EXEMPLAR CORRESPONDE	REDAÇÃO FINAL DA
TESE SEFENDIDA POR Kemate	2 Andrade
Figueiredo	E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM	25 102 12011
~ K_ 10	1

ORIENTADOR

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

Renata Andrade Figueiredo

Caracterização dos Produtos da Pirólise da Casca de Castanha de Caju: Influência da Taxa de Aquecimento e da Temperatura

Campinas, 2011

Renata Andrade Figueiredo

Caracterização dos Produtos da Pirólise da Casca de Castanha de Caju: Influência da Taxa de Aquecimento e da Temperatura

Tese apresentada ao curso de Doutorado da Faculdade de Engenharia Mecânica, da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Térmica e Fluidos

Orientador: **Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez** Co-Orientadora: **Profa. Dra. Anne Hélène Fostier**

Campinas 2011

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

F469c	Figueiredo, Renata Andrade Caracterização dos produtos da pirólise da casca de castanha de caju: influência da taxa de aquecimento e da temperatura / Renata Andrade FigueiredoCampinas, SP: [s.n.], 2011.
	Orientadores: Caio Glauco Sánchez, Anne Hélène Fostier. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
	1. Castanha de caju. 2. Pirólise. 3. Alcatrão. 4. Carvão. I. Sánchez, Caio Glauco. II. Fostier, Anne Hélène. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Characterization of the products from the pyrolysis of the cashew nut shell: influence of heating rate and temperature
Palavras-chave em Inglês: Cashew nut, Pyrolysis, Tar, Char
Área de concentração: Térmica e Fluídos
Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica
Banca examinadora: Waldir Antonio Bizzo, Luis Augusto Barbosa Cortez, Jhon
Jairo Ramirez Behainne, Josmar Davilson Pagliuso
Data da defesa: 25/02/2011
Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E DE FLUIDOS

TESE DE DOUTORADO

Caracterização dos Produtos da Pirólise da Casca de Castanha de Caju: Influência da Taxa de Aquecimento e da Temperatura

Autora: Renata Andrade Figueiredo Orientador: Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez Co-Orientadora: Profa. Dra. Anne Hélène Fostier

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

1-1-1/1

Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez, Presidente DETF - FEM - UNICAMP Prof. Dr. Waldir Antonio H DETF - FEM - UNICAMP Prof. Dr. Luis Augusto Barbosa Cortez FEAGRI - UNICAMP Prof. Dr. Jhon Jairo Ramirez Behainne PPGEP , UTFPR Prof. Dr. Josmar Davilson Pagiluso EESC -\USP

Campinas, 25 de fevereiro de 2011

Dedicatória:

Dedico este trabalho ao meu esposo, Flávio Aos meus queridos pais: Marta e David; As minhas queridas irmãs: Raquel, Rinnara e Rossana; Ao meu sogro e minha sogra: Sr. José e D. Maria; Aos meus cunhados: Nancy e Guilherme; Em memória do meu padrasto: Aquino.

Agradecimentos

À Deus, pela presença constante na minha vida.

Ao Flávio, meu esposo, pelo carinho, ajuda e compreensão em todos os momentos.

À minha família que me apoiou de todas as maneiras em todas as etapas da minha vida.

Uma palavra especial de agradecimento a todos aqueles que, em momentos diferentes, foram importantes para a realização deste trabalho, sobretudo:

Ao Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez pela orientação deste trabalho, apoio e pela confiança que depositou em mim.

À Profa. Dra. Anne Helénè Fostier pela co-orientação deste trabalho, valiosa colaboração, apoio e pela confiança que depositou em mim.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro (concessão das bolsas).

Ao Prof. Dr. João Batista Furlan Duarte, do Núcleo de Tecnologia da Combustão (NTC) da Universidade de Fortaleza (UNIFOR) e a Cascaju Agroindustrial S/A pelas informações e envio das amostras de casca de castanha de caju.

Aos professores Drs. Jesús Arauzo Pérez, José Luis Sanchez Cebrián e Alberto Gonzalo Callejo do Grupo de Procesos Termoquímicos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza pelas instalações cedidas e orientações iniciais que levaram a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr Rolando Zanzi coordenador do Programa Alfa II – "Advanced Training in Bionergy" (II-0444-FA) financiado pela Unión Europea, pelo incentivo ao desenvolvimento deste estudo (concessão da bolsa).

À Profa. Dra. Elizabete Maria Saraiva Sánchez e ao Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo pela participação e sugestões apresentadas em meu exame de qualificação, pela amizade e carinho.

Aos professores Drs. Jhon Jairo Ramirez Behainne, Josmar Davilson Pagliuso, Luis Augusto Barbosa Cortez e Waldir Antonio Bizzo, que muito me honraram com suas participações na banca examinadora.

À Profa. Dra. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno, pela atenção e ajuda com as análises de Espectrometria de Florescência de Raio-X.

Aos técnicos e amigos da oficina mecânica do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos: Luiz Zanaga, Luiz Gama, Luiz Carlos e Setembrino pela ajuda e atenção.

Aos técnicos do Laboratório de Espectrometria de Massas do Instituto de Química: José Paz Jara e Rita Souza, pela ajuda e atenção.

Ao técnico do Laboratório do Departamento de Engenharia de Petróleo (DEP/FEM) Wellington Fernando Marson pelo auxílio nas análises de Karl Fischer.

Aos técnicos do Laboratório de Alta Tensão (LAT): Francisco José A. Brito e Marcus Vinicius Randi Ferraz pelas medidas de tensão da fonte do precipitador eletrostático.

À secretária do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos (DETF), Cleusa de Vasconcelos. Obrigada pela ajuda, amizade e carinho.

Aos funcionários da secretaria de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, pela atenção dispensada.

Aos alunos de iniciação científica: Juliana Vizintim e André Luiz Alves; e a estagiária Rinnara Andrade, por todo auxílio e amizade.

Aos amigos do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos da Faculdade de Engenharia Mecânica-UNICAMP: Paulo, Fátima, Milene, Fábio, Claudinha, Jonatas, Sheila, Graziela, Alexandre, Estaner, Moraes, Eugênio e Marco pelas conversas e bons momentos de trabalho que passamos juntos.

Aos amigos do Grupo de Procesos Termoquímicos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza: Maria Aznar, Maria Ayllon, Sonia, Isabel, Jara, Gorca, Juan, Javier, Soledad e Christian pelos bons momentos que passamos juntos facilitando minha estadia na Universidade de Zaragoza.

À todos que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

"Bem aventurado o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento". Prov. 3:13

Resumo

O aproveitamento da casca de castanha de caju por meio da conversão térmica pode representar uma solução para o atual problema ambiental de descarte deste resíduo agrícola. Mediante o processo de pirólise, dependendo do tipo de biomassa, a mesma pode ser transformada em líquido, carvão e gases não condensáveis em diferentes proporções. A casca de castanha de caju triturada foi submetida à pirólise em reator de leito fixo, em escala laboratorial. Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte (N_2) , variando a temperatura final (500, 700 e 900 °C) e a taxa de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min). Os produtos líquidos (alcatrão+água), sólidos (carvão) e gasosos foram coletados avaliando-se os rendimentos e relacionando-os com os parâmetros previamente estabelecidos. Posteriormente, os produtos foram submetidos a vários testes de caracterização com o objetivo de obter informações que possam contribuir para a sua melhor utilização. O alcatrão foi analisado pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS). O carvão foi submetido a testes de análise elementar, espectrometria de fluorescência de raio-X (EFRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a medida de área superficial por adsorção de N2. Os gases após coletados foram analisados através de um cromatógrafo com detector de condutividade térmica (CG-DCT). Os resultados mostram que a taxa de aquecimento influi no rendimento e na composição dos produtos obtidos. Quanto à caracterização dos produtos sólidos, os mesmos apresentaram alto poder calorífico, podendo ser utilizado como combustível e características potenciais para serem incorporados ao solo. A fração líquida é composta basicamente de compostos fenólicos, caracterizando o alcatrão como insumo para diversas aplicações. Considerando o poder calorífico do gás produto sem nitrogênio, verifica-se que este pode ser utilizado como combustível em queima direta em caldeiras ou em motores e turbinas após um pré-tratamento de limpeza.

Palavras Chave:

Casca de castanha de caju, pirólise, alcatrão, carvão.

Abstract

The use of cashew nut shell by thermal conversion can represent a solution to the actual environmental problem of the disposal this of agricultural reject. By the process of pyrolysis, process depending on the biomass type, it can be transformed into liquid, char and noncondensable gases in different proportions. On this work, the crushed cashew nuts shells has been submitted to the pyrolysis in fixed bed reactor, at laboratory scale. The experiments have taken place into an inert atmosphere (N₂), ranging the final temperature (500, 700 and 900 °C) and heating rate (5, 10 and 15 °C / min). The liquid products (tar and water), solids (char) and gases have been collected evaluating the yields and relating them to previously established parameters. Afterwards, the products have been submitted to a various characterization tests in order to obtain data that can contribute to their better use. The tar has been analyzed by gas chromatography coupled to a mass spectrometry (GC-MS). The char has been submitted to a ultimate analysis, fluorescence spectrometry X-ray (EFRX), electron microscopy of scanning (SEM) and measurement of surface area by adsorption of N₂. The gases, after being collected, have been analyzed by a chromatography with thermal conductivity detector (GC-DCT). In order to check the heating rate influence on yield and composition of products obtained. The char obtained has a heating value higher and can be used as fuel characteristics and potential to be incorporated into the soil. As regards the tar composition phenolic compounds are most significant, characterizing the tar as a material for several applications. Considering the heating value of product gas without nitrogen, it appears that it can be used as fuel for direct combustion in boilers or in engines and turbines after a pre-cleaning treatment.

Key Words:

Cashew nut shell, pyrolysis, tar, char.

Lista de llustrações

2.1.	Esquema dos produtos obtidos da pirólise de biomassa em diferentes condições de	9
	operação	
2.2.	Formação e composição do alcatrão segundo a temperatura	23
2.3.	Fluxograma para procedimento pós-coleta do alcatrão	24
3.1.	Esquema geral do sistema experimental	36
3.2.	Visão geral do equipamento	36
3.3.	Saída dos Gases	37
3.4.	Condensadores	38
3.5.	Precipitador Eletrostático	38
3.6.	Instrumentação e "bag" para coleta dos gases	39
3.7.	Analisador Karl Fischer	43
3.8.	Cromatógrafo CG-90 com detector de condutividade térmica	44
4.1.	Casca de castanha de caju in natura e triturada (0,84< dp <1 mm)	45
4.2.	Micrografias da casca de castanha de caju in natura	48
4.3.	Curvas termogravimétricas da pirólise da casca de castanha de caju realizada a	49
	temperatura final de 500 °C e taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C /min	
4.4.	Curvas termogravimétricas da pirólise da casca de castanha de caju realizada a	49
	temperatura final de 700 °C e taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C /min	
4.5.	Curvas termogravimétricas da pirólise da casca de castanha de caju realizada a	50
	temperatura final de 900 °C e taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C /min	
4.6.	Curvas DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 500 °C e taxas	51
	de aquecimentos de 5, 10 e 15 °C/min	
4.7.	Curvas DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 700 °C e taxas	51
	de aquecimentos de 5, 10 e 15 °C/min	
4.8.	Curvas DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 900 °C e taxas	52
	de aquecimentos de 5, 10 e 15 °C/min	

4.9.	. Influência da temperatura final e taxas de aquecimento na pirólise da casca de		
	castanha de caju		
4.10.	Espectro de fluorescência de raio –X do carvão da casca de castanha de caju	59	
4.11.	Espectro de fluorescência de raio –X do carvão da casca de castanha de caju	59	
4.12.	Imagens do resíduo carbono obtido da pirólise da casca de castanha de caju realizada	65	
	a 500 °C: ^a (5 °C/min); ^b (10 °C/min); ^c (15 °C/min)		
4.13.	Imagens do resíduo carbono obtido da pirólise da casca de castanha de caju realizada	66	
	a 700 °C: ^a (5 °C/min); ^b (10 °C/min); ^c (15 °C/min)		
4.14.	Imagens do resíduo carbono obtido da pirólise da casca de castanha de caju realizada	66	
	a 900 °C: ^a (5 °C/min); ^b (10 °C/min); ^c (15 °C/min)		
4.15.	Grupos que compõem a fração líquida	68	
4.16.	Compostos oxigenados	69	
4.17.	Cromatograma do gás de pirólise da casca de castanha de caju	70	
4.18.	Concentração de H ₂ , CH ₄ e CO no gás de pirólise da casca de castanha de caju	72	
4.19.	Concentração de CO ₂ e O ₂ no gás de pirólise da casca de castanha de caju	72	

Lista de Tabelas

2.1.	Variações da tecnologia de pirólise	10
2.2.	Produtos primários da pirólise e suas aplicações	10
2.3.	Propriedades de algumas biomassas	13
2.4.	Coeficiente de determinação (R^2), energias de ativação (E_a) e fatores pré-exponenciais	20
	(A).	
2.5.	Técnicas analíticas para determinar as propriedades físico-químicas do carvão	21
2.6.	Métodos analíticos para determinar as propriedades físico-químicas em líquidos de	25
	pirólise de madeira	
2.7.	Classificação dos compostos do alcatrão	26
3.1.	Experimentos de pirólise realizados	40
3.2.	Condições operacionais do CG-MS	42
3.3.	Condições de operacionais do CG-DCT	44
4.1.	Resultados da análise elementar da casca de castanha de caju em diferentes diâmetros	46
	de partículas (% massa)	
4.2.	Resultados da análise imediata da casca de castanha de caju em diferentes diâmetros	46
	de partícula (% base seca)	
4.3.	Resultados do poder calorífico superior (PCS) da casca de castanha de caju em	46
	diferentes diâmetros de partícula (em MJ/kg)	
4.4.	Concentração dos elementos na amostra da casca de castanha de caju in natura	47
4.5.	Intervalo de emissão de voláteis (T_E) e temperatura máxima de conversão ($T_{máx}$) da	52
	pirólise da casca de castanha de caju	
4.6.	Parâmetros cinéticos aparentes	53
4.7.	Quantidade dos produtos gerados	55
4.8.	Analise elementar do carvão a 500 °C (% massa)	57
4.9.	Analise elementar do carvão a 700 °C (% massa)	57
4.10.	Analise elementar do carvão a 900 °C (% massa)	57

4.11.	Poder calorífico inferior (PCI) do carvão (MJ/kg)	58
4.12.	Concentração dos elementos no carvão proveniente da pirólise da casca de castanha de	60
	caju (500 °C, 5, 10 e 15 °C/min).	
4.13.	Concentração dos elementos no carvão proveniente da pirólise da casca de castanha de	61
	caju (700°C, 5, 10 e 15°C/min).	
4.14.	Concentração dos elementos no carvão proveniente da pirólise da casca de castanha de	62
	caju (900°C, 5, 10 e 15°C/min).	
4.15.	Massa (mg) dos elementos no carvão proveniente da pirólise de 7g de casca de	63
	castanha de caju	
4.16.	Concentrações típicas para o crescimento das plantas	63
4.17.	Área superficial do carvão	64
4.18.	Principais constituintes identificados por GC-MS da fração líquida, obtidos na pirólise	67
	da casca de castanha de caju	
4.19.	Concentração média de H ₂ , N ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO e CO ₂ obtida através da análise dos gases	70
	de pirólise e o poder calorífico de casca de castanha de caju	
4.20.	Concentração média de H ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO e CO ₂ e o poder calorífico hipotético	71
	calculado desconsiderando o gás de arraste (N ₂).	

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

A	-	fator pré-exponencial	[-]
E	-	energia de ativação	[kJ/kg-mol]
k	-	constante de velocidade da reação	[s- ¹]
R	-	constante dos gases	[kJ/kg-mol.K]
\mathbf{R}^2	-	coeficiente de determinação	[-]
Т	-	temperatura	[K]
t	-	tempo	[s]
•••••	•••••		

Letras Gregas

θ	-	ângulo	[-]
α	-	taxa de conversão	[-]
φ	-	taxa de aquecimento	[°C/min]
Δ	-	variação	[-]

Abreviações

BET – Brunauer,	Emmett e Teller
-----------------	-----------------

.....

- CCC casca de castanha de caju
- DCT detector de condutividade térmica
- DTA análise térmica diferencial
- EFRX espectrometria de fluorescência de raios-X
- ESI ionização por eletrospray
- FID detector de ionização de chama
- FTRI espectroscopia de infravermelho
- GLP gás liquefeito de petróleo

- HPLC cromatografia líquida de alta eficiência
- LCC líquido da castanha de caju
- MEV microscopia eletrônica de varredura
- MS espectrômetro de massa
- MSD detector seletivo de massa
- PAH Hidrocarbonetos poliaromáticos
- PCI poder calorífico inferior
- PCS poder calorífico superior
- **PID** Proporcional, integral, derivativo
- TGA ou TG análise termogravimétrica
- UVF espectroscopia de fluorescência

••••••

Siglas

- ASTM American Society for Testing and Materials Sociedade Americana de Ensaios de Materiais
- CAPES Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- CONAB Companhia Nacional de Abastecimento
- DEP Departamento de Engenharia de Petróleo

DETF - Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos

FEM – Faculdade de Engenharia Mecânica

IQ – Instituto de Química

- NTC Núcleo de Tecnologia da Combustão
- UNICAMP Universidades Estadual de Campinas
- UNIFOR Universidade de Fortaleza

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO1.1 Justificativa para o trabalho1.2 Objetivos				
2	REVISÃO DA LITERATURA				
	2.1 Processo de Pirólise				
		2.1.1	Definição	7	
		2.1.2	Tipos de Pirólise	8	
		2.1.3	Tipos de Reatores usados para Pirólise	10	
	2.2	Pirólise	e de biomassa	12	
	2.3	Termog	gravimetria	16	
		2.3.1	Parâmetros Cinéticos Aparentes	17	
	2.4	Produtos	da Pirólise de Biomassa	21	
		2.4.1	Caracterização, Composição e Destinação Final do Carvão	21	
	2.4.2 Caracterização, Composição e Destinação Final da Fração Líquida				
			(alcatrão)		
		2.4.3	Caracterização, Composição e Destinação Final dos Gases	30	
3	MATERIAIS E MÉTODOS				
	3.1	Caracte	erização da Biomassa	32	
		3.1.1	Análise Imediata e Análise Elementar	32	
		3.1.2	Poder Calorífico	33	
		3.1.3	Espectrometria de Fluorescência de Raio-X (EFRX)	34	
		3.1.4	Análise de Microscopia Eletrônica (MEV)	34	
	3.2	3.2 Sistema Experimental de Pirólise			
	3.3	3.3 Planejamento Experimental			
	3.4	3.4 Caracterização dos Produtos Gerados			

		3.4.1	Caracterização do Carvão	41
		3.4.2	Caracterização da Fração Líquida	42
		3.4.3	Caracterização dos Gases	43
4	RESU	JLTADO	S E DISCUSSÕES	45
	4.1	Resulta	dos da Caracterização da Biomassa	45
		4.1.1	Análise Elementar, Imediata e Poder Calorífico.	45
		4.1.2	Análise por Espectrometria de Fluorecência de Raio-X	46
		4.1.3	Morfologia da Casca de Castanha de Caju in natura	47
	4.2	Resulta	dos das Análises Termogravimétricas (TG)	48
	4.3	Quantic	lade de Produtos Gerados	54
	4.4	Resulta	dos da Caracterização do Carvão	56
		4.4.1	Análise Elementar e Poder Calorífico	57
		4.4.2	Análises por Fluorescência de Raio-X	58
		4.4.3	Avaliação da Capacidade Adsortiva (BET) e Microscopia Eletrônica de	64
			Varredura (MEV)	
	4.5	Resulta	dos da Caracterização da Fração Líquida	66
	4.6	Resulta	dos da Caracterização do Gás	69
5	CON	CLUSÕE	S E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
RE	EFERÊI	NCIAS		76
AF	ÊNDI	CE A – A	nálise Imediata	86
AF	PÊNDIC	CE B - M	edida de Poder Calorífico	88
AF	PÊNDIC	CE C – Pı	rocedimento dos Ensaios experimentais	92
AF	ÊNDI	CE D – G	ráficos TGA e DTA	94
AF	ÊNDI	CE E – A	nálise Detalhada do Resíduo Líquido por CG-MS	102

1 INTRODUÇÃO

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

Considerando a utilização da biomassa para fins energéticos, os recursos podem ser classificados da seguinte forma: recursos florestais, representados pelas florestas naturais e plantadas; culturas energéticas envolvendo espécies sacarídeas, amiláceas e oleaginosas; fitomassa aquática; resíduos agropastoris; resíduos orgânicos industriais; resíduos urbanos sólidos e líquidos e outros tipos de biomassa.

Dentre os processos termoquímicos de conversão da biomassa em energia, a pirólise é um dos mais promissores. A pirólise pode ser definida como a degradação térmica de qualquer material orgânico sólido na ausência total de um agente oxidante, ou em uma quantidade tal que a gaseificação não ocorra totalmente.

Na pirólise de biomassa, ocorre a geração de elevado número de compostos químicos que podem atuar como insumos para a indústria química ou servir como substitutos para derivados de petróleo. As temperaturas de reação variam de 400 a 800°C e os produtos obtidos são carvão, alcatrão (líquido pirolítico, bio-óleo) e gases combustíveis.

O carvão pode ser usado como combustível por possuir alto poder calorífico, ou pode ser utilizado como insumo para o preparo de carvão ativado. O produto líquido tem composição química próxima à da biomassa, e é composto por uma complexa mistura de hidrocarbonetos. O mesmo pode ser utilizado como combustível, ser adicionado ao insumo de refinarias de petróleo, melhorado por catalisadores a fim de produzir combustíveis refinados de grau superior, ou ainda pode ser potencialmente usado como produto químico. Dentre os subprodutos da pirólise, o alcatrão geralmente tem preferência devido ao seu poder calorífico, sua facilidade de transporte e armazenagem, seu baixo conteúdo de nitrogênio e enxofre e pela alternativa de serem convertidos em produto químico. (APAYDIN-VAROL; PÜTUN; PÜTUN, 2007).

O produto gasoso, dependendo da concentração dos gases combustíveis, pode igualmente ser utilizado como combustível. O gás resultante da pirólise de biomassa vegetal, ao contrário do gerado a partir do carvão e de lodo de esgoto, tem conteúdo de enxofre insignificante. Quanto à emissão de gás carbônico, se a biomassa for produzida e consumida de maneira sustentável, fecha-se o ciclo de consumo-produção do gás carbônico, não aumentando a taxa presente na atmosfera (KINOSHITA, 1997). Entretanto, os gases contem impurezas que devem ser controladas para que se possa utilizar o gás em um motor ou turbina. As principais impurezas que devem ser controlados são alcatrão e cinzas. Os sistemas para controle e limpeza dos gases são tecnicamente viáveis, mas podem se mostrar caros a ponto de inviabilizar economicamente o projeto. Motores de combustão interna e turbinas a gás de construção robusta aceitam pequenas quantidades de particulados. Alguns reatores produzem partículas finas de carbono e alcatrão, cujos níveis devem ser constantemente monitorados para evitar danos ao motor se operado em condições extremas (MUKUNDA, 1993).

Os rendimentos dos produtos (gases, líquidos e sólidos) dependem de fatores como:

- a temperatura final do processo;
- pressão de operação do reator;
- o tempo de residência das fases sólidas, líquidas e gasosas dentro do reator;
- o tempo de aquecimento e a taxa de aquecimento das partículas de biomassa;
- o ambiente gasoso e as propriedades inicias da biomassa.

Um dos objetivos no processo de pirólise é a obtenção de produtos com densidade energética mais alta e melhores propriedades energéticas do que as da biomassa inicial.

1.1 Justificativa para o trabalho

No Brasil são produzidos os mais diversos subprodutos e resíduos agroindustriais (bagaço de cana-de-açúcar, caju, coco verde e de outras frutas) em virtude da grande produção agrícola do país. Entretanto, a disposição dos resíduos gerados nestes setores está se transformando em sério problema. Apesar de uma parte ser utilizada para fins diversos, uma grande quantidade ainda permanece sem utilização.

O aproveitamento industrial do caju (*Anacardium occidentale L.*) é realizado principalmente na região Nordeste do país, visando, basicamente, o beneficiamento da castanha e, em menor escala, o aproveitamento do pedúnculo. Mesmo considerando o aproveitamento do pedúnculo sob a forma de sucos, doces, geléias, néctares, farinhas e fermentados, só 15% da produção do pedúnculo é utilizada. Uma das causas para esse baixo aproveitamento está relacionada ao tempo de deterioração do pedúnculo, que ocasiona excessivas perdas no campo e na indústria (MOREIRA et al., 2009).

O Caju é formado pelo pendúculo (pseudofruto carnoso e duro, de cor amarela, alaranjada ou vermelha) e pelo fruto verdadeiro do cajueiro, a castanha de caju, de onde se extrai o principal produto de consumo, a amêndoa (PAIVA; GARRUTI; SILVA NETO, 2000). O processo de obtenção da amêndoa começa pela decorticação, ou seja, pela separação da amêndoa e da casca da castanha, que acontece em tanques com cardol, que compõem cerca de 10% do líquido extraído da própria casca de castanha de caju. Este é aquecido pelo calor gerado em caldeiras, ao passar por serpentinas numa temperatura de 800 \pm 5 °C. Os subprodutos dessa etapa são as amêndoas, de grande valor comercial, e as cascas encharcadas de cardol, que detêm grande potencial combustível. Comparativamente, o poder calorífico deste resíduo é equivalente ao de outros produtos utilizados para o mesmo fim, como casca da semente de algodão, casca de amendoim, serragem e outros (SILVA et al., 2005 apud Lima, 2008). Partes das cascas da castanha de caju, resíduos da produção, são incorporadas novamente ao processo e, nas caldeiras, irão gerar calor para a decorticação de novas castanhas. A cinza, resultante da queima das cascas é utilizada como adubo em plantações de caju e, uma parte, destinada a aterros sanitários comuns.

No entanto, em alguns casos, verificou-se a corrosão dos tubos do trocador de calor, provavelmente devido à grande concentração de Na e K encontradas na casca (FIGUEIREDO, 2009).

O resíduo da castanha é subproduto do caju, fruto típico da região Nordeste, cuja cultura é responsável por metade das áreas cultiváveis pela agroindústria no Nordeste do Brasil. De acordo com o boletim da CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento, a cajucultura é de fundamental importância para a economia do Ceará e do país, e desponta como o primeiro produto da pauta de exportação desse Estado, gerando divisas e empregos no campo e nas indústrias. O parque industrial de beneficiamento de castanha de caju, que gira em torno de 300 mil toneladas por ano, absorve toda a produção do Estado, e inclusive importa dos estados vizinhos. A descoberta de um valor agregado à casca, que iriam para aterros sanitários, gera o interesse de novos estudos com a finalidade da utilização dos subprodutos da cajucultura brasileira (FIGUEIREDO, 2009).

Muitos estudos sobre o caju e seus possíveis beneficios vêm sendo realizados e já obtiveram resultados positivos em algumas pesquisas, as quais se aprofundaram em específicas partes da fruta: casca, bagaço, castanha e sementes. Os resultados são direcionados principalmente para as áreas de tecnologia e saúde.

O óleo da castanha de caju, também conhecido como cardol ou líquido da casca da castanha de caju (LCC), por exemplo, é utilizado há tempos pela indústria como componente de fungicidas, inseticidas, vernizes, pinturas, adesivos e também plásticos de lonas para freios (LIMA, 2008). Outro estudo relacionado ao cardol foi à utilização de aditivo biológico à base de LCC nos derivados do petróleo, combustíveis e lubrificantes (SECITECE, 2007).

O bagaço do caju (pedúnculo) também foi investigado por pesquisadores que afirmaram que esse subproduto representa um dos principais resíduos da produção do caju e que, ao ser incinerado, sofre redução de 97% do volume inicial. As análises da cinza residual, indicaram sua utilização como fonte não perecível de potássio, enxofre e magnésio (SANTOS et al., 2007).

A casca da castanha de caju também foi investigada visando o seu aproveitamento para fins de obtenção de energia. Tsamba, Yang e Blasiak (2006) obtiveram resultados satisfatórios realizando a gaseificação da casca em um reator de leito fixo. O reator foi instalando em uma beneficiadora da castanha de caju com o objetivo de introduzir o gás produzido no processo de beneficiamento da castanha.

Tomando por base as proposições discutidas até o presente momento, originou-se a motivação para o desenvolvimento desta pesquisa, buscando dar continuidade a linha de pesquisa, "Pirólise e Gaseificação de Casca de castanha de caju: Avaliação da produção de gás, líquidos e sólidos", introduzida no Laboratório de Combustíveis e Combustão do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos da Faculdade de Engenharia Mecânica/UNICAMP por Figueiredo (2009).

Visando ainda o aproveitamento de resíduos agrícolas como fontes de energias alternativas e renováveis, este trabalho tem como objetivo caracterizar os produtos sólidos, líquidos e gasosos provenientes da pirólise da casca de castanha de caju (*Anacardium occidentale L.*), de modo a verificar sua possível utilização como combustível ou para outras finalidades.

Este trabalho foi iniciado com a colaboração de um projeto financiado pelo CNPq: Gaseificação de Biomassa em Cogeração (CNPq Nº 401114/2004-0), sob a coordenação do Prof. Dr. João Batista Furlan Duarte, do Núcleo de Tecnologia da Combustão (NTC) da Universidade de Fortaleza (UNIFOR).

Os ensaios de pirólise foram realizados no Laboratório de Caracterização de Biomassa e Resíduos do Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos na Faculdade de Engenharia Mecânica/UNICAMP com variação nos parâmetros operacionais do equipamento. A caracterização dos produtos foi realizada no Departamento de Química Analítica do Instituto de Química/UNICAMP, sob co-orientação da Prof. Dr^a. Anne Hélène Fostier.

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi analisar a influência da taxa de aquecimento e da temperatura final na quantidade e composição dos produtos gerados (alcatrão, carvão e gases) pela pirólise da casca de castanha de caju em um reator de leito fixo, com alimentação em batelada, em escala laboratorial, utilizando uma balança termogravimétrica como reator.

Pretende-se ainda caracterizar os produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos no processo de pirólise da casca de castanha de caju através de testes analíticos. Conhecida a quantidade e composição dos produtos gerados, sugerir aplicações.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Processo de pirólise

2.1.1 Definição

Pode-se definir pirólise como a decomposição térmica de matéria orgânica na ausência de ar ou de oxigênio. Esta reação, que aparece também como etapa da gaseificação e da combustão, se produz através de uma série de reações químicas e de processos de transferência de massa e de calor.

Alguns autores a consideram como decomposição térmica com deficiência de oxigênio, ou seja, menor quantidade de ar ou oxigênio que a requerida estequiometricamente para a combustão completa, gerando, principalmente, líquidos e sólidos (SANCHEZ, 2010).

Os produtos da pirólise são: um sólido carbonoso (resíduo não volátil com um elevado teor de carbono), um produto líquido condensável, que recebe o nome de alcatrão (mistura de um grande número de compostos de elevada massa molecular, que são voláteis à temperatura de pirólise, porém condensam a temperatura ambiente) e os gases (produtos de baixa massa molecular os quais tem uma pressão de vapor moderada a temperatura ambiente).

As propriedades destes produtos variam em função do material de partida e das condições do processo:

O produto gasoso é composto principalmente por gases não condensáveis, como H₂, CO,
 CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ e C₂H₆. Este gás pode ser utilizado como combustível para auto-abastecer
 o processo. (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; JACOBSON; BRIENS; BERRUTI, 2008).

- O produto sólido carbonoso pode ser utilizado para a produção de carvão ativado (IONNIDOU; ZABANIOTOU, 2007) e também, devido a seu poder calorífico médio pode ser utilizado como combustível (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

- O produto líquido é formado por água e compostos orgânicos (mistura de hidrocarbonetos) de diversas naturezas. Este produto pode ser utilizado diretamente como combustível em caldeiras, motores e turbinas. Além disso, pode ser submetido a tratamentos secundários para melhorar suas propriedades e ser utilizado como combustível em aplicações de transporte. Por último, pode ser utilizado como matéria-prima para a obtenção de produtos químicos como fertilizantes e resinas (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004; ZHANG et al., 2005; CHIARAMONTI; OASMAA; SOLANTAUSTA, 2007).

2.1.2 Tipos de pirólise

A distribuição dos produtos da reação de pirólise pode ser modificada dependendo dos parâmetros de reação: a temperatura final, a taxa de aquecimento, tempo de residência do sólido, o tempo de residência dos vapores e pressão (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Em função das condições de operação existem diferentes tipos de pirólise:

Carbonização ou pirólise lenta → ocorre com temperaturas relativamente baixas (em torno de 400 °C) e utiliza longos tempos de residência do sólido que pode durar desde horas até dias. Neste processo se maximiza o rendimento do produto sólido.

Pirólise convencional → ocorre com temperaturas moderadas (500 a 600 °C), baixas taxas de aquecimento (< 25 °C/min) e tempo de residência do sólido que varia entre 5 e 30 minutos. Os rendimentos dos três produtos são bastante similares neste tipo de pirólise.

- Pirólise rápida para obtenção do produto líquido \rightarrow ocorre com temperaturas em torno de 500 °C, com altas taxas de aquecimento (1000 °C/s) e tempos de residência dos vapores no reator entre 0,5 e 2s.

 Pirólise rápida para obtenção de gás → ocorre a temperaturas maiores que 650 °C, altas taxas de aquecimento e curto tempo de residência dos gases, similares da pirólise rápida para obtenção de líquido.

A figura 2.1 mostra os principais produtos obtidos a partir de diferentes tipos de pirólises, e as características de operação dos processos.



Figura 2.1. Esquema dos produtos obtidos da pirólise de biomassa em diferentes condições de operação (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999).

Bridgwater e Bridge (1991) realizaram uma revisão sobre diversos tipos de tecnologias de pirólise e apresentam as variações da tecnologia, os produtos primários e suas aplicações conforme apresentadas nas tabelas 2.1 e 2.2.

		Tempo de	Taxa de	Temperatura	Produto otimizado
		residência	aquecimento	Máxima (°C)	
Carbonização		Horas-dias	Muito baixa	400	Carvão
Convencional		5 - 30 min	Baixa	600	Bio-óleo, carvão e
Rápida		0,5 - 5 seg	Razoavelmente	650	gás Bio-óleo
Flash	Líanida	< 1 seg	alta Alta	< 650	Bio-óleo
	Gás	< 1 seg	Alta	< 650	Químicos e gases combustíveis
Ultra		< 0,5 seg	Muito alta	1000	Químicos e gases combustíveis
Vácuo		2 – 30 seg	Média	400	Bio-óleo
Hidropirólise		< 10 seg	Alta	< 500	Bio-óleo e químicos
Metanopirólise		< 10 seg	Alta	> 700	Químicos
Fonte: Bridgwate	r e Bridge	(1991).			

Tabela 2.1. Variações da tecnologia de pirólise

Tabela 2.2. Produtos primários da pirólise e suas aplicações.

	PIRÓLISE				
Produtos primários	Carvão	Líquido	Gás		
Aplicações	Vendido como combustível;	Vendido como combustível;	Vendido como combustível;		
	Formação de emulsões;	Enviado as refinarias;	Queimado para secagem;		
	Queimado para secagem;	Misturado ao carvão;	Queimado para aquecimento;		
	Gaseificado (geração de energia).	Melhorado por hidrotratamento;	Geração de energia.		
		Melhorado por zeólitas.			

Fonte: Adaptado Bridgwater e Bridge (1991).

2.1.3 Tipos de reatores usados para pirólise

A configuração de um reator determina a taxa de alimentação, o modo de aquecimento e de transferência de calor durante o processo de pirólise. Diferentes tecnologias são, atualmente, testadas em vários países (DINIZ, 2005).

A escolha do reator é um fator importante nos processos químicos que acontecem. Alguns tipos de reatores já foram testados no mundo para realizar pirólise, sejam em escala de bancada, piloto ou industrial.

Os reatores podem ser classificados, de maneira geral, em:

- Reator de sistema em batelada: o reator é carregado com uma quantidade determinada de biomassa. A pirólise é efetuada e os produtos são removidos. O tempo de permanência dos vapores das reações está diretamente ligado à vazão do gás de arraste que passa pelo sistema. A operação em batelada também é chamada de descontínua porque as condições variam e o regime é transiente, ou não permanente. Este sistema é utilizado para pequenas quantidades de biomassa.

- Reator de sistema contínuo: neste reator, a biomassa flui e os produtos saem continuamente, sendo que os reagentes (biomassa) e produtos deslocam-se juntos. As condições operacionais do sistema não variam, o regime é permanente.

Os reatores, tanto o de sistema em batelada como o de sistema contínuo, podem apresentar leito fixo ou fluidizado. O reator de leito fixo possui uma grelha que sustenta o leito, onde ocorre o aquecimento controlado do sistema. O gás de arraste atravessa o compartimento onde se encontra a biomassa, levando os produtos para fora do leito de reação. É um reator simples, mais adequado a pequenas unidades, inclui secagem, granulação, aquecimento e resfriamento. O fluxo do gás de arraste determina o tempo de permanência dos vapores na zona aquecida.

No reator de leito fluidizado, após a secagem, a biomassa, de granulometria controlada, é aquecida a altas temperaturas, na ausência de ar: as partículas são suspensas em fluxo de gases em turbulência (fluidizado) e os produtos são coletados sob resfriamento, completando o sistema. Este tipo de leito é mais utilizado em sistema contínuo, embora possa ser usado em batelada.

A boa mistura de sólidos conduz a uma eficiente transferência de calor, uniformidade de temperatura e facilidade de controle do processo. (GONZÁLEZ; ENCINAR; CANITO, 2003).

11

2.2 Pirólise de biomassa

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

Caracterizam-se biomassa vários materiais naturais e derivados, como madeiras e espécies herbáceas, resíduos de madeira, bagaço, resíduos agrícolas e indústrias, papel usado, resíduo sólido urbano, serragem, biosólidos, grama, resíduos de processamento, resíduos animais, plantas aquáticas, algas, etc. A tabela 2.3 mostra as propriedades de algumas biomassas estudadas por Tsai et al. (2006).

A biomassa é composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$, é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (glicose), classificado como polissacarídeo ou carboidrato. É um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas, é insolúvel em água e não digerível pelo homem.

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

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

Tabela 2.3. Propriedades de algumas biomassas

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

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

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

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

Um modelo simplificado de reações para a pirólise de biomassa em atmosfera deficiente de oxigênio (O₂) pode ser representado pelas seguintes reações (MCNTYRE, 1974 apud GÓMEZ et al., 2003):

- 1. Biomassa úmida + calor \leftrightarrow Biomassa seca + H₂O _(v);
- 2. Biomassa seca + Calor ↔ Carvão + gases combustíveis não-condensáveis + alcatrão;
- 3. $C_{(s)} + 0.5 O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} \Delta H = -111 kJ / mol;$
- 4. $C_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)} \Delta H = -394 \text{kJ} / \text{mol};$
- 5. $C_{(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow 2CO_{(g)} \Delta H = 172 kJ / mol;$
- 6. $C_{(s)} + H_2O_{(v)} \leftrightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)} \quad \Delta H = 175 \text{kJ} / \text{mol};$
- 7. $C_{(s)} + 2H_2O_{(v)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + 2H_{2(g)} \quad \Delta H = 178kJ / mol;$
- 8. $C_{(s)} + 2H_{2(v)} \leftrightarrow CH_{4(g)} \Delta H = -74,8kJ / mol;$
- 9. CO (g) + 0,5O₂ (g) \leftrightarrow CO_{2(g)} Δ H = -238,7kJ / mol;
- 10. CO $_{(g)}$ + H₂O $_{(v)} \leftrightarrow$ CO_{2(g)} + H_{2 (g)} Δ H = 285 kJ / mol;
- 11. CO (g) + 3H₂ (g) \leftrightarrow CH₄(g) + H₂O (v) Δ H = -250 kJ / mol;

Podem ser basicamente quatro os fenômenos observados quando a temperatura da biomassa aumenta. O primeiro aparece à temperatura de até 200 °C quando ocorre a secagem do material, sendo envolvidos neste processo além da água, traços de CO₂, ácido fórmico, ácido acético, etc., os quais começam evoluir desde a partícula para o exterior.

O segundo fenômeno aparece à temperatura na faixa de 200 °C a 300 °C, onde os produtos anteriores se envolvem em quantidades maiores e a biomassa é convertida em carvão vegetal (fenômeno de torrefação decomposição térmica da hemicelulose e parcialmente da celulose).

O terceiro fenômeno identificado na faixa de temperatura 300 °C a 500 °C corresponde com a degradação térmica da celulose, produzindo quantidades de CO, H_2 e CH₄, etanol, ácido acético, ácido fórmico, formaldeídos e alcatrão (voláteis e licor piro lenhoso).

O quarto fenômeno ocorre às temperaturas acima de 500 °C onde ocorrem reações dos produtos gasosos já formados com o resíduo sólido, produzindo-se produtos combustíveis, sendo que a água e o CO_2 podem reagir com o carvão residual para produzir CO e H₂.

Observa-se que as reações que envolvem o carbono sólido (3 a 8) são do tipo heterogêneas, enquanto aquelas que envolvem as equações 9 a 11, são homogêneas. As reações 3 e 4 são de combustão em atmosfera deficiente de oxigênio, as quais provêem a entalpia necessária para o processo de pirólise. As reações 6 e 7 correspondem à gaseificação do carbono com o vapor de água, e a reação 8 com a hidrogaseificação ou formação do metano. A reação 10 é a do gás-de-água e a 11 é a de formação do metano a partir do CO e H₂.

Como mostram os dados de entalpia as reações 3, 4, 8, 9 e 11 são termodinamicamente exotérmicas, e as reações 5, 6, 7 e 10 são termodinamicamente endotérmicas. À temperaturas elevadas entre 800 °C e 1000 °C, os valores de entalpia podem variar em relação aos valores listados. As reações mostram ser reversíveis sob as condições de pirólise, e o ponto de equilíbrio variará com a temperatura e a pressão do processo.

A baixas temperaturas (~400 °C) as reações químicas de termo conversão durante o processo de pirólise rápida, constituem a etapa controladora do processo, devido às baixas taxas de reação (cinética do processo). A elevadas temperaturas o processo difusional dos gases na mistura heterogênea (transferência de massa) se converte no fator controlador do processo.

Kimura (2009) estudou a pirólise de várias biomassas, utilizando um reator de leito fixo, com capacidade de 670g. Os experimentos foram conduzidos com taxa de aquecimento de 12,5 °C/min, variando a pressão (-599 mmHg e 0) e a temperatura final (400, 500 e 600 °C). Cada combinação de temperatura e pressão resultou em valores diferentes de rendimento do carvão, líquido e gás (calculado por diferença).

2.3 Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA ou TG) tem sido uma ferramenta fundamental na determinação dos parâmetros cinéticos das reações de pirólise, energia de ativação, fator de freqüência e ordem da reação.

A termogravimetria é uma técnica da análise térmica que envolve a medida da variação de massa de uma amostra (perda ou ganho) em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. São dois os modos comumente usados (CAVALHEIRO et al.,1995):

a) TG isotérmica, em que a massa da amostra é registrada em função do tempo a temperatura constante;

b) TG dinâmica ou não isotérmica, em que se submete a amostra a uma taxa de variação constante de temperatura , em um forno, enquanto uma balança monitora sua massa.

Na análise térmica a atmosfera pode ser controlada. É possível realizar a análise sob vários tipos de atmosferas (WENDLANDT, 1986): oxidativa (ar ou oxigênio); inerte (nitrogênio ou argônio); corrosiva (dióxido de enxofre) e a pressão reduzida. Dependendo do tipo de atmosfera, pode-se realizar experimentos de pirólise, gaseificação ou combustão.

Segundo Alves e Figueiredo (1988) a pirólise é interpretada como a degradação térmica dependente de um pequeno número de frações discretas, cada uma com cinéticas bem definidas. A fração maior é similar à celulose e as frações menores provavelmente correspondem a estágios sucessivos na degradação térmica da lignina e das hemiceluloses.

Ghetti et al. (1996) em testes termogravimétricos realizados em ambientes inertes e oxidantes concluíram que a biomassa, com quantidades baixas de lignina, produz um produto de pirólise mais leve, o qual pode ser considerado como melhor alcatrão para uso como combustível. Constataram, como na literatura, que os produtos da pirólise devem ser removidos o mais rápido possível de zonas de altas temperaturas, para evitar processos térmicos secundários nos quais podem produzir produtos mais pesados e, portanto, diminuir a qualidade do alcatrão.

Mansaray e Ghaly (1999 a,b) realizaram testes experimentais em balança termogravimétrica para a obtenção dos parâmetros cinéticos de casca de arroz, utilizando atmosferas oxidante (ar) e inerte (nitrogênio) e constataram que as reações de degradação térmica das amostras estudadas foram afetadas pelos meios reacionais empregados. Em todos os casos utilizou-se uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Tsamba, Yang e Blasiak (2006) realizaram testes experimentais em balança termogravimétrica para a obtenção dos parâmetros cinéticos da casca do coco e da castanha de caju. Foram utilizadas taxas de aquecimento de 10 e 20 °C/min em atmosfera inerte, verificando a influencia da taxa de aquecimento na variação da energia de ativação.

Diversos autores utilizam esta técnica para determinar os parâmetros cinéticos em diferentes tipos de biomassas, resíduos sólidos urbanos, plásticos e carvão (GUI et al., 2005; VLAEV; MARKOVSKA; LYUBCHEV, 2003; MÜLLER-HAGEDORN et al., 2003; FISCHER et al., 2002; SØRUM; GRONLI; HUSTAD, 2001; GÁRCIA-PÈREZ et al., 2001; SHARMA; RAO, 1999).

Na literatura, os pesquisadores apontam diversos parâmetros que podem influenciar a medida dos parâmetros cinéticos por TGA. Em todas as aplicações da biomassa é fundamental conhecer a composição química e o comportamento térmico de cada tipo de material estudado em ambientes oxidantes e inertes.

2.3.1 Parâmetros Cinéticos Aparentes

O conhecimento dos parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius permite o modelamento matemático dos processos de emissão de substâncias voláteis e combustão da biomassa. A velocidade das reações químicas que tem lugar durante a emissão dos voláteis e combustão da biomassa pode ser determinada. Os parâmetros cinéticos permitem, entre outras coisas, determinar o tempo requerido para a combustão completa do material (LAKSHMANAN; WHITE, 1994).
Existem duas abordagens clássicas para o estudo da cinética de volatilização:

• a partir da curva de queda de massa, ou curva termogravimétrica, tanto isotérmica como com elevação programada de temperatura;

• a partir da dinâmica de formação dos produtos da pirólise.

Existem diversos métodos para determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação, os quais se aplicam os dados obtidos com o auxílio da análise termogravimétrica. Entre estes, são citados os de Kissinger, Freeman e Carroll, Friedman, Coats e Redfren, Ozawa, e outros. Entretanto, a ASTM E 698 recomenda a utilização dos métodos de Kissinger e Ozawa na determinação de parâmetros cinéticos.

Nos métodos dinâmicos, a obtenção da energia de ativação de uma reação se baseia na premissa de que o deslocamento da temperatura é função da energia de ativação do processo, comparando-se duas ou mais curvas em um ponto de igual conversão.

De acordo com os métodos propostos por Kissinger e Ozawa (MA; HILL; HENG, 1991; BIAGINI et al., 2002), a taxa correspondente à decomposição térmica do sólido pode ser descrita em termos do produto entre duas funções, uma dependente da temperatura, k (T) e, outra, dependente da conversão, f (α) (equação 1).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{1}$$

onde T é a temperatura absoluta; α a taxa de conversão, conforme a equação 1 ; e d α /dt é a velocidade da reação, ou seja, a taxa isotérmica da mudança do grau de transformação (conversão) com o tempo.

De acordo com a relação de Arrhenius (ATKINS, 1998), o termo dependente da temperatura é dado pela equação 2.

$$k(T) = Ae^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}$$
(2)

onde E é a energia de ativação; A o fator pré-exponencial; e R a constante universal dos gases. Portanto, a Equação 1 pode ser reescrita como apresentado na equação 3.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}f(\alpha)$$
(3)

Introduzindo a taxa de aquecimento definida como $\phi = dT/dt$ na equação 3, chega-se a equação da variação do grau de transformação de um sólido em função da temperatura, sendo a temperatura, por sua vez, dependente da taxa ϕ (equação 4).

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} e^{\left(\frac{L}{RT}\right)} dT \tag{4}$$

A função f(α) depende da quantidade de sólido e da temperatura, separadamente. Integrando a equação 4, a partir da temperatura inicial T₀, correspondente à conversão α_0 , até a temperatura de inflexão, T_{máx}, sendo $\alpha = \alpha_{máx}$, resulta na equação 5.

$$g(x) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_{max}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^{T_{max}} e^{\frac{E}{RT}} dT$$
(5)

Em função da característica da reação de pirólise, a forma da função $f(\alpha)$ pode ser bastante complexa. Em função da complexidade, Biagini et al. (2002) e Órfão e Figueiredo (2001) e simplificaram a questão, assumindo que a reação de pirólise se trata de uma reação que obedece a uma cinética de ordem n , ficando a função definida como apresentada na equação 6.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \tag{6}$$

Ozawa usou uma aproximação empírica à integral da equação 5, que resultou na equação 7.

$$\log \phi = -0.4567 \frac{E}{RT} + [\log \frac{AE}{R} - \log g(\alpha) - 2.315]$$
(7)

Portanto, considerando a mesma conversão, um gráfico relacionando log ϕ em função de 1/T deve resultar em uma linha reta, cuja inclinação será de -0,4567 E/R. Uma série de retas paralelas é esperada quando a energia de ativação não depende da conversão α .

Kissinger, no entanto, usou a técnica da integração por partes sucessivamente para gerar a equação 8, baseada na temperatura da máxima taxa de perda de massa, $T_{máx}$:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_{max}^{2}}\right) = \left[\ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \ln g(\alpha)\right] - \frac{E}{RT_{max}}$$
(8)

Construindo o gráfico $\ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right)$ em função de 1/T, à conversão constante, chega-se à obtenção de uma linha reta, cuja inclinação será –E/R. A função f(α) é considerada como a equação 6. Esse método é apenas válido para temperaturas próximas da temperatura T_{máx}.

Kleinlein et al. (2010) utilizaram o método apresentado para determinar os parâmetros cinéticos de várias espécies de biomassas da Amazônia. A tabela 2.4 apresenta o coeficiente de determinação (R^2) para cada regressão linear, bem como os valores das energias de ativação (E_a) e os fatores pré-exponenciais (A) calculados.

Biomassa	Faixa de Temperatura	\mathbf{R}^2	Ea	Α
AÇAI	184 - 301 °C	0,9929	93,32	7,39E+05
CASTANHA DO PARÁ	177 – 302 °C	0,9868	53,41	6,64E+01
JATOBÁ	196 – 371 °C	0,9790	86,29	5,08E+04
ANGELIM PEDRA	177 – 302 °С	0,9922	64,67	5,28E+02

Tabela 2.4. Coeficiente de determinação (\mathbb{R}^2), energias de ativação (\mathbb{E}_a) e fatores préexponenciais (Λ)

Muitos experimentos já foram realizados para estudar a cinética de decomposição térmica das biomassas. O estudo da emissão de voláteis é essencial para se compreender a dinâmica da pirólise e explica os fenômenos envolvidos visando a otimização do processo. Sendo a biomassa um material quimicamente complexo, há a necessidade de se aprimorar os experimentos, pois

existem variações nos parâmetros cinéticos encontrados pelos diversos pesquisadores (SÁNCHEZ, 1994).

2.4 Produtos da pirólise de biomassa

2.4.1 Caracterização, composição e destinação final do carvão

A quantidade e a composição do carvão são diretamente ligados à natureza e composição do combustível e às condições de pirólise. Os processos térmicos tais como incineração e gaseificação podem mobilizar elementos potencialmente tóxicos, tais como Pb, Zn, Cu, Hg, Cd quando presentes no combustível.

No caso da pirólise de biomassa vegetal, encontra-se um carvão livre de elementos tóxicos e uma porcentagem de enxofre desprezível (APAYDIN-VAROL; PÜTUN; PÜTUN, 2007), conferindo *a priori* a este resíduo um potencial interessante para adubação e fertilização em áreas de cultivo de biomassa. Entretanto, no âmbito desta destinação final é importante que o carvão seja fisicamente e quimicamente analisado de maneira a poder determinar sua composição exata, principalmente no que diz respeito a sua capacidade de adubação e fertilização do solo. Algumas técnicas analíticas utilizadas para caracterização do carvão e as propriedades estudadas estão relacionadas na tabela 2.5.

Técnicas Analíticas	Propriedades
Análise Imediata	umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo
Análise elementar	constituição química (C, H, O N e S).
Bomba Calorimétrica	poder calorífico
Técnicas espectrométricas	concentração de vários elementos na amostra
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	estrutura superficial da amostra.
Método BET (Brunauer, Emmett e Teller)	avaliação da capacidade de adsorção

 Tabela 2.5. Técnicas analíticas para determinar as propriedades físico-químicas do carvão

 Técnicas Analíticas

 Propriedades

Sua utilização apresenta grandes vantagens em comparação ao uso do carvão mineral, por não conter chumbo, enxofre e mercúrio, assim como seu baixo teor de cinzas. O carvão pode ser utilizado no processamento do minério de ferro, no refino de açúcar, como absorvente, como adubo, como matéria-prima para gaseificar e produzir gases de síntese com baixo conteúdo de alcatrão (PELAEZ-SAMANIEGO et al., 2006 apud PELAEZ-SAMANIEGO, 2007) e no preparo de carvão ativado quando sua estrutura porosa e área superficial são apropriadas (YAMAN, 2004).

2.4.2 Caracterização, composição e destinação final da fração líquida (alcatrão)

O alcatrão é uma mistura semi-sólida de hidrocarbonetos de alta massa molecular e de carbono livre e constitui um dos principais resíduos da pirólise de biomassa. Os alcatrões são substâncias contaminantes que são geradas em uma grande variedade de processos térmicos. Atualmente não existe uma definição genérica de alcatrão. Na bibliografia consultada se encontram diferentes definições de alcatrões:

- Compostos orgânicos condensáveis a temperatura ambiente, formados em reações termoquímicas (ZHOU; WANG; KINOSHITA, 1993).

- Compostos orgânicos que se formam através de tratamento térmico de pirólise ou regime de oxidação parcial (gaseificação) de qualquer material orgânico. Geralmente assumem que são principalmente aromáticos (MILNE; EVANS; ABATZOGLOU, 1998).

- Termo genérico para todos os compostos orgânicos presentes em um gás excluindo os hidrocarbonetos gasosos. São os compostos mais pesados que o benzeno, que formam uma mistura de compostos orgânicos que vão desde o benzeno a hidrocarbonetos poliaromáticos pesados (NEEFT et al., 2002).

A produção de alcatrão pode ser influenciada por vários fatores. Alguns fatores que influenciam na quantidade de alcatrão produzida durante a pirólise de biomassa são:

- taxa de aquecimento;
- temperatura do reator;
- ponto de introdução da alimentação;
- diâmetro de partícula;
- relação estequiométrica;
- geometria do leito;
- método de extração do alcatrão;
- tempo de residência;
- tipo de catalisador utilizado.

Um dos fatores mais estudados é a influência da temperatura na composição do alcatrão. Elliot (1988), citado por Milne, Evans e Abatzoglou (1998) propõe o seguinte esquema de formação e composição do alcatrão segundo a temperatura (Figura 2.2).



Figura 2.2. Formação e composição do alcatrão segundo a temperatura.

Vários estudos já mostraram que a quantidade e composição do alcatrão e do carvão dependem diretamente da composição do combustível e das condições operacionais dos processos de pirólise e gaseificação (NATARAJAN et al., 1998; WU et al., 2003; RESENDE et al., 2004a, 2004b; MARRERO et al., 2004; ADEGAROYE et al., 2004; RABOU, 2005; REED et al., 2005; BRAGE et al., 2000).

Dependendo do tipo de biomassa e do sistema de pirólise, a concentração de alcatrão no gás pode variar entre 0,5 e 100 g.m⁻³, sendo que a maioria das aplicações requer uma concentração no máximo, de 0,05 g.m⁻³ (RABOU, 2005). A eliminação do alcatrão presente no gás de pirólise pode ser realizada por processo de condensação, diminuindo a temperatura do gás até um valor apropriado (a qual depende da aplicação desejada para o gás). Ma e Baron, (2005) utilizaram um filtro cerâmico poroso de alumina, na qual um catalisador baseado em níquel foi

depositado sobre as paredes (poros) para conter gradualmente o alcatrão, obtendo remoção quase completa.

A figura 2.3 mostra um fluxograma com os procedimentos pós-coleta, que é interessante reproduzir para uma visão global dos procedimentos de caracterização.



Figura 2.3. Fluxograma para procedimento pós-coleta do alcatrão (SANCHEZ, 2010).

Devido à natureza diferente dos materiais e a complexidade da composição dos alcatrões, não há uma técnica analítica que permita uma caracterização estrutural completa, por isso se faz necessário à combinação de diferentes técnicas para a caracterização. É de grande interesse o estudo e identificação dos alcatrões, para determinar de uma maneira mais eficiente sua eliminação ou utilização. A tabela 2.6 apresenta os métodos analíticos para determinar as propriedades físico-químicas em líquidos de pirólise de madeira, métodos estes, aplicáveis para a caracterização de líquidos de pirólise de outras biomassas.

Propriedades	Método	Tamanho amostra
Quantidade de água (% massa)	ASTM 203	1 g
Quantidade de sólidos (% massa)	Insolúvel em etanol	30 g
	Insolúvel em metanol-diclorometano	30 g
Distribuição tamanho de partícula	Microscopia + contador de partículas	1 g
Carvão Conradson	ASTM D 189	2-4 g
Quantidade de cinzas (% massa)	EN 7	40 mL
CHN (% massa)	ASTM D 5291	1 mL
Enxofre e cloro (% massa)	Eletroforese capilar	2–10 mL
Metais alcalinos (% massa)	AAS	50 mL
Metais (% massa)	ICP, AAS	50 mL
Densidade a 15 °C (kg·dm-3)	ASTM D 4052	4 mL
Viscosidade a 20 e 40 °C (cSt)	ASTM D 445	80 mL
Viscosidade (mPas)	Viscosímetro rotacional	40 mL
Ponto de fluidez (^a C)	ASTM D97	80 mL
Poder calorífico (MJ·kg-1)		
Poder calorífico superior	DIN 51900	1 mL
Poder calorífico inferior	DIN 51900	1 mL
Ponto de ignição (°C)	ASTM D93	150 mL
pH	pH metro	50 mL
Insolúveis em água (% massa)	Adição de água	5 mL
Estabilidade	80 °C durante 24 h	200 mL
	40 °C durante 1 semana	200 mL

Tabela 2.6. Métodos analíticos para determinar as propriedades fisico-químicas em líquidos de pirólise de madeira.

Fonte: OASMAA et al., 2005.

Vários autores caracterizaram alcatrão proveniente de pirólise e gaseificação de lodos de estação de tratamento de esgoto, carvão mineral, ossos de animais, óleos lubrificantes e madeira utilizando Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa-CG-MS e Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama-CG-FID. Em sua maioria, foram encontrados os seguintes compostos: monoaromáticos (benzeno, fenol, tolueno, estireno, xileno), nitrogenados (benzonitrilo, cianonaftaleno, quinolina, indeno e indol) e poliaromáticos (bifenil, naftaleno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno e furanos) (DOMÍNGUEZ et al., 2005; ADEGOROYE et al., 2004; PUREVSEN et al., 2004; LÁZARO et al., 2001; PINDORIA et al., 1997; DESBÈNE et al., 1991).

Além da utilização do CG-MS e CG-FID outras técnicas já foram utilizadas para a caracterização do alcatrão procedente de pirólise e gaseificação de carvão mineral, dentre elas: Espectroscopia de infravermelho-FTIR (PÉREZ et al., 2004; MARTIN et al., 1996; PINDORIA et al., 1997); cromatografia por exclusão-SEC (PÉREZ et al., 2004; PINDORIA et al., 1997); cromatografia líquida de alta eficiência-HPLC (MARTIN et al., 1996; DIÉZ et al., 2002); Espectroscopia de fluorescência-UVF (PINDORIA et al., 1997) Ressonância Magnética Nuclear-RMN ¹H e ¹³C (PINDORIA et al., 1997). Onlenbusch et al. (2002) utilizaram a técnica de HPLC acoplado com uma interface de ionização por eletrospray (ESI) ligado a um espectrômetro de massas com dupla seleção de íons (MS-MS) para identificar derivados do naftaleno em amostras de água contaminada com alcatrão de uma planta de gás.

A partir dos resultados obtidos pela caracterização química do alcatrão torna-se necessário classificar os compostos para avaliar sua utilização. Sánchez et al. (2007) apresentam uma classificação mais detalhada dos compostos encontrados nos alcatrões (Tabela 2.7).

Class	es	Tipos	Exemplos	Estrutura Principal
Hidrocarbonetos		Alcanos	Tridecano	> 10 C
alifáticos			Eicosane	C _n H _{2n+2} n>20
			Docosane	
			Tricosane	
		Alqueno	Pentadecano	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₂ CH=CH ₂
		Cíclicos	Limoneno	ÇH₃
				H ₃ C CH ₂
Hidrocarbonetos	1 anel	Benzeno	Benzeno	
aromáticos		Metil benzeno		
-	Policíclicos	Naftaleno	Naftaleno	
	(2 anéis)	Metilnaftaleno		

Tabela 2.7. Classificação dos compostos do alcatrão

	Policíclicos (3 anéis)	Fenantreno	Fenantreno	
		Antraceno	Antraceno	$\bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc$
	Policíclico	Fluorene	Fluorene	
	(outros anéis)			
		Indeno	Indeno	
Oxigenados	Oxigenados	Àcidos	Àc. hexadecanóico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
	alifáticos	carboxilicos		
			Ác. octadecanóico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
			Metil ester	
	Oxigenados	Álcoois	α-Terpineol	CH2
	heterocíclicos			
				ОП
				CH ₃ CH ₃
	Oxigenados	Álcoois	Álcool furfurílico	
	aromáticos			
		Aldeídos	Furfural	СНО
		Cetonas	2-Metil-2- ciclopentano-1	— 0
				CH3





Em razão da sua composição, o alcatrão pode gerar problemas ambientais se não tiver uma disposição final adequada (RABOU, 2005; ADEGOROYE et al., 2004). O encaminhamento deste resíduo químico para aterro especializado não constitui uma opção econômica e ambientalmente satisfatória, principalmente no Brasil, onde este tipo de aterro é extremamente limitado. Pesquisas recentes já apontaram para várias outras possibilidades entre as quais podem ser destacadas: utilização na fabricação de derivados químicos, combustão para produção de calor, e reciclagem no gaseificador para aumentar a capacidade de gaseificação da biomassa (RABOU, 2005).

A viabilização destas opções depende de vários fatores, tais como: composição e quantidade do alcatrão gerado, sistema de gaseificação utilizado, presença de planta utilizando o alcatrão como insumo para derivados químicos, etc.

2.4.3 Caracterização, composição e destinação final dos gases

A composição dos gases gerados no processo de pirólise de biomassa pode ser influenciada por vários fatores: tipo do reator; pressão de operação do reator; escala do processo; temperatura; presença de catalisador; introdução de vapor de água e o tipo de biomassa.

Geralmente, os gases resultantes dos processos são compostos por N₂, H₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, CO₂, H₂O. (ENCINAR; GONZALÉZ; GONZALÉZ, 2002). Também são produzidos, como contaminantes dos gases, alcatrões, cinzas e compostos nitrogenados, principalmente NH₃ e HCN. O gás que contém esta composição somente pode ser utilizado para produzir eletricidade e gerar calor, para a utilização em motores ou turbinas, os contaminantes devem ser controlados.

Os gases geralmente passam por ciclones e filtros onde ficam retidas as cinzas e partículas finas contidas no gás. Quando o gás não está sendo utilizado pode passar por um queimador alimentado por GLP, ou outro combustível, para em seguida, ser descarregado na atmosfera (FERNANDES, 2004).

Para a caracterização dos gases são utilizados analisadores de gases portáteis e cromatógrafos com diferentes detectores (detector de ionização de chama –FID e condutividade térmica – DCT).

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

UZUN et al. (2007) identificaram CO₂, CO, CH₄, H₂, C₂H₆, C₂H₄ na composição dos gases liberados durante a pirólise de resíduo de óleo de oliva, sendo CO₂, CO e H₂ os gases

majoritários. Segundo os autores, a temperatura foi o principal fator que influenciou na composição dos gases.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização da Biomassa

A caracterização da biomassa deve ser baseada em sua utilização, fornecendo informações sobre as propriedades determinantes, particulares a cada aplicação (ZEVENHOVEN-ONDERWATER et al., 2001).

As análises realizadas para estudar as propriedades da biomassa em estudo foram: análise imediata e poder calorífico, realizadas no Laboratório de Combustíveis e Combustão do Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos na Faculdade de Engenharia Mecânica/UNICAMP e as análises elementar, espectrometria de fluorescência de raio-X (EFRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), que foram realizadas no Instituto de Química/UNICAMP.

3.1.1 Análise Imediata e Análise Elementar

A análise imediata fornece as frações mássicas de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo de uma amostra de biomassa. Os procedimentos de análise foram realizados de acordo com as normas ASTM para análise imediata de madeira (E871-82, E872 e D1102-84) (Apêndice A).

A umidade de equilíbrio apresentada na análise imediata refere-se à parte das amostras e não necessariamente corresponderá a umidade realizada nos experimentos.

A análise elementar fornece as frações mássicas dos elementos químicos que constituem o combustível (no presente caso, os elementos são C, H, O e N, sendo que o O é determinado por diferença). É utilizado o método de combustão para converter os elementos da amostra em gases simples como CO_2 , H_2O e N_2 . A amostra (0,5 mg a 2,5 mg) primeiramente é oxidada em uma

atmosfera de oxigênio puro. Os produtos de combustão incluem CO_2 , $H_2O e N_2$. Os gases são então separados, detectados em função de sua condutividade térmica e convertidos em porcentagem de C, H e N na amostra. As colunas de combustão e redução operam às temperaturas de operação de 925 ° C e 640 °C, respectivamente (RESENDE, 2003). As análises foram realizadas utilizado um equipamento da Perkin Elmer - Series II 2400.

3.1.2 Poder Calorífico

O poder calorífico superior foi determinado utilizando-se a técnica da bomba calorimétrica (ASTM E711-87). A bomba calorimétrica é utilizada para medir o calor liberado pela combustão do combustível com oxigênio.

Uma determinada quantidade do combustível é fechada dentro de um recipiente de metal com atmosfera de oxigênio sob alta pressão. A bomba é então mergulhada em um recipiente com parede dupla contendo água em seu interior e na camisa; a ignição do combustível é feita através de uma conexão elétrica externa. A temperatura da água é medida em função do tempo antes e depois do processo de ignição. Conhecendo-se a massa de água do sistema, a massa e calor específico do recipiente, as curvas de aquecimento e resfriamento da água, pode-se determinar a energia liberada durante o processo de combustão.

Um agitador assegura a uniformidade da temperatura da água ao redor da bomba. Em algumas circunstâncias o calor externo deve ser adicionado à camisa de água para manter a uniformidade de temperatura, enquanto em outras circunstâncias a camisa é deixada vazia visando manter uma condição aproximadamente adiabática no recipiente de água interno. Uma compensação devida ao calor perdido ao ambiente pode ser feita através da análise das curvas de aquecimento e resfriamento. Esta técnica determina o poder calorífico superior a volume constante, que pode ser convertido para poder calorífico inferior por cálculos analíticos (Apêndice B).

Para os ensaios, foi utilizado o equipamento ANALIS 36862, de fabricação belga, construído segundo a norma ASTM D-240-92.

3.1.3 Espectrometria de Fluorescência de Raio-X (EFRX)

Este método analítico multi-elementar permite determinar simultaneamente a concentração de vários elementos na amostra. Foi utilizado o método de calibração multivariáveis, o qual permite limitar os efeitos de interferência inter-elementar e os resultados serão tratados por análise multivariáveis, ou seja, um método de curva de calibração, utilizando-se materiais de referência certificados (BUENO, 2006). Cinco amostras de material de referência padrão foram utilizadas para a calibração: Peach (NIST-SEM 1547), Apple (NIST-SEM 1515), Oil Palm (WEPAL 652), Alfafa (WEPAL 124) e Carnation (WEPAL 883). As amostras (200 mg) foram diretamente irradiadas (com 6 replicatas) em um equipamento EDX 700 da Shimadzu.

Como na análise por EFRX, a calibração foi realizada com amostras certificadas cujo diâmetro das partículas (dp) é inferior a 0,075 mm, para a análise da casca de castanha de caju, foi preciso obter uma amostra de mesma granulometria. Para isso, secou-se a casca (secagem completa) de castanha de Caju com dp entre 0,84 e 1 mm e triturou-a num almofariz até que fosse obtida a granulometria desejada. A etapa suplementar de secagem foi necessária para conseguir uma moagem e um peneiramento mais eficientes.

Conhecendo as concentrações dos elementos, identificam-se os macros e micronutrientes presentes nas amostras para avaliar sua possível utilização como fertilizantes

3.1.4 Análise de Microscopia Eletrônica (MEV)

As imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura permitem avaliar quantitativamente os constituintes microestruturais presentes na imagem. Pretende-se utilizar estas micrografias como um método de avaliação do processo de pirólise utilizando-as como referência inicial em comparação com as partículas pirolisadas coletadas no final do processo. Após as amostras receberem uma camada em pó de ouro, as imagens foram obtidas através do microscópio eletrônico da marca JOEL JSM - 6360 LV.

3.2 Sistema experimental de pirólise

Os experimentos foram realizados em uma balança termogravimétrica da marca BP Engenharia, Modelo RB-300-20. Os componentes principais da balança são: forno tubular com núcleo de alumina; sistema de aquecimento realizado por resistência metálica solidária a concreto refratário; isolação em fibra cerâmica (temperatura máxima de 1200 °C); termopar tipo K, com isolação mineral e bainha de níquel (tempo de resposta inferior a um segundo); transdutor indutivo, com resolução infinita, linearidade e repetibilidade de 0,2 %; balança eletrônica, funcionando pelo principio de zero constante (possui tara automática e sensibilidade de 0,01 g padrão); cadinho de níquel, suspenso por haste de alumina. A temperatura do sistema, assim como os dados, foram coletados através de um módulo de serviço (transdutor, amplificador, placa de aquisição de dados e controladores PI e PID) conectado a um computador. As figuras 3.1 e 3.2 mostram uma visão geral do sistema experimental.



Figura 3.1. Esquema geral do sistema experimental.



Figura 3.2. Visão geral do equipamento.

Os gases de pirólise saem pela parte superior do forno (Figura 3.3) onde foi conectado o sistema de limpeza dos gases e coleta da fração líquida.



Figura 3.3. Saída dos Gases.

O sistema de limpeza dos gases e coleta da fração líquida consta de dois condensadores (Figura 3.4) de vidro colocados em série e resfriados com gelo, um precipitador eletrostático (Figura 3.5) de vidro dotado de uma fonte de corrente continua que permite estabelecer uma diferença de potencial entre os eletrodos de 2,5 kV e dois filtros de algodão para reter possíveis partículas que não foram coletadas pelo precipitador eletrostático.



Figura 3.4. Condensadores



Figura 3.5. Precipitador Eletrostático

Após os filtros de algodão foram conectados um manômetro para medir a perda de carga do sistema e uma válvula de agulha para regular a vazão do gás de arraste e do gás de pirólise (1,5 L/min), menor vazão utilizada para conseguir uma atmosfera inerte. Para vencer a perda de carga de 20 mmHg gerada no sistema foi utilizada uma bomba de vácuo. Em seguida, o gás passa por um rotâmetro e é armazenado em um "bag" com capacidade de 200 litros para posterior análise cromatográfica (Figura 3.6).



Figura 3.6. Instrumentação e "bag" para coleta dos gases

Todo o sistema de limpeza e coleta foi pesado antes e após o experimento para quantificar a fração líquida produzida. Antes de iniciar cada experimento verificava-se a ausência de entrada de ar no sistema utilizando um analisador portátil de O_2 da marca Testo (modelo 325-2), conectado na saída dos gases antes da coleta. Um procedimento prático foi adotado e consta no anexo C.

Os rotâmetros utilizados no sistema foram calibrados com nitrogênio utilizando o equipamento DryCal DCLite, modelo ML, com faixa de uso entre as vazões de 50 mL/min a 5 L/min.

3.3 Planejamento Experimental

Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta do processo (SAMOLADA, STOICOS, VASALOS, 1990). Para a realização deste trabalho, foi realizado um planejamento fatorial 3^2 , variando as temperaturas finais (500, 700 e 900 °C) e as taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min). Devido ao baixo número de variáveis, foi possível realizar todos os experimentos. De acordo com o planejamento foram realizados os experimentos apresentados na tabela 3.1. Em todos os experimentos de pirólise foram realizados amostras de 7,0 g de biomassa, com diâmetro de partículas entre 840 e 1000 µm, utilizando N₂ como gás de arraste com uma vazão de 1,5 L/min.

Experimentos	T _{Final}	Vazão N ₂	Taxa _{aquecimento}	Amostra
	(°C)	(L/min)	(°C/min)	(g)
1	500	1,5	5	7,0
2	500	1,5	10	7,0
3	500	1,5	15	7,0
4	700	1,5	5	7,0
5	700	1,5	10	7,0
6	700	1,5	15	7,0
7	900	1,5	5	7,0
8	900	1,5	10	7,0
9	900	1,5	15	7,0

Tabela 3.1. Experimentos de pirólise realizados

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, produzindo 27 respostas no total, sendo possível estimar o erro experimental de uma resposta individual. A extensão desse erro é importante para estabelecer se existem ou não efeitos significativos que possam ser atribuidos à ação dos fatores (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

3.4 Caracterização dos produtos gerados

3.4.1 Caracterização do carvão

Ao final de cada experimento, após resfriamento, o carvão era removido e pesado. Os carvões foram analisados de maneira a determinar a sua estrutura física e composição química. As informações obtidas serão importantes para estabelecer as possibilidades de destinação final do resíduo de pirólise.

Um analisador elementar da Perkin Elmer - Series II 2400, foi utilizado para a determinação das concentrações de C, H, e N. Outros elementos (Ca, Mg, K, Na, Si, Fe, Cr, Cu) foram determinados por Espectrometria de Fluorescência de Raio-X (método de parâmetros fundamentais) pelo equipamento EDX 700 da Shimadzu. Este método é realizado sem a utilização de padrões, diferente do método utilizado na análise da casca de castanha de caju in natura. O método não utiliza curva de calibração individual seletiva, ou seja, utiliza-se a curva de sensibilidade instrumental. De acordo com trabalhos realizados, os resultados mostraram que a precisão e a exatidão do método de parâmetros fundamentais e da curva de calibração são concordantes.

Foram ainda avaliados a estrutura superficial das amostras, realizado por imagens obtidas através do microscópio eletrônico da marca JOEL JSM - 6360 LV e a área superficial, determinada através do equipamento Autosob-1MP da Quantachrome Instruments, usando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) de multipontos, por adsorção de nitrogênio. A adsorção de nitrogênio à temperatura de 77 K permite a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se podem extrair informações como a área superficial, volume e distribuição do tamanho dos poros (YENISOY et al, 2004).

Todas as análises foram realizadas no Instituto de Química-IQ/UNICAMP.

3.4.2 Caracterização da fração líquida

As principais características da fração líquida investigadas foram: a composição qualitativa e semi-quantitativa do alcatrão produzido e a quantidade de água presente.

A fração líquida (alcatrão+água) que ficou retida no sistema de coleta e limpeza dos gases durante os experimentos foi coletada utilizando 100 mL de isopropanol (solvente recomendado para este processo) (NEEFT et al., 2002). Uma vez extraída, a amostra foi filtrada, armazenada em frascos de vidro e guardadas na geladeira (período máximo de vinte e quatro horas) para posterior análise.

O equipamento utilizado para a caracterização da fração líquida foi um detector seletivo de massa (MSD) acoplado ao cromatógrafo de gases HP 5970. A tabela 3.2 mostra as condições de operação do equipamento.

HP-5(5% fenilmetilsiloxano)
40 °C
10 °C/min
280 °C
Wiley275

Tabela 3.2. Condições operacionais do CG-MS.

A quantidade de água presente na fração líquida foi determinada através de um Titulador Karl Fischer Volumétrico 836 Titrando da Metrohm e Forno Thermoprep 832 KF (Figura 3.7), faixa potencial -2.000 a 2.000 mV, $\pm 0,2$ mV e faixa corrente -200 a 200 μ A, $\pm 0,01$ μ A. Este método é essencialmente baseado na redução de iodo através de dióxido de enxofre na presença de água. As análise cromatográficas foram realizadas no Instituto de Química-IQ/UNICAMP e as análises no Titulador Karl Fischer no Laboratório do Departamento de Engenharia de Petróleo (DEP/FEM/UNICAMP).



Figura 3.7 - Analisador Karl Fischer

3.4.3 Caracterização dos gases

Os gases, após coletados, foram analisados por cromatografía em um cromatógrafo marca CG-90 (Figura 3.8) com detector de condutividade térmica que utiliza argônio como gás de arraste. O cromatógrafo possui colunas do tipo Peneira Molecular 5 Å, de 3,15 x 10^{-3} m de diâmetro e 2 m de comprimento, Porapak N, com 3,175 x 10^{-3} m de diâmetro e 6 m de comprimento e Chromosorb, com 1,18 x 10^{-3} m de diâmetro e 1 m de comprimento. O cromatógrafo foi calibrado com gás padrão composto volumetricamente por N₂ (60 %), H₂ (10 %), CH₄ (10 %), CO (10 %) e CO₂ (10 %). Segundo o fabricante, a faixa de incerteza é de ± 0,5 %. (rever) A análise dos dados foi realizada através do programa *PeakSimple* 2.83, desenvolvido pela *SRI Instruments*, USA.

As colunas utilizadas permitem analisar os gases: H₂, O₂, N₂, CH₄, CO e CO₂. Os picos registrados pelo cromatógrafo durante as análises foram utilizados comparativamente com os picos de calibração, após o cálculo das áreas registradas.



Figura 3.8. Cromatógrafo CG-90 com detector de condutividade térmica

Parâmetros de Operação	Condições de Operação
Pressão na linha (kPa)	608
Vazão (mL/min)	30
Temperatura do bloco detector (°C)	100
Temperatura da coluna (°C)	35
Corrente no filamento (mA)	70

Tabela 3.3. Condições de operacionais do CG-DCT

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resultados da caracterização da biomassa

4.1.1 Análise elementar, imediata e poder calorífico

Para a realização das análises da casca de castanha de caju, foi necessário triturá-la até o menor tamanho possível. Utilizou-se peneiras Granutest para que as partículas fossem separadas de acordo com a sua granulometria. A amostra mais homogênea e de menor diâmetro ficou entre as peneiras de 0,84 e 1 mm de diâmetro.



Figura 4.1. Casca de castanha de caju in natura e triturada (0,84< dp <1 mm).

As análises elementar, imediata e de poder calorífico foram realizadas com as amostras de diâmetros entre 0,84 e 1 mm e menor que 0,075 mm (obtida para as análises de fluorescência de raio-X, item 3.1.3). Os resultados estão apresentados nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

 Tabela 4.1. Resultados da análise elementar da casca de castanha de caju em diferentes diâmetros de partículas (% massa)

Amostra	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio ^a
Casca de Castanha de Caju (1>dp>0,84 mm)	52,91±1,69	6,87±0,08	0,78±0,16	39,44±1,79
Casca de Castanha de Caju (dp<0,075 mm)	49,88±1,20	6,65±0,09	0,60±0,11	42,87±1,32
^a Calculado por diferença				

 Tabela 4.2. Resultados da análise imediata da casca de castanha de caju em diferentes diâmetros de partícula (% base seca)

Amostra	Umidade	Carbono Fixo	Voláteis	Cinzas
1>dp>0,84 mm	$8,7 \pm 0,6$	$19,0 \pm 0,5$	$79,6 \pm 0,7$	$1,4 \pm 0,3$
dp<0,0075 mm	$7,6 \pm 0,1$	$20,1 \pm 0,6$	$78,4 \pm 0,7$	$1,6 \pm 0,2$

Tabela 4.3. Resultados do poder calorífico superior (PCS) da casca de castanha de caju emdiferentes diâmetros de partícula (em MJ/kg)

Amostra	PCS
1>dp>0,84 mm	$22,48 \pm 0,10$
dp<0,0075 mm	$21,53 \pm 0,09$

Os resultados do poder calorífico superior foram superiores aos resultados de outras biomassas, como mostra a tabela 2.3 do capítulo 2. No processo de beneficiamento da castanha de caju ocorre à migração do óleo da castanha para a casca, o que provavelmente aumenta o poder calorífico da casca (FIGUEIREDO, 2009).

4.1.2 Análise por espectrometria de fluorescência de raio X

As concentrações de macro e micronutrientes determinadas pela análise de fluorescência de raio X (Tabela 4.4) serão comparadas posteriormente aos resultados das concentrações no

carvão da casca de castanha de caju e outras biomassas para avaliar sua possível utilização como fertilizantes.

FI EMENTO	ςίνιροι ο	CONCENTRAÇÃO
	SIMBOLO	(mg/kg)
Alumínio	Al	237
Cádmio	Cd	0,021
Cobalto	Co	ND
Cromo	Cr	0,56
Cobre	Cu	8
Ferro	Fe	184
Potássio	Κ	6745
Manganês	Mn	435
Molibdênio	Мо	ND
Sódio	Na	33
Níquel	Ni	1,8
Chumbo	Pb	0,68
Fósforo	Р	1266
Antimônio	Sb	0,0043
Enxofre	S	911
Titânio	Ti	19,2
Vanádio	V	ND
Zinco	Zn	29

Tabela 4.4. Concentração dos elementos na amostra da casca de castanha de caju in natura

4.1.3 Morfologia da casca de castanha de caju in natura

Na figura 4.2 são apresentadas micrografias da casca de castanha de caju in natura antes de serem pirolisadas. Pretende-se utilizar estas micrografias para avaliar o processo de pirólise utilizando-as como referência inicial em comparação com as partículas pirolisadas coletadas no final do processo.



10 μm50μmFigura 4.2. Micrografias da casca de castanha de caju in natura.

4.2 Resultados das Análises Termogravimétricas (TG)

As figuras 4.3, 4.4 e 4.5 apresentam as curvas de TG obtidas para a casca de castanha de caju com diferentes temperaturas finais (500 °C, 700 °C e 900 °C) e taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min), respectivamente.

Para todas as taxas, as curvas apresentaram duas etapas evidentes de devolatilização (macro etapas). A primeira, a temperaturas mais baixas, que podem ser atribuída à perda de água e a segunda, a temperaturas mais altas, que podem ser atribuídas à degradação da biomassa, cujos componentes principais são a celulose, as hemiceluloses e a lignina. Em particular, uma terceira etapa foi observada para taxa de aquecimento menor (5 °C/min), nas temperaturas mais elevadas. Sabe-se que, nas taxas de aquecimento menores, as reações ocorrem de forma a minimizar a superposição de eventos que são deslocados para temperaturas mais baixas. Segundo Órfão, Antunes e Figueiredo (1999), a decomposição da lignina inicia-se em temperaturas baixas; no entanto, ela continua ocorrendo até em torno de 900 °C. A terceira etapa observada pode ser atribuída à decomposição da lignina remanescente, a qual foi observada nos experimentos realizados com taxa de aquecimento de 5 °C, o que não ocorreu nas taxas de aquecimento maiores.



Figura 4.3. Curvas termogravimétricas da pirólise da casca de castanha de caju realizada a temperatura final de 500°C e taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min.



Figura 4.4. Curvas termogravimétricas da pirólise da casca de castanha de caju realizada a temperatura final de 700°C e taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min.



Figura 4.5. Curvas termogravimétricas da pirólise da casca de castanha de caju realizada a temperatura final de 900°C e taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 $^{\circ}$ C/min.

Através do estudo termogravimétrico, procurou-se encontrar parâmetros como Temperatura de eliminação de voláteis (T_E) – que consiste na faixa de temperatura em que ocorre a perda significativa de massa do material - e a Temperatura correspondente à máxima taxa $(T_{máx.})$ de perda de massa – relativa ao evento principal de volatilização, que consiste na temperatura onde a perda de material volátil ocorre com maior intensidade.

Deve-se observar que os ensaios realizados foram exatamente os mesmos para cada taxa de aquecimento com interrupção dos ensaios em temperaturas diferentes. Portanto, como à máxima taxa ($T_{máx}$) de perda de massa ocorre abaixo das temperaturas adotadas, sempre serão as mesmas, independente da temperatura final.

A temperatura correspondente à máxima taxa de perda de massa, relativa ao evento principal de devolatilização ($T_{máx}$), para cada taxa de aquecimento, foi analisada a partir da primeira derivada (DTA-Análise térmica diferencial) das curvas de TG (figuras 4.6, 4.7 e 4.8).



Figura 4.6. Curvas DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 500°C e taxas de aquecimentos de 5, 10 e 15°C/min.



Figura 4.7. Curvas DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 700°C e taxas de aquecimentos de 5, 10 e 15°C/min.



Figura 4.8. Curvas DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 900°C e taxas de aquecimentos de 5, 10 e 15°C/min.

Uma análise através das curvas de DTA indica $T_{(máx)}$ variando entre 313 e 420 °C (Tabela 4.5), de acordo com a taxa de aquecimento utilizada. Não foi observado diferença da $T_{(máx)}$ variando-se a temperatura final do processo.

	T _{Final} (°C)	Tx _{aquec.} (°C/min)	$T_E(^{\circ}C)$	T _{máx} (°C)
1	500	5	225-405	313
2	500	10	295-455	375
3	500	15	300-500	420
4	700	5	225-405	313
5	700	10	295-455	375
6	700	15	300-530	420
7	900	5	225-405	313
8	900	10	295-455	375
9	900	15	300-530	420

Tabela 4.5. Intervalo de emissão de voláteis (T_E) e temperatura máxima de conversão $(T_{máx})$ da pirólise da casca de castanha de caju.

Conforme esperado, a temperatura correspondente ao evento principal de volatilização, $T_{(máx)}$, aumentou com o aumento da taxa de aquecimento. Os resultados indicaram que a maioria dos produtos voláteis oriundos da pirólise volatilizou nas temperaturas inferiores a 500 °C, conforme citado por Branca, Colomba e Russo (2005) para a pirólise de compostos celulósicos.

Os parâmetros cinéticos aparentes da degradação da casca de castanha de caju foram obtidos a partir dos dados experimentais utilizando o método proposto por Kissinger e Ozawa (ASTM E698-05). As equações matemáticas referentes a este método adotado para o tratamento dos dados obtidos na análise termogravimétrica foram descritas e desenvolvidas na revisão bibliográfica (item 2.3.1.).

A tabela 4.6 apresenta a equação de ajuste, o coeficiente de determinação (R^2) para cada regressão linear, bem como os valores das energias de ativação aparentes (E) e os fatores préexponenciais (A) calculados.

	T _{Final} (°C)	Tx _{aquec.} (°C/min)	Faixa de temperatura (⁰C)	Equação de ajuste	R ²	E _a (kJ/mol)	A (s- ¹)
1	500	5	250 - 310	5263.x - 16,91	0,296	43,76	4,538E-8
2	500	10	280 - 400	8190.x - 21,68	0,405	68,09	2,605E+9
3	500	15	300 - 400	16874.x - 35,03	0,521	140,29	1,634E+15
4	700	5	280 - 350	43707.x - 84,02	0,822	363,39	3,086E+36
5	700	10	290 - 400	26908.x - 52,79	0,529	223,72	8,407E+22
6	700	15	350 - 450	56779.x - 95,26	0,708	472,08	2,337E+41
7	900	5	282 - 350	48465.x - 92,18	0,811	402,95	1,074E+40
8	900	10	352 - 400	215853.x - 345,19	0,950	1794,68	8,205E+49
9	900	15	389 -450	101989.x - 159,51	0,846	847,07	1,880E+69

Tabela 4.6. Parâmetros cinéticos aparentes

Pelo fato dos valores de R^2 serem baixos, mostra que realmente os parâmetros cinéticos aparentes encontrados estão discrepantes.
A energia de ativação aparente da reação (E) tende aumentar com o aumento da taxa de aquecimento, ou seja, a energia mínima para transpor a barreira dos reagentes para os produtos da reação aumenta, o que implica serem dependentes da temperatura.

Todos os métodos de determinação de parâmetros cinéticos aparentes a partir da análise termogravimétrica para biomassa divulgados na literatura estão ainda em desenvolvimento e se observa grande discrepância nos resultados quando comparados.

As informações existentes sobre a cinética do processo de pirólise e sobre a taxa de formação dos diferentes produtos ainda são insuficientes para uma modelagem aprimorada.

4.3 Quantidade de produtos gerados

Os rendimentos dos produtos de reação podem ser influenciados pela temperatura, taxa de aquecimento, tempo de permanência da biomassa e dos vapores, diâmetro das partículas, fluxo do gás de arraste, configuração do reator e composição da biomassa. A temperatura final e a taxa de aquecimento foram estudadas com o objetivo de avaliar os produtos.

A tabela 4.7 mostra as quantidades geradas de carvão, produto líquido (alcatrão+água) e gás no processo de pirólise da casca de castanha de caju em diversas condições. Através das análises realizadas no alcatrão pelo método Karl Fischer, para a determinação da quantidade de água presente nas amostras, verificou-se a presença de 0,50 a 0,56% de água no alcatrão.

	Т	Vazão _{N2}	Tx aquec.	Tempo	Carvão	Produto líquido	Gás	TOTAL
	Final (°C)	(L/min)	(°C/min)	(min)	(g)	(alcatrão+H ₂ O) (g)	(g)	(g)
1	500	1,5	5	100	1,42±0,25	2,60±0,17	2,50±1,31	6,52±1,31
2	500	1,5	10	50	1,19±0,10	2,50±0,23	2,51±0,52	6,20±0,52
3	500	1,5	15	34	1,31±0,08	2,89±0,09	2,75±0,52	6,95±0,52
4	700	1,5	5	140	0,82±0,04	2,50±0,30	3,14±0,79	6,46±0,79
5	700	1,5	10	70	0,92±0,03	2,24±0,16	3,53±0,51	6,69±0,51
6	700	1,5	15	47	1,06±0,08	2,17±0,06	3,85±0,53	7,08±0,53
7	900	1,5	5	180	0,82±0,30	2,97±0,41	3,63±0,52	7,42±0,52
8	900	1,5	10	90	0,96±0,21	2,65±0,18	3,26±0,51	6,87±0,51
9	900	1,5	15	60	0,84±0,05	2,94±0,15	3,98±0,55	7,76±0,55

 Tabela 4.7 Quantidade dos produtos gerados

Dentro dos desvios experimentais encontrados, verifica-se um bom fechamento no balanço de massa.

A figura 4.9 mostra a influência da temperatura final (500, 700 e 900 °C) e das diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min) na quantidade de produtos gerados. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, sendo possível calcular a média e o desvio padrão para cada condição trabalhada.

Observa-se, que com a variação da taxa de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min), utilizando temperaturas finais de 500 °C e 900 °C ocorre o aumento da quantidade do gás e do alcatrão e diminui a quantidade de carvão. À 700 °C, variando-se a taxa de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min), ocorre o aumento da quantidade de gás e carvão e diminui a quantidade de alcatrão.



Figura 4.9. Influência da temperatura final e taxas de aquecimento na pirólise da casca de castanha de caju

Como esperado, observa-se também, que com aumento da temperatura final há uma tendência do aumento da quantidade de gás e alcatrão e uma diminuição da quantidade de carvão gerado.

4.4 Resultados da caracterização do carvão

O carvão foi submetido à análise elementar, espectroscopia de fluorescência de raio-X, de área superficial (BET) e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos em cada teste serão descritos a seguir.

4.4.1 Análise elementar e poder calorífico

As tabelas 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam os resultados da análise elementar do carvão obtido da pirólise da casca de castanha de caju em diferentes condições.

Amostra	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio ^a			
5 °C/min	83,14±0,07	2,61±0,06	1,37±0,14	12,88±0,13			
10 °C/min	82,85±1,49	2,43±0,22	1,29±0,24	13,43±0,33			
15 °C/min	80,06±1,16	2,19±0,25	1,29±0,03	16,46±0,18			
^a Calculado por diferença							

Tabela 4.8. Análise elementar do carvão a 500 °C (% massa).

Tabela 4.9. Análise elementar do carvão a 700 °C (% massa).

Amostra	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio ^a
5 °C/min	84,87±1,50	0,93±0,14	$1,40\pm0,08$	12,80±0,68
10 °C/min	82,16±1,57	0,97±0,11	1,34±0,18	15,53±0,23
15 °C/min	85,19±1,39	1,01±0,20	1,46±0,15	12,34±0,32
^a Cala	lada nor dife	ranaa		

^a Calculado por diferença

Tabela 4.10. Análise elementar do carvão a 900 °C (% massa).

Amostra	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio ^a
5 °C/min	85,78±2,23	0,41±0,09	1,60±0,19	12,21±0,15
10 °C/min	87,96±1,94	0,41±0,15	1,69±0,20	9,94±0,79
15 °C/min	74,59±3,44	0,57±0,12	1,31±0,14	23,53±0,36
a C 1	1 1 1.0			

^a Calculado por diferença

A partir dos resultados observa-se que os carvões obtidos apresentam elevado teor de carbono. Verifica-se também, que não há variações significativas nas concentrações de carbono variando as taxas de aquecimento e temperaturas finais a 500 °C e 700 °C, pois, de acordo com a tabela 4.5 a emissão de voláteis ocorre até 530 °C, com exceção do ensaio com temperatura final a 900 °C, onde se observa a diminuição da concentração de carbono utilizando a taxa de 15°C/min.

A partir dos resultados da análise elementar foi calculado o poder calorífico das amostras de carvão (tabela 4.11) através da fórmula abaixo (CORTEZ; LORA, 1997):

PCI = 339 %C + 1030 %H - 109 (%O - %S) - 24 W

Onde:

PCI = Poder calorífico inferior (MJ/kg)
C = percentual de carbono no material [%]
H = Teor de hidrogênio [kg C/ kg combustível]
O = Teor de oxigênio [%]
S = Teor de enxofre [%]
W = Umidade [%]

Tabela 4.11. Poder calorífico inferior (PCI) do carvão (MJ/kg)

Amostra	500 °C	700 °C	900 °C
5 °C/min	30,77±0,06	30,11±0,89	28,42±0,99
10 °C/min	30,49±0,80	28,38±0,94	30,14±0,79
15 °C/min	29,30±0,47	31,09±0,36	26,89±0,77

Observa-se que todos os carvões obtidos apresentam poder calorífico superior ao da biomassa de origem (18,99 MJ/kg), portanto, todas as condições estudadas mostram opção para obtenção de carvão combustível. Mesmo que a pirólise vise obtenção de gases ou líquidos, o carvão obtido ainda apresenta alto poder calorífico.

4.4.2 Análises por Fluorescência de Raio-X

As figuras 4.10 e 4.11 apresentam os espectros das análises realizadas por fluorescência de raio-x. Os espectros mostram as linhas de emissão de todos os elementos que apresentam rendimentos e fluorescência adequados em duas faixas diferentes de intensidades.



Figura 4.10. Espectro de fluorescência de raio –X do carvão da casca de castanha de caju (Ti-U)



Figura 4.11. Espectro de fluorescência de raio –X do carvão da casca de castanha de caju (Na-Sc)

De acordo com os espectros, observa-se que em geral os resultados apresentam semelhanças, devido a sobreposição dos picos.

A partir dos resultados dos valores de concentração obtidos na amostra da casca de castanha de caju *in natura* e no carvão, calculou-se o fator de concentração de cada elemento no carvão em relação à casca de castanha de caju (Tabela 4.12), sendo:

 $Fator \ de \ concentração = \frac{Concentração \ do \ elemento \ na \ amostra \ do \ resíduo \ carbonoso}{Concentração \ da \ CCC \ in \ natura}$

Elemento	Símbolo	CCC in natura (mg/kg)	5005 (mg/kg)	FC5005	50010 (mg/kg)	FC50010	50015 (mg/kg)	FC50015
Alumínio	Al	237	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Cádmio	Cd	0,021	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Cobalto	Со	N.D	200	-	N.D.	-	20	-
Cromo	Cr	0,56	N.D	-	N.D	-	N.D	-
Cobre	Cu	8	200	25,00	240	30,00	380	47,50
Ferro	Fe	184	390	2,12	420	2,28	530	2,88
Potássio	K	6745	37650	5,58	44850	6,65	48600	7,21
Manganês	Mn	435	180	0,41	180	0,41	200	0,46
Sódio	Na	33	1920	58,18	1550	46,97	1530	46,36
Níquel	Ni	1,8	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Chumbo	Pb	0,68	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Fósforo	Р	1266	1260	1,00	1500	1,18	1650	1,30
Antimônio	Sb	0,0043	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Enxofre	S	911	730	0,80	780	0,86	780	0,86
Titânio	Ti	19,2	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Zinco	Zn	29	110	3,79	150	5,17	260	8,97
Cálcio	Ca	N.A	3220	-	3950	-	4620	-
Magnésio	Mg	N.A	2010	-	2240	-	2460	-
Silício	Si	N.A	290	-	370	-	440	-
Rubídio	Rb	N.A	40	-	50	-	60	-

Tabela 4.12. Concentração dos elementos no carvão proveniente da pirólise da casca de castanhade caju (500 °C, 5, 10 e 15 °C/min).

*N.D-Não detectado ** N.A-Não analisado Incerteza±0,10%

Elemento	Símbolo	CCC in natura (mg/kg)	7005 (mg/kg)	FC7005	70010 (mg/kg)	FC70010	70015 (mg/kg)	FC70015
Alumínio	Al	237	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Cádmio	Cd	0,021	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Cobalto	Со	N.D	N.D	-	N.D	-	N.D	-
Cromo	Cr	0,56	N.D	-	N.D	-	N.D	
Cobre	Cu	8	360	45,00	360	45,00	42	52,50
Ferro	Fe	184	520	2,83	440	2,39	53	2,88
Potássio	K	6745	43180	6,40	46330	6,87	5046	7,48
Manganês	Mn	435	180	0,41	190	0,44	22	0,51
Sódio	Na	33	470	14,24	1610	48,79	212	64,24
Níquel	Ni	1,8	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Chumbo	Pb	0,68	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Fósforo	Р	1266	1470	1,16	1470	1,16	173	1,40
Antimônio	Sb	0,0043	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Enxofre	S	911	770	0,85	770	0,85	89	0,98
Titânio	Ti	19,2	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Zinco	Zn	29	200	6,90	250	8,62	29	10,0
Cálcio	Ca	N.A	4040	-	4070	-	482	-
Magnésio	Mg	N.A	2000	-	N.D.	-	221	-
Silício	Si	N.A	650	-	430	-	57	-
Rubídio	Rb	N.A	50	-	60	-	6	-

Tabela 4.13. Concentração dos elementos no carvão proveniente da pirólise da casca de castanha de caju (700°C, 5, 10 e 15°C/min).

Elemento	Símbolo	CCC in natura (mg/kg)	9005 (mg/kg)	FC9005	90010 (mg/kg)	FC90010	90015 (mg/kg)	FC90015
Alumínio	Al	237	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Cádmio	Cd	0,021	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Cobalto	Со	N.D	N.D	-	N.D	-	N.D	-
Cromo	Cr	0,56	110	196,43	N.D	-	N.D	-
Cobre	Cu	8	220	27,50	340	42,50	310	38,75
Ferro	Fe	184	500	2,72	730	3,97	560	3,04
Potássio	K	6745	48290	7,16	51470	7,63	53490	7,93
Manganês	Mn	435	210	0,48	220	0,51	220	0,51
Sódio	Na	33	1530	46,36	2070	62,73	1810	54,85
Níquel	Ni	1,8	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Chumbo	Pb	0,68	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Fósforo	Р	1266	1590	1,26	1760	1,39	1770	1,40
Antimônio	Sb	0,0043	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Enxofre	S	911	770	0,85	890	0,98	840	0,92
Titânio	Ti	19,2	N.A	-	N.A	-	N.A	-
Zinco	Zn	29	60	2,07	150	5,17	110	3,79
Cálcio	Ca	N.A	4340	-	4580	-	4650	-
Magnésio	Mg	N.A	2410	-	2350	-	2630	-
Silício	Si	N.A	600	-	710	-	520	-
Rubídio	Rb	N.A	60	-	60	-	70	-

Tabela 4.14. Concentração dos elementos no carvão proveniente da pirólise da casca de castanha de caju (900°C, 5, 10 e 15°C/min).

A partir dos resultados obtidos, observa-se que a maioria dos elementos determinados se concentra mais no carvão do que na casca *in natura*. Devido a diferença das amostras analisadas, observa-se discrepância em alguns resultados.

A tabela 4.15 apresenta a massa (mg) dos elementos no carvão proveniente da pirólise de 7 g de casca de castanha de caju, sendo:

$$MERC = mRC \times CRC$$

onde:

MERC : massa do elemento no carvão (mg)

CRC: concentração do elemento no carvão (mg/kg)

mRC: massa do carvão (kg)

Elemento		CCCin natura	500-5	500-10	500-15	700-5	700-10	700-15	900-5	900-10	900-15
Cobalto	Со	N.D	0,28	N.D.	0,03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cromo	Cr	0,004	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,09	N.D.	N.D.
Cobre	Cu	0,056	0,28	0,29	0,50	0,30	0,33	0,45	0,18	0,33	0,26
Ferro	Fe	1,29	0,55	0,50	0,69	0,43	0,40	0,56	0,41	0,70	0,47
Potássio	K	47,22	53,46	53,37	63,67	35,41	42,62	53,49	39,60	49,41	44,93
Manganês	Mn	3,05	0,26	0,21	0,26	0,15	0,17	0,23	0,17	0,21	0,18
Sódio	Na	0,23	2,73	1,84	2,00	0,39	1,48	2,25	1,25	1,99	1,52
Fósforo	Р	8,86	1,79	1,79	2,16	1,21	1,35	1,83	1,30	1,69	1,49
Enxofre	S	6,38	1,04	0,93	1,02	0,63	0,71	0,94	0,63	0,85	0,71
Zinco	Zn	0,20	0,16	0,18	0,34	0,16	0,23	0,31	0,05	0,14	0,09
Cálcio	Ca	N.D	4,57	4,70	6,05	3,31	3,74	5,11	3,56	4,40	3,91
Magnésio	Mg	N.D	2,85	2,67	3,22	1,64	0,00	2,34	1,98	2,26	2,21
Silício	Si	N.D	0,41	0,44	0,58	0,53	0,40	0,60	0,49	0,68	0,44
Rubídio	Rb	N.D	0,06	0,06	0,08	0,04	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06
					NDN	Jão data	otodo				

Tabela 4.15. Massa (mg) dos elementos no carvão proveniente da pirólise de 7g de casca de castanha de caju.

N.D-Nao detectado

O grupo de elementos analisados na casca de castanha de caju e no carvão faz parte dos macronutrientes (N, K, Ca, Mg, P, S) e dos micronutrientes (Cl, Fe, B, Mn, Zn, Cu, Mo) necessários para um solo fértil. Mesmo com as baixas concentrações em relação às concentrações típicas necessárias, os resíduos poderiam ser utilizados como insumo agrícola (Tabela 4.16).

	Elemento	*Concentrações Típicas (mg/kg)	CCC in natura (mg/kg)	9005 (mg/kg)	90010 (mg/kg)	90015 (mg/kg)
Macronutrientes	K	10000	6745	48290	51470	53490
	Ca	5000	N.A.	4340	4580	4650
	Mg	2000	N.A.	2410	2350	2630
	P	2000	1266	1590	1760	1770
	S	1000	911	770	890	840
Micronutrientes	Fe	100	184	500	730	560
	Mn	50	435	210	220	220
	Zn	20	29	60	150	110
	Cu	6	8	220	340	310

Tabela 4.16. Concentrações típicas para o crescimento das plantas.

* Fonte: EPSTEIN, P., 1965

Atualmente há experiências utilizando o carvão vegetal em plantações de arroz irrigado diminuindo as emissões de outros gases do efeito estufa, tais como o metano e o óxido nitroso, gases que normalmente são lançados na atmosfera pelos solos com este tipo de cultura. O biocarvão também contribui para fixar o carbono no solo e aumentar a sua fertilidade, diminuindo assim a necessidade de fertilizantes e a pressão por desmatamentos de novas áreas.

4.4.3 Avaliação da capacidade adsortiva (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Segundo a adsorção de N₂, através do método BET, encontrou-se para o carvão, área superficial entre 6,01 e 28,39 m²/g, variando de acordo com as condições de pirólise estudadas (Tabela 4.17).

Temperatura final	Taxa de aquecimento	Área Superficial
(°C)	(°C/min.)	(m^2/g)
500	5	15,32
500	10	28,39
500	15	20,66
700	5	14,15
700	10	16,94
700	15	24,27
900	5	16,73
900	10	6,01
900	15	12,67

Tabela 4.17. Área superficial do carvão

Estes valores são baixos, uma vez que áreas superficiais típicas para carvões ativados estão entre 500 e 1500 m²/g (SOARES, 2001), porém deve-se lembrar que o carvão não passou por nenhum tratamento de ativação, que consiste no aquecimento do carvão em presença de vapor d'água, CO_2 ou a mistura dos dois com ar, provocando a queima da fração mais ativa do carvão, aumentando a porosidade interna e isto tornaria sua área superficial maior.

A estrutura e as propriedades do carvão são determinadas, principalmente pelo material precursor, além de condições de processamento, principalmente pela temperatura de calcinação (SOARES, 2001).

As figuras 4.11, 4.12 e 4.13 mostram o conjunto de imagens obtidas no MEV para cada resíduo carbono de acordo com a temperatura final e taxa de aquecimento.

Através da microscopia eletrônica de varredura procurou-se obter imagens que mostrassem presença ou ausência, regularidade ou irregularidade, diâmetro homogêneo ou variável de poros ou camadas.

Se comparadas com as imagens obtidas da amostra da casca de castanha de caju in natura (Figura 4.2), observa-se que a superfície no carvão se torna mais irregular devido à liberação dos voláteis durante o processo térmico.

Observa-se que a variação da taxa de aquecimento não modificou significamente a estrutura dos poros, já com o aumento da temperatura final, a estrututa foi modificada, aparentemente levando à sinterização do carvão.







Figura 4.13. Imagens (50μm) e área superficial do carvão obtido da pirólise da casca de castanha de caju realizada a 700 °C: ^a(5 °C/min); ^b(10 °C/min); ^c(15 °C/min).



(a) 16,73 m²/g
 (b) 6,01 m²/g
 (c) 12,67 m²/g
 Figura 4.14. Imagens (50μm) e área superficial do resíduo carbono obtido da pirólise da casca de castanha de caju realizada a 900 °C: a(5 °C/min); b(10 °C/min); c(15 °C/min)

Com relação ao efeito da taxa de aquecimento na estrutura do carvão, cabe mencionar que os estudos de Byrne e Nagle (1997) concluíram que taxas de aquecimento menores favorecem a preservação da estrutura básica celular da madeira, sem causar a formação de fissuras e outros defeitos, levando a um aumento das propriedades mecânicas do carvão produzido, abrindo novas possibilidades de aplicação desse material. De modo contrário, para uso como combustível, o aumento da área superficial favorece a reatividade.

4.5 Resultados da caracterização da fração líquida

Foram analisadas amostras da fração líquida coletada em todos os experimentos realizados. As amostras foram injetadas três vezes de forma consecutivas para garantir a confiabilidade das análises e assegurar com isso, que todos os compostos da fração líquida

analisados, fossem detectados. A tabela 4.18 mostra os principais compostos identificados na fração líquida.

		%	
Picos	Tempo	Área	Compostos
1	4,31	0,21	Pirazole
2	7,98	0,21	2(E)-(4-metil-3-pentenilindene) butanodiol
3	8,56	0,70	Fenol
4	9,92	0,22	3,6-diidro-5-metil-2H pirano
5	10,86	0,18	2-metil fenol
6	11,52	0,67	Fenol
7	11,95	0,35	Fenol
8	12,65	0,24	1H-imidazole-4-ác. carboxilico
9	13,82	0,35	Fenol
10	14,41	0,71	Fenol
11	15,19	0,28	4-hidroxi metil éster
12	15,46	0,47	1,2-Benzenodiol
13	15,65	0,44	1,2-Benzenodiol
14	15,96	0,30	2,3-hidro-benzofurano
15	17,17	0,15	6-(1-metil etil)2-piridinamina
16	17,72	0,43	7,7-dimetil biciclo[3.0.0] octano
17	18,15	0,44	1,2-Benzenodiol
18	19,82	0,39	Fenol
19	20,02	0,25	Fenol
20	20,45	0,53	15-metoxi-12-nitro-15-pentadecano
21	20,76	0,66	Fenol
22	22,43	0,44	Benzenometanol
23	22,67	0,44	Fenol
24	23,95	0,37	Ácido nonanóico
25	24,15	0,75	Metil pirazine-2-aldeído
26	24,34	0,58	Benzeno
27	24,85	0,24	Fenol
28	25,01	0,53	Difenilfosfina
29	26,80	1,23	Fenol
30	27,58	0,67	Quinolina
31	28,32	0,77	Benzeno
32	29,68	0,97	Fenol
33	30,58	0,83	Ambretolide
34	30,74	1,51	ácido hexadecanoico
35	32,02	0,72	Fenol
36	32,61	2,01	Ácido octanodecanoico

Tabela 4.18. Principais constituintes identificados por GC-MS da fração líquida, obtidos na
pirólise da casca de castanha de caju

37	33,03	1,25	Difenilfosfina
38	34,01	1,99	Fenol
39	35,06	1,11	Ác. Acético, 4-metil fenil ester
40	35,76	53,29	Fenol
41	36,07	3,50	Fenol
42	36,31	7,58	Cresol
43	36,62	2,34	Fenol
44	36,93	0,99	Benzenometanol
45	37,09	0,71	Benzenometanol
46	37,40	3,50	Fenol
47	38,14	1,75	1,3-Benzenodiol, 5-pentil
47	38,57	1,42	3-metoxi-2,5dimetil pirazine
49	41,30	0,33	2,8-diisopropil-peri-xanteno

As figuras 4.15 e 4.16 apresentam os principias grupos e compostos identificados na fração líquida. A classificação dos compostos foi realizada de acordo com a apresentada por Sánchez et al. (2007) descrita na revisão bibliográfica.



Figura 4.15. Grupos que compõem a fração líquida



Figura 4.16. Compostos oxigenados

A partir dos dados da biblioteca do equipamento, foram identificados aproximadamente 20 compostos na fração líquida. Os resultados mostram como principais constituintes os compostos oxigenados, predominantemente os fenóis, seguidos das cetonas. Observa-se que mesmo predominando a ocorrência de compostos oxigenados, a composição qualitativa da fração líquida varia em pequenas proporções em diferentes temperaturas e taxas de aquecimento.

4.6 Resultados da caracterização do gás

De acordo com as condições experimentais têm-se a variação da concentração dos compostos no gás. Os compostos analisados por cromatografia no gás produto são: H₂, N₂, O₂, CH₄, CO e CO₂. A figura 4.17 apresenta um cromatograma do gás de pirólise da casca de castanha de caju analisado.



Figura 4.17. Cromatograma do gás de pirólise da casca de castanha de caju.

A tabela 4.19. apresenta resultados das concentrações dos gases analisados, obtidos através da pirólise da casca de castanha de caju.

Tabela 4.19.	Concentração média de H2, N2, O2, CH4, CO e CO2 obtida através da análise dos						
gases de pirólise da casca de castanha de caju							

T _{final} (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min.)	H2 (%)	N2 (%)	O2 (%)	CH4 (%)	CO (%)	CO ₂ (%)
500	5	0,03	97,71	0,71	0,10	0,32	1,14
500	10	0,30	97,89	0,22	0,04	0,19	1,36
500	15	0,29	96,61	0,78	0,14	0,31	1,88
700 700 700	5 10 15	0,05 0,54 0,55	98,07 97,46 96,26	0,67 0,36 0,71	0,07 0,19 0,26	0,24 0,40 0,43	0,90 1,06 1,79
900 900 900	5 10 15	0,47 0,05 0,08	98,66 97,54 97,14	0,33 0,49 0,18	0,09 0,11 0,12	0,18 0,25 0,30	0,27 1,55 2,19

A tabela 4.20 mostra as concentrações dos gases recalculadas desconsiderando o gás de arraste (N_2). Também se desconsiderou o N_2 formado pelo nitrogênio da amostra por esta concentração ser muito baixa.

T _{final} (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min.)	H2 (%)	O2 (%)	CH4 (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	PCI (kJ/m ³)
500	5	16,90	28,32	7,59	14,40	32,79	6365,11
500	10	14,11	10,54	1,77	8,89	64,68	3283,37
500	15	8,59	22,93	4,09	9,09	55,30	3541,89
700	5	29,31	27,37	5,53	11,28	26,50	6574,32
700	10	21,14	13,99	7,64	15,64	41,59	6998,33
700	15	14,78	19,06	6,88	11,51	47,77	5518,02
900	5	35,31	25,03	6,56	13,16	19,94	7826,66
900	10	28,57	16,53	7,44	9,74	37,72	6985,20
 900	15	34,14	4,99	6,52	9,60	44,75	7239,23

Tabela 4.20. Concentração média de H₂, O₂, CH₄, CO e CO₂ e o poder calorífico hipotético calculado desconsiderarando o gás de arraste (N₂).

O poder calorífico do gás produzido (PCI_{gás}) foi calculado a partir da composição determinada mediante a análise cromatográfica, utilizando a equação:

$$PCI_{gás}\left(\frac{kJ}{m^3}\right) = \frac{\sum_i (X_i PCI_i)}{0,0224}$$

onde:

 PCI_{gas} : poder calorífico do produto gasoso gerado na reação, kJ.m⁻³;

x_i : fração molar de cada composto que forma o gás;

PCI_i : poder calorífico inferior de cada espécie gasosa, kJ.mol⁻¹.

A presença de oxigênio no gás pode ser explicada pela alta concentração na biomassa e o baixo tempo de residência no reator, não permitindo que o mesmo reagisse com os outros gases (CH₄, CO e H₂) devido ao resfriamento na linha de coleta.



Figura 4.18. Concentração de H₂, CH₄ e CO no gás de pirólise da casca de castanha de caju



Figura 4.19. Concentração de CO₂ e O₂ no gás de pirólise da casca de castanha de caju

Considerando o poder calorífico do gás produto, verifica-se que este pode ser utilizado como combustível em queima direta em caldeiras ou em motores e turbinas após um prétratamento de limpeza.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados deste trabalho mostram que é possível contribuir para a redução do resíduo do beneficiamento da castanha de caju, pirolisando a casca e utilizando os produtos gerados como combustíveis.

Verificou-se que a taxa de aquecimento influi no rendimento e na composição dos produtos obtidos. As temperaturas finais do processo, utilizadas nestes ensaios, por estarem acima da temperatura final de degradação da casca não influenciaram na composição dos produtos gerados.

Quanto à caracterização dos resíduos sólidos, os mesmos apresentaram alto poder calorífico, podendo ser utilizado como combustível. Através da análise dos micronutrientes verifica-se que os resíduos sólidos apresentam características potenciais para serem incorporados ao solo. Em todas as condições estudadas, o resíduo sólido não apresentou características para ser utilizado como carvão ativado, sem um processo de ativação posterior.

A fração líquida é composta basicamente de compostos fenólicos, caracterizando o alcatrão como insumo para diversas aplicações, entre elas: utilização na fabricação de derivados químicos, desinfetantes (fenóis e cresóis), preparação de resinas e polímeros.

Considerando o poder calorífico do gás produto sem nitrogênio, verifica-se que este pode ser utilizado como combustível em queima direta em caldeiras ou em motores e turbinas após um pré-tratamento de limpeza. Outra aplicação seria como gás de sintese na produção de metanol.

Propostas para os trabalhos futuros

- Projetar uma planta piloto de pirólise para a casca de castanha de caju;
- Pirolizar a casca de castanha de caju em planta piloto (maior escala) para produzir efluentes suficientes para desenvolver processos de utilização dos mesmos;
- > Quantificar com maior rigor os compostos detectados na fração líquida;
- Estudar características físico-químicas no que diz respeito à estabilidade do alcatrão durante o seu armazenamento;
- Estudar a viabilidade econômica do processo de pirólise da casca e seus produtos.

Referências

- ADEGOROYE, A., PATERSON, N., LI, X., MORGAN, T., HEROD, A. A., DUGWELL, D. R., KANDIYOTI, R. The characterization of tars produced during the gasification of sewage sludge in a spouted bed reactor. vol. 83, pp. 1949-1960, 2004.
- ALVES, S.S.; FIGUEIREDO, J.L. Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials by Multistage Isothermal Thermogravimetry. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Elsevier App.Sc.Pub., Amsterdã, n. 13, p.123-134, 1988.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 240-92**: Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bombs Calorimeter. 8 p, 1995.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, **ASTM D1102-84**: Standard Test Method for Ash in Wood, 2 p. 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, **ASTM E698-05**: Standard Test Method for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials using differential scanning calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa, 8 p. 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, **ASTM E711-87**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter, 8 p. 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, **ASTM E871-82**: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, 2 p., 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, **ASTM E872**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, 3 p., 2006.
- ATKINS, P. W. Physical chemistry. 6 ed. Oxford. Oxford University press, 1998. 1014p.

- APAYDIN-VAROL, E; PÜTÜN, E; PÜTÜN, A. E, Slow pyrolysis of pistachio shell. Fuel, v. 86, p. 1892-1899, 2007.
- BIAGINI, E; LIPPL, F; PETARCAL; TOGNOTT, L. Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation. Fuel, London, v.81, p. 1041-1050, 2002.
- BRANCA, C.; COLOMBA, B.; RUSSO, C. Devolatilization in the temperature range of 300-600K of liquids derived from wood pyrolysis and gaseification. Fuel, London, v.84, p.37-45, 2005.
- BRAGE, C.; YU, Q.; CHEN, G.; SJOSTROM, K. Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal. Biomass & Bioenergy, vol.18, p. 87-91, 2000.
- BRIDGWATER, A. V.; BRIDGE, S. A. A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies. Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization. Edited by A. V. Bridwater and G. Grassi. London; New York: Elsevier, p. 377, 1991.
- BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. Organic Geochemistry, 30 (12), p. 1479 – 1493, 1999.
- BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 4(1), p. 1-73, 2000.
- BUENO, M. I. M. S.; FOSTIER, A. H.; CHIQUIM, K. X-Ray Spectroscopy and multivariate calibration applied to plant leaves. Proceedings of the 10th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry, 10-15/09/2006, Campinas-SP.
- BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. Carbonization of wood for advanced materials applications. Carbon, Elmsford, v.35, n.2, p.259-266, 1997.
- CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE,
 G. O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análise termogravimétricas. Química Nova, 18 (3), p. 305-308, 1995.

- CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 11 (6), p. 1056 1086, 2007.
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. Energy & Fuels, 18 (2), p. 590 – 598, 2004.
- CONAB Companhia Nacional de Abastecimento. **Castanha de caju**. 2009. Disponível em: < http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/6ffbda172ba67b1475fcb73d38709c6d. .pdf>. Acesso em 20 Jan. 2011.
- CORTEZ, L. A.; LORA, E. S.(Coordenadores). Tecnologias de Conversão Energética de Biomassa. Série: Sistemas energéticos. Manaus: EDUA EFEI, v. 2, 527p. 1997.
- DESBÈNE, P. L.; ESSAYEGH, M.; DESMAZIERES, B.; VILLENEUVE, F. Analysis of biomass pyrolysis oils by a combination of various liquid chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography, vol. 553, p. 211 221, 1991.
- DIÉZ, M. A.; ÁLVAREZ, R.; GAYO, F.; BARRIOCANA, C.; MOINELO, S. R. Study of the composition of tars produced from blends of coal and polyethylene wastes using high-performance liquid chromatography. Journal of Chromatography A, vol. 945, p. 161 172, 2002.
- DINIZ, J. Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente. 2005. 185p.Tese (Doutorado) Centro de Ciências Naturais e Exatas, UFSM. Santa Maria, 2005.
- DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A; INGUAZO, M; PIS, J. J. Investigation into the characterisation of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. Fuel Processing Technology, vol. 86, n. 9, p. 1007 1020, 2005.
- EPSTEIN, P. Mineral Metabolism. In.: Bonner, J.; Warner, J.E. (eds). Plant Biochemistry London: Academic Press, 1965. p. 438-466.
- ENCINAR, J. M., GONZÁLEZ, J. F., GONZÁLEZ, J. Steam gasification of Cynara cardunculus L.: influence of variables. Fuel Processing Technology, vol. 75, p. 27–43, 2002.

- FERNANDES, M. C. Investigação Experimental de Gaseificação de Biomassa em Leito Fluidizado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 119 p. Tese (Doutorado).
- FIGUEIREDO, F. A. B. **Pirólise e Gaseificação de Casca de Castanha de Caju: Avaliação da Produção de Gás, Líquidos e Sólidos.** Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. 2009. 114 p. Tese (Doutorado).
- FISHER, T.; HAJALIGOL, M.; WAYMACK, B.; KELLOGG D. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 62, p. 331 – 349, 2002.
- GARCÌA-PÈREZ, M.; CHAALA, A.; YANG, J.; ROY C. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: Thermogravimetric analysis. Fuel, vol. 80, p. 1245 1258, 2001.
- GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. Fuel, v. 75, n. 5, p. 565 573, 1996.
- GONZÁLEZ, J. F.; ENCINAR, J. M.; CANITO, J. L. ET AL.; Pyrolysis of cherry Stones: energy uses of the different fractions and kinetic study, J. Anal. Appl. Pyr. 67. 165-190, 2003.
- GOODMAN, L. J.; LOVE, R. N. Biomass energy projects: Planning and management. Pergamon Press, p. 1 13, 1981.
- GOMÉZ, O. G.; CORTEZ; L. A. B.; PÉREZ, J. M. M.; SEYE, O.; LINERO, F. A. B. **Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico.** Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, v. 3, 2003.
- GUI DONG, X.; LEI, Q. F.; FANG, W. J.; QING-S, YU. Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy. Thermochimica Acta, vol. 427, p. 149 153, 2005.
- IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precoursors for activated carbon production A review. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 11, p. 1966 2005, 2007.

- JACOBSON, M.; BRIENS, C.; BERRUTI, F. Mass flow and heat transfer characteristics of lift tube technology. Chemical Engineering Journal, 145 (1), p. 121 128, 2008.
- KLEINLEIN, W. A.; NOGUEIRA, M. F.; AZEVEDO, A. K. P. Energy biomass characterization for Amazon species. In: 13th Brazilian Congress of Thermal Sciences an Engineering, 05-10/12/2010, Uberlândia-MG, 2010.
- KIMURA, L. M. Uma contribuição à pirólise de biomassa: Avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa. 2009, 105 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2009.
- KINOSHITA, C.M.; TURN, S. Q.; OVEREND, R. P.; BAIN, R. L. Power generation potential of biomass gasification systems. Journal of Energy Engineering, vol. 123, n. 3, p. 88-99, 1997.
- LAKSHMANAN C. C., WHITE N. A New Distributed Activation Energy Model Using Weibull Distribution for the Representation of Complex Kinetics. *Energy and Fuels*, v.8, pp. 1158 -1167, 1994.
- LÁZARO, M. J.; MOLINER, R.; SUELVES, I.; HEROD, A. A.; KANDOYOTI, R. The characterization of tars from co-pyrolysis of waste lubricating oils with coal. Fuel, vol. 80, p. 179 194, 2001.
- LIMA, S. A.. Análise da viabilidade do uso de cinzas agroindustriais em matrizes cimentícias: estudo de caso da cinza da casca da castanha de caju. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2008. 139 p. Dissertação (Mestrado).
- MA, L., VERELST, H., BARON, G. V. Integrated high temperature gas cleaning: Tar removal in biomass gasification with a catalytic filter. Catalysis Today, p.01 06, 2005.
- MA, S.;HILL, J.O. HENG, S. A. Kinetic Analysis of the pyrolysis of some Australian coals by non-isothermal themogravimetry. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Dordrecht, v. 37, p. 1161-1177, 1991.

- MARRERO, T. W., MCAULEY, B. P., SUTTERLIN, W. R., MORRIS, J. S., MANAHAN, S. E. Fate of heavy metals and radioactive metals in gasification of sewage sludge. Waste Management, vol.24, p. 193 198, 2004.
- MARTÍN, Y.; GARCÍA, R.; SOLÉ, R. A., MOINELO, S. R. Structural Characterization of Coal Tar Pitches Obtained by Treatment under Different Conditions. Energy & Fuel, vol. 10, p. 436 442, 1996.
- MANSARAY, K. G.; GHALY, A. E. Determination of Reaction Kinetics of Rice Husks in Air Using Thermogravimetric Analysis. Energy Sources, v.21, p. 899 911, 1999a.
- MANSARAY, K. G.; GHALY, A. E. Kinetics of the thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere, Energy Sources, v.21, n. 9, p. 773 784, 1999b.
- MILNE, T. A., EVANS, R. J., ABATZOGLOU, N. Biomass Gasifier "Tars". Their Nature, Formation and Conversion. NREL, TP-570-25357, p. 29, 1998.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. Energy & Fuels, 20 (3), p. 848 889, 2006.
- MOREIRA, S. A.; SOUZA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; NASCIMENTO, R. F.; BRITO, E. S. **Remoção de metais de soluções aquosa usando bagaço de caju.** Química Nova, vol. 32, n. 7, p. 1717 1722, 2009.
- MUKUNDA, H. S.; DASAPPA, S.; SHRINIVASA, U. **Open-top Wood Gasifiers. In: Renewable Energy – Sources for Fuels and Electricity**. London: Earthscan, 1993, p. 699 – 727.
- MÜLLER-HAGEDORN, M.; BOCKHORN, H.; KREBS, L.; MULLER, U. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 68 69, p. 231 249, 2003.
- NATARAJAN, E.; NORDIN, A.; RAO, A. N. Overview of combustion ad gasification of rice husk in fluidized bed reactors. Biomass and Bioenergy, vol. 14, n.5/6, p. 533 546, 1998.

- NEEFT J. P. A.; KNOEF H. A. M.; ZIELKE, U.; SJOSTROM, K.; HASLER, P.; SIMELL, P. A.; DORRINGTON, M. A.; THOMAS, L.; ABATZOGLOU, N.; DEUTCH, S.; GREIL, C.; BUFFINGA, G. J.; BRAGE, C.; SUOMALAINEN, M. Guideline for sampling and Analysis of *tar* and particles in Biomass Producer Gases. Energy project ERK 6-CT 1999 2002. (*tar* protocol). 61 p.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos. 3 ed. Campinas-SP: Editora da Unicamp, 2007, 480 p.
- OHLENBUSCH, G.; ZWIENER, C; MECKENSTOCK, R. U.; FRIMMEL, F. H. Identification and quantification of polar naphthalene derivatives in contaminated groundwater of a former gas plant site by liquid chromatography-eletrospray ionization tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A, vol. 967, p. 201 – 207, 2002.
- ÓRFÃO,J.J.M.; ANTUNES,F.J.A.; FIGUEIREDO,J.L. **Pyrolysis kinetics of lignocelluloses** materials-three independent reactions model. Fuel, v.78, p. 349 358, 1999.
- ÓRFÃO, J.J.M.; FIGUEIREDO, J.L. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. Thermochimica Acta, Amsterdam, v.380, p.67-78, 2001.
- OASMAA, A.; PEACOCKE, C.; GUST, S.; MEIER, D.; MCLELLAN, R. Norms and standards for pyrolysis liquids. End-user requirements and specifications. Energy & Fuels 19 (5), 2155 2163, 2005.
- PAIVA, F. F. DE A.; GARRUTI, D. DOS S.; SILVA NETO, R.M. DA. Aproveitamento Industrial do caju. Fortaleza: Embrapa – CNPAT/SEBRAE/CE, 2000. 88p. (Embrapa – CNPAT. Documento, 38).
- PELÁEZ-SAMANIEGO, M.R. Uso de biocombustível da pirólise rápida de palha de cana em um motor de ciclo Otto. Universidade Estadual de Campinas, 2007. 100 p. Dissertação (Mestrado).
- PÉREZ, M.; GRANDA, M.; SANTAMARÍA, R.; MORGAN, T.; MENÉNDEZ, R. A thermoanalytical study of the co-pyrolysis of coal-tar pitch and petroleum pitch. Fuel, vol.83, p. 1257 1265, 2004.

- PINDORIA, R. V.; MEGARITIS, A.; CHATZAKIS, I. N.; VASANTHAKUMAR, L. S.; ZHANG, S.; LAZARO, M. J.; HEROD, A. A.; GARCIA, X. A.; GORDON, A. L.; KANDIYOTI, R. Structural Characterization of tar from a coal gasification plant. Fuel, vol. 76, n. 2, p. 101 – 113, 1997.
- PUREVSEN, B.; AVID, B.; GERELMAA, T.; DAVAAJAV, YA.; MORGAN, J. J.; HEROD, A. A.; KANDIYOTI, R. The characterisation of tar from the pyrolisis of animal bones. Fuel, vol. 83, p. 799 – 805, 2004.
- RABOU, L. P. L. M. Biomass tar recycling and destruction in a CFB gasifier. Fuel, 84, 577 581, 2005.
- REED, G. P.; PATERSON, N. P.; ZHUO, Y.; DUGWELL, D. R.; KANDIYOTI, R. Trace Element Distribution in Sewage Sludge Gasification: Source and Temperature Effects. Energy & Fuels, vol. 19, p. 298 – 304, 2005.
- RESENDE, F.L.P.; GONZALO, A.; SANCHEZ, J. L. ; TRUJILLO, L. A.; ROJAS, L. M. G., 2004a, **Influence of experimental parameters on the pyrolysis of sewage sludge**". 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy, 10-14 May 2004.
- RESENDE, F. L. P.; SANCHEZ, C. G., 2004b, **Experimental characterization of the kinetics** of slow and fast pyrolysis of biomasses. 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy, 10-14 May 2004.
- RESENDE, F. L. P. Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de biomassa. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 135 p. Dissertação (Mestrado).
- SAMOLADA, M.C.; STOICOS, T.; VASALOS, I. A. An investigation of the factors continuous the pyrolysis product yield of greek wood biomass in a fluidized bed. Journal of analytical and Applied Pyrolysis, v. 18, p.127-141,1990.
- SÁNCHEZ, Caio Glauco; Estudo da volatilização e da gaseificação de biomassa em leito fluidizado. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1994. 174p. Tese (Doutorado).

- SÁNCHEZ, C.G.; SANCHEZ, E.M.S.; AGUIAR, L.; GONZALO, A. Pyrolysis of Orange Shell: liquid products characterization. Proceedings of the 10 th International Congress f Mechanical Engineering (COBEM). November 5-9, 2007, Brasília, DF.
- SANCHEZ, E.M.S. Alcatrão ou bioóleo: Caracterização, amostragem e utilização. In: SÁNCHEZ, C.G. (Org.). Tecnologia da gaseificação de biomassa. Campinas: Editora Átomo, 2010. p. 353 – 385.
- SANTOS, R. P.; SANTIAGO, A. A. X.; GADELHA, C. A. A.; CAJAZEIRAS; J. B.; CAVADA, B.S; MARTINS, D. T. M., BEZERRA, G. A; SANTOS, R. P.; FREIRE, A. V. N.
 Production and characterization of the cashew (Anacardium occidentale L.) penduncle bagasse ashes. Journal of Food Engineering. V. 79, p. 1432-1437. 2007.
- SECITECE. **Pesquisa do uso de derivado do caju como combustível.** 2007. Disponível em: <<u>http://www.sct.ce.gov.br/secitecehistorico.asp</u>>. Acesso em 22 de Jan. 2011.
- SHARMA, A; RAO, T.R. Kinetics of pyrolysis of rice husk, Bioresource Technology, v. 67, n. 1, p. 53-59, 1999.
- SOARES, A. G. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 154 p. Tese (Doutorado).
- SØRUM, L.; GRØNLI, M. G.; HUSTAD, J. E. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. Fuel, vol. 80, p. 1217 1227, 2001.
- TSAMBA, A. J.; YANG, W.; BLASIAK, W. **Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells.** Fuel Processing Technology, v. 87, p. 523 530, 2006.
- TSAI, W.T.; LEE, M.K.; CHANG, Y.M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction heating reactor. Journal Anal. Appl. Pyrolysis, v. 76, p. 230 237, 2006.
- UZUN, B.B.; PÜTÜ, A. E.; PÜTÜ, E. Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: effect of pyrolysis temperature. J. Anl. Appl. Pyrolysis, v. 79, p. 147 153, 2007.

- VIGOUROUX, R. Z. Pyrolysis of biomass: rapid pyrolysis at high temperature, slow pyrolysis for active carbon preparation. Dissertação (Mestrado) . 2001, 113 p. Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2001.
- VLAEV, L. T.; MARKOVSKA, I. G.; LYUBCHEV, L. A. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. Thermochimica Acta, vol. 406, p. 1 7, 2003.
- ZHANG, S. P.; YAN, U. J.; LI, T. C.; REN, Z. W. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. Bioresource Technology, 96 (5), p. 545 550, 2005.
- ZEVENHOVEN-ONDERWATER, M.; BACKMAN, R.; SKRIFVARS, B. J.; HUPA, M., LILIENDAHL, T.; ROSÉN, C.; SJOSTROM, K.; ENGVALL, K.; HALLGREN, A. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash-bed material interaction. Fuel, vol. 80, p. 1489 1502, 2001.
- ZHOU J., WANG Y., KINOSHITA C.M. Analysis of *Tars* Produced in Biomass Gasification. Proceedings from the first biomass conference of the Americas, August 30 — September 2, 1993, p. 634 – 639.
- YAMAN, S. **Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemicals feedstocks**, Energy Conversion and Management, v.45, p. 651 671, 2004.
- YENISOY, K. S.; GÜNE, A. M. TAHTASAKAL, E. Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. *Carbon*, Elsevier Science Publisher, Oxford, v. 42, n.3, p. 477-484, 2004.

WENDLANDT, W. W. Thermal Analysis. 3 ed. Wiley. New York, 1986. 815 p.

WU, Z., WU, C., HUANG, H., ZHENG, S., DAI, X. Test Results and operation performance analysis of a 1-MW Biomass Gasification Electric Power Generation System. Energy & Fuels, vol. 17, p. 619 – 624, 2003.

APÊNDICE A – Análise Imediata

A análise imediata consiste em submeter a amostra a ser analisada, a uma seqüência de etapas, que fornece as frações em massa de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo (ASTM – American Society for Testing and Materials). A umidade a que se refere essa análise é a água absorvida pela amostra, geralmente durante seu armazenamento. A fração de materiais voláteis é composta de hidrocarbonetos e gases tais como hidrogênio, monóxido de carbono e metano. O carbono fixo é a fração de material orgânico não liberado durante a volatilização, sendo composto principalmente de carbono, embora possa conter outros elementos. As cinzas são compostas basicamente de óxidos metálicos, pois estes não sofrem combustão.

Etapa 1

A primeira análise a ser feita na amostra é a análise de umidade. A amostra é submetida a processo de secagem em temperatura que varia de 104 a 110 °C e por um tempo também variável, que depende do teor de umidade contido na amostra. Uma vez estabilizada a massa da amostra, pode-se determinar o teor de umidade por subtração da massa final na massa inicial (ASTM E 871-82).

Etapa 2

Posteriormente é determinado o teor de voláteis que consiste em submeter à amostra seca, obtida da etapa anterior, à temperatura de 950°C durante 6 minutos. Tal procedimento, que caracteriza a etapa 2, foi baseado na norma ASTM D 872-82.

Etapa 3

Determinada a fração volátil, a amostra é submetida a processo de calcinação. Este procedimento consiste no aquecimento da mesma à temperatura de 750°C por duas horas. Nesta etapa o carbono fixo é volatilizado, restando apenas cinzas (ASTM D 1102-84). Em outras palavras, a diferença entre a massa inicial da amostra e a massa de cinzas fornece o teor de carbono fixo.

APÊNDICE B - Medida de poder calorífico

Equipamentos, materiais e reagentes

Os equipamentos e materiais necessários para determinar o poder calorífico são: bomba calorimétrica, recipiente da bomba, banho externo, termômetros, fio de algodão, fio de ferro ou cromel, cronômetro, solução padrão de alcali 0,0725 N, padrão de ácido benzóico, indicador alaranjado ou vermelho de metila e oxigênio.

Padronização

É necessário padronizar o equipamento determinando o equivalente em água do calorímetro usando ácido benzóico padrão como amostra no calorímetro. Nunca deve-se utilizar menos de 0,9g ou mais de 1,1g de ácido benzóico padrão. Cada determinação deve ser realizada de acordo com o mesmo procedimento realizado para a amostra, observando a temperatura corrigida "t".

As correções para o ácido nítrico formado na combustão e para o fio de ignição devem ser determinadas como descrito na seguinte equação:

$$A = \frac{H.p + e_1 + e_3}{t}$$

onde:

A = equivalente em água do calorímetro em calorias por grau Celsius.

H = poder calorífico do ácido benzóico padrão (6318 cal/g).

p = peso da amostra de ácido benzóico padrão, em gramas.

t = elevação de temperatura corrigida

el = correção para o calor de formação de ácido nítrico, em calorias.

e3 = correção para o pode calorífico do fio de ignição, em calorias.

Procedimento

O peso da amostra deve ser controlado de modo que a elevação da temperatura produzida na sua combustão seja igual àquela produzida pela combustão de 0,9 a 1,1g de ácido benzóico. Pese a amostra com aproximação de 0,1 mg. Se o poder calorífico da amostra é conhecido, o peso necessário pode ser estimado do seguinte modo:

$$P = \frac{6318}{h_1}$$

onde :

P = peso da amostra, em gramas

 h_1 = poder calorífico aproximado da amostra, em calorias por grama.

Após a pesagem da amostra, deve-se adicionar 1 ml de água deionizada no interior do corpo da bomba antes de fechá-la para a colocação do oxigênio. Com a amostra a ensaiar e o fio de ignição no lugar, pressuriza-se a bomba com 30 atm de oxigênio, pressão manométrica, à temperatura ambiente. Após a pressurização coloca-se a bomba no banho e inicia-se a agitação. Deixe permanecer por 5 minutos para atingir o equilíbrio; registra-se então as temperaturas do calorímetro a cada minuto de intervalo durante 5 minutos. Queima-se a amostra no início do sexto minuto e registra-se o tempo e a temperatura t. Adicione a esta temperatura 60% da elevação esperada e registra-se o tempo no qual o ponto a 60% foi atingido. Após este rápido período de elevação de temperatura (cerca de 4 a 5 minutos) registra-se as temperaturas com
intervalo de 1 minuto até que as diferenças entre as leituras sucessivas sejam constantes por 5 minutos.

Remova-se a bomba, despressuriza-se a velocidade uniforme de modo que a operação requeira tempo nunca inferior a 1 minuto. Examina-se o interior da bomba para verificar se houve combustão incompleta. Lava-se o interior da bomba, incluindo os eletrodos e o suporte da amostra, com um jato fino de água e recolha-se quantitativamente as águas de lavagem num béquer. Usa-se um mínimo de água de lavagem, de preferência menos de 350 ml. Titule-se as águas de lavagem com solução de álcali padrão, usando vermelho ou alaranjado de metila como indicador.

Cálculo

Utilizando-se os dados obtidos durante o procedimento, determina-se a elevação de temperatura t, num calorímetro isotérmico como segue:

$$t = t_c - t_a - r_1 (b-a) - r_2 (c-b)$$

onde:

t = elevação de temperatura corrigida

a = tempo de ignição (instante em que se dá a ignição)

b = tempo em que a elevação de temperatura alcança 60% do total com aproximação de 0,1 minuto.

c = tempo no início do período no qual a variação de temperatura com o tempo torna-se constante.

t_a = temperatura no momento de ignição (no instante a)

 t_c = temperatura no tempo c.

 r_1 = razão (unidade de temperatura por minuto) na qual a temperatura se elevou durante o período de 5 minutos antes da ignição.

 r_2 = razão na qual a temperatura se elevou durante o período de 5 minutos após o tempo c. Se a temperatura está caindo, r_2 é negativo e a quantidade $-r_2$ (c-b) é positiva.

Após o cálculo da determinação da elevação da temperatura, determina-se o poder calorífico superior pela substituição na fórmula abaixo:

$$H_s = \frac{t \times A - e_1 - e_2 - e_3}{p}$$

onde:

 H_s = poder calorífico superior, em calorias por grama.

T = elevação de temperatura corrigida calculada

A = equivalente em água do calorímetro em calorias por grau Celsius.

 e_1 = correção para o calor de formação do ácido nítrico em calorias = mililitros de solução de álcali padrão usado na titulação do ácido.

 $e_2 = correção para o calor de formação do ácido sulfúrico em calorias = 14 x porcentagem em enxofre na amostra x peso da amostra em gramas.$

 $e_3 = correção para o poder calorífico do fio de ignição, em calorias = 2,7 x comprimento do fio de ferro consumido em cm ou 2,3 x comprimento do fio de cromel consumido em cm.$

p = peso da amostra.

Se a percentagem de hidrogênio de uma amostra é conhecida, o poder calorífico inferior pode ser calculado como segue

$$Hi = Hs - (50,68 \text{ x H})$$

onde:

Hi = poder calorífico inferior Hs = poder calorífico superior H = percentagem de hidrogênio

APÊNDICE C – Procedimento dos ensaios experimentais

Uma metodologia foi adotada para a realização dos ensaios de pirólise na balança termogravimétrica:

1 - Ligar o computador, a chave geral do módulo e a balança. Deixar estabilizar durante 30 minutos.

2 - Passar silicone nas conexões de vidro esmerilhadas (macho) e pesar todos os componentes do sistema de limpeza dos gases e coleta da fração líquida:

- Tampa do forno
- Conexão tampa
- Mangueira c/ conexão de vidro esmerilhada (macho)
- Condensador 1
- Condensador 2
- Conexão de vidro esmerilhada (fêmea) c/ mangueira
- Precipitador eletrostático (pesar as duas partes separadas)
- Mangueira (conexão precipitador/filtro de algodão 1)
- Filtro de algodão 1
- Mangueira (conexão filtro de algodão 1/filtro de algodão 2)
- Filtro de algodão 2
- Mangueira (conexão filtro de algodão 2/válvula de agulha)

3 - Montar todo o sistema, incluindo, após a mangueira (conexão filtro de algodão 2/válvula de agulha), os seguintes componentes:

- Válvula de agulha (controle de vazão da bomba de vácuo)
- Mangueira (válvula de agulha/ "T")
- Conexão "T"
- Mangueira ("T"/ rotâmetro)
- Mangueira ("T"/filtro)
- Filtro combustível
- Mangueira (Filtro/bomba de vácuo)
- Bomba de vácuo
- Mangueira (bomba de vácuo/rotâmetro)

- Rotâmetro
- Mangueira (rotâmetro/bag)

4 - Verificar ausência de oxigênio, passando N_2 (mesma vazão utilizada nos experimentos) em todo o sistema, analisando o gás na saída através de um analisador portátil de O_2 .

5 - Posicionar o cadinho vazio no suporte da balança e zerar a medida no display do equipamento. Retirar o cadinho e acrescentar a amostra (7g);

- 6 Posicionar o cadinho com a amostra no suporte da balança, posicionar o forno na posição de ensaio, tampar o forno;
- 7 Conectar o sistema de limpeza dos gases e coleta da fração líquida e colocar gelo nos condensadores e completar com água;
- 8 -Abrir a válvula de gás e ajustar a vazão de N₂ no rotâmetro;

9 - Selecionar a unidade a ser ensaiada, completando as informações correspondentes a análise no programa computacional. Clicar no botão "zero" do software para continuar a programação. Selecionar os parâmetros de ensaio como taxa de aquecimento e temperatura de estudo;

10 - Conectar e ligar a fonte do precipitador eletrostático

11 – Conectar o bag na saída dos gases. Clicar no botão "partida" para iniciar o teste.

APÊNDICE D – Gráficos TGA e DTA



Figura D1. Curvas termogravimétricas com taxa de aquecimento de 5°C/min.



Figura D2. Curvas termogravimétricas com taxa de aquecimento de 10°C/min.



Figura D3. Curvas termogravimétricas com taxa de aquecimento de 15°C/min.



Figura D4. Curvas DTA da casca de castanha de caju com temperaturas finais de 500, 700 e 900°C e taxa de aquecimento de 5°C/min.



Figura D5. Curvas DTA da casca de castanha de caju com temperaturas finais de 500, 700 e 900°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.



Figura D6. Curvas DTA da casca de castanha de caju com temperaturas finais de 500, 700 e 900°C e taxa de aquecimento de 15°C/min.



Figura D7. Curvas TGA e DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 500 °C e taxa de aquecimento de 5°C/min.



Figura D8. Curvas TGA e DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 700 °C e taxa de aquecimento de 5°C/min.



Figura D9. Curvas TGA e DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 900 °C e taxa de aquecimento de 5°C/min.



Figura D10. Curvas TGA e DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 500 °C e taxa de aquecimento de 10°C/min.



Figura D11. Curvas TGA e DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 700 °C e taxa de aquecimento de 10°C/min.



Figura D12. Curvas TGA e DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 900 °C e taxa de aquecimento de 10°C/min.



Figura D13. Curvas TGA e DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 500 °C e taxa de aquecimento de 15°C/min.



Figura D14. Curvas TGA e DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 700 °C e taxa de aquecimento de 15°C/min.



Figura D15. Curvas TGA e DTA da casca de castanha de caju com temperatura final de 900 °C e taxa de aquecimento de 15°C/min.

APÊNDICE E – Análise detalhada do resíduo líquido por CG-MS

Library Search Report

Data File : C:\HPCHEM\1\DATA\C500102.D Vial: 1 Acq On : 27 Nov 09 11:24 Operator: RITA Sample : Inst : GC/MS Ins Misc : Multiplr: 1.00 MS Integration Params: autoint1.e Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\ALCATRAO.M (Chemstation Integrator)



Information from Data File: File: C:\HPCHEM\1\DATA\C500102.D									
Operator: RITA Date Acquired: 27 Nov 09 11:24									
	Method File: ALCATRAO								
	Sample Name: Misc Info:								
Vial Number: 1									
Sear	CII LIDI	arres	: C:\DATABASE\WILE1275.L	MIIIIII	um Quaircy:	0			
Unkn Inte	own Spe gratior	a Eveni	: Apex ts: Chemstation Integrator - autoint	1.e					
Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	cas# ç	Qual			
1	4.31	0.21	C:\DATABASE\WILEY275.L 1H-Pyrazole, 3.5-dimethyl- (CAS) \$	5066	000067-51-6	5 4 3	18 - 18 - 183 - 183 183		
			1H-Pyrazole, 3,5-dimethyl- (CAS) \$ Furan, 2,5-dimethyl- (CAS) \$\$ 2,5-	5069 5142	000067-51-6	43 38			
2	7.98	0.21	C:\DATABASE\WILEY275.L	51199	00000-00-0	90			
			Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 3,3-dim	28114	000515-28-6	5 90			
			3-(ETHYL-1, 1-D2-THIO) PROPANOIC ACI	22708	024383-10-6	90			
3	8.56	0.70	C:\DATABASE\WILEY275.L Phenol (CAS) \$\$ Izal \$\$ ENT 1814 \$	4816	000108-95-2	94			
			Phenol (CAS) \$\$ Izal \$\$ ENT 1814 \$ Phenol (CAS) \$\$ Izal \$\$ ENT 1814 \$	4819 4815	000108-95-2	94			
4	9 92	0.22	C+\DATADACE\MITEV275 I	1010					
4	9.92	0.22	3,6-DIHYDRO-5-METHYL-2H-PYRAN-2-ON	10509	060920-98-1	46			
			Phenol, 3-fluoro- (CAS) \$\$ m-Fluor Phenol, 4-fluoro- (CAS) \$\$ p-Fluor	10439 10440	000372-20-3	3 35 5 27			
5	10.86	0.18	C:\DATABASE\WILEY275.L						
			2-METHYLPHENOL Phenol, 3-methyl- (CAS) SS m-Creso	9191 9127	000000-00-0) 95 1 93			
			Phenol, 2-methyl- (CAS) \$\$ o-Creso	9115	000095-48-7	91			
6	11.52	0.67	C:\DATABASE\WILEY275.L	0104	000106 44 5				
			Phenol, 4-methyl- (CAS) \$\$ p-Creso Phenol, 4-methyl- (CAS) \$\$ p-Creso	9134 9141	000106-44-5	97 96			
			Phenol, 3-methyl- (CAS) \$\$ m-Creso	9126	000108-39-4	96			
7	11.95	0.35	C:\DATABASE\WILEY275.L Phenol. 2-methoxy- (CAS) SS Guaiac	16526	000090-05-1	50			
			Phenol, 4-methoxy- (CAS) \$\$ Hqmme	16539	000150-76-5	49			
			2-cyclopencen-i-one, 3,4,5-climeth	10/01	055665-21-1	40			
8	12.65	0.24	C:\DATABASE\WILEY275.L 1H-Imidazole-4-carboxylic acid, me	17416	017325-26-7	25			
			1H-Imidazole-4-carboxylic acid, me Bicvclo[2.2.1]heptane, 2-(2-methyl	17415 36262	017325-26-7	25			
9	13 82	0 35	C·\DaTabase\WILEY275 I.						
2	10.02	0.00	Phenol, 2,3-dimethyl- (CAS) \$\$ 2,3	15724	000526-75-0	97			
			2,6-XYLENOL	15730	000105-67-9	97 95			
10	14.41	0.71	C:\DATABASE\WILEY275.L						
			Phenol, 4-ethyl- (CAS) \$\$ p-Ethylp Phenol, 3-ethyl- (CAS) \$\$ m-Ethylp	15716 15711	000123-07-9	93			
			Phenol, 3-ethyl- (CAS) \$\$ m-Ethylp	15712	000620-17-7	87			
11	15.19	0.28	C:\DATABASE\WILEY275.L	06100	005255 17 0				
			Pyridine, 3,5-dimethyl- (CAS) \$\$ 3	8824	0005355-17-9) 18			
			Pyridine, 2,3-dimethyl- (CAS) \$\$ 2	8790	000583-61-9	18			
12	15.46	0.47	C:\DATABASE\WILEY275.L 1,2-Benzenediol (CAS) \$\$ Pyrocatec	9658	000120-80-9	94			
			1,2-Benzenediol (CAS) \$\$ Pyrocatec	9659	000120-80-9	91			
GE00100 D. M.COMDAD M. Mar. Dak 14 10:51:05 2011									
C	C500102.D ALCATRAO.M Mon Feb 14 10:51:25 2011 Page 1								

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS# Q	ual
13	15.65	0.44	C:\DATABASE\WILEY275.L 1,2-Benzenediol (CAS) \$\$ Pyrocatec 1,10-ANHYDRO-6-DEOXY-7,8-DIHYDRO-7 2-butyl-2,5-dihydro-6-methoxypyrid	9658 68441 52231	000120-80-9 000000-00-0 101773-64-2	59 56 56
14	15.96	0.30	C:\DATABASE\WILEY275.L 2,3-DIHYDRO-BENZOFURAN Benzofuran, 2,3-dihydro- (CAS) \$\$ COUMARAN	14904 14885 14907	000000-00-0 000496-16-2 000000-00-0	93 76 76
15	17.17	0.15	C:\DATABASE\WILEY275.L 6-(1-methylethyl)-2-pyridinamine \$ 2-Hydroxy-5-methylcyclohepta-2,4,6 1H-Indazole, 4,5,6,7-tetrahydro-7-	24478 24399 24528	078177-12-5 000000-00-0 032286-94-5	64 43 38
16	17.72	0.43	C:\DATABASE\WILEY275.L 7,7-dimethylbicyclo[3.3.0]octan-2- Ethanone, 1-(2,4-dihydroxyphenyl)- 2-(2-Oxopropyl)-3-furancarbaldehyd	38002 37188 37085	115580-56-8 000089-84-9 087773-67-9	83 60 52
17	18.15	0.44	C:\DATABASE\WILEY275.L 4 METHYL CATECHOL \$\$ 1,2-Benzenedi 4 METHYL CATECHOL \$\$ 1,2-Benzenedi 4 METHYL CATECHOL \$\$ 1,2-Benzenedi	16511 16510 16512	000452-86-8 000452-86-8 000452-86-8	91 91 91
18	19.82	0.39	C:\DATABASE\WILEY275.L Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) \$\$ 2, 1,3-Dimethyl-melamine Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) \$\$ 2,	39448 39195 39447	000091-10-1 000000-00-0 000091-10-1	56 49 42
19	20.02	0.25	C:\DATABASE\WILEY275.L Phenol, 2-methyl- (CAS) \$\$ o-Creso 2-METHYLPHENOL Phenol, 3-methyl- (CAS) \$\$ m-Creso	9121 9191 9128	000095-48-7 000000-00-0 000108-39-4	70 55 55
20	20.45	0.53	C:\DATABASE\WILEY275.L 15-methoxy-12-nitro-15-pentadecane 1,2-Oxazepine, 7-(p-chlorophenyl)h Octanoic acid (CAS) \$\$ Caprylic ac	188455 111189 30955	099437-08-8 003358-91-6 000124-07-2	50 43 43
21	20.76	0.66	C:\DATABASE\WILEY275.L CIS-1-TRIMETHYLSILYLPENT-3-EN-1-YN 6-0x0-2,3,5,6-tetrahydro-1H-pyrrol Phenol, 4-nitroso- (CAS) \$\$ Nitros	26345 16239 16114	062170-41-6 097181-96-9 000104-91-6	43 38 35
22	22.43	0.44	C:\DATABASE\WILEY275.L Benzenemethanol, 4-nitro- (CAS) \$\$ Benzenebutanamine (CAS) \$\$ 4-Pheny 1,3-Benzodioxole, 5-(2-propenyl)-	38707 34786 47098	000619-73-8 013214-66-9 000094-59-7	91 91 91
23	22.67	0.44	C:\DATABASE\WILEY275.L Phenol, 3-pentyl- (CAS) \$\$ M-N-AMY Benzenemethanol (CAS) \$\$ Benzyl al 1,2-Butanediol, 1-phenyl- (CAS)	49242 9166 51036	020056-66-0 000100-51-6 022607-13-2	80 72 64
24	23.95	0.37	C:\DATABASE\WILEY275.L Nonanoic acid (CAS) \$\$ Nonoic acid Hexanoic acid (CAS) \$\$ n-Hexanoic heptanoic acid	43826 12956 20921	000112-05-0 000142-62-1 000111-14-8	46 43 43
25	24.15	0.75	C:\DATABASE\WILEY275.L epicurzerenone SALICYLIC ALDEHYDE \$\$ O-HYDROXY BE Evodone	116368 15578 48947	000000-00-0 000090-02-8 000000-00-0	35 30 27
26	24.34	0.58	C:\DATABASE\WILEY275.L 2,3,5-Trimethoxytoluene \$\$ Benzene Methylphloracetophenone \$\$ Ethanon 2-HYDROXYETHYL 3-HYDROXYPROPYL SUL	66667 66352 24050	038790-14-6 002657-28-5 005323-60-4	83 43 27
27 C	24.85	0.24 .D AL	C:\DATABASE\WILEY275.L Phenol, 3-methyl- (CAS) \$\$ m-Creso Phenol, 3-methyl- (CAS) \$\$ m-Creso Phenol, 3-methyl- (CAS) \$\$ m-Creso CATRAO.M Mon Feb 14 10:51:27 2011	9127 9131 9125	000108-39-4 000108-39-4 000108-39-4	64 64 50

Page 2

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS# Q1	lal
28	25.01	0.53	C:\DATABASE\WILEY275.L Phosphine, diphenyl- (CAS) \$\$ Diph 1-(5,6-DIMETHYL-2-PYRAZINYL)-3-MET 1-(5,6-Dimethyl-2-pyrazinyl)-3-met	71216 76035 76044	000829-85-6 000000-00-0 000000-00-0	45 45 45
29	26.80	1.23	C:\DATABASE\WILEY275.L Phenol, 3-butyl- \$\$ Phenol, m-buty 1-(3,5-Dimethyl-2-pyrazinyl)-3-met Phenol, 3-pentadecyl- \$\$ Phenol, m	35683 76046 181831	004074-43-5 000000-00-0 000501-24-6	72 72 72
30	27.58	0.67	C:\DATABASE\WILEY275.L naphtho[2,3-b]thiet-2-one 2-Methoxy-2,4,7-trimetyl-1,3-dioxo Thiazolo[5,4-f]quinoline (CAS) \$\$	70897 70422 70649	085601-46-3 058449-11-9 000234-48-0	86 78 64
31	28.32	0.77	C:\DATABASE\WILEY275.L Benzene, 1-(1,1-dimethylethoxy)-4- Phenol, 3-octyl- (CAS) \$\$ M-N-OCTY Acetic acid, 4-methylphenyl ester	49288 91557 35356	015359-98-5 020056-69-3 000140-39-6	68 64 62
32	29.68	0.97	C:\DATABASE\WILEY275.L 2H-1,4-Benzoxazin-3(4H)-one (CAS) 2H-1,4-Benzoxazin-3(4H)-one (CAS) Phenol, 2-methyl-4-(1,1,3,3-tetram	34511 34512 105763	005466-88-6 005466-88-6 002219-84-3	64 64 50
33	30.58	0.83	C:\DATABASE\WILEY275.L AMBRETTOLIDE 1,E-11,Z-13-Heptadecatriene (Z)6,(Z)9-Pentadecadien-1-ol	137431 120336 110769	000000-00-0 080625-35-0 077899-11-7	95 91 86
34	30.74	1.51	C:\DATABASE\WILEY275.L Hexadecanoic acid (CAS) \$\$ Palmiti 1,4-Benzenediol, 2-methyl- (CAS) \$ 1,2-Benzenediol, 3-methyl- (CAS) \$	141013 16520 16508	000057-10-3 000095-71-6 000488-17-5	70 50 43
35	32.02	0.72	C:\DATABASE\WILEY275.L Phenol, o-(o-methoxyphenoxy)- (CAS Phenol, o-(o-methoxyphenoxy)- (CAS Silane, phenyl- (CAS) \$\$ Phenylsil	101457 101458 9101	021905-60-2 021905-60-2 000694-53-1	70 70 58
36	32.61	2.01	C:\DATABASE\WILEY275.L 9-Octadecenoic acid (Z)- (CAS) \$\$ 9-Octadecenoic acid (Z)- (CAS) \$\$ Oleic Acid	163703 163702 163725	000112-80-1 000112-80-1 000112-80-1	99 97 81
37	33.03	1.25	C:\DATABASE\WILEY275.L DEUTERIO-DIPHENYL PHOSPHINE Phenol, 3-pentyl- (CAS) \$\$ M-N-AMY Benzene, 1-(1,1-dimethylethoxy)-2-	71217 49242 49284	018632-84-3 020056-66-0 015359-96-3	49 45 42
38	34.01	1.99	C:\DATABASE\WILEY275.L Phenol, 3-undecyl- (CAS) \$\$ M-N-UN 1-Formyl-1,3-cyclohexadiene and 1- 2-Pyridinamine, 5-methyl- (CAS) \$\$	133561 9170 9062	020056-72-8 001121-54-6 001603-41-4	74 64 59
39	35.06	1.11	C:\DATABASE\WILEY275.L P-CRESYL ACETATE Acetic acid, 4-methylphenyl ester Benzene, 1-(1,1-dimethylethoxy)-2-	35509 35356 49284	000000-00-0 000140-39-6 015359-96-3	53 53 50
40	35.76	53.29	C:\DATABASE\WILEY275.L Phenol, 2-methyl- (CAS) \$\$ o-Creso Phenol, 3-methyl- (CAS) \$\$ m-Creso Phenol, 3-methyl- (CAS) \$\$ m-Creso	9114 9124 9128	000095-48-7 000108-39-4 000108-39-4	68 68 64
41	36.07	3.50	C:\DATABASE\WILEY275.L Phenol, 3-methyl- (CAS) \$\$ m-Creso Phenol, 2-methyl- (CAS) \$\$ o-Creso Phenol, 3-methyl- (CAS) \$\$ m-Creso	9128 9114 9123	000108-39-4 000095-48-7 000108-39-4	58 52 52
42 C	36.31	7.58 .D AL	C:\DATABASE\WILEY275.L Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-one, 4-me Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-one, 4-me Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-one, 4-me CATRAO.M Mon Feb 14 10:51:29 2011	35896 35895 35894	024545-81-1 024545-81-1 024545-81-1	46 45 43

Page 3

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS# (Qual
43	36.62	2.34	C:\DATABASE\WILEY275.L Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-one, 4-me Phenol, 3-methyl- (CAS) \$\$ m-Creso Phenol, 3-methyl- (CAS) \$\$ m-Creso	35896 9123 9128	024545-81-1 000108-39-4 000108-39-4	L 68 1 62 1 58
44	36.93	0.99	C:\DATABASE\WILEY275.L Benzenemethanol (CAS) \$\$ Benzyl al 2-Pyridinamine, 5-methyl- (CAS) \$\$ Phenol, 4-(2-aminoethyl)- (CAS) \$\$	9166 9060 25656	000100-51-0 001603-41-4 000051-67-2	5 52 1 52 2 52
45	37.09	0.71	C:\DATABASE\WILEY275.L Benzenemethanol (CAS) \$\$ Benzyl al Benzenemethanol (CAS) \$\$ Benzyl al Benzenemethanol (CAS) \$\$ Benzyl al	9158 9164 9163	000100-51-0 000100-51-0 000100-51-0	5 81 5 74 5 74
46	37.40	3.50	C:\DATABASE\WILEY275.L Phenol, 3-methyl- (CAS) \$\$ m-Creso Phenol, 2-methyl- (CAS) \$\$ o-Creso Phenol, 3-pentadecyl- \$\$ Phenol, m	9123 9122 181831	000108-39-4 000095-48- 000501-24-6	1 58 7 53 5 50
47	38.14	1.75	C:\DATABASE\WILEY275.L 1,3-Benzenediol, 5-pentyl- \$\$ Oliv 1,2-Benzenediol, 3-methyl- (CAS) \$ 1,3-Benzenediol, 5-methyl- (CAS) \$	64577 16508 16517	000500-66-3 000488-17-5 000504-15-4	3 49 5 49 1 49
48	38.57	1.42	C:\DATABASE\WILEY275.L 3-methoxy-2,5-dimethylpyrazine \$\$ 2-methoxy-3-ethylpyrazine 1,3-Benzenediol, 4,5-dimethyl- (CA	26017 26022 26110	019846-22-1 000000-00-0 000527-55-9	L 76) 64 9 60
49	41.30	0.33	C:\DATABASE\WILEY275.L 2,8-diisopropyl-peri-xanthenoxanth 1-(p-tolyl)-3-(6-quinolyl)benzo[f] 25-EPIAPLYSTERYLACETATE-1	233230 233349 251788	133376-91- 000000-00-(000000-00-(7 83) 64) 60

C500102.D ALCATRAO.M Mon Feb 14 10:51:30 2011