelagem exige o uso do planejamento estatístico e da teoria dos modelos, ferramentas sem as quais não se concebe o trabalho em uma planta experimental.

6.1.3 Análise dimensional

A análise dimensional é uma técnica por meio da qual é aplicada a Teoria dos Modelos. Mediante essa análise podem ser deduzidas informações acerca de um determinado fenômeno, considerando-se que um certo fenômeno pode ser descrito por uma equação dimensionalmente correta entre certas variáveis que se sabe influenciam no sistema. O objetivo final é determinar os critérios de semelhança.

Nas equações físicas, podem-se encontrar três tipos de magnitudes: variáveis físicas, constantes numéricas e constantes dimensionais. As constantes numéricas não têm dimensão e seu valor permanece invariável quando se mudam as unidades de medida.

Na análise dimensional, é fundamental o seguinte teorema: *“Toda equação dimensionalmente homogênea pode ser expressa como uma função zero de grupos*

adimensionais de variáveis e constantes dimensionais”. A base fundamental desse procedimento é o chamado **Teorema de Buckingham**, cujos postulados são:

1. A solução de toda equação dimensionalmente homogênea tem a forma:

$$f(\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_n) = 0 \quad (6.1)$$

onde:

$\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_n$, representam um conjunto completo de grupos adimensionais formados por variáveis e constantes dimensionais.

Por conjunto completo entende-se um conjunto de grupos adimensionais nos quais cada um é independente dos outros na sua forma, e qualquer outro grupo adimensional possível pode ser obtido por meio de um produto de potências dos grupos que integram o conjunto.

- 2 Se uma equação tem "**n**" variáveis e constantes dimensionais expressas em termos de "**m**" magnitudes fundamentais, então o número de grupos adimensionais independentes que se poderia obter é igual a (n-r), onde r é a faixa da matriz dimensional, composta pelos expoentes das fórmulas dimensionais das variáveis e constantes dimensionais.

Partindo da base de que um fenômeno físico dado (resposta de um planejamento de experimentos) pode ser descrito por uma equação como a mostrada a seguir:

$$f(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5) = 0 \quad (6.2)$$

onde:

X_n são as variáveis e constantes dimensionais consideradas influentes no fenômeno (resposta do planejamento) e que podem ser expressas em termos das magnitudes fundamentais **m**, **l** e **t**, então as fórmulas dimensionais das variáveis podem ser formuladas desta forma:

$$X_i = [m^{a_{1i}} l^{a_{2i}} t^{a_{3i}}] \quad (6.3)$$

A matriz dimensional se estrutura com os expoentes da fórmula dimensional de cada variável da seguinte maneira:

	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
m	a_{11}	a_{12}	a_{13}	a_{14}	a_{15}
l	a_{21}	a_{22}	a_{23}	a_{24}	a_{25}
t	a_{31}	a_{32}	a_{33}	a_{34}	a_{35}

(6.4)

A solução dessa matriz conduz à obtenção dos grupos adimensionais π_j , e cada um dos quais é um produto de potências das variáveis X_n , ou seja, para um sistema no qual operam 5 variáveis os grupos adimensionais apresentarão equações como a mostrada a seguir:

$$\pi_j = X_1^{b_1} X_2^{b_2} X_3^{b_3} X_4^{b_4} X_5^{b_5} \quad (6.5)$$

Pode-se assegurar que grupos π_j são adimensionais quando se cumpre que:

$$\begin{aligned} a_{11}b_1 + a_{12}b_2 + a_{13}b_3 + a_{14}b_4 + a_{15}b_5 &= 0 \\ a_{21}b_1 + a_{22}b_2 + a_{23}b_3 + a_{24}b_4 + a_{25}b_5 &= 0 \\ a_{31}b_1 + a_{32}b_2 + a_{33}b_3 + a_{34}b_4 + a_{35}b_5 &= 0 \end{aligned} \quad (6.6)$$

A matriz (6.4) é a matriz dos coeficientes do sistema de equações lineares (6.6). A cada solução do sistema (6.6) corresponde um produto adimensional π_j . O número de grupos adimensionais independentes deve ser determinado a partir do segundo postulado do Teorema de Buckingham.

6.1.4 Verificação experimental das leis de mudança de escala para reatores de leitos fluidizados borbulhantes

Testes nos quais se usam modelos de *scale-up* em leitos borbulhantes têm sido discutidos desde 1980, usando-se diferentes relações de escala. O trabalho mais antigo esteve relacionado a testes para a verificação experimental das relações de escala.

Para leitos borbulhantes, a verificação das relações de *scale-up* precisa considerar, direta ou indiretamente, as medições das características das bolhas. Como as bolhas são o agente motor primário para o deslocamento, tanto do gás como dos sólidos, uma verificação detalhada deve incluir a comparação das propriedades das bolhas através de um leito maior e um modelo de escala.

Para leitos fluidizados com ar, muitos pesquisadores têm usado a medida das

flutuações da pressão para inferir as características das bolhas. LIRAG e LITTMAN (1971) usaram a análise estatística das flutuações de pressão para estimar o tamanho médio das bolhas que saem do leito borbulhante. FANT (1981) concluiu que a formação e a união de bolhas são responsáveis pelas flutuações de pressão no leito fluidizado. Eles constataram também que a amplitude das flutuações de pressão está relacionada com a dimensão da bolha.

Portanto, a medida das flutuações da pressão, quando é feita adequadamente, reflete o comportamento hidrodinâmico do leito.

ROY e DAVIDSON (1989) verificaram que a máxima diferença de pressão entre dois pontos pouco espaçados está associada ao diâmetro da bolha nesse nível do leito. O uso de um simples ponto de pressão no leito pode ser difícil de interpretar, pelo fato de que as flutuações de pressão devem-se a efeitos locais, como erupção das bolhas na superfície do leito ou, ainda, flutuações provocadas pelo sistema de alimentação do agente de fluidização. Esses autores verificaram que as flutuações das medidas de pressão ao se empregar um único ponto de pressão devem-se à superfície das bolhas. Concluíram também que a frequência e a amplitude medida com um simples ponto de pressão são independentes da posição no leito.

Devido à existência de flutuações de pressão em várias localizações do leito fluidizado, BI et al. (1995) concluíram que não existem provas absolutas suficientes para determinar o comportamento das bolhas locais. Embora as características completas das bolhas não possam ser determinadas a partir das medições das flutuações da pressão diferencial, se o sinal de pressão diferencial em tempo real, a partir de várias localizações num leito maior, é idêntico ao das medições nas correspondentes localizações no modelo de escala, é provável que as características locais das bolhas sejam similares.

Na Tabela 6.1, apresentam-se as faixas dos parâmetros de escala, para testes realizados por diferentes pesquisadores com o objetivo de verificar a relação de escala para leitos borbulhantes. Pode-se observar que os números adimensionais são estudados para diferentes faixas de valores e durante o trabalho do reator a quente e a frio. Esses critérios podem ser tomados como base para o planejamento de testes experimentais em reatores de leito borbulhantes. Porém deve ser levado em consideração a influencia das transformações físicas e químicas que experimentam os materiais a serem processados no reator. A tecnologia de leito fluidizado embora seja versátil, precisa do conhecimento empírico dos parâmetros de operação do reator para cada processo que seja desenvolvido.

TABELA 6.1 FAIXAS DE PARÂMETROS DE ESCALA APRESENTADOS POR VÁRIOS PESQUISADORES PARA LEITOS FLUIDIZADOS EM REGIME BORBULHANTE

Referência	Quente (Q) /Frio (F)	$\rho_f u_0 D / \mu$	u_0^2 / gD	ρ_s / ρ_f	L/D	D/d_p	ϕ	Leis do <i>scale-up</i>	$d_p (\mu m)$	R_{edp}	u_0 / u_{mf}
Roy e Davidson (1989)	Q	923	0,462	6667		225		Total	600	4,1	5,2
	F	1375	0,49	5882		250			180	5,5	5,0
	F	2970	2,10	5882		90			500	33,0	1,6
	F	5250	5,95	5882		50			900	105	1,3
	F	1388	0,436	2041		188			240	7,4	6,1
	F	5835	0,026	3030		1167			240	5,0	13,5
Almstedt e Zakkay (1990)	Q	54135	0,21	913	3,13	811	0,82	Total	962	66,8	
	F	53861	0,21	1068	3,12	811	0,75		486	66,4	
	F	53861	0,21	911	3,12	811	0,82		486	66,4	
	F	53861	0,21	911	3,12	410	0,82		962	131,4	
Di Felice, Rapagna e Foscolo (1992)	F	1468-8922	0,009-0,331	1126		322	1,0	Total	597	4,6-27,7	1-5,3
	F	1351-8025	0,01-0,34	1128		305	1,0		348	4,4-26,3	1-5,4
	F	1395-8367	0,009-0,33	1136		313	1,0		158	4,6-26,7	1-5
	F	1173-7330	0,007-0,29	1007		304	0,6		163	3,9-24,1	0,4-2,7
	F	1468-8809	0,009-0,323	24444		552	1,0		348	2,7-16,0	1,1-6,5
Di Felice, Rapagna, Foscolo e Gibilaro (1992)	F	31,3-500,4	$(0,21-53)10^{-5}$	769	5,5	3536		Total	14	0,009-0,14	
	F	18,4-402,6	$(9,14-65)10^{-5}$	794	4/5	2824			68	0,007-0,14	
	F	2078-6928	0,0216-0,240	1100	2,8 5,6*	305			348	6,8-22,7	
	F	2186-7765	0,0192-0,242	1105	2,6 5,2*	322			597	6,8-24,1	
	F	1542-35564	0,346-1,89	2000	1,0 2,0*	112			950	136,1-317,5	
	F	24714-37895	0,834-1,96	2036	1,1 2,1*	115			2400		
* <i>Slugging</i>											
Glicksman e Farrell (1995)	Q	188330	0,025	898	“scale-up”	3995	0,82	Simplificada	851	47,1	3,8
	F	22637	0,025	835		1396	0,85		609	16,2	3,8
Mesa, Olivares, Rocha, Cortez (2003)	Q	533	0,0029	6454	0,39	2543	0,6	Total	164	0,075	2,79
	Q	604	0,0037	6454	0,5	2543	0,6		164	0,237	8,48
	Q	707	0,005	6454	0,6	2543	0,6		164		
										0,278	10,28

6.2 Análise dimensional para identificar as forças que governam o sistema aplicando-se o Teorema de Buckingham: caso geral

O comportamento da fluidodinâmica em reator de leito fluidizado borbulhante depende da velocidade superficial do gás u_0 , do diâmetro das partículas (inertes ou biomassa) d_p , da dimensão característica do leito L , da quantidade de sólidos alimentados no reator Q_{BA} , do diâmetro do leito D , da aceleração da gravidade g , da densidade das partículas ρ_p , da densidade do fluido ρ_f , da viscosidade do fluido μ_f , dos fatores de forma dos sólidos envolvidos ϕ , da geometria do leito GL e da distribuição do tamanho das partículas DTP .

$$f(u_0, d_p, L, Q_{BA}, D, g, \rho_p, \rho_f, \mu_f, \Phi, GL, DTP) = 0 \quad (6.7)$$

Tomando-se como magnitudes fundamentais a massa **m**, o comprimento **L** e o tempo **t**, podem ser obtidas as seguintes fórmulas dimensionais.

$$\begin{aligned} [u_0] &= [L \cdot t^{-1}] & [L] &= [L] \\ [g] &= [L t^{-2}] & [\rho_f] &= [m L^{-3}] \\ [d_p] &= [L] & [Q_{BA}] &= [m \cdot L^{-2} t^{-1}] \\ [\rho_p] &= [m L^{-3}] & [\mu_f] &= [m L^{-1} t^{-1}] \\ [D] &= [L] \end{aligned}$$

A matriz dimensional assume a seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} u_0 & d_p & Q_{BA} & D & g & L & \rho_p & \rho_f & \mu_f \\ m & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ L & 1 & 1 & -2 & 1 & 1 & 1 & -3 & -3 \\ t & -1 & 0 & -1 & 0 & -2 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (6.8)$$

A expressão geral para os produtos adimensionais π buscados é a seguinte:

$$\pi_j = (u_0)^{b_1} (d_p)^{b_2} (Q_{BA})^{b_3} (D)^{b_4} (g)^{b_5} (L)^{b_6} (\rho_p)^{b_7} (\rho_f)^{b_8} (\mu_f)^{b_9} \quad (6.9)$$

Cada conjunto de expoentes b_i ($i=1,2,\dots,9$) definirá um produto π_j diferente.

Onde j é a matriz dos coeficientes do sistema, a qual se deduz a partir da equação (6.8), da seguinte forma:

$$\begin{aligned} & +b_3 & +b_7 & +b_8 & +b_9 & = & 0 \\ +b_1 & +b_2 & -2b_3 & +b_4 & +b_5 & +b_6 & -3b_7 & -3b_8 & -b_9 & = & 0 \\ -b_1 & & -b_3 & & -2b_5 & & & & -b_9 & = & 0 \end{aligned} \quad (6.10)$$

Em j , o determinante formado pelas primeiras três colunas não se anula:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & -2 \\ -1 & 0 & -1 \end{vmatrix} = -1 \quad (6.11)$$

Portanto, a faixa da matriz é 3, e o número de produtos adimensionais independentes é $(9-3=6)$.

A solução do sistema de equações anteriores produz os seguintes adimensionais;

$$\pi_1 = \frac{u_0^2}{gL} = \frac{F_i}{F_g} ; \text{Número de Froude, que relaciona as forças inerciais e gravitacionais};$$

$$\pi_2 = \frac{\rho_p}{\rho_f} = \frac{F_i}{F_i} ; \text{Relação entre as forças inerciais fluido—partícula};$$

$$\pi_3 = \frac{\rho_s u_0 d_p}{\mu} = \frac{F_i}{F_\mu} ; \text{Número de Reynolds, que relaciona as forças inerciais das partículas e as viscosas do fluido};$$

$$\pi_4 = \frac{\rho_f u_0 L}{\mu_f} = \frac{F_i}{F_\mu} ; \text{Numero de Reynolds baseado nas dimensões do leito e a densidade do fluido};$$

$$\pi_5 = \frac{L}{D} ; \text{relação entre a dimensão característica e o diâmetro do inerte};$$

$$\pi_6 = \frac{Q_{BA}}{\rho_s u_0}, \text{relação entre as forças inerciais e gravitacionais relativas aos sólidos alimentados}$$

Qualquer outra solução do sistema (6.10) é uma combinação linear das 6 soluções encontradas acima. Do mesmo modo, qualquer outro produto adimensional será um produto de potências dos 6 encontrados. A equação (6.1) fica da seguinte forma:

$$f\left(\frac{u_0^2}{gL}, \frac{\rho_p}{\rho_f}, \frac{\rho_p u_0 d_p}{\mu_f}, \frac{\rho_f u_0 L}{\mu_f}, \frac{L}{D}, \frac{Q_{BA}}{\rho_p u_0}, GL, DTP\right) = 0 \quad (6.12)$$

Combinando o número de Reynolds e o número de Froude, pode-se obter o número de Arquimedes com a omissão de u_0 , onde $Ar = \frac{Re_{dp}^2 (\rho_p - \rho_f)}{Fr \rho_f}$.

$$f\left(\frac{\rho_f \rho_p d_p^3 g}{\mu_f^2}, \frac{\rho_s}{\rho_f}, \frac{u_0^2}{gL}, \frac{\rho_f u_0 L}{\mu_f}, \frac{Q_{BA}}{\rho_p u_0}, \frac{L}{D}, GL, DTP\right) = 0 \quad (6.13)$$

Outro critério adimensional que será considerando neste trabalho é o número de Lyschenko, **Ly**, o qual é obtido a partir da seguinte combinação de numéricos adimensionais.

$$Ly = \frac{Re_{dp}^3}{Ar} \quad (6.14)$$

A equação (6.13) leva em conta todas as forças que atuam na interação fluido—partícula, assim como os números adimensionais que são formados a partir das relações entre essas forças. Todas as forças consideradas não são independentes, pois é possível eliminar

uma delas ao ser feito um balanço total, já que:

$$\sum_1^n F_j = 0 \quad (6.15)$$

Qualquer número adimensional pode ser expresso em função dos restantes.

Por exemplo:

$$Ar = f\left(Fr, Re_{dp}, \frac{L}{D}, \frac{Q_{BA}}{\rho_p u_0}, \frac{\rho_p}{\rho_f}, GL, DTP\right) \quad (6.16)$$

A partir dos critérios de Lyaschenko, Ly , e Archimedes, Ar , será determinada a porosidade do leito de inerte, usando-se o gráfico publicado por PAVLOV (1981), conforme a Figura 3.24.

6.2.1 Relações de escalada para reatores em leito fluidizado em regime borbulhante

Todos os parâmetros adimensionais listados anteriormente teriam o mesmo valor se o comportamento entre os reatores de diferentes tamanhos fosse igual. A partir de agora, faremos referência ao reator de menor tamanho como modelo (*mo*) e àquele de maior tamanho, comercial (*co*).

Dois leitos de diferentes tamanhos são geometricamente semelhantes se a relação entre todas as dimensões lineares, para uma dimensão de referência, como o diâmetro do leito, são as mesmas no reator comercial e no reator modelo.

A natureza do fluido, assim como a temperatura e a pressão, determinam os valores de ρ_f e μ_f . A densidade das partículas sólidas ou do fluido pode ser calculada da seguinte forma:

$$\left(\frac{\rho_f}{\rho_p}\right)_{mo} = \left(\frac{\rho_f}{\rho_p}\right)_{co} \quad (6.17)$$

Combinando-se o número de Reynolds baseado no diâmetro do leito e a raiz quadrada do número de Froude, temos que:

$$\frac{\rho_f u_0 L}{\mu_f} \frac{\sqrt{gL}}{u_0} = \left(\frac{L^{\frac{3}{2}} \sqrt{g}}{v_f} \right)_{mo} = \left(\frac{L^{\frac{3}{2}} \sqrt{g}}{v_f} \right)_{co} \quad (6.18)$$

Organizando-se os termos da equação (6.18), tem-se que:

$$\left(\frac{L_{mo}}{L_{co}} \right) = \left(\frac{(v_f)_{mo}}{(v_f)_{co}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (6.19)$$

Onde v_f é o coeficiente cinemático de viscosidade do fluido (em m²/s). Esse coeficiente encontra-se relacionado com o coeficiente dinâmico de viscosidade μ_f (Pa.s) por meio da seguinte equação.

$$v_f = \frac{\mu_f}{\rho_f} \quad (6.20)$$

Todas as relações das dimensões lineares entre o reator modelo e o reator comercial encontram-se vinculadas à relação entre o coeficiente cinemático de viscosidade do fluido elevado à 2/3 potência. Tomando-se a relação do número de Reynolds baseada no diâmetro das partículas com o número de Reynolds baseado no diâmetro do reator, temos que:

$$\frac{\rho_f u_0 L}{\mu_f} \cdot \frac{\mu_f}{\rho_f u_0 d_p} = \left(\frac{L}{d_p} \right)_{mo} = \left(\frac{L}{d_p} \right)_{co} \quad (6.21)$$

A relação de viscosidade cinemática elevada a 2/3 afeta da mesma forma o diâmetro das partículas e o diâmetro do reator. Igualando-se o número de Froude e reorganizando-se os termos da equação, temos que:

$$\frac{(u_o)_{mo}}{(u_o)_{co}} = \left(\frac{L_{mo}}{L_{co}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.22)$$

Considerando-se que os sistemas são homólogos (sistemas geometricamente semelhantes com idênticas propriedades físicas ($\rho_f, \rho_p, \mu_f, v_f$) e composição), pode-se desprezar as relações de escala que contenham essas propriedades.

As relações de escala mais importantes a serem levadas em conta serão aquelas obtidas a partir do número de Froude e do número de Reynolds baseado no diâmetro das partículas de inerte e no diâmetro do reator, respectivamente, os quais constituem os critérios

de semelhança dinâmica, em sistemas geometricamente semelhantes.

Igualando-se o número de Froude e tomando-se como dimensão característica o diâmetro do reator, tem-se que:

$$(u_o)_{co} = (u_o)_{mo} \left(\frac{D_{mo}}{D_{co}} \right)^{-1/2} \quad (6.23)$$

O diâmetro das partículas no reator comercial pode ser calculado segundo a expressão (6.24).

$$(d_p)_{co} = \left(\frac{d_p}{D} \right)_{mo} D_{co} \quad (6.24)$$

Igualando-se o número de Reynolds no reator modelo ao do reator comercial:

$$(u_o)_{co} = (u_o)_{mo} \left(\frac{D_{mo}}{D_{co}} \right) \quad (6.25)$$

Uma vez que a velocidade superficial do gás pode ser calculada a partir de expressões diferentes (6.23 e 6.25), podemos dizer que existe incompatibilidade entre os critérios de Fr e Re para sistemas homólogos, pois não é possível interpretar as informações obtidas no reator modelo de formas diferentes para o reator comercial. Assim, não será possível obter semelhança dinâmica verdadeira entre o reator modelo e o reator comercial. Esse problema pode ser resolvido rigorosamente, se for eliminado algum dos efeitos.

6.3 Estratégia generalizada para o desenvolvimento de pesquisas em processos de pirólise rápida de biomassa em reatores de leito fluidizado

Na Figura 6.1, representam-se as etapas que conformam a estratégia proposta pelo autor para o desenvolvimento das pesquisas relacionadas aos processos de termoconversão de biomassa. Tal estratégia visa aos seguintes objetivos:

1. Conhecimento do estado da arte dos processos de termoconversão de biomassa quanto a: mecanismos de reação, cinética dos processos, distribuição dos produtos, parâmetros de projeto, etc.;

2. Otimizar em laboratório ou planta piloto as principais características de qualidades dos produtos da pirólise mediante o ajuste de modelos empíricos, com o uso das tradicionais técnicas de planejamento experimental;

3. Validar e ajustar os modelos empíricos obtidos no item 2 para outras condições experimentais, com vistas ao estudo de “todas” as possíveis condições de operação;
4. Obter informações adicionais sobre o processo e/ou produtos por intermédio do uso de ferramentas computacionais;
5. Corrigir os modelos matemáticos ajustados nos itens 2 e 3 pelo efeito da mudança de escala;
6. Criar alternativas de processo a partir das quais seja possível otimizar os parâmetros econômicos e financeiros para reatores de diferentes tamanhos.

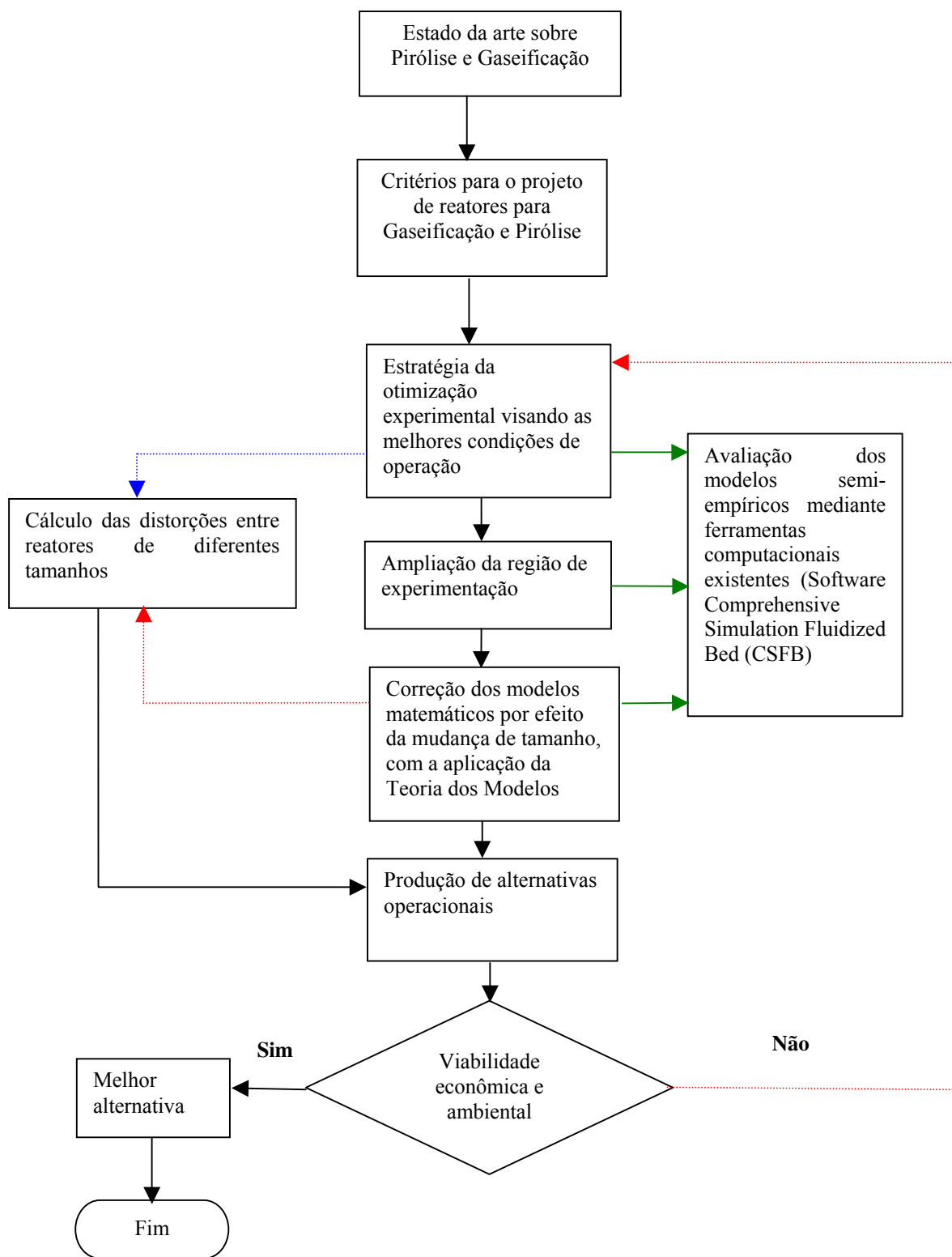


FIGURA 6.1 ESQUEMA GENERALIZADO PARA A OTIMIZAÇÃO, O *SCALE-UP* E A ANÁLISE ECONÔMICA DO PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA EM LEITO FLUIDIZADO

A seguir, são discutidas as formas segundo as quais serão desenvolvidas as diferentes etapas que compõem a estratégia geral para a otimização, o *scale-up* e a análise econômica do processo de pirólise rápida em leito fluidizado, usando-se ar como agente de fluidização.

6.3.1 Estratégia da otimização experimental (EOE) com vistas a melhores condições de operação

A Estratégia de Otimização Experimental (EOE) é usada no estudo da influência de fatores de operação — como relação ar/biomassa, diâmetro de partícula do inerte e da biomassa, etc. — sobre as principais propriedades que caracterizam quantitativa e qualitativamente os finos de carvão vegetal e bio-óleo obtidos no processo de pirólise rápida em leito fluidizado.

Suponhamos que se deseja otimizar um processo cujos contornos apresentam um ótimo no ponto C (Figura. 6.2). A estratégia para localizar os níveis dos fatores que produzem uma resposta ótima — nesse caso, X_{1c} e X_{2c} — consiste em escolher uma região que contenha o ponto I, realizar uma série de experimentos planejados convenientemente e determinar um modelo de primeira ordem que somente será válido para a região escolhida.

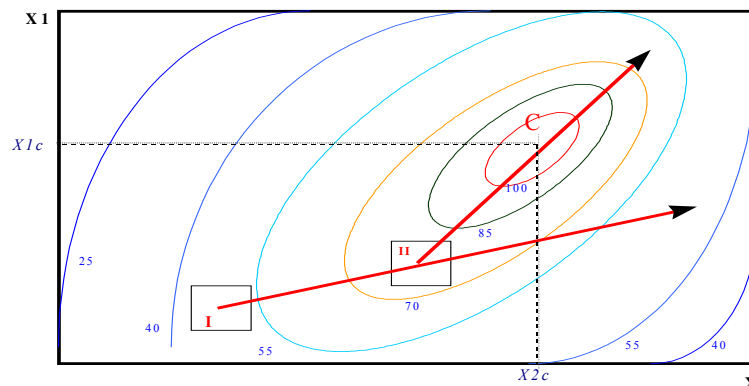


FIGURA 6.2 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA COM UM ÓTIMO EM C

O modelo ajustado indicará a direção na qual a resposta se aproxima mais rapidamente do ótimo, o que pode ser um ponto de máxima ou mínima resposta. Uma vez determinada essa direção, que no caso corresponde ao vetor I-II, realizam-se experimentos sobre a trajetória até obter-se uma resposta significativa menor que a anterior. Quando isso ocorre, toma-se o ponto de mais alta resposta como centro de um novo planejamento

experimental (II), também de primeira ordem.

O número de passos necessários para atingir o ponto de máxima ou mínima resposta depende da localização da região onde são planejados os primeiros experimentos. A eficiência desse processo depende do pesquisador e de seu entendimento sobre o tema que se investiga.

Quando a região experimentada apresenta um ponto estacionário, o modelo de primeira ordem é insuficiente para descrever o comportamento da resposta que se estuda, e torna-se necessário acrescentar o número de níveis e experimentos. Dessa maneira, é possível estimar os novos coeficientes a serem acrescentados na correlação de segunda ordem. Finalmente, são realizadas manipulações matemáticas no modelo, com o intuito de determinar o ponto de máxima ou mínima resposta e efetivar experimentos em seu entorno para determinar a estabilidade da resposta (MESA et al. (1998)).

Os passos necessários que antecedem o planejamento experimental e a posterior obtenção de modelos matemáticos são:

- a) Condução de testes exploratórios (os primeiros testes) - Capítulo 4;
- b) Identificar os fatores independentes e variáveis respostas - Capítulo 6;
- c) Definição dos níveis dos fatores independentes - Capítulo 6.

6.3.2 Ampliação da região de experimentação

A realização de testes adicionais ao redor da região experimental definida pelos níveis dos fatores independentes visa à obtenção de modelos matemáticos válidos para uma região de experimentação suficientemente ampla que possa incluir “todas” as possibilidades práticas de operação do reator durante a pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado.

Os novos testes podem ser planejados de acordo com os seguintes critérios:

a) *Trajetória de máxima inclinação.* Esse método é efetivo quando o modelo matemático ajustado indica que a região experimental explorada apresenta um comportamento linear. Nesse caso, determina-se a trajetória na qual a resposta aumenta ou diminui mais rapidamente e conduzem-se experimentos nessa direção. O processo anterior é realizado enquanto o comportamento do valor experimental da resposta não muda de monotonia.

Na Figura 6.3, vêem-se várias retas que partem do ponto central e passam pelos

vértices do quadrado que limita a região em estudo. Essa representação serve apenas para indicar possíveis trajetórias de forma esquemática.

b) *Planejamentos fatoriais na direção em que os valores da resposta sejam mais interessantes.* Suponha-se um modelo de primeira ordem no qual as interações entre os fatores são significativas, porém os termos independentes não são importantes. Por outro lado, a falta de ajuste do modelo não é significativa e o coeficiente de correlação é alto, indicando que o modelo descreve com precisão a resposta estudada. Nesse caso, o modelo não pode ser usado para definir a trajetória de máxima inclinação, já que os fatores independentes a partir dos quais se determinam as coordenadas dos pontos experimentais que conformam a trajetória de máxima inclinação não são significativos. Nesse caso, o valor de máxima ou mínima resposta não está contido na região experimental estudada. Para encontrar esse ponto, é preciso delimitar novas regiões experimentais e planejar testes segundo a estrutura de um planejamento fatorial. A nova região deve ser escolhida levando-se em conta os conhecimentos do pesquisador sobre o tema e as informações obtidas no planejamento anterior. O procedimento acima é realizado até se encontrarem evidências de curvatura (Figura 6.4).

c) *Técnicas Evolutivas (EVOP).* Esse método é usado fundamentalmente quando o estudo experimental é feito em plantas de tamanho apreciável. Para o uso das Técnicas Evolutivas (EVOP), é preciso que os fatores independentes possam ser mudados convenientemente durante a realização dos ensaios e determinadas as características de qualidades.

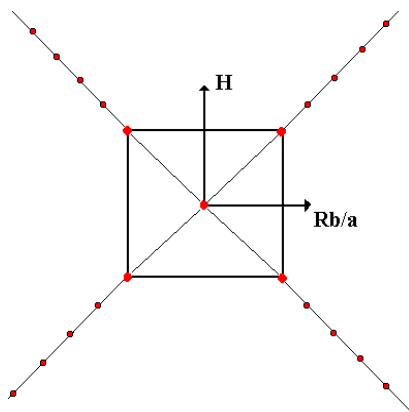


FIGURA 6.3 TRAJETÓRIA DE MÁXIMA INCLINAÇÃO PARA CADA VÉRTICE DO QUADRADO

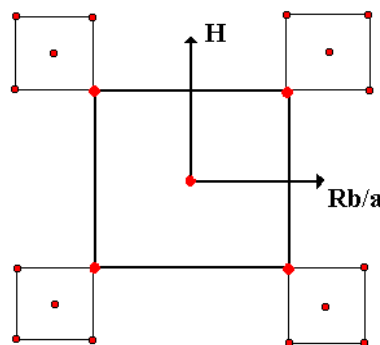


FIGURA 6.4 REALIZAÇÃO DE VÁRIOS PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS FATORIAIS

d) *Análise da superfície de resposta.* Esse método deve ser empregado fundamentalmente quando o número de fatores independentes que se estuda é maior que 2. Nesse caso, a representação da superfície de resposta no espaço é impossível, o que exige conceitos geométricos para a sua interpretação. Esses conceitos são determinados com base na análise canônica da equação de segundo grau.

Se o número de fatores é 2, a representação da superfície de resposta no espaço é possível, assim como a sua interpretação (Figura 6.5).

Quando se realiza a análise canônica de uma equação de segundo grau e a superfície de resposta apresenta forma de “telha” (Figura 6.5 b), uma das variáveis fundamentais que descreve o processo encontra-se associada a uma ou diversas variáveis naturais BOX et al. (1993). Em reatores de leito fluidizado, fatores como velocidade superficial, diâmetro médio de partícula e temperatura podem ser considerados *variáveis naturais*, porque podem ser medidas convenientemente em separado. *Variáveis fundamentais* que não são diretamente medidas, mas que podem descrever melhor o sistema (por exemplo, números de Reynolds, Froude, Archimedes, etc.) são freqüentemente função de duas ou mais variáveis naturais. Com a análise dimensional, é possível determinar a forma pela qual se encontram relacionadas essas variáveis.

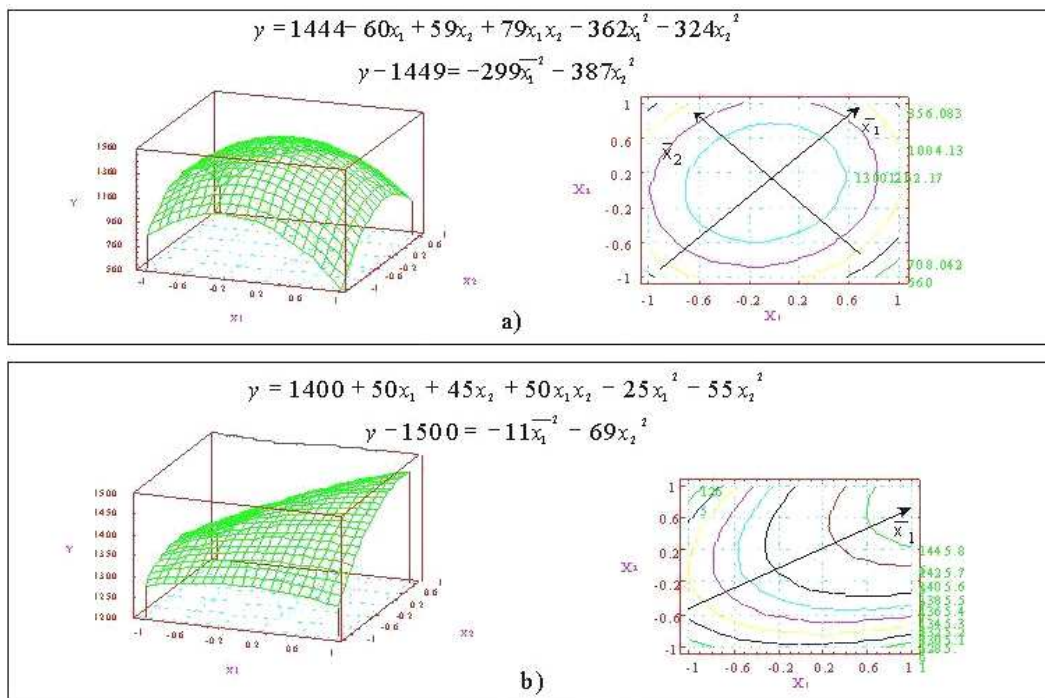


FIGURA 6.5 DIFERENTES FORMAS GEOMÉTRICAS DAS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA DUAS VARIÁVEIS. A) SUPERFÍCIE COM UM ÓTIMO NO PONTO CENTRAL; B) SUPERFÍCIE EM FORMA DE TELHA INCLINADA

6.3.3 Efeito da mudança de tamanho sobre os parâmetros de qualidade dos subprodutos da pirólise

Os modelos matemáticos derivados do planejamento experimental são válidos somente na região experimentada e para o tipo e o tamanho do reator usado. Corrigir modelos matemáticos pelo efeito de mudança de escala é, portanto, uma tarefa complexa e necessária.

Geralmente, quando uma planta piloto é ampliada para dimensões comerciais, o desempenho do reator diminui. Se o grau de mistura e a eficiência do contato gás—sólido são mantidos constantes em leitos de diferentes dimensões, então as características térmicas e a velocidade da reação química devem ser similares. Porém, em geral, a fluidodinâmica do leito poderia não permanecer igual (WEN-CHING, 1998).

MATSEN et al. (1969) mostraram o comportamento da densidade do leito expandido em função da velocidade superficial do gás. Segundo a Figura 6.6, à medida que o diâmetro do reator aumenta, a expansão do leito diminui independentemente da velocidade superficial do gás.

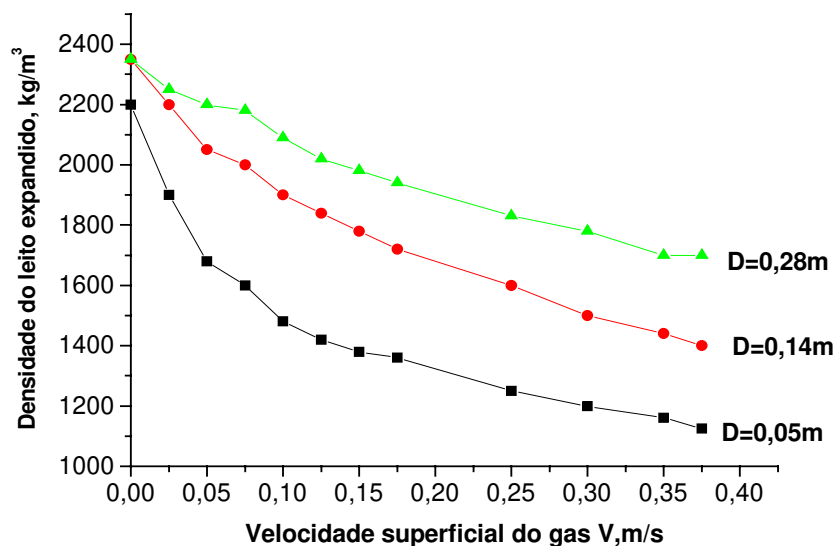


FIGURA 6.6 DENSIDADE DO LEITO EXPANDIDO DE PARTÍCULAS DE FERRO COM O EFEITO DO *SCALE-UP*. OS PONTOS CORRESPONDEM PARA A MÁXIMA E A MÍNIMA ALTURA DO LEITO DURANTE O REGIME DE *SLUGGING*.

Os modelos matemáticos empíricos derivados do planejamento experimental são geralmente desenvolvidos em unidades de laboratório ou pilotos e descrevem as principais

características de qualidade de um produto ou processo em uma região experimental limitada. Para cada condição experimental existe um conjunto de números adimensionais que definem o comportamento do sistema (por exemplo, Reynolds, Froude, Arquimedes, etc.). As relações de escalas obtidas ao se igualarem esses parâmetros em plantas de diferentes tamanhos, se incorporadas nos modelos matemáticos, permitem estimar o efeito da mudança de escala (modelos corrigidos por efeito da mudança de escala). A diferença entre os valores das respostas previstas pelo modelo matemático ajustado e o corrigido é chamada distorção. O uso de planejamentos experimentais reduz as incompatibilidades entre sistemas de diferentes tamanhos.

6.3.4 Critérios para a análise econômica de leitos fluidizados

Durante a análise econômica de qualquer processo, é freqüente criar cenários em função do volume de produção sem considerar os câmbios que experimentam a qualidade e o rendimento dos produtos quando a escala é mudada.

A ingenuidade de muitos economistas quanto a esse assunto leva ao mau uso de relações lineares na procura de cenários economicamente viáveis.

Um cálculo econômico rigoroso exige o conhecimento das verdadeiras relações de escala entre plantas de diferentes tamanhos, a fim de calcular as distorções das características de qualidade e rendimento dos produtos e sua influência nos parâmetros econômicos e financeiros.

Qualquer condição experimental que resulte em produtos de diferentes qualidade e rendimento constitui uma alternativa a ser avaliada econômica e financeiramente. Isso permite ajustar modelos econômicos em função de parâmetros de operação da planta para diferentes escalas.

6.4 Exemplo de aplicação da estratégia geral para o desenvolvimento de pesquisas durante a pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado

O modelo que será apresentado descreve o comportamento da quantidade de finos de carvão elutriados do reator em função da porcentagem de ar em relação ao estequiométrico

$Paec$ e altura do leito fixo do material inerte H_L . A matriz dos experimentos, assim como os valores experimentais da porcentagem dos finos elutriados, são mostrados a seguir.

$$\begin{array}{c} \text{Matriz dos experimentos} \\ \text{Codificada} \quad \text{Decodificada} \quad \text{Finos de carvão elutriados em \%} \end{array}
 \begin{array}{c} \left[\begin{array}{cc} Paec & H_{LC} \\ (\%) & (mm) \end{array} \right] = \left[\begin{array}{cc} Pae & H_L \\ (\%) & (mm) \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{ccc} PFE & (\%) \\ R1 & R2 & R3 \end{array} \right] \end{array}
 \begin{array}{c} \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ +1 & -1 \\ -1 & +1 \\ +1 & +1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 7 & 164 \\ 9 & 164 \\ 7 & 250 \\ 9 & 250 \\ 8 & 207 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 9,6 & 9,7 & 9,5 \\ 11,6 & 11,0 & 10,7 \\ 8,0 & 8,0 & 8,3 \\ 8,6 & 9,8 & 9,4 \\ 14,6 & 14,7 & 14,8 \end{bmatrix} \end{array}
 \quad (6.26)$$

Na matriz (6.26), R1, R2 e R3 são as réplicas de cada condição experimental, $Paec$ e H_{LC} referem-se aos valores codificados e Pae e H_L , aos decodificados ou naturais. A estrutura da matriz dos experimentos obedece a um planejamento fatorial completo 2^K , onde $K=2$ (Pae e H_L).

O modelo matemático codificado de primeira ordem que descreve o comportamento dos finos de carvão elutriados é mostrado a seguir:

$$PFE = 10,55 + 0,67Paec - 0,83H_{LC} - 0,083PaecH_{LC} \quad (6.27)$$

TABELA 6.2 **ANOVA** PARA A QUANTIDADE DE FINOS DE CARVÃO ELUTRIADOS. MODELO DE PRIMEIRA ORDEM

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática.	p
$Paec$	5,33	1	5,33	0,00007
HLc	8,33	1	8,33	0,00001
$PaecHLc$	0,083	1	0,083	0,4360
Falta de ajuste	64,64	1	64,64	0,0000
Erro puro	1,266	10	0,126	
Total	79,66	14		

$$R^2 = 17\%$$

Segundo a Tabela 6.2, o modelo matemático de primeira ordem não é adequado para descrever a quantidade de finos de carvão elutriados do reator. A falta de ajuste é altamente significativa e o coeficiente de correlação, extremamente baixo (17%). A seguir é verificada a existência de curvatura na região experimentada.

6.4.1 Efeito de curvatura

Comparando-se o valor da PFE calculado pelo modelo matemático no ponto central ($b_0=10,55$) com o valor experimental $\bar{y} = 14,7$ (média das réplicas no ponto central (0,0)) da matriz (6.26), tem-se que:

$$\text{Efeito de curvatura} = (\bar{y} - b_0) \geq t_{(\alpha, df)} \sqrt{\frac{1}{N1} + \frac{1}{N2}} \cdot S_{exp}, \quad (6.28)$$

onde:

$\bar{y}$, valor experimental obtido para a quantidade de finos de carvão elutriados no ponto central ($N1=3$; são as réplicas dos experimentos no ponto central);

b_0 , valor calculado pelo modelo matemático (10,55) com $N2=12$ pontos experimentais;

α , nível de significação (0,05);

df , graus de liberdade para o cálculo do erro puro, ($df=10$) (Tabela 6.2);

S_{exp} , desvio padrão;

$$S_{exp} = \sqrt{0,126} = 0,354$$

0,126: Média quadrática do erro puro (Tabela 6.2);

Substituindo-se os valores anteriores na equação (6.28), tem-se que:

$$\text{Efeitodecurvatura} = (14,7 - 10,55) = t_{(0,05,10)} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{12}} \cdot 0,354 = 2,23 \cdot 0,228$$

$$\text{Efeitodecurvatura} = 4,15 \geq 0,5$$

A diferença entre o valor de PFE experimental e o calculado pelo modelo matemático no ponto central do planejamento é maior que o lado direito da equação (6.28), portanto a curvatura é significativa para 95% de confiabilidade.

Com o objetivo de ajustar um modelo preditor para a PFE, foram planejados novos pontos experimentais para estimar coeficientes de segunda ordem (esses pontos são chamados estrelas ou axiais). A existência de curvatura no ponto central do planejamento é uma condição poderosa para pressupor que o ponto de máxima resposta se encontra no entorno do ponto central. Um planejamento central composto ortogonal é recomendado nesses casos (BARROS NETOS, 2002).

Pontos estrelas ou axiais

Finos de carvão elutriados em %

$$\begin{bmatrix} Paec & H_{LC} \\ (\%) & (mm) \\ -\alpha & 0 \\ +\alpha & 0 \\ 0 & -\alpha \\ 0 & +\alpha \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Pae & H_L \\ (\%) & (mm) \\ 7 & 207 \\ 9 & 207 \\ 8 & 164 \\ 8 & 250 \\ 8 & 207 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} PFE & (\%) \\ R1 & R2 & R3 \\ 8,30 & 8,56 & 8,26 \\ 10,94 & 10,18 & 10,57 \\ 11,36 & 12,04 & 11,40 \\ 13,26 & 13,21 & 14,0 \\ 14,6 & 14,7 & 14,8 \end{bmatrix} \quad (6.29)$$

O modelo matemático codificado de segunda ordem que descreve o comportamento dos finos de carvão elutriados é mostrado a seguir:

$$(PFE) = 13,724 + 0,811Paec - 3,748(Paec)^2 - 0,229HLc - 0,669(HLc)^2 \quad (6.30)$$

No modelo anterior, $Paec$ pode ser interpretado como a velocidade superficial do ar na entrada da placa orifício referente a 52 °C. Nesse caso, o modelo matemático decodificado em função da velocidade superficial do ar fica da seguinte forma:

$$(PFE)_{m_o} = -298,03 + 13355(u_o)_{m_o} - 149920(u_o^2)_{m_o} + 144,5(H_L)_{m_o} - 362(H_L^2)_{m_o} \quad (6.31)$$

onde o índice m_o refere-se ao reator modelo.

TABELA 6.3 **ANOVA** PARA A QUANTIDADE DE FINOS DE CARVÃO ELUTRIADOS DO REATOR (MODELO DE SEGUNDA ORDEM)

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática.	p
$Paec$	11,84	1	11,84	0,00
$(Paec)^2$	84,27	1	84,27	0,00
HLc	0,95	1	0,95	0,01
$(HLc)^2$	2,69	1	2,69	0,00
$PaecHLc$	0,14	1	0,14	0,30
Falta de ajuste	20,14	3	6,71	0,00
Erro puro	2,29	18	0,13	
Total	122,32	26		

$$R^2 = 82\%$$

Embora a falta de ajuste indique que o modelo pode ser melhorado (Tabela 6.3), o valor do coeficiente de correlação $R^2 = 82\%$ será considerado satisfatório para a escala que se estuda. A superfície de resposta produzida pelo modelo (Figura 6.7) mostra que a taxa

máxima de elutriação corresponde a 13,81% para a seguinte condição (($Pa_e=8,1\%$ ou $u_0=0,04$ m/s) e $H_L=196$ mm).

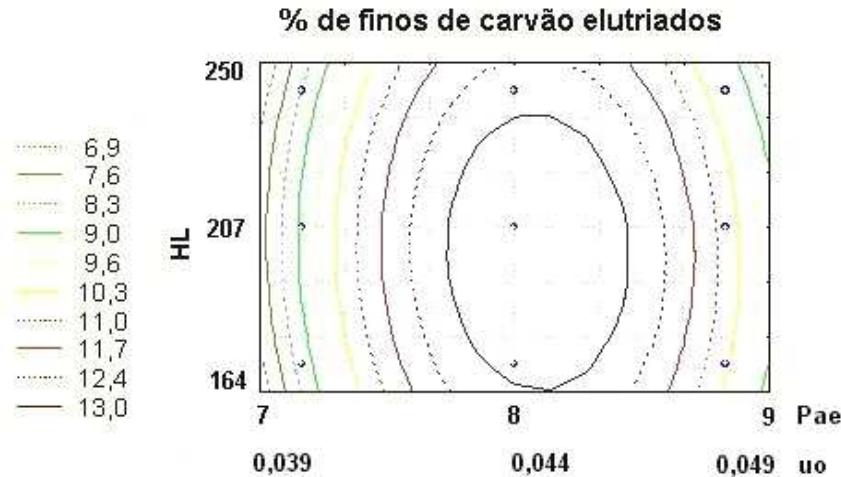


FIGURA 6.7 QUANTIDADE DE FINOS DE CARVÃO ELUTRIADOS DO REATOR EM FUNÇÃO DE H_L E PAE

A quantidade de ar em relação ao estequiométrico Pa_{ec} apresenta maior influência sobre a taxa de elutriação dos finos de carvão. Se Pa_{ec} é aumentado do nível inferior até o nível central, a porcentagem de finos elutriados aumenta até seu valor máximo. Para Pa_{ec} maiores que a correspondente ao nível central, a taxa de elutriação diminui. Esse comportamento pode estar relacionado com a maior conversão das partículas carbonáceas nessas condições.

Uma análise aprofundada da superfície de resposta pode ser feita transformando-se o modelo de segunda ordem na sua forma canônica. Nesse caso, a transformação não é necessária, já que o número de fatores independentes é 2, e a sua representação no plano é completa.

As análises feitas acima do modelo matemático ajustado para a quantidade de finos de carvão elutriados do reator somente são válidas para a região experimental estudada e para a escala do reator modelo.

6.4.2 Análise das dificuldades durante a mudança de escala quando os experimentos no reator modelo não são planejados com a finalidade de reduzir as distorções durante a escalada.

Na Tabela 6.4, são mostradas as principais variáveis que caracterizam geométrica e dinamicamente o reator modelo. Com base nessas informações, será avaliado o reator comercial e definida a sua operação.

O tamanho do reator comercial é determinado fixando-se seu diâmetro, a partir do qual são calculados as restantes dimensões geométricas e parâmetros dinâmicos.

TABELA 6.4 CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS E DINÂMICAS DO REATOR MODELO E DO REATOR COMERCIAL

Reator Modelo	Reator Comercial
Características geométricas e dinâmicas Reator $D=0,417\text{ m}$ $h=3,9\text{ m}$	Características geométricas e dinâmicas Reator $D=1\text{ m}$?
Material inerte (Quartzo) $d_{pI}=0,164\text{ mm}$ $H_L=0,164; 0,207; 0,250\text{ (m)}$ $u_{mf}=0,025\text{ m/s (ref. } d_p=0,23\text{ mm)}$ $\rho_{pI}=1500\text{ kg/m}^3\text{ (densidade aparente)}$ $\rho_{pI}=2800\text{ kg/m}^3\text{ (densidade real)}$	?
Agente de fluidização (ar) $Q_{ar}=18,6; 21,08; 23,56\text{ (kg/h)}$ $T_a=52\text{ }^\circ\text{C (Temperatura do ar)}$ $u_0=0,039; 0,044; 0,049\text{ (m/s) Ref. } T_a$	?
Biomassa Capim-elefante $Q_{BA}=62\text{ kg/m}^3\text{ (base seca)}$ $d_{pb}=0,02\text{ m}$ $\rho_{pb}=763\text{ kg/m}^3\text{ (densidade aparente)}$	?
Pontos de alimentação: 1	Pontos de alimentação 4

Segundo a Tabela 6.4, o diâmetro do reator comercial será de 1 m e a alimentação da biomassa será feita em 4 pontos equidistantes na circunferência definida pelo diâmetro do reator na zona de alimentação.

As características geométricas e dinâmicas do reator comercial serão determinadas a partir dos grupos adimensionais propostos por GLICKSMAN et al. (1994). Esses conjuntos de grupos adimensionais levam em conta as forças necessárias para descrever as interações fluido—partículas no reator de leito fluidizado (equação 6.32).

$$f\left(\frac{u_0^2}{gL}, \frac{\rho_p}{\rho_f}, \frac{\rho_f u_0 d_p \Phi}{\mu_f}, \frac{\rho_f u_0 L}{\mu_f}, \frac{L}{D}, GL, DTP\right) = 0 \quad (6.32)$$

Para cada condição experimental planejada no reator modelo, existe um valor associado a cada grupo adimensional. Aqueles que dependem de u_0 e H_L serão função dos níveis estabelecidos para esses fatores (Tabela 6.5).

TABELA 6.5 VALORES DOS GRUPOS ADIMENSIONAIS NO REATOR MODELO

Codificado		Decodificado		Fatores Geométricos				Fatores dinâmicos								
u_{0C}	H_{LC}	u_0	H_L	$\frac{H_L}{D}$	$\frac{D}{d_p}$	ϕ	$\frac{h}{D}$	ReD	$Redp$	$Fr. 10^5$	$\frac{u_0}{u_{mf}}$	Ar	Ly	ut	$Ly10^4_{pavlov}$	ε
-1	-1	0,039	0,164	0,39	2543	0,6	9,35	776	0,305	37	1,56	148	1,09	1,6	1,9	0,50
+1	-1	0,049	0,164	0,39	2543	0,6	9,35	976	0,383	50	1,96	148	1,09	1,6	3,77	0,53
-1	+1	0,039	0,250	0,60	2543	0,6	9,35	776	0,305	37	1,56	148	1,09	1,6	1,9	0,50
+1	+1	0,049	0,250	0,60	2543	0,6	9,35	976	0,383	50	1,96	148	1,09	1,6	3,77	0,53
$+\alpha$	0	0,049	0,207	0,50	2543	0,6	9,35	976	0,383	50	1,96	148	1,09	1,6	3,77	0,53
$-\alpha$	0	0,039	0,207	0,50	2543	0,6	9,35	776	0,305	37	1,56	148	1,09	1,6	1,9	0,50
0	$+\alpha$	0,044	0,250	0,60	2543	0,6	9,35	876	0,344	47	1,76	148	1,09	1,6	2,73	0,51
0	$-\alpha$	0,044	0,164	0,39	2543	0,6	9,35	876	0,344	47	1,76	148	1,09	1,6	2,73	0,51
0	0	0,044	0,207	0,50	2543	0,6	9,35	876	0,344	47	1,76	148	1,09	1,6	2,73	0,51

Na tabela anterior, o número de Lyaschenko, Ly , corresponde à condição de arraste das partículas e é calculado segundo a equação (2.24). A velocidade terminal é calculada com base no critério anterior pela expressão (2.25). O número de Lyaschenko calculado segundo PAVLOV (1981) (equação 6.14) define as condições fluidodinâmicas do processo para cada condição planejada e é usado para determinar a porosidade do leito nessas condições, usando-se a equação (2.8) ou o gráfico 2.26.

Para garantir semelhança geométrica e dinâmica no reator comercial de 1 m de diâmetro, é preciso que os grupos adimensionais no reator comercial sejam aproximadamente iguais àqueles determinados no reator modelo, conforme mostrado na Tabela 6.5.

6.4.2.1 Semelhança geométrica

Os grupos adimensionais que garantem similaridade geométrica entre os reatores modelo e comercial (equação 6.32) são igualados a fim de se calcularem os parâmetros geométricos do reator comercial. O índice *mo* é usado para se referir ao reator na escala modelo e o índice *co*, ao reator na escala comercial.

Cálculo da altura do leito fixo de inerte no reator comercial

$$\left(\frac{H_L}{D}\right)_{mo} = \left(\frac{H_L}{D}\right)_{co}$$

$$(H_L)_{mo} = \left(\frac{D_{mo}}{D_{co}}\right)(H_L)_{co} \quad (6.33)$$

$$(H_L)_{mo} = 0,417(H_L)_{co} \quad (6.34)$$

Para cada valor de $(H_L)_{mo}$ testado no reator modelo (Tabela 6.5), existe um valor de altura do leito fixo no reator comercial que se determina pela equação (6.34). Os valores se mostram a seguir:

TABELA 6.6 ALTURA DO LEITO FIXO DE INERTE NO REATOR MODELO E NO REATOR COMERCIAL

$(H_L)_{mo}$	0,164	0,207	0,250
$(H_L)_{co}$	0,4	0,50	0,60

Cálculo do diâmetro médio das partículas de inerte (d_p) e da altura do reator (h) na escala comercial

$$\left(\frac{D}{d_p}\right)_{mo} = \left(\frac{D}{d_p}\right)_{co} \quad (6.35)$$

$$(d_p)_{co} = 0,39 \text{ mm}$$

$$\left(\frac{h}{D}\right)_{mo} = \left(\frac{h}{D}\right)_{co} \quad (6.36)$$

$$(h)_{co} = 9,35 \text{ m}$$

6.4.2.2 Semelhança dinâmica

Sistemas geometricamente semelhantes em movimento são dinamicamente semelhantes se a relação entre todas as forças correspondentes é a mesma. Igualando-se os critérios de semelhanças no reator modelo e comercial, temos que:

$$(Re d_p)_{mo} = (Re d_p)_{co} \text{ (baseado no diâmetro das partículas)} \quad (6.37)$$

$$(Re D)_{mo} = (Re D)_{co} \text{ (baseado no diâmetro do reator)} \quad (6.38)$$

$$(Fr)_{mo} = (Fr)_{co} \quad (6.39)$$

$$\left(\frac{u_o}{u_{mf}}\right)_{mo} = \left(\frac{u_o}{u_{mf}}\right)_{co} \quad (6.40)$$

$$\left(\frac{\rho_p}{\rho_f}\right)_{mo} = \left(\frac{\rho_p}{\rho_f}\right)_{co} \quad (6.41)$$

Relação entre o número de Reynolds baseado no diâmetro do reator e o número de Froude

Pode-se verificar que é impossível obter semelhança dinâmica rigorosa entre o reator modelo e o reator comercial, em razão da incompatibilidade entre o número de Reynolds baseado no diâmetro do reator e o número de Froude (equações 6.23 e 6.25). Para solucionar esse problema, são feitas simplificações com base no conhecimento adquirido no reator modelo. Na Tabela 6.5, o número de Froude para todas as condições testadas é menor que 1. Por outro lado, os valores do número de Reynolds indicam escoamento laminar, predominando o efeito das forças viscosas sobre as forças inerciais. Dessa forma, será desprezando o efeito do número de Froude, e a velocidade superficial do gás no reator comercial será calculada levando-se em conta somente a igualdade no número de Reynolds baseado no diâmetro do reator. Igualando-se o número de Reynolds do reator modelo com o número de Reynolds do reator comercial, tem-se que:

$$(u_0)_{co} = (u_0)_{mo} \left(\frac{D_{mo}}{D_{co}} \right) \quad (6.42)$$

$$(u_0)_{mo} = 2,4(u_0)_{co} \quad (6.43)$$

Como a velocidade no modelo foi estudada em três níveis, é possível também obter três valores de velocidade no comercial, segundo a expressão (6.43) (Tabela 6.6).

TABELA 6.7 VELOCIDADE SUPERFICIAL DO GÁS NO REATOR MODELO E NO REATOR COMERCIAL

$(u_0)_{mo}$	0,039	0,044	0,049
$(u_0)_{co}$	0,016	0,018	0,02

Com a introdução das equações (6.34) e (6.43) no modelo codificado obtido para PFE (equação 6.30), tem-se que:

$$(PFE)_{co} = 13,724 + 0,324(u_{0c})_{mo} - 0,60(u_{0c}^2)_{mo} - 0,55(H_{Lc})_{mo} - 3,85(H_{Lc}^2)_{mo} \quad (6.44)$$

A equação (6.30) pode também ser expressa em função da velocidade superficial do gás e altura do leito fixo no reator comercial (equação 6.41). Nesse caso, os coeficientes do modelo não variam, já que o efeito da mudança de escala é considerado nos níveis estabelecidos para os fatores independentes no reator comercial (Tabela 6.8).

$$(PFE)_{co} = 13,724 + 0,811(u_{0c})_{co} - 3,748(u_{0c}^2)_{co} - 0,229(H_{Lc})_{co} - 0,669(H_{Lc}^2)_{co} \quad (6.45)$$

Nos modelos anteriores, os valores de u_{0c} e H_{Lc} encontram-se codificados entre os níveis de -1 e $+1$. Quando se deseja usar diretamente o modelo matemático ajustado no reator modelo (equação 6.30) para descrever o comportamento da resposta no reator comercial (equação 6.45), os níveis codificados dos fatores independentes que devem ser introduzidos no modelo correspondem aos obtidos a partir das relações (6.34 e 6.43) para o reator comercial. Na Tabela 6.8, apresentam-se os níveis codificados dos fatores independentes no reator comercial.

TABELA 6.8 NÍVEIS CODIFICADOS DOS FATORES NO REATOR COMERCIAL

$(u_{0c})_{co}$	-0,4	0	0,4
$(H_{Lc})_{co}$	-2,4	0	2,4

Quaisquer dos procedimentos anteriores conduzem ao mesmo resultado da resposta no modelo comercial. Pode-se constatar que o resultado para a porcentagem de finos elutriados no reator modelo (6.30) é o mesmo que aquele previsto no reator comercial segundo o modelo (6.44).

O modelo matemático (6.45) é decodificado por meio das expressões seguintes:

$$(u_{0c})_{co} = \frac{(u_0)_{co} - 0,018}{0,005} \quad (6.46)$$

$$(H_{Lc})_{co} = \frac{(H_L)_{co} - 0,5}{0,043} \quad (6.47)$$

Note-se que, nas equações (6.46) e (6.47), o termo do denominador é a distância entre o nível central (0) e o nível inferior (-1) ou superior (+1), que garante os novos níveis codificados dos fatores no reator comercial. Neste caso, essas distâncias coincidem com as adotadas na escala modelo.

Modelo matemático decodificado para o reator comercial (sistemas homólogos)

$$(PFE)_{co} = -125,56 + 5559,32(u_0)_{co} - 149920(u_0^2)_{co} + 356,48(H_L)_{co} - 361,8(H_L^2)_{co} \quad (6.48)$$

Os valores previsto pelos modelos matemáticos nas diferentes escalas se mostram na Tabela 6.8. A ordem dos resultados corresponde à adotada na matriz dos experimentos (6.20) e (6.29).

TABELA 6.9 VALORES DA RESPOSTA PREVISTA PELO MODELO MATEMÁTICO NO REATOR MODELO E NO REATOR COMERCIAL

Reator Modelo	Reator Comercial	
$(PFE)_{mo}$ (equação 6.30)	$(PFE)_{co}$ (equação 6.45)	$(PFE)_{co}$ (equação 6.47)
8,73	9,43	9,71
10,35	10,10	10,36
8,27	8,34	8,65
9,89	9,0	9,30
9,17	12,74	12,8
10,79	13,41	13,45
13,28	10,42	10,64
12,83	9,32	9,58
13,72	13,72	13,73

Na Tabela 6.10, indicam-se os valores dos grupos adimensionais no reator comercial. Note-se que os níveis dos fatores independentes (HL e u_0) no reator comercial diferem dos definidos no reator modelo.

TABELA 6.10 VALORES DOS GRUPOS ADIMENSIONAIS NO REATOR COMERCIAL

Codificado		Decodificado		Fatores Geométricos				Fatores Dinâmicos								
u_{0C}	H_{LC}	u_0	H_L	$\frac{H_L}{D}$	$\frac{D}{d_p}$	ϕ	$\frac{h}{D}$	ReD	$Redp$	$\frac{Fr.}{10^5}$	$\frac{u_0}{u_{mf}}$	Ar	Ly	ut	$Ly10^5$ <i>pavlov</i>	ε
-1	-1	0,016	0,4	0,39	2543	0,6	9,35	764	0,30	2,6	0,12	1997	50	14	1,31	0,30
+1	-1	0,02	0,4	0,39	2543	0,6	9,35	956	0,37	4,1	0,15	1997	50	14	2,56	0,30
-1	+1	0,016	0,6	0,60	2543	0,6	9,35	764	0,30	2,6	0,12	1997	50	14	1,31	0,30
+1	+1	0,02	0,6	0,60	2543	0,6	9,35	956	0,37	4,1	0,15	1997	50	14	2,56	0,30
$+\alpha$	0	0,02	0,5	0,50	2543	0,6	9,35	956	0,37	4,1	0,15	1997	50	14	2,56	0,30
$-\alpha$	0	0,016	0,5	0,50	2543	0,6	9,35	764	0,30	2,6	0,12	1997	50	14	1,31	0,30
0	$+\alpha$	0,018	0,6	0,60	2543	0,6	9,35	860	0,33	3,3	0,14	1997	50	14	1,87	0,30
0	$-\alpha$	0,018	0,4	0,39	2543	0,6	9,35	860	0,33	3,3	0,14	1997	50	14	1,87	0,30
0	0	0,018	0,5	0,50	2543	0,6	9,35	860	0,33	3,3	0,14	1997	50	14	1,87	0,30

Uma simples inspeção dos resultados permite concluir que, embora o modelo corrigido para o reator comercial reproduza os resultados da porcentagem de finos elutriados obtidos no reator modelo, na prática isso está longe da realidade. Na Tabela 6.8, pode-se

observar que o leito no reator comercial não fluidizará nas condições de operação estabelecidas a partir do reator modelo. O valor de $\left(\frac{u_0}{u_{mf}} \right)_{co} < 1$ e os valores da porosidade do leito menores que 0,4 (porosidade do leito fixo) demonstram tal afirmação.

Podemos dizer que o modelo matemático corrigido pelo efeito de mudança de escala é válido se for verificada a existência de similitude dinâmica entre os pontos experimentais correspondentes geometricamente semelhantes.

Definem-se como pontos experimentais correspondentes a toda condição experimental testada no reator modelo a partir da qual seja possível definir uma outra no reator comercial, tal que as características físicas dos sistemas geometricamente semelhantes permaneçam invariáveis. Em outras palavras, a cada condição experimental testada no reator modelo corresponde outra no reator comercial, tal que os critérios adimensionais permanecem constantes entre as escalas. Caso contrário, pode-se afirmar que existem distorções entre o funcionamento do reator modelo e o reator comercial.

A seguir, discutem-se algumas considerações relacionadas com a fluidodinâmica do leito fluidizado com vistas à diminuição das distorções acima identificadas.

Relação diâmetro das partículas inertes vs velocidade superficial do gás

Durante o aumento de escala, a relação $\frac{D}{d_p}$ entre o reator modelo e comercial poderá ser mantida constante, se o diâmetro das partículas de inerte no reator comercial for aumentado (equação 6.35). Por outro lado, a velocidade de mínima fluidização é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro das partículas inertes (equação 2.13). Essa situação pode provocar que a velocidade superficial do gás no reator comercial seja menor que a velocidade mínima de fluidização correspondente ao diâmetro das partículas $(d_p)_{co}$, que garante igualdade na relação $\frac{D}{d_p}$ entre o reator modelo e o reator comercial.

Devido à impossibilidade de funcionamento do reator para $\left(\frac{u_0}{u_{mf}}\right)_{co} < 1$, será igualada essa relação entre o reator modelo e o reator comercial, a fim de garantir a fluidização do material inerte sem o aumento excessivo da temperatura média do leito de inerte.

Velocidade superficial do gás vs temperatura média do leito

Quando a pirólise é realizada com ar, a relação entre a quantidade de biomassa alimentada e a quantidade de ar determina o perfil de temperatura no leito, assim como a quantidade e a distribuição dos produtos da pirólise. Até agora, tem-se falado da velocidade superficial do ar referente a 52°C; porém, durante o processo de pirólise, aproximadamente 85% da biomassa alimentada transformam-se em vapores orgânicos e gases que definem a velocidade superficial do gás e o tempo de residência das partículas. O processo mencionado será mais ou menos intenso em função da temperatura do leito de inerte.

Assim, sugere-se escalar a capacidade de alimentação do reator e, em seguida, a relação ar/biomassa, $\left(\frac{u_0}{u_{mf}}\right)_{co}$, $(d_p)_{co}$, verificar o número de Reynolds, etc.

Capacidade do reator comercial

Para a determinação da capacidade de alimentação do reator comercial, é necessário definir a capacidade nominal do reator modelo ou uma faixa de valores satisfatoriamente testada.

O fluxo de biomassa no reator comercial será calculado a partir dos critérios definidos por Gliscksmann (citado por WEN-CHING YANG, 1999) para reatores de leito fluidizado circulantes, onde:

$$\left(\frac{G_{BA}}{\rho_{pb}u_0}\right)_{mo} = \left(\frac{G_{BA}}{\rho_{pb}u_0}\right)_{co} \quad (6.49)$$

A igualdade acima pode ser escrita também como a relação mássica entre a quantidade de ar e a biomassa alimentada ao reator $\left(\frac{Q_{ar}}{Q_{BA}} \right)$.

O fluxo de biomassa alimentado no reator modelo foi de 62 kg h^{-1} de biomassa seca, sendo a área de fluxo $0,136 \text{ m}^2$, por tanto, $(G_{BA})_{mo} = 0,126 \text{ kg / m}^2 \text{ s}$. Na Tabela 6.11, indicam-se os resultados da capacidade de alimentação do reator comercial.

TABELA 6.11 CRITÉRIOS DE ESCALA PARA A ALIMENTAÇÃO DE BIOMASSA NO REATOR MODELO E NO REATOR COMERCIAL

$(u_0)_{mo}$	0,039	0,044	0,049
$\left(\frac{G_{BA}}{\rho_{pb} u_0} \right)_{mo}$	0,00237	0,00209	0,0019
$\left(\frac{Q_{ar}}{Q_{BA}} \right)_{mo}$	0,30	0,34	0,38
$(u_0)_{co}$	0,016	0,018	0,02
$(Q_{BA})_{co} (Kg/h)$	240	240	240
$\left(\frac{Q_{ar}}{Q_{BA}} \right)_{co}$	0,18	0,21	0,23

Na tabela anterior, a relação mássica ar/biomassa no reator comercial é menor que aquelas testadas no reator modelo. Isso está associado à diminuição da velocidade superficial do ar no reator comercial. A operação com relações ar/biomassa menores no reator comercial pode fazer com que a temperatura média no leito seja menor que a obtida no reator modelo ou a não-fluidização do leito.

Por intermédio da igualdade $\left(\frac{Q_{ar}}{Q_{BA}} \right)_{co} = \left(\frac{Q_{ar}}{Q_{BA}} \right)_{mo}$, será calculada a vazão de ar no reator comercial.

A relação mássica ar/biomassa foi testada no reator modelo em três condições diferentes de operação, existindo também três valores possíveis para a vazão de ar no reator comercial (Tabela 6.12).

TABELA 6.12 VAZÃO DE AR NO REATOR COMERCIAL REFERENTE A 52 °C

$\left(\frac{Q_{ar}}{Q_{BA}}\right)_{co}$	0	0,34	0,38
$(Q_{ar})_{co}, \text{ kg/h}$	72	82	91

Fluidização vs mistura do leito de inerte— biomassa

O processo de pirólise rápida visa a aumentar a produção de líquidos. Uma condição necessária para que isso aconteça é que o tamanho das partículas da biomassa seja pequeno, na faixa de 1-2 mm, independentemente do tamanho do reator. Segundo M. G. RASUL (1995) e conforme a Figura 4.16, a relação entre o diâmetro da biomassa e do inerte deve ser de aproximadamente $\frac{d_{pb}}{d_{pl}} \approx (1-2)$ e a relação entre as densidades de aproximadamente

$$\frac{\rho_{pb}}{\rho_{pl}} \approx 0,1 - 0,7, \text{ para garantir mistura adequada entre o material inerte e a biomassa.}$$

No reator modelo $\frac{d_{pb}}{d_{pl}} \approx 12$ e $\frac{\rho_{pb}}{\rho_{pl}} \approx 0,5$. Para esses valores pode-se verificar, no gráfico publicado por Rasul (Figura 4.16), que a mistura entre o material inerte e a biomassa não é completa. Uma mistura eficiente pode ser obtida ao se aumentar o diâmetro das partículas de inerte ou diminuindo-se o diâmetro das partículas de biomassa.

A vazão mássica de ar encontra-se vinculada à temperatura do leito de inerte, e seus valores-limite são os apresentados na Tabela 6.12. Um aumento ainda maior da velocidade superficial do gás deve ser logrado mantendo-se a concentração de oxigênio igual às testadas no reator modelo. Para isso, é preciso aumentar a temperatura do ar na entrada da placa distribuidora. Isso tem como objetivo o aumento do diâmetro das partículas de inerte e a adequada fluidização dessas últimas.

Correção dos modelos matemáticos para sistemas não-homólogos (fluidos com diferentes propriedades físicas entre reator modelo e reator comercial)

O aumento da temperatura do ar no reator comercial com vistas à similitude dinâmica provoca mudanças nas propriedades físicas do fluido (agente de fluidização) entre as escalas. Em outras palavras, a hipótese de sistemas homólogos pode ser a responsável pela não-fluidização do leito no reator comercial.

Igualando-se o número de Reynolds no reator modelo e no reator comercial baseado no diâmetro do reator e considerando-se que os valores das propriedades físicas do fluido são diferentes entre as escalas, tem-se que:

$$(u_0)_{mo} = \left[\left(\frac{D_{co}}{D_{mo}} \right) \left(\frac{\mu_{fmo}}{\mu_{fco}} \right) \left(\frac{\rho_{fco}}{\rho_{fmo}} \right) \right] (u_0)_{co} \quad (6.50)$$

$$(u_0)_{mo} = [CL_D] (u_0)_{co} \quad (6.51)$$

Igualando-se o número de Reynolds baseado no diâmetro das partículas de inertes:

$$(u_0)_{mo} = \left[\left(\frac{dp_{co}}{dp_{mo}} \right) \left(\frac{\mu_{fmo}}{\mu_{fco}} \right) \left(\frac{\rho_{fco}}{\rho_{fmo}} \right) \right] (u_0)_{co} \quad (6.52)$$

$$(u_0)_{mo} = [CL_{dp}] (u_0)_{co} \quad (6.53)$$

Onde CL_D e CL_{dp} são as razões de escala que levam em conta as propriedades físicas do fluido (ar) contidas no número de Reynolds baseado no diâmetro do reator e no diâmetro das partículas, respectivamente.

Na Tabela 6.13, apresentam-se os resultados comentados anteriormente.

TABELA 6.13 EFEITO DA TEMPERATURA DO AR NO REATOR COMERCIAL NA FLUIDODINÂMICA DO LEITO DE INERTE

Temperatura do ar, °C	Viscosidade $\mu_f \cdot 10^7$, (kg/ms)	Densidade ρ_f kg/m ³	Velocidade, $(u_0)_{co} = \left(\frac{Q_{ar}}{\rho_f A} \right)$ (m/s)	Reynolds $(Re_D)_{co}$	Reynolds $(Re_{dp})_{co}$	Diâmetro das partículas, d_p , mm	Razões de escala CL_D CL_{dp}	
52	208	0.9896	0,026	1237	0.30	0.246	2.4	1.5
			0,029	1380	0.36	0.260	2.4	1.58
			0,032	1523	0.42	0.273	2.4	1.66
200	270	0.689	0,037	945	0.28	0.294	1.28	0.96
			0,042	1073	0.34	0.313	1.28	1.02
			0,047	1201	0.40	0.331	1.28	1.08
400	338	0.500	0,051	754	0.26	0.345	0.75	0.65
			0,058	858	0.32	0.368	0.75	0.70
			0,064	947	0.37	0.386	0.75	0.74

TABELA 6.13 EFEITO DA TEMPERATURA DO AR NO REATOR COMERCIAL NA FLUIDODINÂMICA DO LEITO DE INERTE (CONT.)

Temperatura do ar, °C	$Fr. \cdot 10^5$		Ly	ut	Ly.10 ⁴	ϵ
					Pavlov	
52	6.9	503	5.21	1.18	0.56	0.39
	8.6	592	6.36	1.26	0.78	0.39
	10.4	687	7.59	1.33	1.05	0.39
200	14.0	208	1.71	1.13	1.03	0.46
	18.0	245	2.11	1.21	1.55	0.46
	22.5	284	2.56	1.29	2.21	0.46
400	26.5	96	0.59	1.05	1.83	0.53
	34.3	113	0.75	1.14	2.77	0.53
	41.8	131	0.92	1.22	3.73	0.53

Pode-se verificar, na Tabela 6.13, que, incrementando-se a temperatura do ar, é possível aumentar a velocidade superficial deste, mantendo-se sua vazão e a concentração de oxigênio na faixa experimentada no reator modelo. Os valores do número de Reynolds baseados no diâmetro do reator no modelo variaram de 776 a 976. Na Tabela 6.13, as condições que cumprem essa igualdade no reator comercial aparecem sombreadas. Quando a temperatura do ar no reator comercial é mantida em 52 °C, a igualdade de Reynolds deixa de ser válida. Se o ar é aquecido até 200 °C, a igualdade se cumpre somente para uma condição.

Se o ar é aquecido até 400 °C, é possível manter a igualdade de Reynolds em todas as condições.

Por outro lado, o diâmetro das partículas de inerte poderá ser aumentado no reator comercial até o máximo de 0,386 mm, garantindo o cumprimento da relação geométrica entre o diâmetro das partículas de inerte e o diâmetro do reator (equação 6.35).

Nas condições nas quais os valores de CL_{dp} e CL_D são diferentes, pode-se dizer que existem incompatibilidades entre os critérios de Reynolds baseados no diâmetro do reator e no diâmetro das partículas, respectivamente. Para a condição de temperatura de 400 °C, as relações de escalas CL_{dp} e CL_D , assim como os valores dos restantes conjuntos adimensionais são aproximadamente iguais quando comparados com os obtidos no reator modelo (Tabelas 6.5 e 6.13). Nessas condições existe predomínio das forças viscosas sobre as forças inerciais.

Para sistemas não homólogos, os níveis dos fatores independentes no reator comercial que garantem similitude entre os critérios adimensionais são:

TABELA 6.14 NÍVEIS DOS FATORES INDEPENDENTES NO REATOR COMERCIAL RELATIVOS A T=400°C

$(u_0)_{co}$	0.05	0.055	0.06
$(H_L)_{co}$	0.4	0.5	0.6

Os níveis codificados dos fatores independentes no reator comercial para sistemas não-homólogos se apresentam a seguir:

TABELA 6.15 NÍVEIS CODIFICADOS DOS FATORES INDEPENDENTES NO REATOR COMERCIAL RELATIVOS A T=400°C

$(u_{0c})_{co}$	-1,28	0	1,28
$(H_{Lc})_{co}$	-2,4	0	2,4

Modelo matemático codificado para sistemas não-homólogos, obtido substituindo-se $(u_0)_{co} = 0,75(u_0)_{mo}$ e $(H_L)_{co} = 2,4(H_L)_{mo}$ na equação (6.30).

$$(PFE)_{co} = 13,724 + 1,038(u_{0c})_{co} - 6,14(u_{0c}^2)_{co} - 0,55(H_{Lc})_{co} - 3,85(H_{Lc}^2)_{co} \quad (6.54)$$

Modelo matemático decodificado, considerando-se os sistemas não homólogos.

$$(PFE)_{co} = -830,92 + 27313,8(u_0)_{co} - 226416,8(u_0^2)_{co} + 356,5(H_L)_{co} - 361,8(H_L^2)_{co} \quad (6.55)$$

O modelo matemático decodificado (6.55) foi obtido da mesma forma que o conseguido ao se considerar o sistema homólogo. Para o sistema não-homólogo, as equações (6.46) e (6.47) adquirem a seguinte forma:

$$(u_{0c})_{co} = \frac{(u_0)_{co} - 0,055}{0,039} \quad (6.56)$$

$$(H_{Lc})_{co} = \frac{(H_L)_{co} - 0,5}{0,043} \quad (6.57)$$

Na expressão (6.56), o termo do denominador coincide com o valor da velocidade superficial do gás no reator modelo para o nível inferior do planejamento experimental.

Na Tabela 6.16, apontam-se os valores previstos da porcentagem de finos elutriados pelos modelos matemáticos corrigidos para sistemas não-homólogos.

TABELA 6.16 VALORES DA RESPOSTA PREDITA PELO MODELO MATEMÁTICO NO REATOR MODELO E NO REATOR COMERCIAL PARA SISTEMAS NÃO-HOMÓLOGOS

Reator Modelo	Reator Comercial	
<i>(PFE)_{mo} (equação 6.30)</i>	<i>(PFE)_{co} (equação 6.54)</i>	<i>(PFE)_{co} (equação 6.55)</i>
8,73	3,25	3,42
10,35	5,32	5,50
8,27	2,15	2,34
9,89	4,22	4,42
9,17	6,55	6,50
10,79	8,62	8,58
13,28	10,42	10,62
12,83	9,32	9,54
13,72	13,72	13,70

Embora os parâmetros que definem a fluidodinâmica do leito fluidizado no reator comercial sejam iguais aos parâmetros adimensionais obtidos no reator modelo, o modelo matemático corrigido por efeito de mudança de escala não é suficientemente preciso.

O modelo ajustado na planta piloto da Unicamp é válido na zona de experimentação para o qual foi obtido e para a escala estabelecida. O planejamento experimental visa ao estudo de determinados fatores, cujos níveis são mudados, em razão de sua importância;

entretanto, os restantes fatores independentes permanecem constantes. Quando se escalam tecnologias, tanto os níveis dos fatores independentes como os valores dos fatores que foram mantidos constantes na escala modelo reajustam seus valores com vistas à similitude geométrica, dinâmica, etc. Nessa situação, os coeficientes do modelo que foram eliminados por não terem influência significativa na resposta podem ganhar importância durante a mudança de escala. Por outro lado, aqueles que foram mantidos constantes podem experimentar câmbios nos seus níveis, como aconteceu com a temperatura do agente de fluidização no sistema não-homogêneo.

Nos casos acima descritos, os coeficientes do modelo matemático ajustado no reator modelo muitas vezes não são suficientes para descrever todas as alterações realizadas durante o *scale-up*. Em tais condições, podemos dizer que o modelo matemático perdeu potência no seu escalado. Esses problemas poderão ser reduzidos, se antes do planejamento experimental forem formulados os passos básicos para a mudança de escala. Modelos matemáticos que levem em conta mais variáveis, assim como os efeitos da suas interações, poderão ser considerados modelos mais potentes na sua escalada.

6.5 Seqüência de passos com vista à diminuição das distorções durante a mudança de escala

Procura-se maior conhecimento do efeito da mudança de escala sobre a operação do reator comercial e na qualidade e rendimento dos produtos. Para isso é necessário selecionar adequadamente os fatores independentes e seus níveis na escala modelo, tomando-se como base a informação proporcionada pelos testes exploratórios e pelos critérios de semelhança.

A seguir é apresentada, de forma esquemática, a proposta de uma seqüência de passos com o objetivo de diminuir as distorções decorrentes da mudança de escala.

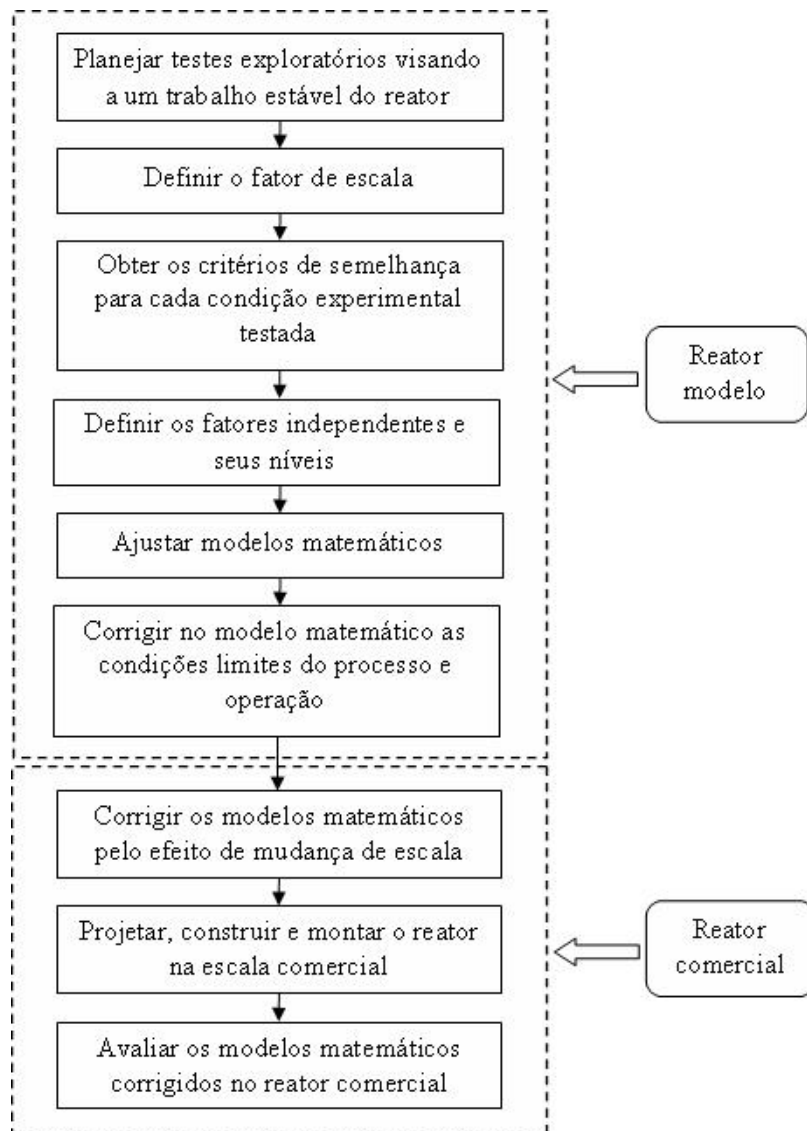


FIGURA 6.8. SEQUÊNCIA DE PASSOS COM O OBJETIVO DE DIMINUIR AS DISTORÇÕES DECORRENTES DA MUDANÇA DE ESCALA.

Planejar testes exploratórios visando a um trabalho estável do reator

Este passo permite:

- Identificar os problemas associados à operação do reator assim como as suas causas e soluções;
- Estabelecer as condições de operação do reator que garantem trabalho contínuo e estável;
- Fazer uma estimativa dos erros experimentais.

Definir fator de escala

Esse fator é o número de vezes que determinada magnitude é aumentada ou diminuída. Para isso, podem ser usados vários critérios, tais como:

- a) Critérios geométricos, como: D_{co}/D_{mo}
- b) Critérios relacionados com variáveis extensivas: $(Q_{BA})_{co}/(Q_{BA})_{mo}$

Critérios de semelhança específicos para cada condição experimental testada

Estabelecem a relação de escala dos fatores geométricos e dinâmicos, a partir dos resultados dos testes exploratórios na escala modelo.

Definir os fatores independentes e seus níveis

Este passo define o sucesso ou insucesso da mudança de escala. Nele se definem as condições operacionais a serem testadas no reator modelo, decorrentes da mudança de escala. Para isso o planejamento experimental deverá considerar, durante o planejamento experimental, números adimensionais.

Ajustar os modelos matemáticos no reator modelo

Os modelos matemáticos ajustados no reator modelo deverão considerar as condições de operação derivadas de mudança de escala e que são definidas mediante a aplicação da teoria dos modelos aos testes exploratórios.

Introdução das condições-limite

Toda restrição relacionada ao processo ou à operação do reator devem ser consideradas durante o ajuste do modelo. No caso em estudo, as condições-limite ou de contorno consideradas se descrevem no item 5.2 desta tese.

Corrigir os modelos matemáticos pelo efeito de mudança de escala

A introdução das condições-limite do processo, da operação e da mudança de escala, permite explorar no reator modelo a região experimental decorrente da mudança de escala. Isso possibilita o uso dos modelos matemáticos na escala comercial. Geralmente, durante esse processo, as condições de operação para as quais o reator comercial apresenta comportamento

similar ao modelo, ficam restritas e muitas vezes indeterminada. Nesse último caso, pode-se dizer que estamos na presença de incompatibilidade entre os critérios de semelhanças.

Projetar, construir e montar do reator comercial

Esse item deve ser realizado tomando-se como base toda a informação anterior.

Avaliar os modelos matemáticos corrigidos no reator comercial

Um planejamento experimental conduzido no reator comercial deverá ser feito a fim de comparar os resultados com aqueles previstos pelo modelo corrigido pelo efeito de mudança de escala.

6.6 Conclusões

A análise até agora foi feita para uma alimentação de biomassa no reator de 62 kg/h. Porém, a prática tem demonstrado que esse valor é menor que a capacidade nominal do reator. O estudo da influência da quantidade de biomassa alimentada no reator e da vazão de ar sobre a concentração de sólidos ao longo da altura do reator, perfis de temperatura no leito, qualidade e rendimento dos produtos da pirólise, etc. ajuda a estabelecer variantes de operação que facilitam a diminuição de distorções entre reatores de diferentes tamanhos. A seleção das variáveis a serem estudadas, assim como os níveis dos fatores no planejamento experimental, constituem a base do sucesso durante a mudança de escala.

Outros parâmetros que devem ser verificados durante a mudança de escala do reator, mas que não serão tratados neste trabalho são:

1. Expansão do leito em função do tamanho e números de bolhas (YU, S.T 1996; AL- ZAHKAN, 1996; RAPAGNÁ et al., 1993);
2. Distribuição da biomassa no leito (pontos de alimentação e fase do leito onde será injetada) (BERRUTI et. al., 1998);
3. Grau de mistura das partículas de inerte e da biomassa (BILBAO et al., 1989, 1991; RASUL, 1999);

4. Determinar os parâmetros fluidodinâmicos da mistura areia—biomassa (RAO et al., 2000);
5. Escalar tempos de residência das partículas no reator, levando-se em conta os gases produzidos durante a pirólise da biomassa (LEVENSPIEL, 1999; SCOTT, 1998);
6. Flutuações de pressão no reator em função da velocidade superficial do gás (RAPAGNÁ et al., 1993; BRUE e BROWN, 2000);

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As seguintes considerações gerais são feitas com base nas conclusões parciais discutidas ao longo de cada capítulo desta tese. A óptica das análises foi feita considerando-se a planta piloto experimental e as estratégias de pesquisa aplicadas de forma global. As conclusões relativas a assuntos mais específicos são discutidas em cada capítulo.

1. A escassa disponibilidade de tecnologias de termoconversão de biomassa, assim como os pequenos e desiguais desenvolvimentos de infra-estrutura para seu aproveitamento integral, são as principais causas pelas quais a biomassa não ocupa o lugar que lhe confere seu caráter renovável, seu baixo custo e sua grande disponibilidade.

2. O processo de pirólise rápida otimiza a produção de líquidos — especialmente o bio-óleo, o qual é usado em aplicações energéticas e como insumo químico —, além de finos de carvão e gases.

3. A concepção inicial da planta piloto da Unicamp para a gaseificação de biomassa incrementou os problemas associados a sua operação quando modificada para trabalhar em regime de pirólise rápida.

4. O vazamento de gases da pirólise pelo sistema de alimentação e os altos tempos de residência dos vapores foram as principais dificuldades encontradas durante a operação do reator.

5. Operar o reator com vistas à formação de mistura eficiente entre a areia e a biomassa garante rápida e completa termoconversão da biomassa, assim como melhor qualidade e rendimento dos produtos da pirólise.

6. Com base nas características dos finos de carvão, é possível avaliar a intensidade com que acontece o processo de pirólise, considerando-se o mencionado processo uma concentração de carbono nos finos de carvão e liberação de oxigênio da biomassa.

7. O uso de ar como agente de fluidização limita a operação do reator em regime de pirólise rápida, aumentando excessivamente a temperatura do leito (650°C) e o tempo de residência dos vapores (10 segundos).

8. O aumento da produção de bio-óleo está associado à diminuição do tempo de residência dos vapores da pirólise até aproximadamente 2 segundos.

9. O uso de planejamentos experimentais para a mudança de escala do processo de pirólise rápida em leito fluidizado permite quantificar e solucionar problemas de distorções.
10. A efetividade da estratégia para a otimização e o *scale-up* do processo de pirólise em leito fluidizado depende da escolha dos fatores independentes, de seus níveis e das variáveis respostas no reator modelo.
11. O uso de gases de combustão com determinada concentração de oxigênio a temperaturas moderadas (350 °C) como agente de fluidização pode ser uma solução para os problemas referentes à fluidodinâmica do leito.
12. Um sistema eficiente de recuperação de bio-óleo deve combinar resfriamento rápido por contato direto das fases e posterior separação física das gotículas em suspensão.
13. Durante a mudança de escala, os modelos matemáticos ajustados em escala laboratorial e planta piloto deixam de ser efetivos quando fatores que foram mantidos constantes no reator modelo são alterados no reator comercial.
14. A experiência adquirida pelo grupo de pesquisa ao longo das mais de 2.500 horas de trabalho experimental e ajuste da planta nos últimos 4 anos tornou possíveis o projeto, a avaliação e o ajuste de equipamentos como: ciclones, separadores úmidos de carvão, câmara de combustão, sistema de recuperação de bio-óleo, etc., com vistas ao trabalho otimizado da planta por longos tempos de operação nos futuros testes.

8 TRABALHOS FUTUROS

1. Estudo experimental do efeito das relações d_{pb}/d_{pl} , ρ_{pb}/ρ_{pl} e Q_{ar}/Q_{BA} sobre parâmetros de operação da planta e de qualidade dos produtos da pirólise mediante o uso de gases de combustão semioxidados como agentes de fluidização;
2. Montagem de um sistema de alimentação de biomassa com rosca de pequeno diâmetro e alta velocidade de rotação;
3. Configuração da geometria do reator com o objetivo de diminuir o tempo de residência dos vapores da pirólise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO PIPPO W. “**Tópicos avançados de aproveitamento das energias renováveis** Curso de Post Graduação. Classe 6 Biomassa (slide 4) Departamento de Engenharia Elétrica Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira UNESP Dezembro 2003.

ALVES, S.S.; FIGUEREDO J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials by multistage isothermal thermogravimetry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n.13, p. 123 – 134, 1988.

AL-ZABRANI, A.A; DAOUS, M.A. Bed expansion and average bubble rise velocity in a gas—solid fluidized bed. **Powder Technology**, v. 87, p. 255-257, 1996.

ANDREW, R.G.; ZUKOWSKI, S; PATNAIK, P.C. Industrial gas turbine tests using a biomass-derived fuel. In: Int. Conf. Gasification and Pyrolysis of Biomass, Stuttgart, Germany, 9-11 Apr. 1997, **Book of Abstracts**.

ANONYMOUS. **Brochure of Chemviron Carbon GmbH. Martin**, Bahaim-Strabe 6, 63263 Neu-Isenburg, Germany, 1997

ASTM D167. **Standard test method for apparent and true specific gravity and porosity of lump coke**. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials, 1993.

ASTM D293. **standard test method for the sieve analysis of coke**. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials, 1993.

ASTM D3850. **Standard test method for rapid thermal degradation of solid electrical insulating materials by thermogravimetric method**. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials, 1994.

ASTM Standard E.1534. **Standard test method for determination of ash content of particulate wood fuels**. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials, 1993.

ASTM Standard E.711. **Gross calorific value of refuse-derived fuel by the bomb calorimeter**. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials, 1987.

ASTM Standard E.777. **Carbon and hydrogen in the analysis sample of refuse-derived fuel**. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials, 1987. Reapproved, 1992.

ASTM Standard E.778. **Standard test methods for nitrogen in the analysis sample of refuse-derived fuel**. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials, 1987. Reapproved, 1992.

ASTM Standard E.871. **Standard method for moisture analysis of particulate wood fuels**. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials, 1982.

ASTM Standard E.872. **Volatile matter in the analysis of particulate**. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials, 1982.

AVIDAN, A.; EDWARDS M.; OWEN, H. 50 Years of Catalytic Cracking. **Oil and Gas J.**, p.33, 1990.

BARROS, N.B.; SCARMINIO, I.S; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

BERRUTI, F.; MUIR, J.R.; HASTAOGLU, M.A. **Study of the performance of the large fluidized bed with multiple feed points for slash biomass pyrolysis**. [S.l: s.n.] 1995.

BI, H.T.; GRACE, J.R.; ZHU, J. Propagation of pressure waves and forced oscillations in gas-solid fluidized beds and their influence on diagnostics of local hydrodynamics. **Powder Technology**, v. 82, n.239, 1995.

BILBAO, R. et al. Model of mixing–segregation for straw/sand mixtures in fluidized beds. **Powder Technology**, 1998.

BILBAO, R. et al. Segregation of straw/sand mixture in fluidized beds in non-steady state. **Powder Technology**, 1991.

BOX G.; HUNTER W.; HUNTER G. **Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos**. [S.l.]: Editorial Reverté S.A., España, 1993.

BRAZILIAN ENERGY BALANCE IN ENGLISH AND PORTUGUESE. [S.l.]. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/ben/Ben2003/Ingles/FullReport.pdf>>.

BRIDGWATER, A. V.; BOOCOCK, D.G.B. (Ed.). **Developments in thermochemical biomass conversion**, London, v. 1 e 2, 1997.

BRIDGWATER, A.V. **Fast pyrolysis of biomass**: a handbook. [S.l.]: Aston University, Bio-energy research group, UK, 2002. v.2.

BRIDGWATER, A.V. **Review of Thermochemical Biomass Conversion**. Energy Research Group, Aston University, Birmingham, Crown Copyright, 76p, Jan. 1991.

BRIDGWATER, A.V. Towards the bio-refinery fast pyrolysis of biomass. **Renewable energy world**, Jan.-Feb., 2001.

BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, C. **Biomass Fast Pyrolysis**. In: SECOND BIOMASS CONFERENCE OF THE AMERICAS. Portland, USA, Aug. 1995, p. 1037-1047.

BROSSARD, L.E. et al. The strategy of empirical research and optimization process. **Pesquisa Operacional-89**, v. 21, n. 1, p. 89-105, jun. 2001.

BRUE, E.; BROWN, R. Use of pressure fluctuations to validate hydrodynamic similitude in fluidized media: bubbling beds. **Powder Technology**, v. 119, 2001.

CHEUNG, L; NIENOW, A.W.; ROWE, P.N. Minimum fluidization velocity of a binary mixture of different sized particles. **Chemical Engineering Science**. v. 24:1301-3, 1974.

DEGLISE, X.; MAGNE, P. **Biomass**. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd., 1987. Edited by D O Hall and R P Overen.

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

DI BLASI, C. Biomass pyrolysis modeling: status and needs. **Pyrolysis network**, Mar. 2000.

DI BLASI, C. Numerical modeling of wood pyrolysis effects of pressure boundary conditions. **Revista dei Combustibili**, v. 46, n. 2, p. 265-279, 1992.

DIEBOLD, J.P; CZERNIK, S. Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage. **Energy & Fuels**, v. 11, p. 1081-1091, 1997.

DIXON, Gordon. Pneumatic conveying. **The Chemical Engineer**, n. 600, p. 26-29, Nov. 1995.

FAN, L.T. et al. Pressure Fluctuations in a Fluidized Bed. **AIChE J**, v. 27,n.388, 1981.

FULEKI, D. Bio-fuel system materials testing. **Pyrolysis network**, Mar. 1999.

GLICKSMAN, L.R.; HYRE, M.; FARRELL, P. Dynamic similarity in fluidization. **Int. J. of Multiphase Flow**, v. 20, n.331, 1994.

GUST, S. Combustion of pyrolysis liquids. In: **Proc. Int. Conf. Gasification and Pyrolysis of Biomass**, Stuttgart, 9-11 April, Germany. Kaltschmitt, M., Bridgwater, A. V. (Ed.), CPL Press, Newbury, UK, p. 498-503, 1997.

GUST, S. Combustion of pyrolysis liquids. **PyNE: Pyrolysis Network for Europe**, v. 3, p.10-11, Mar. 1997.

HAIDER, A; LEVENSPIEL, O. **Powder Technology**, p. 58-63, 1989.

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, Delhi, India, p. 21-23.

KNOWLTON, T. M., GELDART, D., e MATSEN, J. Fluidization VIII. In: **INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF THE ENG. FOUNDATION** (Oral presentation), Tours, France, 1995, p. 14-19.

KUNII, P.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization engineering**. , Macabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., 1977. 534 p.

LEECH, J. **Running a dual fuel engine on pyrolysis oil.** In: PROC INT. CONF. GASIFICATION AND PYROLYSIS OF BIOMASS, Stuttgart, 9-11 Apr. 1997, Germany. Kaltschmitt, M., Bridgwater, A.V. (Ed.), PPL Press, Newbury, UK, p. 495-497, 1997.

LEVENSPIEL, O. L. **Engenharia das reações químicas.** [S.l.]: Edgard Blucher Ltda., 2000. Tradução da 3ª edição americana.

LIRAG, R.C.; LITTMAN, H. Statistical study of the pressure fluctuations in a fluidized bed. **AIChE Symposium Series**, v. 166, n. 67, 1971.

MAKRAY, Z. T. **Gaseificação de madeira em gaseificador co-corrente para a produção de gás de médio poder calorífico e gás de síntese.** 246p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1984.

MATSEN, J. M. (A. Bisio, and R.L. Kabel, eds). **Fluidized Beds, scale-up of chemical processes:** conversion from laboratory scale tests to successful commercial size design. New York: John Wiley & Sons, 1985. p. 347.

MATSEN, J.M.; HOUMAND, S.; DAVIDSON, J.F. **Chemical Engineering Sci.**, v. 24, n. 1743, 1969.

MEIER, D.; SCHOLZE, B. Fast pyrolysis liquid characteristics. In: PROCEEDING INTERNATIONAL CONFERENCE GASIFICATION AND PIROLYSIS OF BIOMASS, STUTTGART, 9-11 April, Germany, Kaltschmitt, M., Bridgwater, A. V (Eds.), CPL Press, Newbury, UK, p. 431-441, 1997.

MESA, J. M. et al. Estrategia de utilización del diseño de experimentos. **Tecnología Química**, v. 18, n. 2, 1998.

MESA-PÉREZ, J. M. et al. Unidimensional heat transfer analysis of elephant grass and sugar cane bagasse slow pyrolysis in a fixed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, 2004.

NGUYEN, A.V. et al. An improved formula for terminal velocity of rigid spheres. **Mineral processing**, v. 50, 1997, p. 53-61.

OASMAA, A. et al. Physical characterization of biomass-based pyrolysis liquids: application of standard fuel oil analyses. **VTT Energy Publication**, v. 306, 1997.

OLIVARES, E.G. **Estudo da pirólise rápida de capim-elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. Tese (Doutorado) - FEAGRI, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

OVERMAN, Scott P.; BROWN, Robert C.; GREWAL, Nanak, S. Prediction of heat transfer in prototype fluidized reactors from scale-model data. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 4, p. 807-817, 1998.

PAKDEL, H.; AMEN-CHEN, D.; ROY, C. Phenolic compounds from vacuum pyrolysis of wood wastes. **Can. J. Chem. Eng.**, v. 75, p. 121-126, 1997.

PAVLOV, K.F.; ROMANKOV, P.G; NOSKOV, A.A. **Problemas y ejemplos para el curso de operaciones básicas y aparatos en Tecnología Química**. Moscú, Unión Soviética: Editorial Mir, 1981.

PENEDO, M. **Separación y caracterización de fracciones de bio-óleo por pirolisis al vacío**. Tesis (Maestría) - Universidad de Oriente, Santiago de Cuba. Cuba, 2003.

PINHEIRO, P.C.C. et al. Fundamentos e Prática da Carbonização da Biomassa. In: 1^o CONGRESSO INTERNACIONAL DE USO DA BIOMASSA PLANTADA PARA PRODUÇÃO DE METAIS E GERAÇÃO DE ELETRICIDADE. Belo Horizonte, MG, Brasil, 2001.

PLACE, W.J.; OEHR, K.H. The biomass refinery: processes, products and application. In: MAKING A BUSINESS FROM BIOMASS IN ENERGY, ENVIRONMENT CHEMICALS, FIBRES, AND MATERIALS. PROC. THIRD BIOMASS CONF. OF THE AMERICAS, v. 1 and 2. Overend, R.P., Chornet, E. (Eds.), Elsevier Science, Oxford, New York, p. 1009-1013, 1997.

RADLEIN, D.; PISKORZ, J. Production pf chemicals from bio-oil. In: PROC. INT. CONF. GASIFICATION AND PYROLYSIS OF BIOMASS, Stuttgart, 9-11 April, Germany. Kaltschmitt, M., Bridgwater, A.V. (Ed.), PPL Press, Newbury, UK, p. 471-480. 1997.

RAO, T.R.; BHEEMARASETTI, J.V. Ram. Minimum fluidization velocities of mixture of biomass and sand. **Energy**, v. 26, p. 633-644, 2001.

RAO, T.R.; BHEEMARASETTI, J.V.Ram. Minimum fluidization velocities of mixture of biomass and sands. **Energy**, 2000.

RAPAGNA, S.; FOSCOLO, P.U.; GIBILARO, L.G. The influence of temperature on the quality of gas fluidization. **Multiphase flow**, v. 20, n. 2, p. 305-213, 1993.

RASUL, M.G.; RUDOLPH, V. Fluidized bed combustion of Australian bagasse. **Fuel**, v. 79, p. 123-130, 2000.

ROCHA, J.D. et al. The demonstration fast pyrolysis plant to biomass conversion in Brazil. PROCEEDINGS OF THE VII WORLD RENEWABLE ENERGY CONGRESS, Germany, 5 p, 2002.

ROSABAL, J. **Teoría del Escalado**. Santiago de Cuba, Cuba: ISPJAM, 1988.

ROY, C. et al. E. Electricity production from biomass using the integrated PyrocyclingTM Combined Cycle Process. In: Making a Business from Biomass in Energy, Environment, Chemicals, Fibers, and Materials. PROCEEDING OF THE THIRD BIOMASS CONFERENCE OF AMERICAS, v. 1 e 2, Overend, P.P., Chornet, E. (Ed.), Elsevier Science, Oxford, New York, p. 885-843.1997 b.

ROY, C.; MORI, D.; DUBÉ, F. The biomass PyrocyclingTM process. In: PROCEEDING INTERNATIONAL CONFERENCE GASIFICATION AND PYROLYSIS OF BIOMASS, Stuttgart, 9-11 April 1997, Germany. Kaltschmitt, M., Bridgwater, A.V. (Ed.),CPL Press, Newbury, UK, p. 307-315. 1997 a.

ROY, R.; DAVIDSON, J.F. Similarity between gas-fluidized bed at elevated temperature and pressure. **Fluidization VI**: Engineering Foundation, New York, 1989.

SANCHEZ, C.G. **Estudo da volatilização e da gaseificação de biomassa em leito fluidizado**. Tese(Doutorado) – FEM, Universidade Estadual de Campinas, jun. 1994.

SANTANA, C. C.; D'ÁVILA, J. S. Aspectos de projeto de combustores em leito fluidizado. In: TÓPICOS ESPECIAIS DE SISTEMAS PARTICULADOS. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química. São Carlos. v. 2. 1986.

SILVA, M.A. **Estudo da Secagem em Ciclone**. Tese (Doutorado) – FEM, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1991.

SOLTES, E.J.; ELDER, T. J. **Pyrolysis, Organic from Biomass**. Boca Ratón, Florida: C.R.C. Press, 1983. p. 63.

SOUSA-SANTOS, M. L. **Modeling and simulation in combustion and gasification of solids fuels**. Manuscrito do curso oferecido na disciplina IM-266A - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996.

TEPLITSKIY, Yu S. Similarity of transport processes in fluidized beds. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 42, 1999, p.3887-3899.

WEHLTE, S. et al. The impacts of wood preservatives on the flash pyrolysis of biomass. In: **DEVELOPMENTS IN THERMOCHEMICAL BIOMASS CONVERSION**, v. 1 e 2, Bridgwater, A. V., Boocock, D.G.B. (Ed.), Blackie Academic and Professional, London, p. 206-219, 1997.

YANG, Wen-ching (Ed.). **Fluidization Solids Handling and Processing**, Pittsburgh, Pennsylvania: [s.n.], 1998.

ZHO, J. et al. Simultaneous NO_x/SO_x control using BioLime™. In: **PROC. INT. CONF. GASIFICATION AND PYROLYSIS OF BIOMASS**, Stuttgart, 9-11 April 1997, Germany. Kaltschmitt, M., Bridgwater, A.V. (Ed.), CPL Press, Newbury, UK, p. 490-494. 1997.

DEMAIS BIBLIOGRAFIAS CONSULTADAS

ANTAL Jr., M.J. et al. Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**: American Chemical Society, v. 31, n. 4, p. 1162-1166, 1992.

ANTAL Jr., M.J., VARHEGUI. **Ind. Eng. Chem. Res**, v.34, p. 703–717, 1995.

BIO-ALTERNATIVE S.A. Conventional Fixed-Bed Pyrolysis for Charcoal an Bio-oil. In: _____. **Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization**, Londres: Elsevier Applied Science, v.1, p. 65-70, 1991.

BRADBURY, A.G., SAKAI, Y. F. Shafizadeh. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.23, 1979, p. 3271.

CHATERJEE, P.K. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 12, 1968, p.487.

COELHO, S.T.; ROCHA, J.D. Biomass for energy in Brazil. **Sustainable Development International**, 6th Edition, ICG Publishing Ltd, London, v. 85, 2002.

CONNOR, M.A.; PISKORZ, E J. **Advances in thermochemical biomass conversion**, 1994. p. 1502.

CORTEZ, L.A.B; LORA, E.S. **Tecnologias de Conversão Energética da Biomassa**. Manaus: EDUA/EFEI, 1997. (Sistemas Energéticos, 2).

DEGROOT, J.H. Scale-up of gas-fluidized bed reactor. **Proc. Of the Int. Symp. On Fluidization**. (A.A.H. Drinkenburg, Ed.), Amsterdam, Netherlands University Press, 1967.

DI BLASI, C. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. 35-37, 1996.

HALL, D. O. Biomass Energy. **Energy Policy-Renewables Series**, p. 711-737, 1991.

BRAZILIAN MINISTRY OF MINES & ENERGY WEB SITE. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/paginasInternas.asp?url=../ben/>.

JOHNSSON, J. E.; GRACE, J. R.; AND GRAHAM, J.J. Fluidized Bed Reactor Model Verification on a Reactor of Industrial Scale. **AIChEj.**, v. 33, n. 4, 1987.

JONES, L.; GLICKSMAN, L. R. An experimental investigation of gas flow in a scale model of a fluidized-bed combustor. **Powder Technology**, v. 45, n. 201, 1986.

KRISHNA, R; VAN BATEN, J.M.; ELLENBERGER, J. Scale effects in fluidized multiphase reactors. **Powder Technology**, 1998.

BATES, L. The storage, feed and collection of loose solids. **Powder handling processing**, 1994.

LORA, E. S. **Prevenção e controle da poluição nos setores energéticos, industriais e de transporte**. Brasília: ANEEL, 2000.

MATSEN J.M. Scale-up of fluidized bed processes: principle and practice. **Powder technology**, 1996.

ROCHA, J.D. et al. Bioware process a fast pyrolysis technology for biomass developed in Brazil. **Pyne**, Apr. 2004.

ROY, C.; PAKDEL, H. **Energy, Mines, and Resources Ministry**, p. 681-686, 1989.

SAFONIUK, Mike et al. Use of dimensional similitude for scale-up of hydrodynamics in three-phase fluidized beds. **Chemical Engineering Science**, 1999.

SHAFIZADEH, F., CHIN, P.S. **Thermal deterioration of wood: wood technology: chemical aspects**. Washington, DC: Acs Press, 1977.

SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass. **J. Appl. Pyrol.**, v. 3, n. 283, 1982.

SHAFIZADEH, F. Pyrolysis and combustion of cellulosic materials. **Adv. In Carb. Chem.**, v. 23, n. 419, 1968.

SHAFIZADEH, F. Chemistry of Pyrolysis and Combustion of wood. **Progress in Biomass Conversion**, v. 3, New York, Academic Press, 1982.

SOLTES, E.J.; ELDER, T.J. **Pyrolysis, Organic from Biomass**. Boca Ratón, Florida: C:R:C: Press, 1983. p. 63.

SOUZA SANTOS, M.L. **Modelling and Simulation of Fluidized-Bed Boilers and Gasifiers for Carbonaceous Solids**. Tese (Doutorado) - Universidade de Sheffield, U.K., 1987.

TECHNOLOGIX CORPORATION. Comprehensive Simulator for Fluidized-Bed Equipment-CSFB versão 4.0. In: _____. **Manual de Descrição e Operação**. Illinois, USA, 2001, 235p.

USHIMA, A.H. **Modelagem e simulação de pirólise e secagem de biomassa em um gaseificador de leito movente contracorrente**. Dissertação (Mestrado) – FEM, Universidade Estadual de Campinas, 1996.

ZABANIOTOU, A.A.; KARABELAS, A.J. The Evritania (Greece) demonstration plant of biomass pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 16, p.431-445, 1999.

ZANZI, R.V. **Rapid Pyrolysis at High Temperature**. Tese (Doutorado) - Royal Institute of Technology, Stockholm, 2001.